

DS3 – Équilibres chimiques – Mécanique en coordonnées cartésiennes

- Ce devoir est composé de quatre problèmes **indépendants**.
- **Aérer** la présentation (marge, espace entre les problèmes).
- Ne pas oublier de **numéroter** vos copies ni d'indiquer votre nom sur chacune d'entre elle.
- L'argumentation des réponses devra être précise, concise et rigoureuse.
- Toute application numérique non suivie d'une **unité correcte** entrainera une suppression de points.
- Les résultats littéraux seront **encadrés** et les applications numériques **soulignées**.

I Hydrodésulfuration

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire. Provenant essentiellement de la combustion des hydrocarbures fossiles, c'est un polluant atmosphérique majeur dont l'impact sur l'environnement est préoccupant. Depuis une vingtaine d'années, les émissions européennes en dioxyde de soufre sont en baisse grâce, notamment, à l'utilisation croissante de carburants désulfurés à basse teneur en soufre.

Le soufre ($Z = 16$) est situé dans la même colonne que l'oxygène ($Z = 8$).

1. En déduire le nombre d'électrons de valence de l'oxygène et du soufre ainsi que leur représentation de LEWIS.

Le soufre peut former 2, 4 ou 6 liaisons alors que l'oxygène ne peut en former que 2.

2. Proposer une représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde de soufre, dans laquelle le soufre est hypervalent (ne vérifie pas la règle de l'octet).

Afin d'éviter les rejets en dioxyde de soufre, les combustibles peuvent être désulfurés. Par exemple, dans les fractions lourdes du pétrole, un groupe important de composés soufrés est celui du thiophène, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ que l'on peut éliminer par hydrodésulfuration. En phase gazeuse, le thiophène réagit avec le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ pour former du butane $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ainsi que du sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$.

3. Équilibrer cette réaction chimique en prenant un coefficient stœchiométrique de 1 pour le thiophène.

On suppose que la réaction a lieu à pression totale constante P .

4. Sachant qu'une augmentation de la pression déplace l'équilibre chimique dans le sens de la diminution du nombre total de molécules de gaz, vaut-il mieux travailler à haute ou à basse pression ?

Les réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques** à la température $T = 721 \text{ K}$, avec une pression totale $P = 30 \text{ bar}$, dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$. On notera n_0 la quantité de matière initiale de thiophène et K la constante d'équilibre de la réaction à la température T . On donne la constante des GP : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

5. Exprimer, en fonction de n_0 , la quantité initiale de dihydrogène puis, en utilisant la loi des gaz parfaits pour la totalité des réactifs, déterminer la valeur de n_0 . \triangle Attention aux unités SI.
6. Dresser le tableau d'avancement et exprimer les différentes quantités de matière à l'équilibre en fonction de n_0 et de l'avancement ξ . On ajoutera la colonne dénombrant la quantité de matière totale de gaz, n_{tot} .
7. Montrer que la pression partielle P_i d'un gaz i s'exprime $P_i = x_i P$ en notant $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ la fraction molaire de ce gaz. Calculer les valeurs des pressions partielles initiales en thiophène et en dihydrogène.
8. Après avoir rappelé l'expression de l'activité a_i d'un gaz en fonction de sa pression partielle P_i et de la pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$, exprimer le quotient de réaction à l'équilibre Q_{eq} en fonction de des fractions molaires x_i , de P° et de la pression totale P .
9. Montrer que l'avancement à l'équilibre ξ vérifie la relation $K = \frac{\xi^2 \times (5n_0 - 3\xi)^3 P^{\circ 3}}{4^4 (n_0 - \xi)^5 P^3}$.

Expérimentalement, on mesure un taux de conversion du thiophène de 95%. Cela veut dire que l'avancement à l'équilibre est égal à 95% de l'avancement maximal.

10. Calculer la valeur de ξ à l'équilibre et en déduire la valeur de la constante d'équilibre K .
11. Que vaut la pression partielle de dihydrogène résiduelle à l'équilibre ?



Centrale thermique au charbon dans le Nouveau-Mexique avant l'installation d'équipements de suppression du dioxyde de soufre et de particules.

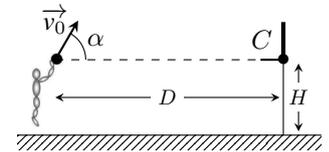
II *Jump shots* : les tirs en suspension

Au basket-ball, le tir en suspension, en anglais *jump shot*, est une tentative de tir, le plus souvent à mi-distance ou lointain, pendant laquelle le joueur saute verticalement avec la balle.

On suppose que le joueur est face au panneau à une distance $D = 6,75$ m de celui-ci, pour un tir à 3 points. Le cercle du panier est situé à une hauteur $H = 3,05$ m au-dessus du sol et on assimilera dans un premier temps le cercle à un point C situé sur le panneau.



Le ballon, de masse m , est assimilé à un point matériel M correspondant à son centre. Le match a lieu sur Terre où l'accélération de pesanteur est verticale descendante, de norme $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$. On néglige les forces de frottements fluides de l'air. Avec le saut et les bras au-dessus de la tête, le joueur tire d'une hauteur H au-dessus du sol, au même niveau que le panier, en imposant une vitesse initiale \vec{v}_0 faisant un angle α avec l'horizontale.



- Rappeler l'expression du vecteur position \vec{OM} , du vecteur vitesse \vec{v} et du vecteur accélération \vec{a} dans un repère cartésien $(Oxyz)$, en fonction des coordonnées $(x(t), y(t), z(t))$ du ballon.
- Reprendre le schéma en positionnant un repérage cartésien (Oxz) adapté au problème. On prendra l'origine O à la position initiale de la balle pour simplifier les équations. Représenter l'accélération de pesanteur \vec{g} puis exprimer les composantes du vecteur vitesse initial dans la base cartésienne, en fonction de v_0 , α et de fonctions trigonométriques.
- À l'aide du principe fondamental de la dynamique, établir les équations du mouvement du ballon lors du tir vérifiées par \ddot{x} et \ddot{z} .
- Intégrer ces équations et en déduire les équations horaires $x(t)$ et $z(t)$ en fonction de v_0 , α , g et t .
- Déterminer l'altitude maximale atteinte z_m ainsi que l'instant t_m auquel elle est atteinte, en fonction de v_0 , α et g .
- Déterminer la durée t_c du tir (telle que $z(t_c) = 0$) et en déduire que la portée $p = x(t_c)$ s'exprime $p = \frac{v_0^2 \sin(2\alpha)}{g}$.
- Sur un même graphique, représenter les fonctions $x(t)$ et $z(t)$ en faisant apparaître les grandeurs introduites dans les deux questions précédentes.
- Pour quelle valeur de α_m la portée p est-elle maximale? En déduire, avec un tel angle, la valeur numérique de la vitesse v_0 pour un tir à trois points réussi avec $D = 6,75$ m.

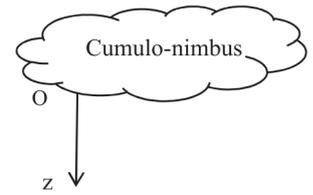
On s'intéresse maintenant à l'influence de la dimension du ballon et du cercle du panier. Le rayon du ballon est de $R = 17,8$ cm et le diamètre du cercle mesure $d = 45,0$ cm. On rappelle que le point M correspond au centre du ballon. Le joueur lance le ballon avec une vitesse $v_0 = 10 \text{ m.s}^{-1}$, suffisamment vite pour pouvoir atteindre le panier, et on s'intéresse désormais à l'angle de tir α .

- Déterminer les distances minimale x_1 et maximale x_2 de $x(t)$ pour lesquelles le panier sera marqué directement.
- Pour chaque valeur x_i , déterminer l'angle α_i du tir en cloche permettant d'atteindre ce point. En déduire l'intervalle $\Delta\alpha$ des valeurs pour lesquelles le panier est marqué.

III Gouttes d'eau dans les nuages

On s'intéresse dans ce problème à la stabilité d'un nuage. On supposera que l'air est immobile dans le référentiel terrestre. On repère l'espace par le trièdre $(Oxyz)$. L'axe (Oz) est dirigé **vers le bas** et son origine O coïncide avec la base du cumulo-nimbus.

On considère la chute d'une fine gouttelette sphérique d'eau liquide, de rayon $R = 10 \mu\text{m}$ et de masse volumique $\mu = 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, partant du point O et dépourvue de vitesse initiale. L'air étant beaucoup moins dense que l'eau, on négligera la poussée d'ARCHIMÈDE. L'accélération de pesanteur est verticale descendante, de norme $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$.



On suppose que les frottements exercés par l'air sur la gouttelette sont modélisables par la force $\vec{F}_{\text{fr}} = -6\pi\eta R\vec{v}$ où $\eta = 2.10^{-5} \text{ Pa.s}$ correspond à la viscosité de l'air et \vec{v} à la vitesse de la gouttelette dans le repère $(Oxyz)$.

- Donner l'expression de la masse m de la goutte sphérique en fonction de son rayon R et de la masse volumique μ puis calculer sa valeur.
- Établir le bilan des forces qui s'exercent sur la gouttelette d'eau puis montrer, à l'aide du PFD, que l'équation différentielle vérifiée par la composante v_z de la vitesse selon (Oz) s'écrit $\frac{dv_z}{dt} + \frac{9\eta}{2\mu R^2}v_z = g$.
- Grâce à l'équation précédente, identifier l'expression du temps caractéristique τ , montrer que la vitesse limite s'exprime $v_{\text{lim}} = \frac{2\mu R^2 g}{9\eta}$ puis calculer leurs valeurs numériques. Commenter alors la validité du modèle de frottements choisi.
- Résoudre l'équation différentielle afin de déterminer l'expression de $v_z(t)$. On exprimera le résultat en fonction de v_{lim} , τ , t et d'une fonction usuelle.
- Tracer l'allure de $v_z(t)$ en faisant apparaître les éventuelles asymptotes et le temps caractéristique τ .
- En considérant que la vitesse limite est atteinte instantanément, déterminer la durée t_c de chute à vitesse constante d'une gouttelette d'eau depuis la base d'un cumulo-nimbus, sur une hauteur $h = 10 \text{ m}$. L'hypothèse effectuée au début de la question était-elle acceptable? Expliquer alors pourquoi les nuages nous paraissent immobiles et semblent rester en suspension dans l'atmosphère.
- Sachant que la température de l'atmosphère augmente lorsque l'on se rapproche du sol, quel phénomène thermodynamique va être responsable de la modification du volume de la goutte? Dans quel sens (augmentation ou diminution du volume)? Quel impact cela aura-t-il sur la vitesse de chute?

Lorsque les conditions sont réunies, il est possible que de grosses gouttes, de rayon $R = 3 \text{ mm}$, se forment dans les nuages, par accréation de petites gouttelettes.

- En appliquant les résultats précédents, calculer la vitesse limite d'une telle goutte. Commenter.

On propose alors un modèle de frottements quadratiques dont la norme s'exprime $F_{\text{fr}} = \beta v^2$ avec $\beta = \frac{1}{2}\mu_a\pi R^2$ où $\mu_a = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique de l'air.

- Déterminer la nouvelle expression, en fonction de μ , μ_a , R , g et η , de la vitesse limite puis calculer sa valeur numérique. Par analyse dimensionnelle, déterminer l'expression, en fonction de m , β et g , du temps caractéristique τ d'évolution de la vitesse puis calculer sa valeur numérique.

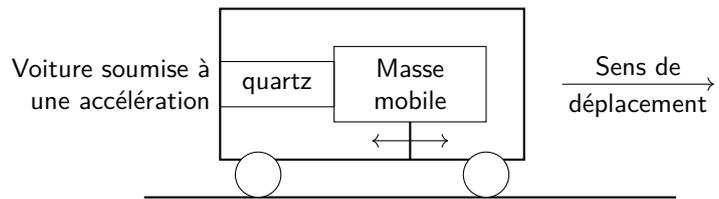
Combien de temps faut-il à une telle goutte pour tomber au sol depuis un nuage situé à une altitude $h = 1,0 \text{ km}$?



IV Capteur d'accélération piézoélectrique

Les matériaux piézoélectriques ont la capacité de voir apparaître une différence de potentiel entre leurs faces lorsqu'on leur exerce une contrainte (effet direct), mais également de pouvoir se déformer sous l'action d'une différence de potentiel imposée (effet inverse). Ces deux phénomènes rendent ces matériaux propices à de nombreuses applications.

On se propose dans ce problème d'analyser le principe de détection d'un choc, conduisant au gonflement d'un airbag, à l'aide d'un accéléromètre utilisant un matériau piézoélectrique. L'idée générale est que le matériau doit permettre la mesure de l'accélération d'une voiture qui va, au cours d'un choc, varier brutalement. On ne considèrera qu'un mouvement de translation rectiligne de la voiture dans la direction (Ox) .



Lors d'une variation de vitesse de la voiture, la masse mobile, soumise à la force d'inertie d'entraînement résultant de l'accélération de la voiture, va plus ou moins comprimer le cristal entraînant l'apparition d'une différence de potentiel entre ses deux faces.

On s'intéresse tout d'abord à l'expression de l'accélération du véhicule lors d'un freinage brusque ou d'un choc. La voiture roule initialement à vitesse constante $V_0 = 90 \text{ km/h}$ et on suppose qu'elle s'arrête totalement après $t_1 = 2,5 \text{ s}$.

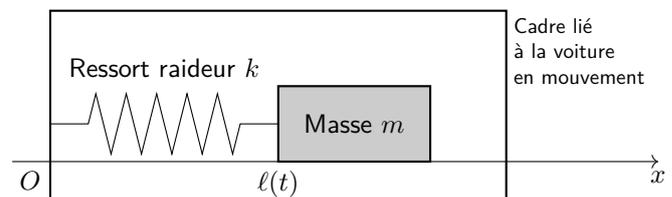
- Déterminer la valeur de la vitesse en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ puis calculer la valeur absolue de l'accélération moyenne A_1 durant la phase d'arrêt de la voiture. On l'exprimera en fonction de V_0 et t_1 .
- En intégrant deux fois l'accélération, déterminer l'expression, en fonction de V_0 , A_1 et t_1 , de la distance d_1 parcourue lors du freinage puis calculer sa valeur.

On suppose désormais que, lors d'un choc, la voiture s'arrête sur une distance $d_2 = 1 \text{ m}$. On note A_2 l'accélération, supposée constante, subie lors de ce choc.

- Montrer que l'accélération vérifie la relation $A_2 = \frac{V_0^2}{2d_2}$ et en déduire sa valeur numérique.

Dans l'étude qui suit, on se place dans le référentiel de la voiture. Lors d'une phase de freinage d'accélération A par rapport au référentiel terrestre, le référentiel de la voiture n'est pas galiléen. Il en résulte l'apparition, dans ce référentiel, d'une force d'inertie d'entraînement qui s'exprime $\vec{F}_{ie} = mA\vec{u}_x$.

On modélise le cristal de quartz par un ressort de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 . Une extrémité du ressort est reliée au cadre de l'accéléromètre, solidaire de la voiture. À l'autre extrémité est attachée une masse m mobile sans frottements le long d'un axe (Ox) , assimilée à un point matériel M . On note $x(t) = \ell(t) - \ell_0$ l'élongation du ressort à chaque instant. Avant le début du freinage, le ressort est au repos : $x(t \leq 0) = 0$.



- Donner l'expression générale de la force de rappel élastique \vec{F}_{el} en fonction de k , $\ell(t)$, ℓ_0 puis donner son expression dans le repère du problème en fonction de k , x et \vec{u}_x .
- À l'aide du PFD, montrer que l'équation différentielle du mouvement s'écrit $\ddot{x} + \omega^2 x = A$ où la pulsation caractéristique ω s'exprime en fonction de k et m .
- En déduire l'expression de la fréquence f et de la période T des oscillations, en fonction de k et m . Le quartz, de masse $m = 5 \text{ g}$, oscille à une fréquence $f = 10 \text{ kHz}$. En déduire la valeur numérique de la constante de raideur k .
- Résoudre l'équation différentielle et montrer que la solution est $x(t) = \frac{A}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t))$.
- En déduire l'élongation maximale x_{\max} du quartz en fonction de A , k et m .

Le cristal de quartz est caractérisé par le coefficient de couplage électromécanique $\chi = 0,1 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ("ki") correspondant au rapport entre la tension U apparaissant à ses bornes et l'amplitude x_{\max} de la déformation qu'il subit, en nm.

- Déterminer les amplitudes x_{\max} de déformation du quartz dans le cas d'un freinage brusque A_1 ou d'un choc A_2 . En déduire les tensions U_1 et U_2 apparaissant aux bornes du quartz.

Pour continuer l'étude, afin de différencier nettement un freinage simple d'un freinage brutal, on pourrait brancher le quartz sur un circuit comparateur avec une tension de référence de 5 V , par exemple. Tant que $U < 5 \text{ V}$, le comparateur renvoie une tension de -15 V tandis qu'il renvoie une tension $+15 \text{ V}$ lorsque $U > 5 \text{ V}$, ce qui permet d'allumer une diode électro-luminescente.