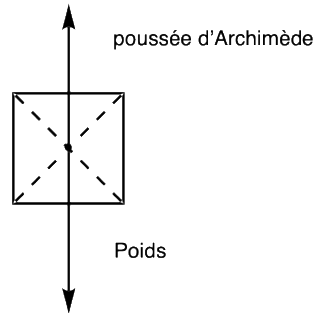


### Problème n°1 : mesure de la densité du mou

1. La poussée d'Archimède  $\vec{\pi}$  est la **résultante des forces pressantes** exercées par le fluide sur le corps immergé (voir BCPST1).



2.  $m = m_e + \rho V$
3. Système {enceinte + fluide} de masse  $m$   
Bilan des forces : poids  $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$ , force de rappel du ressort  $\vec{F}_r = -k(x - \ell_0)\vec{u}_x$

Étude de l'équilibre :

$$\vec{P} + \vec{F}_r = \vec{0}$$

En projection sur (Ox) :  $-k(x_{eq} - \ell_0) = 0$  donc  $x_{eq} = \ell_0$

Étude du mouvement :

$$\vec{P} + \vec{F}_r = m\vec{a}$$

En projection sur (Ox) :

$$-k(x - \ell_0) = m\ddot{x}$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = \frac{k}{m}\ell_0$$

On pose  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2 \ell_0$$

4. La période propre de l'oscillateur s'exprime en fonction des données du problème :

$$T_0 = 2\pi/\omega_0 = 2\pi\sqrt{m/k} = 2\pi\sqrt{(m_e + \rho V)/k}$$

En réorganisant :  $\rho = \frac{k}{4\pi^2 V} T_0^2 - \frac{m_e}{V}$

Ainsi :  $A = \frac{k}{4\pi^2 V}$  et  $B = \frac{m_e}{V}$

5. Système {enceinte + fluide} de masse  $m$

Bilan des forces : poids, force de rappel du ressort et la force de forçage sinusoïdale  $\vec{F}$ .

L'étude de la position d'équilibre est inutile car identique à la situation précédente.

Le PFD donne :

$$\vec{P} + \vec{F}_r + \vec{F} = m\vec{a}$$

En projection sur (Ox) :

$$-k(x - \ell_0) + F_{ex} \cos(\omega t) = m\ddot{x}$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = \frac{k}{m}\ell_0 + \frac{F_{ex}}{m} \cos(\omega t)$$

On pose  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2 \ell_0 + \frac{F_{ex}}{m} \cos(\omega t)$$

Or  $X(t) = x(t) - \ell_0$  donc  $\dot{X}(t) = \dot{x}(t)$  donc  $\ddot{X}(t) = \ddot{x}(t)$

Il vient :

$$\ddot{X} + \omega_0^2 X = \frac{F_{ex}}{m} \cos(\omega t)$$

6.  $X(t) = X_m \cos(\omega t + \varphi)$  donc  $\underline{X} = \underline{X_m} e^{j\omega t} = X_m e^{j\varphi} e^{j\omega t}$

En dérivant deux fois, il vient :  $\underline{\ddot{X}} = -\omega^2 \underline{X}$

$F(t) = F_{ex} \cos(\omega t)$  donc  $\underline{F} = \underline{F_{ex}} e^{j\omega t} = F_{ex} e^{j\omega t}$

$\underline{X}$  est solution de l'équation différentielle :  $-\omega^2 \underline{X} + \omega_0^2 \underline{X} = \frac{F}{m}$

$$-\omega^2 \underline{X_m} + \omega_0^2 \underline{X_m} = \frac{F_{ex}}{m}$$

$$\underline{X_m} = \frac{F_{ex}}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

$$X_m = |\underline{X_m}| = \frac{F_{ex}}{m} \cdot \frac{1}{|\omega_0^2 - \omega^2|}$$

Si  $\omega \rightarrow \omega_0$  alors  $X_m \rightarrow \infty$  ce qui est impossible. Ici le modèle **ne tient pas compte des frottements**.

7.  $\rho_1 = AT_1^2 - B$  (1)

$\rho_2 = AT_2^2 - B$  (2)

(1)-(2) donne  $\rho_1 - \rho_2 = A(T_1^2 - T_2^2) =$

Ainsi  $A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1^2 - T_2^2}$  et  $B = \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1^2 - T_2^2} T_1^2 - \rho_1$

AN :

$$A = \frac{984,7 - 1,207}{(972 \times 10^{-6})^2 - (707,8 \times 10^{-6})^2} = 2,2 \times 10^9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$B = 2,2 \times 10^9 \times (972 \times 10^{-6})^2 - 1,207 = 1,1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

8. On lit la fréquence de résonance sur le graphe  $f_r = 1029,5 \text{ Hz}$

Cette fréquence est proche de la fréquence propre  $f_0$ .

$$\rho = AT_0^2 - B = \frac{A}{f_0^2} - B$$

AN :

$$\rho = \frac{2,2 \times 10^9}{1029,5^2} - 1,1 \times 10^3 = 981 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

D'après la table de correspondance, **TAV = 13 %**

## Problème n°2 : étude de deux oscillateurs

9.  $\ell(t) = z(t) + \ell_{\text{eq}}$

10.  $E_p(z) = -mgz + \frac{1}{2}k(z + \ell_{\text{eq}} - \ell_0)^2 + \text{cste}$

11.  $\frac{dE_p(z)}{dz} = -mg + k(z + \ell_{\text{eq}} - \ell_0)$

$$\left(\frac{dE_p(z)}{dz}\right)_{z=z_{\text{eq}}=0} = 0 \text{ donc } \ell_{\text{eq}} = \ell_0 + \frac{mg}{k}$$

12. TEM :  $\frac{dE_m}{dt} = 0$  car le mouvement est conservatif

$$\frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m \dot{z}(t)^2 - mgz(t) + \frac{1}{2} k (z(t) + \ell_{\text{eq}} - \ell_0)^2 + \text{cste} \right) = 0$$

$$m\ddot{z} - mg\dot{z} + k\dot{z}(z + \ell_{\text{eq}} - \ell_0) = 0$$

La solution  $\dot{z} = 0$  est éliminée car elle correspond à l'immobilité. On remplace  $\ell_{\text{eq}} = \ell_0 + \frac{mg}{k}$

$$\ddot{z} + \frac{k}{m}z = 0$$

On pose  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0$$

13.  $z(t) = A \cdot \cos(\omega_0 t) + B \cdot \sin(\omega_0 t)$

$$\dot{z}(t) = -A\omega_0 \cdot \sin(\omega_0 t) + B\omega_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

$$\text{A } t=0, z(t=0) = L - \ell_{\text{eq}} = A \text{ et } \dot{z}(t=0) = 0 = B\omega_0$$

$$\text{Donc } z(t) = (L - \ell_{\text{eq}}) \cdot \cos(\omega_0 t)$$

14.  $z(t) > -\ell_{\text{eq}}$

$$(L - \ell_{\text{eq}}) \cdot \cos(\omega_0 t) > -\ell_{\text{eq}}$$

Comme  $-1 \leq \cos(\omega_0 t) \leq +1$ . On peut considérer que la valeur minimale de  $(L - \ell_{\text{eq}}) \cdot \cos(\omega_0 t)$  est  $-L + \ell_{\text{eq}}$

$$\text{Il vient : } -L + \ell_{\text{eq}} > -\ell_{\text{eq}}$$

$$\text{Ainsi : } L < 2\ell_{\text{eq}}$$

$$L < 2\left(\ell_0 + \frac{mg}{k}\right)$$

15.  $\mathcal{E}_p(x) = \mathcal{E}_{p,\text{el}}(x) = \frac{1}{2}k(\ell - \ell_0)^2 + \text{cst}$

$$\ell = \sqrt{\ell_c^2 + x^2} \text{ d'après le théorème de Pythagore.}$$

$$\mathcal{E}_p(x) = \frac{1}{2}k(\sqrt{\ell_c^2 + x^2} - \ell_0)^2 + \text{cst}$$

16. A l'équilibre,  $\left(\frac{d\mathcal{E}_p(x)}{dx}\right)_{x=x_{\text{eq}}} = 0$

$$\frac{d\mathcal{E}_p(x)}{dx} = kx - \frac{k\ell_0 x}{\sqrt{\ell_c^2 + x^2}}$$

$$kx_{\text{éq}} - \frac{k\ell_0 x_{\text{éq}}}{\sqrt{\ell_c^2 + x_{\text{éq}}^2}} = 0$$

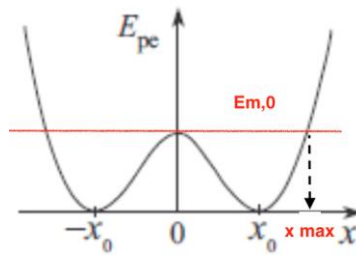
$$x_{\text{éq}} \left( k - \frac{k\ell_0}{\sqrt{\ell_c^2 + x_{\text{éq}}^2}} \right) = 0$$

Il existe trois solutions :  $x_{\text{éq}} = 0$  ,  $x_{\text{éq}} = \sqrt{\ell_0^2 - \ell_c^2} = x_0$  et  $x_{\text{éq}} = -\sqrt{\ell_0^2 - \ell_c^2} = -x_0$

17. L'énergie mécanique initiale doit rester inférieure au maximum local d'énergie potentielle :  
 $E_{m,0} < \mathcal{E}_p(x = 0)$

$$E_{m,0} < \frac{1}{2}k(\ell_c - \ell_0)^2 + \text{cste}$$

18. Sans vitesse initiale, l'énergie mécanique initiale est égale à l'énergie potentielle initiale :  $E_{m,0} = \mathcal{E}_p(x = 0)$ . On trace la droite d'équation  $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_p(x = 0)$ . Comme l'ensemble des positions possibles obéit à  $\mathcal{E}_p(x) < E_{m,0}$ , on observe l'existence d'une abscisse  $x_{\text{max}}$  à ne pas dépasser si l'on souhaite conserver une oscillation autour de la position d'équilibre  $x_{\text{éq}} = x_0$ .



Pour trouver  $x_{0,\text{max}}$ , il faut résoudre l'équation  $\mathcal{E}_p(x = 0) = \mathcal{E}_p(x = x_{0,\text{max}})$

$$(\sqrt{\ell_c^2 - \ell_0})^2 = (\sqrt{\ell_c^2 + x_{0,\text{max}}^2} - \ell_0)^2$$

Deux solutions :

$$\sqrt{\ell_c^2 - \ell_0} = \sqrt{\ell_c^2 + x_{0,\text{max}}^2} - \ell_0 \text{ implique } x_{0,\text{max}} = 0$$

Ou

$$\sqrt{\ell_c^2 - \ell_0} = -\sqrt{\ell_c^2 + x_{0,\text{max}}^2} + \ell_0$$

$$\sqrt{\ell_c^2 + x_{0,\text{max}}^2} = 2\ell_0 - \ell_c$$

$$\ell_c^2 + x_{0,\text{max}}^2 = (2\ell_0 - \ell_c)^2 = 4\ell_0^2 + 2\ell_0\ell_c + \ell_c^2$$

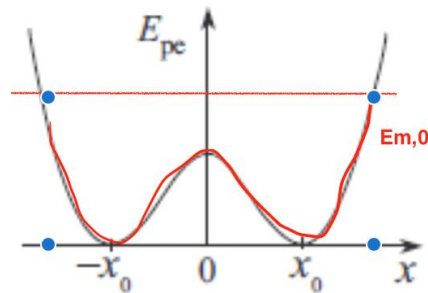
$$x_{0,\text{max}} = \sqrt{4\ell_0\ell_c}$$

19. Dans le cas A, on observe que  $x(t)$  et  $\dot{x}(t)$  ne sont pas des fonctions sinusoïdales : **l'oscillateur n'est pas harmonique.**

20.  $x_{0,max} = \sqrt{4\ell_0^2 - 2\ell_0\ell_c} = 1,9 \text{ m}$

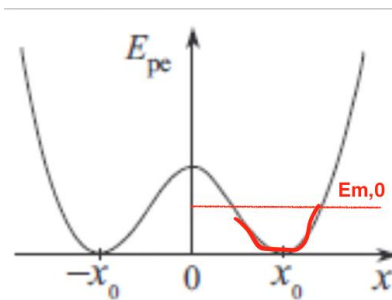
Cas A :  $x(0) > x_{0,max}$

La masse a assez d'énergie mécanique pour passer le maximum local d'énergie potentielle à  $x = 0$  : la masse oscille dans les deux puits de potentiel. L'ensemble des positions possibles obéit à  $\mathcal{E}_p(x) < E_{m,0}$ .



Cas B :  $x(0) < x_{0,max}$

La masse n'a pas assez d'énergie mécanique pour passer le maximum locale d'énergie potentielle à  $x = 0$  : la masse oscille autour de l'abscisse  $x_0$ . L'ensemble des positions possibles obéit à  $\mathcal{E}_p(x) < E_{m,0}$ .



### Problème n°3 : le trioxyde de soufre

21.  $X : T, P, x_{SO_2(g),eq}, x_{O_2(g),eq}, x_{SO_3(g),eq}$

$$Y : x_{SO_2(g),eq} + x_{O_2(g),eq} + x_{SO_3(g),eq} = 1 \quad K^0(T) = Q_{req}$$

$\nu = X - Y = 5 - 2 = 3$ . L'opérateur peut fixer trois paramètres intensifs sans rompre l'état d'équilibre

22.  $2n_{O_2(g),0} = n_{SO_2(g),0} \Rightarrow 2n_{O_2(g),eq} = n_{SO_2(g),eq} \Rightarrow 2x_{O_2(g),eq} = x_{SO_2(g),eq}$

Si de plus la température et la pression sont fixées, alors pour ce système particulier :  $\nu' = \nu - 3 = 0$ . Le système est alors entièrement déterminé à l'équilibre et n'a plus aucun degré de liberté.

23. D'après la figure 1, l'avancement à l'équilibre augmente, à une température donnée, avec la pression. Une augmentation isotherme de la pression est donc un atout pour la synthèse du trioxyde de soufre.

24. D'après la figure 1, l'avancement à l'équilibre diminue, à une pression donnée, avec la température. Une augmentation isobare de la température est donc un obstacle pour la synthèse du trioxyde de soufre. Il faut donc se placer à basse température pour optimiser la synthèse, ce qui nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour qu'elle se réalise suffisamment rapidement.

$$25. Q_r = \frac{a_{SO_3(g)}}{a_{SO_2(g)}(a_{O_2(g)})^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{p_{SO_3(g)}}{p^0}}{\frac{p_{SO_2(g)}}{p^0} \left( \frac{p_{O_2(g)}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{p_{SO_3(g)}(p^0)^{\frac{1}{2}}}{p_{SO_2(g)}(p_{O_2(g)})^{\frac{1}{2}}} = \frac{x_{SO_3(g)}}{x_{SO_2(g)}(x_{O_2(g)})^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{p^0}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{n_{SO_3(g)}(n_{tot})^{\frac{1}{2}}}{n_{SO_2(g)}(n_{O_2(g)})^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{p^0}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

26. Avant perturbation, le système est initialement à l'équilibre :  $Q_{r,a} = Q_{r,eq} = K^0(T)$

$$\Delta_r G_b = RT \ln \left( \frac{Q_{r,b}}{K^0(T)} \right)$$

$$P \nearrow \Rightarrow Q_r \searrow \Rightarrow Q_{r,b} < Q_{r,i} = Q_{r,eq} = K^0(T)$$

$\Rightarrow \Delta_r G_b < 0$  : le système évolue dans le direct de formation de trioxyde de soufre confirmant la réponse à la question 3.

27. Relation de Van't Hoff :  $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K^0)}{dT} < 0 \Rightarrow \ln K^0 \searrow \text{ si } T \nearrow \Rightarrow K^0 \searrow \text{ si } T \nearrow$$

28. Avant perturbation, le système est initialement à l'équilibre :  $Q_{r,a} = Q_{r,eq} = K^0(T_a)$

$\Delta_r G_b = RT_b \ln \left( \frac{Q_{r,b}}{K^0(T_b)} \right)$  avec  $Q_{r,b} = Q_{r,a} = Q_{r,eq} = K^0(T_a)$  (composition et pression fixées)

$$\Rightarrow \Delta_r G_b = RT_b \ln \left( \frac{K^0(T_a)}{K^0(T_b)} \right)$$

Or  $K^0 \searrow$  si  $T \nearrow \Rightarrow K^0(T_b) < K^0(T_a)$  avec  $T_b > T_a$

$\Rightarrow \Delta_r G_b > 0$  : le système évolue dans le sens indirect confirmant la réponse à la question 4.

29. Ligne 18 :

```
return((nSO3_0+x)*(nSO2_0+nO2_0+nN2_0+nSO3_0-0.5*x)**(0.5)/(nSO2_0-x)/(nO2_0-0.5*x)/P**0.5
```

Ligne 26 :

```
ximax=min(nSO3_0,2*nO2_0)
```

30. A l'état initial,  $Q_{r,i} = 0$  ( $n_{SO_3,i} = 0$ ;  $n_{SO_2,i} = 0,09 \text{ mol}$ ;  $n_{O_2,i} = 0,12 \text{ mol}$ ;  $n_{tot,i} = 1,0 \text{ mol}$ ), éliminant les figures B et D.

Le programme permet d'atteindre la valeur de l'avancement lorsque  $Q_r = K$ , la figure B correspond donc à l'exécution du programme donné dans l'Annexe.

31. Par lecture graphique, le taux d'avancement à l'état final vaut :  $\tau_{SO_3,eq} \approx 0,7 \Rightarrow \xi_{eq} = 0,7 \times 0,09 = 0,063 \text{ mol}$

On en déduit à la sortie du premier lit :

$$n_{SO_2,eq} = n_{SO_2,i} - \xi_{eq} = 0,09 - 0,063 = 0,027 \text{ mol}$$

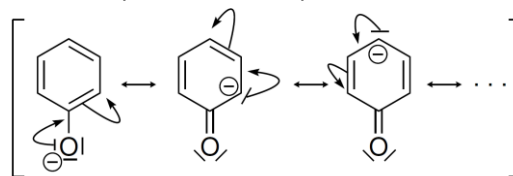
$$n_{O_2,eq} = n_{O_2,i} - \frac{1}{2} \xi_{eq} = 0,12 - 0,5 \times 0,063 = 0,089 \text{ mol}$$

$$n_{SO_3,eq} = \xi_{eq} = 0,063 \text{ mol}$$

$$n_{N_2,eq} = n_{N_2,i} = 0,79 \text{ mol}$$

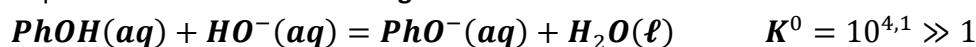
#### Problème n°4 : Autour du phénol

32. Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable. Si le *tert*-butanolate ne présente aucune stabilisation particulière, le phénolate, lui, est stabilisé par effet mésomère :



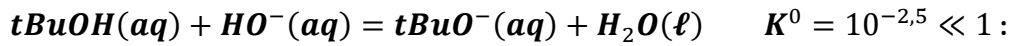
Cela explique que le  $pK_a$  du couple  $PhOH/PhO^-$  est largement inférieur au  $pK_a$  du couple  $tBuOH/tBuO^-$ .

33. Equation de la réaction de dosage :



$\Rightarrow$  thermodynamiquement favorable et quantitative

L'autre réaction possible avec le *tert*-butanol s'écrit :



⇒ thermodynamiquement défavorable : la soude ne dose pas le *tert*-butanol et seul le phénol est dosé

34. A l'équivalence :  $\frac{n_{\text{PhOH}, \text{titré}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé}}}{1} \Rightarrow C_{\text{PhOH}} V_0 = C_{\text{soude}} V_{\text{soude}, E} \Rightarrow C_{\text{PhOH}} = \frac{C_{\text{soude}} V_{\text{soude}, E}}{V_0}$

AN :  $C_{\text{PhOH}} = \frac{0,500 \times 7,5}{10} = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

35.  $m_{\text{PhOH}} = C_{\text{PhOH}} VM(\text{PhOH})$

AN :  $m_{\text{PhOH}} = 0,38 \times 1,0 \times$

$94,1 = 36 \text{ g}$

$w_P = \frac{m_{\text{PhOH}}}{m} = 0,36$

$x_P = \frac{\frac{m_{\text{PhOH}}}{M(\text{PhOH})}}{\frac{m_{\text{PhOH}}}{M(\text{PhOH})} + \frac{m_{t\text{BuOH}}}{M(t\text{BuOH})}}$

AN :  $x_P = \frac{\frac{36}{94,1}}{\frac{36}{94,1} + \frac{64}{74,1}} = 0,31$

36. A, C et E : points eutectiques.

37. B et D : composés définis (phénol)<sub>n</sub>(*tert*-butanol)<sub>m</sub> avec  $\frac{n}{m} = \frac{x_p}{x_t} = \frac{x_p}{1-x_p}$

Point B :  $\frac{n}{m} = \frac{0,332}{1-0,332} \approx 0,5$

$n = 1$  et  $m = 2$  : (phénol)(*tert*-butanol)<sub>2</sub>

Point D :  $\frac{n}{m} = \frac{0,671}{1-0,671} \approx 2$

$n = 2$  et  $m = 1$  : (phénol)<sub>2</sub>(*tert*-butanol)

38. 1 : phase liquide L

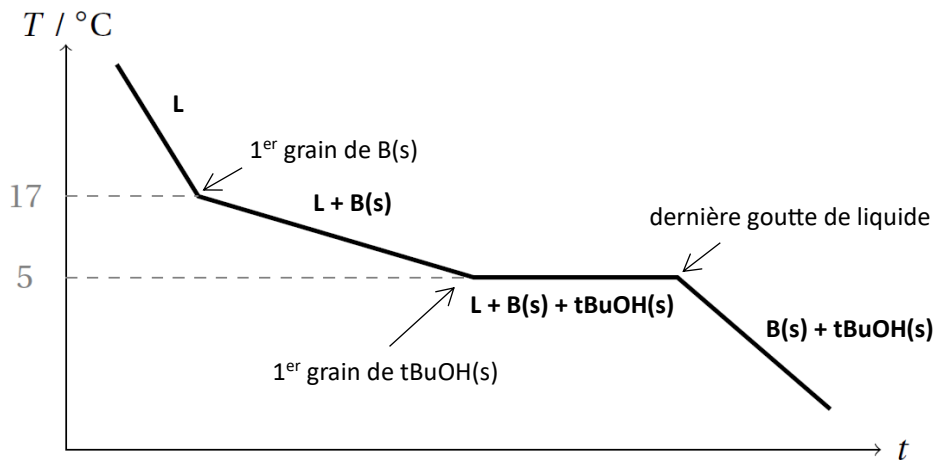
5 : B(s) + L

6 : B(s) + D(s)

7 : D(s) + L

39. Le premier grain de solide apparaît à environ 17°C. Le solide qui apparaît est B(s).

40. a.



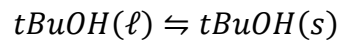
b. X :  $T, P, x_{B(s),eq}, x_{t(s),eq}, x_{p(\ell),eq}, x_{t(\ell),eq}$

Y :  $x_{p(\ell),eq} + x_{t(\ell),eq} = 1$



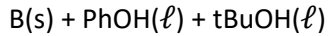
$$x_{B(s),eq} = 1$$

$$x_{t(s),eq} = 1$$



$$v = X - Y = 6 - 5 = 1 \Rightarrow v' = v - 1 = 0, \text{ la pression étant fixée}$$

**41.** On se trouve dans le domaine B(s) + L, donc constituants physico-chimiques sont présents :



$$n_L = n_{tot} \times \frac{MS}{LS} = 1,25 \times \frac{0,332 - 0,31}{0,332 - 0,20} = 0,21 \text{ mol}$$

$$n_{p(\ell)} = x_{p(\ell)} \times n_L = 0,20 \times 0,17 = 0,042 \text{ mol} \quad m_{p(\ell)} = n_{p(\ell)} \times M(PhOH) = 3,9 \text{ g}$$

$$n_{t(\ell)} = n_L - n_{p(\ell)} = 0,17 \text{ mol} \quad m_{t(\ell)} = n_{t(\ell)} \times M(tBuOH) = 12,3 \text{ g}$$

$$n_{p,tot} = x_p \times n_{tot} = 0,31 \times 1,25 = 0,39 \text{ mol} \quad m_p = 36,5 \text{ g}$$

$$n_{t,tot} = 1,25 - 0,39 = 0,86 \text{ mol} \quad m_t = 63,9 \text{ g}$$

$$\text{Dans le composé défini : } n_{p,B} = n_{p,tot} - n_{p(\ell)} = 0,35 \text{ mol}$$

$$\text{Or d'après la formule du composé défini } B = (\text{phénol})(\text{tert-butanol})_2, \text{ on en déduit : } n_{B(s)} = n_{p,B}$$

$$\Rightarrow m_{B(s)} = n_{B(s)} \times M((PhOH)(tBuOH)_2) = 83,7 \text{ g}$$

En refroidissant jusqu'à la température du point **3**, on pourra récupérer le composé B solide pur, qui est un mélange des deux espèces, phénol et *tert*-butanol. Les dernières gouttes de liquide auront pour composition celle du point eutectique **3**. Au-delà de la température du point **3**, les deux solides B et *tert*-butanol seront formés. La cristallisation fractionnée ne permet donc pas de séparer le *tert*-butanol et le phénol dans ce mélange puisqu'au mieux, ce sera le composé **B**.