Lycée Baimbridge, MP 2025-2026

8 novembre 2025

Physique Chimie

 $\begin{array}{c} {\rm DS} \ 4 \\ {\rm Type} \ {\rm CCINP/E3A} \end{array}$

Durée : 4 heures

 $Calculatrice \ interdite$

Le sujet est constitué de trois parties totalement indépendantes. Il n'est pas nécessaire de les aborder dans l'ordre.

Les réponses doivent systématiquement êtres justifiées (sauf mention explicite du contraire). La clarté de la rédaction et la justesse du raisonnement mené seront valorisées, même si la tentative de réponse n'est pas aboutie ou si la réponse obtenue à la fin de la question est incorrecte.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur de sujet, merci de l'indiquer clairement sur votre copie, et de poursuivre votre composition en expliquant les initiatives que vous êtes amené \cdot e à prendre.

Comme au concours, le sujet est long. Il n'est pas nécessaire de tout faire pour avoir une bonne note.

1 Une brève histoire de la photographie (CCINP)

Les images sont omniprésentes dans l'environnement et il peut sembler qu'elles l'ont toujours été. C'est pourtant loin d'être le cas. Longtemps le dessin et la peinture furent les seuls moyens utilisés pour représenter la réalité sur un support à deux dimensions et ce n'est qu'au XIXe siècle qu'un procédé technique permit de "capturer" des images.

1.1 Optique de l'appareil photo

La date conventionnelle de l'invention de la photographie a été fixée au 7 janvier 1839, date à laquelle Arago présenta à l'Académie des Sciences l'invention de Daguerre : le daguerréotype. Mais l'histoire de la photographie commence bien avant notamment avec la camera obscura (chambre noire) qui est utilisée dès le XVIe siècle pour des travaux topographiques. Les historiens de l'art ont également montré qu'elle était utilisée par des peintres, comme Vermeer ou les frères Van Eyck.

Le fonctionnement de cet ancêtre de l'appareil photo repose sur les propriétés des lentilles.

1.1.1 Objet et image

On modélise un appareil photo par l'association d'une lentille mince (\mathcal{L}) de focale $f' = \overline{OF'}$ appelée "objectif", d'un capteur (C) sur lequel on souhaite récupérer l'image et d'un diaphragme (D) placé devant la lentille.

La distance d entre la lentille (\mathcal{L}) et le capteur (C) est réglable, grâce à un mécanisme lié à l'objectif; elle est comprise entre d_{min} et d_{max} .

À l'aide de cet appareil, on souhaite former sur le capteur l'image d'un arbre de hauteur h situé à une distance L devant l'objectif.

 \square 1 — La lentille mince est utilisée dans les "conditions de Gauss". Préciser en quoi elles consistent. Quelle partie de l'appareil permet d'assurer que ces conditions sont remplies ?

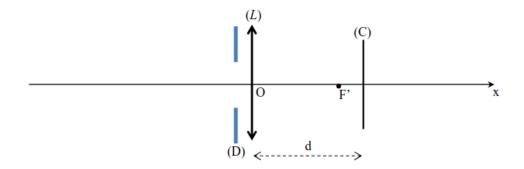


Figure 1: Modélisation d'un appareil photo.

- \Box 2 Faire un schéma soigné de la situation en notant AB l'objet et A'B' son image sur le capteur (A est sur l'axe et AB appartient à un plan orthogonal à l'axe). Positionner les foyers principaux et tracer au moins deux rayons lumineux issus de B pour justifier la position de l'image A'B'.
- \square 3 Exprimer la taille A'B' de l'image de l'arbre sur le capteur en fonction de h, f' et L. Calculer cette taille avec $f' = 50 \,\mathrm{mm}, \, h = 5 \,\mathrm{m}$ et $L = 20 \,\mathrm{m}$.

Rappel : l'objet AB et l'image A'B' donnée par la lentille mince de centre O et de foyers principaux F (objet) et F' (image) dans les conditions de Gauss sont liés par les relations :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{\overline{OF'}} \quad ; \quad \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} \quad ; \quad \overline{F'A'} \cdot \overline{FA} = -\left(\overline{OF'}\right)^2 \quad ; \quad \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{F'A'}}{\overline{F'O}} = \frac{\overline{FO}}{\overline{FA}} \tag{1}$$

- \square 4 Quelle est la valeur de d lorsque l'objet est à l'infini ?
- \Box 5 Montrer qu'il existe une distance limite notée L_{min} en dessous de laquelle il ne sera pas possible d'obtenir une image sur le capteur, alors que ce serait toujours possible pour des valeurs supérieures à L_{min} . Exprimer L_{min} en fonction de f' et d_{max} . Calculer L_{min} pour f' = 50 mm et $d_{max} = 55$ mm.

1.1.2 Influence de la focale

On souhaite obtenir une image de l'arbre sur le capteur plus grande sans changer de place (donc en gardant la même valeur pour L). On change donc l'objectif et on le remplace par un objectif de focale $f'_1 = 100 \,\mathrm{mm}$. La distance d est toujours réglable mais les valeurs d_{min} et d_{max} sont différentes des valeurs obtenues à la question précédente.

 \Box 6 — Quelle sera la taille de l'image de l'arbre sur le capteur ? Si on suppose que le capteur a pour dimensions : $24\,\mathrm{mm}\,\times\,36\,\mathrm{mm}$, sera-t-il possible de voir l'arbre en entier sur la photo obtenue ?

Remarque : pour les deux questions suivantes, des approximations justifiées seront à faire.

 \Box 7 — L'objectif utilisé est appelé " téléobjectif " ou " objectif de longue focale ". Sur un site internet dédié à la photographie, on peut lire que ce genre d'objectif " rapproche les objets ". Commenter cette phrase en indiquant la part de vérité ou d'inexactitude qu'elle contient.

On souhaite maintenant réaliser un téléobjectif en utilisant deux lentilles : une lentille (\mathcal{L}_1) convergente et une lentille (\mathcal{L}_2) divergente, séparées par une distance e. La distance L entre (\mathcal{L}_1) et l'arbre n'a pas changé.

La lentille (\mathcal{L}_1) , de focale f'_1 , donne de l'arbre AB une image intermédiaire A_1B_1 qui joue le rôle d'objet pour la lentille (\mathcal{L}_2) , de focale f'_2 , qui en donne une image finale A'B'.

- \square 8 Exprimer la distance $\overline{O_2A_1}$ en fonction de f_1' et e (en utilisant une approximation justifiée).
- \Box 9 L'image A'B' doit être réelle. En déduire que la distance e entre les centres des deux lentilles doit être située dans une plage de valeurs bien précise. Exprimer cette condition sur e sous la forme d'une double inégalité sur e, f'_1 et f'_2 (en utilisant une approximation justifiée). Vérifier que cette condition est réalisée avec $f'_1 = 10 \,\mathrm{cm}, f'_2 = -5 \,\mathrm{cm}$ et $e = 8 \,\mathrm{cm}$.
- \Box 10 Avec les mêmes valeurs numériques, calculer la distance $d = \overline{O_2A'}$ et la taille de l'image $\overline{A'B'}$ sur le capteur. Indiquer si ce téléobjectif est équivalent à l'objectif de Q6.

1.1.3 Exploitation d'une photo

Les tailles des capteurs dont sont équipés les appareils numériques actuels sont variables, comme indiqué sur la figure 2.

La photo ci-dessous a été prise avec un appareil photo numérique de type " Canon G10 ". Les informations relatives à la photo sont les suivantes :

Sensibilité Vitesse Ouverture Focale $100 \, \text{ISO}$ $1/250 \, \text{s}$ f/7,1 $18 \, \text{mm}$

Table 1: Informations relatives à la prise de vue (Photo Mont Saint-Michel)

Il s'agit d'une photo prise dans la baie du Mont Saint-Michel (au point B sur la carte satellite qui se trouve en dessous). La distance BC vaut 1,46 km.

 \Box 11 — À partir de la photo obtenue et des documents, déterminer la hauteur du Mont Saint-Michel (flèche comprise) en indiquant les hypothèses posées, la modélisation du problème (par exemple par un schéma légendé) et les calculs effectués.

Standard	Diagonale	Dimensions	Exemples
1/2,5"	7,18 mm	4,29x5,76 mm	Panasonic TZ6
1/2,3"	7,7 mm	4,62x6,16 mm	Nikon P90, Canon 110 IS
1/2"	8 mm	4,8x6,4 mm	Fuji F70EXR
1/1,7"	9,5 mm	5,7x7,6 mm	Canon G10
1/1,6"	10 mm	6x8 mm	Fuji S200EXR
4/3"	21,6 mm	13x17,3 mm	reflex 4/3 et hybrides Micro 4/3
APS	24,8 mm à 28,4 mm	13,8x20,7 mm (Sigma) à 15,8x23,6 mm (Nikon, Sony)	reflex amateurs
24x36	43,3 mm	24x36 mm	Nikon D700, Sony Alpha 900

Figure 2: Exemples de capteurs d'appareils photo numériques

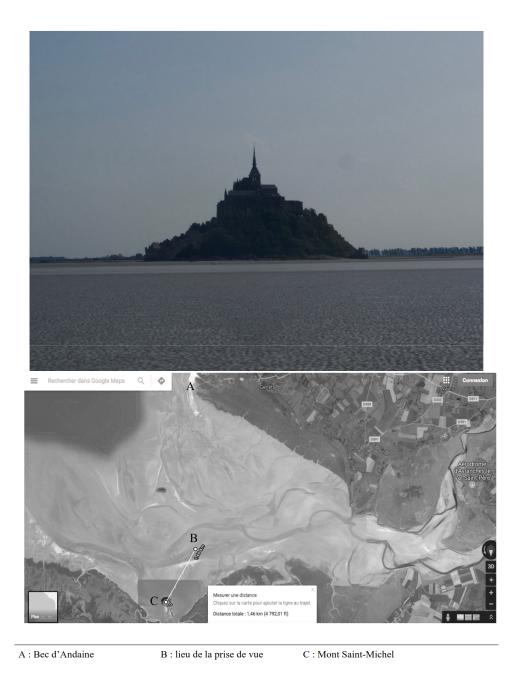


Figure 3: En haut : photo du Mont Saint-Michel. En bas : image satellite de la baie du Mont Saint-Michel.

1.1.4 Comment expliquer les propriétés des lentilles ?

Les propriétés optiques des lentilles viennent de leur forme géométrique. Pour en proposer une explication, on considère une lentille plan-convexe constituée d'un verre d'indice n. L'indice de l'air ambiant est égal à 1.

La partie sphérique de la lentille est une portion de sphère de centre C et de rayon R = CB. L'épaisseur de la lentille au centre est e = OS.

On considère un rayon incident parallèle à l'axe optique, à une distance h de celui-ci. Ce rayon pénètre dans la lentille en A et est réfracté en B. On note i et r les angles incident et réfracté, comptés par rapport à la normale (CB). Le rayon émergent de la lentille coupe l'axe optique en F'. On note K le projeté orthogonal de B sur l'axe optique.

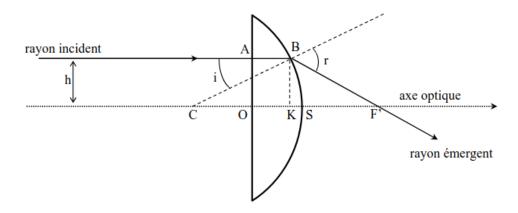


Figure 4: Lentille plan-convexe.

- \square 12 Ecrire la loi de la réfraction en B.
- \square 13 Montrer que la distance OF' peut se mettre sous la forme :

$$OF' = e - R(1 - \cos i) + \frac{R\sin i}{\tan(r - i)}$$
(2)

 \Box 14 — La lentille constitue-t-elle un système rigoureusement stigmatique ? Si on considère une lentille mince $(e \ll R)$ et des rayons paraxiaux, peut-on dire que le système est approximativement stigmatique ? Donner alors une expression approchée de la distance OF'.

On suppose que cette lentille possède les propriétés des lentilles minces utilisées dans les conditions de Gauss, que F' est son foyer principal image et O est son centre optique. On considère le rayon qui coïncide avec l'axe et qui n'est donc pas dévié par la lentille.

- \square 15 Exprimer le chemin optique (OSF') en fonction de e, n et r.
- \Box 16 En justifiant par un théorème (à citer), quelle relation existe-t-il entre le chemin optique (ABF') et le chemin optique (OSF')?

1.2 La lumière

Le contrôle de la lumière qui pénètre dans l'appareil photo est essentiel, qu'il soit argentique ou numérique.

1.2.1 Réglage de différents paramètres lors d'une prise de vue

Le document 4 indique les différents réglages en mode manuel (en mode automatique, les réglages sont déjà faits par défaut) pour obtenir une bonne exposition.

Un photographe amateur effectue une prise de vue (un portrait d'une personne immobile) en extérieur avec les réglages suivants : (ISO : 100 / vitesse : 1/250 s / ouverture : f/8). Il l'estime correctement exposée et souhaite en effectuer une autre avec la même exposition, en conservant la même sensibilité, mais avec une ouverture f/4. Répondre aux questions suivantes en justifiant les réponses à l'aide des documents 4 et 5.

aux questions suivantes en justifiant les reponses à l'aide des documents 4 et 5.
□ 17 − Quelle vitesse d'obturation doit-il choisir ?
\square 18 – Ce nouveau réglage va-t-il permettre d'augmenter ou de diminuer la profondeur de champ ?
\square 19 – Si la personne bouge un peu durant la prise de vue, y a-t-il un risque plus grand, en comparaison avec la première photographie, que l'image obtenue soit floue?
1.2.2 Modèle corpusculaire
Une composante monochromatique de fréquence ν de la lumière peut être modélisée également par un flux de photons se déplaçant avec une célérité c .
\square 20 — Donner l'expression de l'énergie de chacun de ces photons en précisant la signification et les unités des termes utilisés.
Donnée : une ouverture $f/8$ correspond un diamètre d'ouverture (sensiblement circulaire) du diaphragme de 5 mm dans les conditions de cette prise de vue.
\square 21 – Si on considère une prise de vue avec les réglages (ISO : 100 ; vitesse : $1/500 \mathrm{s}$

; ouverture : f/8), estimer le nombre de photons qui pénètrent dans l'appareil durant l'ouverture de l'obturateur si on considère un éclairement solaire moyen de $700 \,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}$. Pour cette question, on admet qu'il est équivalent de considérer que la lumière solaire est

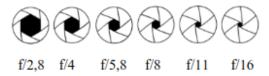
monochromatique, de fréquence $\nu = 5.0 \times 10^{14} \, \mathrm{Hz}$.

Document 4 - Réglages de l'exposition d'une photo

L'exposition est un paramètre technique important pour la réussite d'une photo. Elle caractérise en quelque sorte l'action de la lumière sur le capteur. Si l'exposition est trop faible, l'image obtenue sera sombre (sous-exposée) ; à l'inverse, une surexposition produira une image trop claire.

L'exposition est choisie en fonction de la scène à photographier (intérieur, extérieur, etc.) et peut être contrôlée par trois paramètres.

- La sensibilité ISO correspond à la sensibilité à la lumière du capteur (ou de la pellicule) ; elle varie en général entre 100 (faible sensibilité) et 3 200 (grande sensibilité). Une sensibilité deux fois plus grande correspond donc à un capteur deux fois plus sensible. Il est préférable d'utiliser une sensibilité faible car les hautes sensibilités augmentent le bruit, ce qui détériore le résultat.
- La vitesse d'obturation représente la durée pendant laquelle l'obturateur reste ouvert. Elle est en général comprise entre 1 s et 1/250 s. Une faible vitesse peut entraîner des phénomènes de "bougé" si la scène est en mouvement.
- L'ouverture du diaphragme correspond à la taille du disque qui laisse passer la lumière quand l'obturateur est ouvert. Elle est indiquée par une notation f/x, où x est appelé "nombre d'ouverture ". Voici quelques valeurs de l'ouverture :

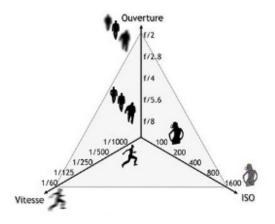


Lorsqu'on passe d'une valeur à l'autre (de la gauche vers la droite) on divise par 2 la surface d'ouverture du diaphragme. L'ouverture modifie également la profondeur de champ : une plus faible ouverture permet d'obtenir une plus grande profondeur de champ.

Source : d'après apprendre-la-photo.fr

Document 5 - Le triangle de l'exposition

On résume souvent l'exposition d'une photo par le " triangle d'exposition " :



L'exposition est représentée par la surface du triangle.

Source: apprendre-la-photo.fr

2 Fonctionnement d'un générateur à turbine (E3A)

Les industries, les hôpitaux et les villes sont des sites qui ont besoin d'un apport d'énergie très important : les consommations d'électricité, de chaleur ou de froid y sont nécessaires conjointement. De petites turbines à gaz intégrées à de grands immeubles, à des quartiers administratifs, à des centres commerciaux ou à des usines assurent la stabilité et le contrôle local de leurs productions. La cogénération a l'avantage d'exploiter la chaleur dégagée par les gaz d'échappement, habituellement dissipée dans l'environnement, pour délivrer de façon combinée de l'énergie thermique et de l'énergie mécanique. L'une peut être utilisée pour le chauffage des immeubles, alors que l'autre produit de l'électricité par couplage avec un alternateur.

2.1 Cycle de Carnot

2.1.1 Diagramme de Watt

Le cycle réversible de Carnot décrit par le fluide est constitué des quatre transformations

- deux isothermes $(1 \to 1')$ et $(2 \to 2')$ de températures respectives T_1 et T_2 $(T_2 < T_1)$ au cours desquelles sont échangés les transferts thermiques respectifs Q_1 et Q_2 ;
- deux adiabatiques $(1' \to 2)$ et $(2' \to 1)$ joignant les deux isothermes.

Ce cycle moteur est représenté dans le diagramme de Watt (P, V), visualisant la pression P du gaz en fonction du volume V qu'il occupe.

- \square 22 Comparer qualitativement les pentes des tangentes aux courbes représentant une isotherme et une adiabatique réversible en un point commun du diagramme (P,V). Cette propriété étant indépendante de la nature du fluide, exprimer, dans le cas du gaz parfait, le rapport de ces deux pentes en fonction du rapport γ de ses capacités thermiques à pression et volume constants.
- \square 23 En déduire la représentation du cycle moteur de Carnot en précisant son orientation, les états 1, 1', 2 et 2' du fluide, les isothermes T_1 et T_2 . Que représente l'aire du cycle ?
- \square 24 Définir le rendement η du cycle moteur de Carnot, puis l'exprimer en fonction des températures T_1 et T_2 . Calculer sa valeur pour $T_1=1200\,\mathrm{K}$ et $T_2=300\,\mathrm{K}$.
- \square 25 Ce rendement dépend-il de la nature du fluide considéré ? Justifier que la valeur du rendement de Carnot ne peut être dépassée par aucun moteur réel fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

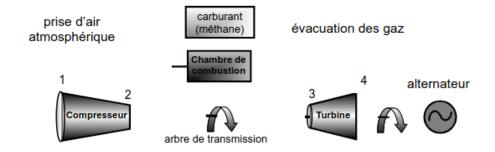
2.1.2 Diagramme entropique

Le diagramme entropiqe (T, S) est la représentation de la température T en fonction de l'entropie S du système étudié.

- \square 26 Montrer que, lorsque la transformation subie par le fluide thermique est adiabatique et réversible, son entropie est conservée.
- \square 27 Représenter le cycle de Carnot dans le diagramme (T, S) en précisant son orientation, les états 1, 1', 2 et 2' du fluide, les températures T_1 et T_2 ainsi que les entropies maximale et minimale du système, notées respectivement S_{max} et S_{min} .
- \square 28 Exprimer $\Delta S_{1\to 1'}$ et $\Delta S_{2\to 2'}$ en fonction de S_{max} et S_{min} , puis en fonction de Q_1, Q_2, T_1 et T_2 .
- \square 29 Comparer, en le justifiant, l'aire de ce cycle réversible à l'aire du cycle visualisé en diagramme de Watt. Retrouver l'expression du rendement de Carnot par une méthode graphique.

2.2 Etude d'un générateur à turbine à gaz

Le schéma simplifié du générateur à turbine est représenté ci-dessous :



L'énergie thermique est fournie dans la chambre de combustion et l'énergie mécanique est récupérée sur l'arbre de transmission de la turbine pour entraîner le compresseur et actionner l'alternateur. Les éléments de la turbine à gaz (compresseur, chambre de combustion, turbine, échangeurs thermiques) traversés par le fluide en écoulement sont des systèmes ouverts.

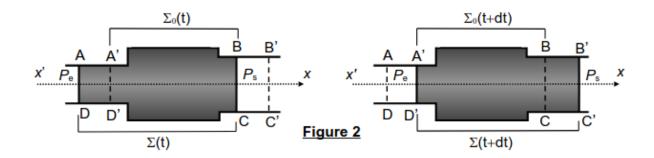
2.2.1 Premier principe pour un système ouvert

Les hypothèses suivantes seront adoptées tout au long du problème :

- Le régime de fonctionnement de la machine est permanent;
- Les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle de pesanteur du fluide traversant chaque partie du dispositif sont négligeables devant les autres formes d'énergie.

Schéma de principe:

Le volume de contrôle A'BCD' définit le système machine ouvert Σ_0 . La masse de fluide gazeux contenue dans ce volume est notée $m_0(t)$ à la date t et $m_0(t+dt)$ à la date t+dt. Le fluide s'écoule du réservoir de pression P_e au réservoir de pression P_s ($P_s > P_e$): pendant la durée dt, une masse δm_e (contenue dans le volume AA'D'D) entre par l'ouverture de section S_e et une quantité de matière de masse δm_s (contenue dans le volume BB'CC') sort par l'ouverture de section S_s .



Le système fermé Σ considéré pour cette étude occupe à l'instant t le volume ABCD puis à l'instant t + dt le volume A'B'C'D'.

Pour les fluides entrant et sortant, u, h et v désignent respectivement l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et le volume massique du fluide. L'indice "e" est relatif aux grandeurs d'entrée du secteur AA'D'D et l'indice "s" aux grandeurs de sortie du secteur BB'C'C. Les grandeurs d'échange massiques entre ce système et le milieu extérieur sont :

- le transfert thermique massique q;
- le travail massique d'écoulement ou de transvasement w_p qui est exercé par les forces pressantes à l'entrée et à la sortie de la machine ;
- le travail massique utile w_u fourni à l'intérieur de la machine par des pièces mobiles (ailettes ou pistons).
- \square 30 Etablir un bilan de masse pour le système Σ entre les instants t et t + dt. En déduire une relation simple entre δm_s et δm_e .
- \square 31 Déterminer en fonction de P_e , P_s , v_e et v_s le travail massique de transvasement w_p exercé par les forces de pression sur le système Σ entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$.
- \square 32 En appliquant le premier principe de la thermodynamique au système Σ entre les instants t et t+dt, montrer que :

$$h_s - h_e = w_u + q \tag{3}$$

2.2.2 Cycle de Brayton idéal

Le fluide utilisé dans les générateurs à turbine à gaz est l'air atmosphérique. Les étapes successives du cycle de Brayton réversible décrit par l'air sont les suivantes :

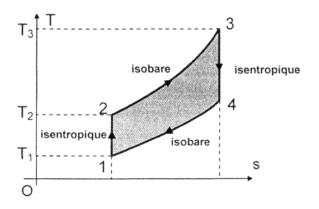
- $1 \rightarrow 2$: l'air atmosphérique s'engage en (1) dans le compresseur où il est comprimé de façon isentropique.
- 2 → 3 : l'air frais est ensuite admis dans la chambre de combustion où le gaz naturel est injecté et s'enflamme. Le fluide est porté à des températures très élevées de façon isobare, sans apport de travail. Sa composition n'est pas modifiée.

- 3 → 4 : le gaz chaud subit dans la turbine une détente isentropique. Cette détente est utilisée pour produire un travail mécanique dont une partie sert à faire fonctionner le compresseur alors que l'autre actionne l'alternateur. A la sortie (4) de la turbine, les gaz d'échappement sont évacués vers l'atmosphère.
- $4 \rightarrow 1$: le gaz chaud qui s'échappe subit un refroidissement sans apport de travail au contact de la source froide (l'air atmosphérique). Le transfert thermique est isobare.

La puissance fournie par la turbine est modulée grâce au débit d'air envoyé dans le compresseur à l'entrée (1) du dispositif et à la quantité de gaz naturel injecté dans la chambre de combustion.

L'air atmosphérique, le mélange initial {air-gaz naturel} et les gaz brûlés d'échappement sont assimilés à un même gaz parfait. Le rapport de ses capacités thermiques à pression et volume constants est supposé constant et égal à : $\gamma = 1.4$. Sa capacité thermique massique à pression constante est : $c_p = 1 \, \text{kJ·kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le cycle de Brayton est représenté ci-dessous dans le diagramme entropique, où T est la température du gaz et s son entropie massique : avec $T_1 = 300 \,\mathrm{K}, \, T_3 = 1200 \,\mathrm{K},$

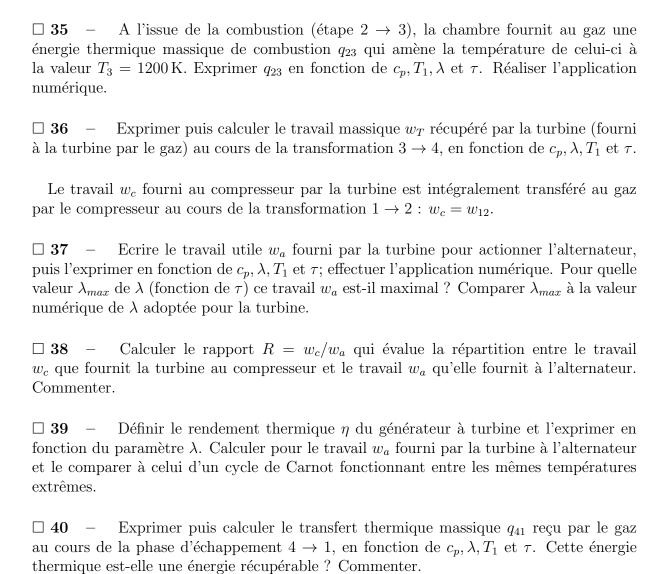


 $P_1 = 1$ bar et $P_2 = 10$ bar. On pose pour simplifier :

$$\lambda = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \approx 2 \quad \text{et} \quad \tau = \frac{T_3}{T_1} = 4. \tag{4}$$

L'air est aspiré dans le compresseur à la pression $P_1 = 1$ bar et à la température $T_1 = 300 \,\mathrm{K}$ pour y être comprimé à la pression $P_2 = 10 \,\mathrm{bar}$.

- \square 33 Démontrer la loi de Laplace relative au couple (P,T) en précisant ses conditions d'utilisation. En déduire T_2 et T_4 en fonction de λ, τ et T_1 . Faire les applications numériques.
- \square 34 Exprimer puis calculer le travail massique de compression w_{12} absorbé par le gaz (fourni au gaz par le compresseur) au cours de la transformation adiabatique $1 \to 2$, en fonction de c_p, T_1 et λ .



3 Étude cinétique et thermodynamique d'une réaction d'isomérisation (E3A)

On dit que deux espèces chimiques, notées I_a et I_b , sont isomères lorsqu'elles ont la même composition atomique mais des organisations spatiales différentes. Elles participent à une transformation chimique, dite réaction d'isomérisation, modélisée en solution aqueuse par la réaction d'équation :

$$I_{a(ag)} = I_{b(ag)} \tag{5}$$

On note a la concentration initiale en $I_{a(aq)}$ dans la solution. À la date t, on note $x(t) = [I_{b(aq)}](t)$, avec x(0) = 0.

On s'intéresse d'abord à la cinétique du sens direct, soit $I_{a\,(\text{aq})} \longrightarrow I_{b\,(\text{aq})}$. On suppose que la réaction est d'ordre un. On note k_1 la constante de vitesse et v_1 la vitesse volumique de réaction dans le sens direct.

 \square 41 - Exprimer v_1 en fonction de k_1 , a et de x.

La réaction dans le sens indirect, soit $I_{b(aq)} \longrightarrow I_{a(aq)}$, est également d'ordre un. On note k_2 la constante de vitesse et v_2 la vitesse volumique de réaction dans le sens indirect.

 \square 42 - Exprimer v_2 en fonction de k_2 et de x.

On s'intéresse à la cinétique simultanée des sens direct et indirect.

 \Box 43 – Exprimer la vitesse de disparition globale de l'espèce I_a , c'est-à-dire $-\frac{\mathrm{d}[I_a]}{\mathrm{d}t}$, en fonction des vitesses v_1 et v_2 . En déduire que x vérifie une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps que l'on exprimera en fonction de k_1 , k_2 et de a.

La solution de cette équation différentielle s'écrit, pour $t \ge 0$, $x(t) = x_{\infty} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right]$.

 \square 44 - Exprimer x_{∞} en fonction de a, k_1 et de k_2 .

On cherche à suivre expérimentalement la cinétique simultanée des sens direct et indirect par mesure de l'absorbance A(t) de la solution à différentes dates t. À une longueur d'onde λ donnée, chaque isomère absorbe différemment la lumière. Aussi a-t-on :

$$A = \varepsilon_a \ell [I_{a \text{ (aq)}}] + \varepsilon_b \ell [I_{b \text{ (aq)}}] \tag{6}$$

où ε_a et ε_b sont les coefficients d'absorptivité molaire respectifs de I_a et de I_b pour la longueur d'onde choisie et où ℓ est la largeur de la cuve utilisée pour mesurer l'absorbance. On réalise l'expérience à la température $T=20^{\circ}\mathrm{C}$.

 \Box 45 — Citer le nom de l'appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution. Expliciter la manière avec laquelle on procède pour choisir la longueur d'onde λ de travail optimale. Définir l'opération dite de *réglage du blanc*. On se limitera à un paragraphe de cinq lignes maximum.

Date de la mesure (min)	0	1	3	5	10	Durée "très longue"
Incertitude-type sur la date (s)		2	2	2	2	
Absorbance de la solution	$A_0 = 0.150$	0,186	0,234	0,263	0,294	$A_{\infty} = 0.306$
Incertitude-type sur l'absorbance		2×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	

Table 2: Mesures et incertitudes-type de l'absorbance et des dates au cours de l'expérience décrite dans le texte.

Les mesures effectuées sont résumées dans le tableau 2. Pour exploiter les mesures, on cherche à réaliser une régression linéaire en représentant les variations, en fonction de t, d'une grandeur $g(A, A_0, A_\infty)$ s'exprimant en fonction de A, A_0 et A_∞ . Les coefficients de la régression linéaire sont obtenus par une simulation de Monte Carlo, en prenant en compte les incertitudes-types sur les dates t et l'absorbance A. La simulation est réalisée à l'aide d'un script Python reproduit dans le script ci-dessous. On précise que les fonctions mean et std de la bibliothèque numpy prennent en argument un ndarray (un tableau de

valeurs) et renvoient respectivement la moyenne et l'écart-type de ce tableau. En outre, la fonction uniform du module random de numpy permet de tirer un nombre aléatoire entre les deux valeurs données en argument avec une probabilité uniforme sur l'intervalle.

```
1 import numpy as np
 2 from matplotlib import pyplot as plt
 3 from numpy.random import uniform
 4 from numpy import polyfit
6 # Dates des mesures et incertitudes-type
7 t = [1,3,5,10] # minutes
8 u_t = [2/60, 2/60, 2/60, 2/60] # minutes
10 # Absorbances mesurées et incertitudes-type
11 A = [0.186, 0.234, 0.263, 0.294]
12 u_A = [2e-3, 2e-3, 1e-3, 1e-3]
13
14 # Absorbance à t=0 et au bout d'une durée très grande
15 \text{ AO} = 0.150
16 \text{ Ainfty} = 0.306
17
18 N=1000 # nombre de simulations
19
20 #Initialisation du stockage des coefficients de la régression linéaire
21 a_MC = []
22 b_MC=[]
23
24 for j in range(N):
25 #Initialisation du stockage des coefficients de régression linéaire
26 \quad t_MC_k = []
27 \quad A_MC_k = []
28
29
   for i in range(len(t)):
    # Simulation des mesures par tirage aléatoire dans l'intervalle d'
     incertitude
31
    # sqrt est la fonction racine carrée
32
    t_MC_k.append(t[i]+uniform(-u_t[i]*np.sqrt(3),u_t[i]*np.sqrt(3)))
    A_MC_k.append(A[i]+uniform(-u_A[i]*np.sqrt(3),u_A[i]*np.sqrt(3)))
33
34
   # Permet de réaliser des opérations sur tous les éléments d'une
35
         (conversion list vers ndarray)
36
   A_MC_k=np.array(A_MC_k)
37
38 # Régression linéaire pour la simulation numérotée k
39 # Attention : log est le logarithme népérien ln
40 # La fonction polyfit renvoie un tuple de deux éléments obtenus par ré
     gression linéaire
   # Le premier est le coefficient directeur, le second l'ordonnée à l'
41
    origine
42
   reg_lin_MC = polyfit(t_MC_k, np.log(1-((A_MC_k-A0)/(Ainfty-A0))), 1)
43
44
   # On conserve les deux coefficients obtenus apr régression linéaire
45 a_MC.append(reg_lin_MC[0])
46 b_MC.append(reg_lin_MC[1])
47
48 a = np.mean(a_MC)
49 b = np.mean(b_MC)
50
```

 \square 46 – En exploitant la ligne 42 du script, donner l'expression de $g(A, A_0, A_\infty)$.

On admet que la relation attendue entre $g(A, A_0, A_\infty)$ et t est de la forme $g(A, A_0, A_\infty) = -(k_1 + k_2)t$.

 \Box 47 — Expliquer le principe de la méthode de Monte Carlo utilisée pour déterminer les valeurs des coefficients de la régression linéaire ainsi que leur incertitude. On s'appuiera, en particulier, sur les lignes 32, 33, 42, 48, 49, 52 et 53. On se limitera à un paragraphe de huit lignes maximum.

Lorsque l'on interprète le script, la ligne -0.256, 0.010, -0.007, 0.032 s'affiche à l'écran.

 \square 48 – Justifier l'accord entre l'expérience et la relation $g(A, A_0, A_\infty) = -(k_1 + k_2)t$ et donner la valeur calculée de $k_1 + k_2$.

On s'intéresse désormais à l'équilibre chimique associé à la réaction d'isomérisation, modélisée par la réaction d'équation $I_{a(aq)} = I_{b(aq)}$. L'équilibre est atteint au bout d'une très grande durée de réaction.

 \square 49 – Citer la relation à l'équilibre chimique entre les concentrations de I_a , de I_b , ta constante thermodynamique K° .

À $T = 20^{\circ}$ C, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^{\circ}$ de la réaction d'isomérisation vaut $\Delta_r G^{\circ}(T) = -3.05 \,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

 \Box 50 – Estimer, avec un chiffre significatif, la valeur de $K^{\circ}(T)$ à la température de l'expérience ($T=20^{\circ}$ C). On donne $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'équilibre chimique est un équilibre dynamique : les réactions dans les sens direct et indirect se déroulent simultanément et se compensent.

 \square 51 - Exprimer $K^{\circ}(T)$ en fonction de k_1 et de k_2 . Calculer numériquement k_1 et k_2 à la température de l'expérience.