

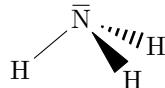
PROBLÈME I

Synthèse de l'ammoniac

I.1) Représentation de Lewis : H — \bar{N} — H



Modèle VSEPR : AX_3E_1 . La géométrie est pyramidale trigonale :



I.2) Si $n_i(N_2) = n_0$, les proportions sont stoechiométriques avec $n_i(H_2) = 3n_0$.

Tableau d'avancement :

$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$					
État du système	Avancement	$n(N_2)$	$n(H_2)$	$n(NH_3)$	n_{tot}
État initial	0	n_0	$3n_0$	0	$4n_0$
État quelconque	ξ	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi$	2ξ	$4n_0 - 2\xi$
État d'équilibre	$\xi_{eq} = \rho n_0$	$(1 - \rho)n_0$	$3(1 - \rho)n_0$	$2\rho n_0$	$2(2 - \rho)n_0$

L'avancement maximal est $\xi_{max} = n_0$. Le rendement est alors $\rho = \frac{n_{eq}(NH_3)}{n_{max}(NH_3)} = \frac{2\xi_{eq}}{2\xi_{max}} = \frac{\xi}{n_0}$ donc $\xi_{eq} = \rho n_0$ ce qui permet de compléter la dernière ligne du tableau d'avancement.

I.3) En considérant le système comme un mélange idéal de gaz parfaits, la pressions partielles $P(X_i)$ du gaz X_i est reliée à sa fraction molaire $x(X_i)$ par la relation $P(X_i) = x(X_i)P$.

Le quotient réactionnel s'écrit alors : $Q = \frac{P^2(NH_3)(P^\circ)^2}{P(N_2)P^3(H_2)} = \frac{x^2(NH_3)(P^\circ)^2}{x(N_2)x^3(H_2)P^2}$.

D'après la loi d'action de masse, $K^\circ = Q_{eq}$ soit :

$$K^\circ = \frac{x_{eq}^2(NH_3)(P^\circ)^2}{x_{eq}(N_2)x_{eq}^3(H_2)P^2}$$

I.4) D'après le tableau d'avancement, $x_{eq}(NH_3) = \frac{\rho}{2 - \rho}$, $x_{eq}(N_2) = \frac{1 - \rho}{2(2 - \rho)}$ et $x_{eq}(H_2) = \frac{3(1 - \rho)}{2(2 - \rho)}$.

On en déduit : $K^\circ = \frac{2^4(2 - \rho)^2\rho^2(P^\circ)^2}{3^3(1 - \rho)^4P^2} = \frac{16(P^\circ)^2}{27P^2} \left[\frac{\rho(2 - \rho)}{(1 - \rho)^2} \right]^2$.

Or $\frac{1}{(1 - \rho)^2} - 1 = \frac{1 - (1 - 2\rho + \rho^2)}{(1 - \rho)^2} = \frac{\rho(2 - \rho)}{(1 - \rho)^2}$ donc on a effectivement :

$$K^\circ = \frac{16(P^\circ)^2}{27P^2} \left[\frac{1}{(1 - \rho)^2} - 1 \right]^2$$

I.5) À la température $T = 723\text{ K}$, $\ln(K^\circ) = -10,5$ donc $K^\circ = 2,72 \times 10^{-5}$.

Le rendement vaut alors :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{3\sqrt{3K^\circ}P}{4P^\circ}}} = 0,426 = 42,6\%$$

I.6) La dernière relation montre que si P diminue, la racine carré diminue donc son inverse augmente **ce qui fait diminuer le rendement**.

La pression utilisée industriellement de 300 bars est élevée afin d'avoir un rendement suffisant.

I.7) Si T diminue, $\ln(K^\circ)$ augmente donc K° également. Par un argument similaire à la question précédente (mais en sens inverse, on en déduit que **le rendement augmente**).

I.8) Le choix d'une température élevée peut ainsi paraître surprenant. Ce choix est rendu nécessaire par la lenteur de la réaction, **il faut chauffer pour l'accélérer**.

I.9) À l'équilibre, $n_{eq}(\text{N}_2) = (x - y)n$, $n_{eq}(\text{N}_2) = (1 - x - 3y)n$, $n_{eq}(\text{NH}_3) = 2yn$ et $n_{eq,tot} = (1 - 2y)n$.

En utilisant l'expression obtenue à la question I.3), il vient :

$$K^\circ = \frac{(2y)^2(1-2y)^2(P^\circ)^2}{(x-y)(1-x-3y)^3P^2} \Leftrightarrow \ln(K^\circ) = 2\ln\left(\frac{2P^\circ}{P}\right) + 2\ln(y) + 2\ln(1-2y) - \ln(x-y) - 3\ln(1-x-3y)$$

I.10) On dérive $\ln(K^\circ)$ par rapport à x en considérant que y est constant (puisque $y'(x) = 0$ lorsque y est maximal) :

$$\frac{d\ln(K^\circ)}{dx} = -\frac{1}{x-y} - 3\frac{-1}{1-x-3y}$$

Puisque K° est une constante, cette dérivée est nulle d'où :

$$-\frac{1}{x-y} + \frac{3}{1-x-3y} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{x-y} = \frac{3}{1-x-3y} \Leftrightarrow 1-x-3y = 3(x-y) \Leftrightarrow x = \frac{1}{4}$$

Initialement il faut donc $\frac{1}{4}$ de diazote et $\frac{3}{4}$ de dihydrogène dans le mélange réactionnel, ce qui correspond aux **proportions stoéchiométriques**.

PROBLÈME II

Capacité commutée

II.1) Pendant l'étape *a*, le dipôle rC est alimenté par le générateur de tension E_1 . Alors i_1 traverse le dipôle, d'où $u_r = ri_1$ et $i_1 = C\frac{du}{dt}$ soit $u_r = rC\frac{du}{dt}$.

D'après la loi des mailles, $E_1 = u_r + u = RC\frac{du}{dt} + u$ qui est une équation différentielle du premier ordre pour $u(t)$.

II.2) La solution générale est $u(t) = E_1 + Ae^{-t/(rC)}$.

Par continuité de la tension aux bornes d'un condensateur, $u(0^+) = u(0^-) = U_0$ donc $u(0^+) = E_1 + A = U_0$ d'où $A = U_0 - E_1$.

En conclusion, $u(t) = E_1 + (U_0 - E_1)e^{-t/(rC)}$.

II.3) $u(T_h/2) = E_1 + (U_0 - E_1)e^{-T_h/(2rC)}$ soit $U'_0 = E_1 + (U_0 - E_1)e^{-\alpha}$.

II.4) Pendant l'étape *b*, le dipôle rC est alimenté par le générateur de tension E_2 . On a de façon analogue à l'étape *a* : $u(t) = E_2 + Ae^{-t/(rC)}$.

Par continuité, la condition initiale est $u(T_h/2) = U'_0$ d'où $A = (U'_0 - E_2)e^{T_h/(2rC)}$.

En conclusion, $u(t) = E_2 + (U'_0 - E_2)e^{(T_h/2-t)/(rC)}$.

II.5) $u(T_h) = E_2 + (U'_0 - E_2)e^{-T_h/(2rC)}$ soit $U''_0 = E_2 + (U'_0 - E_2)e^{-\alpha}$.

II.6) $u(T_h) = u(0)$ soit $U''_0 = U_0$ donc $E_2 + (U'_0 - E_2)e^{-\alpha} = U_0$ puis $E_2 + ((E_1 - E_2) + (U_0 - E_1)e^{-\alpha})e^{-\alpha} = U_0$.

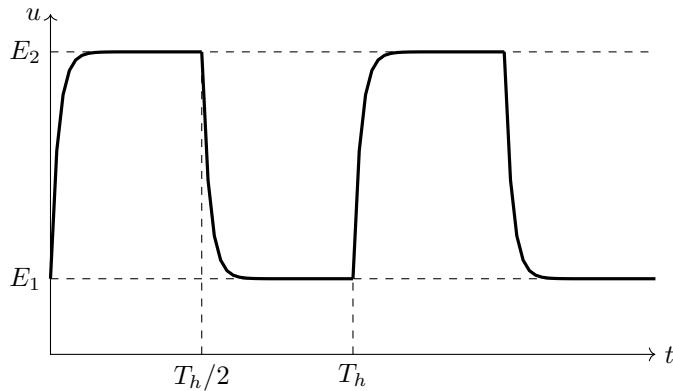
On en déduit : $U_0 = \frac{E_2 + (E_1 - E_2)e^{-\alpha} - E_1 e^{-2\alpha}}{1 - e^{-2\alpha}} = \frac{(E_2 + E_1 e^{-\alpha})(1 - e^{-\alpha})}{1 - e^{-2\alpha}}$ d'où $U_0 = \frac{E_2 + E_1 e^{-\alpha}}{1 + e^{-\alpha}}$.

En remplaçant dans l'expression de U'_0 il vient $U'_0 = \frac{E_1 + E_2 e^{-\alpha}}{1 + e^{-\alpha}}$ (expression logique par symétrie).

II.7) $e^{-\alpha} = e^{-1/(2f_h rC)} = e^{-10} = 4,5 \times 10^{-5}$. Alors $U_0 = 1,000 \text{ V}$ et $U'_0 = 5,000 \text{ V}$.

Ces valeurs correspondent à E_2 et E_1 . En effet la constante de temps $rC = 1 \mu\text{s}$ du régime transitoire est très inférieure à la période $T_h = 1/f_h = 20 \mu\text{s}$ ce qui signifie que le régime permanent est atteint.

II.8) Succession d'exponentielles de concavités opposées.



II.9) i_1 est non-nulle sur la première demi-période où son expression est $i_1 = C \frac{du}{dt}$, donc :

$$\langle i_1 \rangle = \frac{1}{T_h} \int_0^{T_h} i_1(t) dt = \frac{1}{T_h} \int_0^{T_h/2} C \frac{du}{dt} dt = \frac{C}{T_h} [u(t)]_0^{T_h/2} = \frac{C}{T_h} (U'_0 - U_0)$$

donc $\boxed{\langle i_1 \rangle \approx C \frac{(E_1 - E_2)}{T_h}}.$

Pour $\langle i_2 \rangle$ on procède de façon similaire avec $i_2 = -C \frac{du}{dt}$ sur la deuxième demi-période et on trouve le même résultat.

II.10) Une résistance R_{eq} placée entre les deux générateurs serait traversée par un courant constant I tel que $E_1 = E_2 + R_{eq}I$ soit $\boxed{I = \frac{E_1 - E_2}{R_{eq}}}.$

On observe que le système de capacité commutée possède une loi similaire en moyenne. Par analogie on obtient $\boxed{R_{eq} = \frac{T_h}{C}}.$

PROBLÈME III —

Mesure du diamètre des gouttes de pluie

III.1) À l'équilibre, le système {platine} est immobile et n'est soumis qu'à son poids $\vec{P} = M\vec{g} = Mg\vec{e}_z$ et à la force de rappel du ressort $\vec{F}_r = k(\ell - \ell_0)\vec{e}_z$ avec $\ell = \ell_{\text{équ}}$.

D'après la première loi de Newton, elles se compensent dans le référentiel lié au support qui est galiléen : $\vec{P} + \vec{F}_r = \vec{0}$ qui donne $k(\ell_{\text{équ}} - \ell_0) + Mg = 0$ en projetant sur \vec{e}_z d'où :

$$\boxed{\ell_{\text{équ}} = \ell_0 - Mg/k}$$

III.2) Lors de l'impact de la goutte, le système est soumis à son poids, à la force de rappel du ressort où $\ell = \ell_{\text{équ}} - Z(t)$, à la force de frottement $\vec{f} = -\lambda \vec{v}_{\text{platine}} = -\lambda \dot{Z} \vec{e}_z$ et à la force de la goutte $\vec{F} = F(t) \vec{e}_z$. La deuxième loi de Newton s'écrit donc : $M\ddot{a}_G = \vec{P} + \vec{F}_r + \vec{f} + \vec{F}$.

L'accélération du centre d'inertie étant $\vec{a}_G = \ddot{Z} \vec{e}_z$, on obtient en projetant sur \vec{e}_z l'équation suivante :

$$M\ddot{Z} = Mg + k(\ell_{\text{équ}} - Z(t) - \ell_0) - \lambda \dot{Z} + F(t) \Leftrightarrow \ddot{Z} + \frac{\lambda}{M} \dot{Z} + \frac{k}{M} Z = \frac{F(t)}{M}$$

C'est l'équation proposée, avec $\boxed{\gamma = \frac{\lambda}{M}}$ et $\boxed{\beta = \frac{k}{M}}.$

III.3) La force n'existe que pendant la durée τ : c'est donc la durée que met la goutte pour s'écraser sur la platine. La distance d'écrasement est le diamètre D donc à la vitesse v_{lim} la durée est bien de l'ordre de D/v_{lim} .

Avec l'expression corrigée, on obtient $\boxed{\tau = 0,22 \text{ ms}}.$

III.4) Le régime critique est le **régime transitoire le plus bref**, ceci permet une réponse rapide à l'impact de chaque goutte.

Il est obtenu lorsque l'équation caractéristique a un discriminant nul : $\Delta = \gamma^2 - 4\beta = 0$ soit $\boxed{\beta = \gamma^2/4}$.

III.5) L'équation caractéristique possède alors une racine double : $r_0 = -\gamma/2$ et la solution générale de l'équation homogène est $Z_h(t) = (At + B)e^{-\gamma t/2}$. Lorsque $t < \tau$, une solution particulière est $Z_p = F_0/k$ donc la solution générale de l'équation différentielle est :

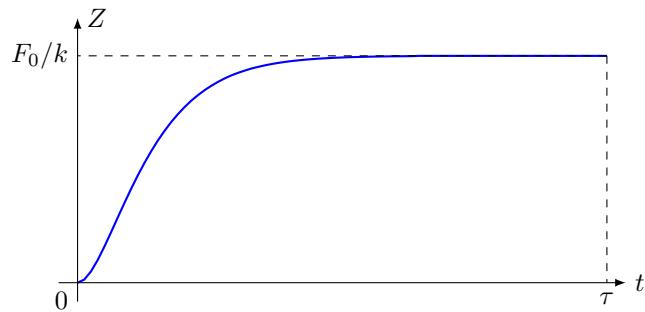
$$\boxed{Z(t) = F_0/k + (At + B)e^{-\gamma t/2}}$$

Pour fixer les constantes A et B on utilise les conditions initiales :

- la platine est à l'équilibre soit $Z(0) = 0$ d'où $F_0/k + B = 0$ donc $\boxed{B = -F_0/k}$;
- la platine est immobile soit $\dot{Z}(0) = 0$ d'où $A - B\gamma/2 = 0$ donc $\boxed{A = -F_0/k \times (\gamma/2)}$.

Pour conclure, on vérifie que la solution est : $Z(t) = \frac{F_0}{k} \left[1 - \left(1 + \gamma \frac{t}{2} \right) e^{-\gamma t/2} \right]$.

III.6) Si $\gamma\tau \gg 1$, le régime transitoire est largement terminé pour $t = \tau$. L'évolution a l'allure suivante :



III.7) On a alors $Z(\tau) \approx \frac{F_0}{k} = \frac{mv_{\text{lim}}}{k\tau} \approx \frac{mv_{\text{lim}}^2}{k\xi D} = \frac{(\pi/6)\rho D^3 \times K^2 D}{k\xi D} = \frac{\pi\rho K^2}{k\xi} D^3 \propto D^3$. On a obtenu le résultat demandé avec $\boxed{\alpha = 3}$.

III.8) $Z(t)$ atteint très rapidement une valeur proportionnelle à D^3 . Mesurer $Z(t)$ permet ainsi d'accéder à D une fois connu le coefficient de proportionnalité $\frac{\pi\rho K^2}{k\xi}$, par calcul ou tout simplement par étalonnage.