

Ce sujet est constitué de **3 parties indépendantes**, que les candidats pourront traiter dans l'ordre de leur choix.

**La calculatrice est autorisée**

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**I - Pendule pas si simple**

**I.1 - Position du problème**

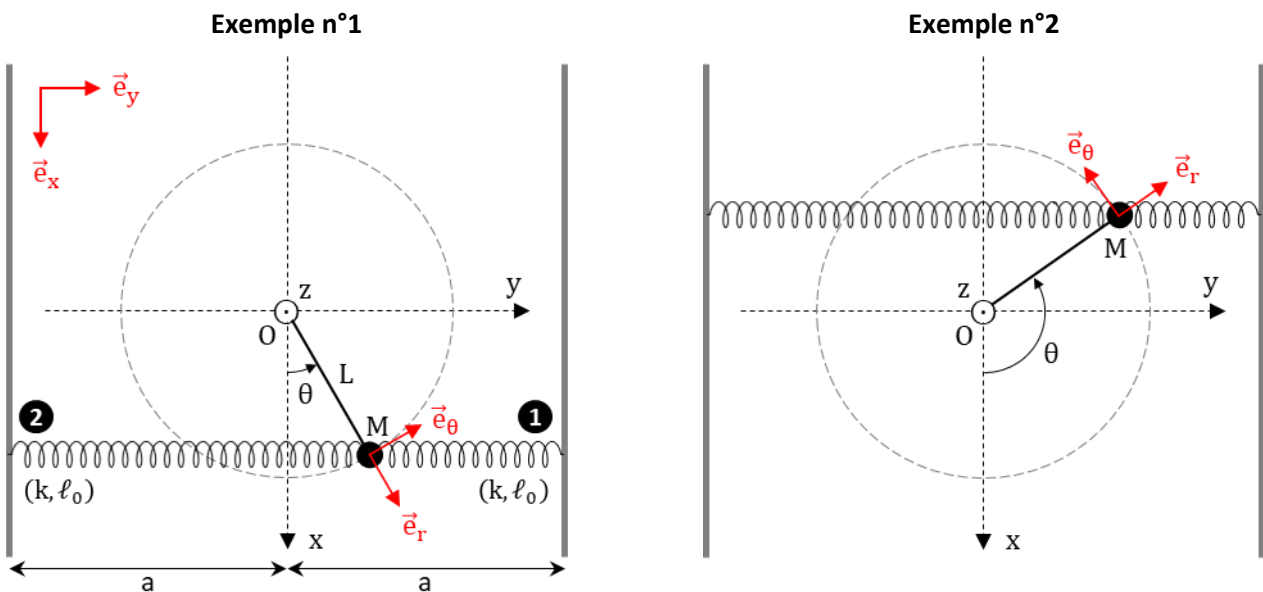
On considère une barre rigide sans masse et de longueur  $L$  au bout de laquelle est attaché un point matériel  $M$  de masse  $m$ . Il s'agit donc d'un pendule simple rigide.

Le point matériel est connecté à deux ressorts (notés **1** et **2**) sans masse, de longueur à vide  $\ell_0$  et de constante de raideur  $k$ . Les ressorts sont connectés à des glissières verticales parfaitement graissées (il n'y a pas de frottement). Les ressorts peuvent ainsi suivre verticalement le point  $M$ , en restant toujours à l'horizontal.

On note  $2a$  la distance entre les deux glissières et  $\theta$  l'angle entre la verticale et la barre. L'angle  $\theta$  peut prendre n'importe quelle valeur dans  $\mathbb{R}$ , mais compte tenu de la symétrie du problème, l'étude pourra être conduite uniquement pour  $\theta \in ]-\pi, \pi]$ .

On note  $\Omega = d\theta/dt$  la vitesse angulaire du pendule.

**Présentation du système d'étude**



- 1) Définir le système et le référentiel d'étude.
- 2) Donner l'expression de la position, de la vitesse et de l'accélération du système en coordonnées polaires.
- 3) Exprimer les vecteurs de la base cartésienne  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  en fonction  $\theta$ ,  $\vec{e}_r$  et  $\vec{e}_\theta$ .

Pour la suite, on introduit la constante positive  $\beta$  :

$$\beta = \frac{mg}{2kL}$$

## I.2 - Bilan des forces

4) Donner l'expression de chacune des forces dans la base polaire, en fonction de  $m, g, L, k, \ell_0, \alpha, \theta$  et  $T$  (la norme de la tension de la tige).

5) À l'aide du principe fondamental de la dynamique, montrer que l'équation du mouvement s'écrit :

$$\ddot{\theta} + \frac{2k}{m}(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) = 0$$

6) À l'aide de la question précédente, montrer qu'il existe 4 positions d'équilibre  $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$  et  $\theta_{\pm}$  (expression à préciser). Préciser, lorsque cela est nécessaire, les conditions d'existence de ces positions.

## I.3 - Résolution numérique

On choisit les conditions initiales suivantes :  $\theta(0) = 90^\circ$  et  $\Omega(0) = 0 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

7) On définit la liste Python :  $Y = [\theta, \Omega]$ . Compléter le programme ci-contre afin de résoudre numériquement l'équation différentielle du mouvement à l'aide de la fonction « odeint ».

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.integrate import odeint
4
5
6 k = 10
7 m = 1
8 L = 0.1
9 g = 9.81
10 beta = m*g/(2*k*L)
11
12 N = 10000
13 t = np.linspace(0, 2, N)
14 dt = t[1] - t[0]
15 t_max = t[-1]
```

## I.4 - Étude énergétique

8) Déterminer l'expression de l'énergie cinétique.

9) Parmi les 4 forces mises en jeu, une seule n'est pas conservative, laquelle ? Que vaut sa puissance ?

Toutes les constantes d'intégrations des énergies potentielles seront choisies nulle.

10) Donner l'expression de l'énergie potentielle associée à chacune des forces conservatives en fonction de  $\theta$  et des constantes du problème. En déduire l'expression de l'énergie potentielle totale, notée  $\mathcal{E}_p^{\text{tot}}(\theta)$ .

11) À l'aide du théorème de la puissance mécanique, retrouver l'expression de l'équation du mouvement.

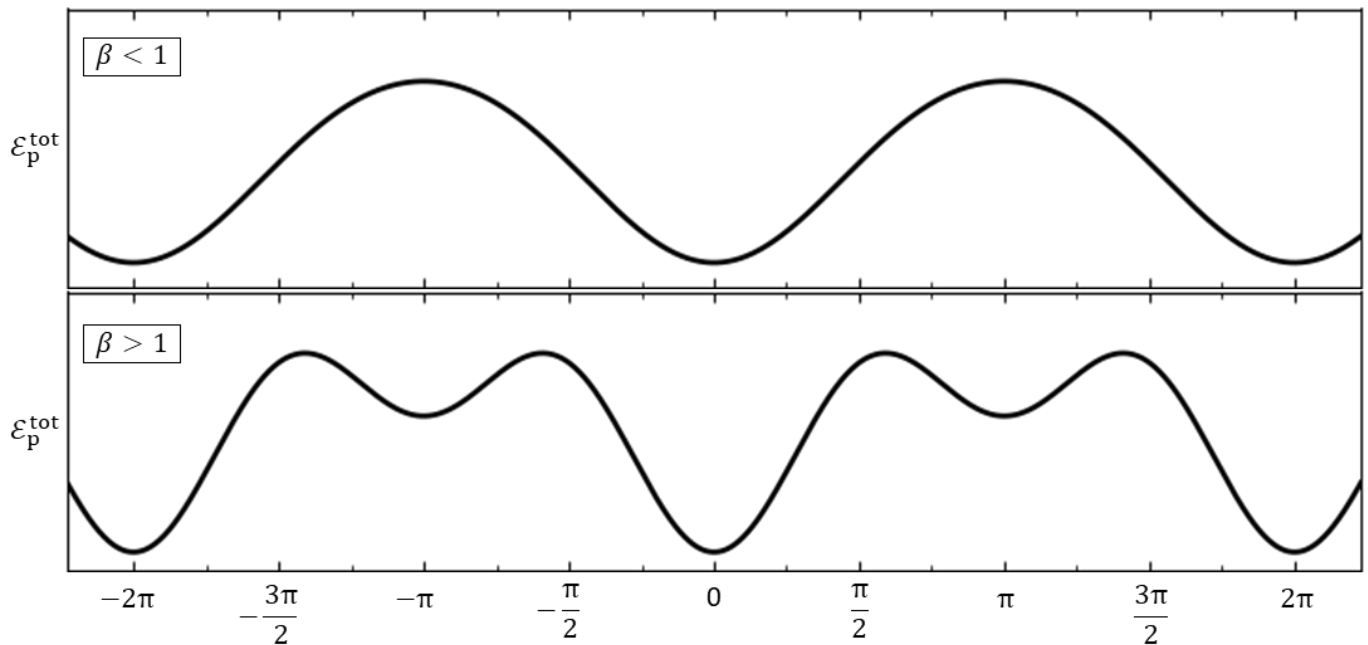
12) Montrer que :

$$\frac{d\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta} = 2kL^2(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) \quad \text{et} \quad \frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2} = 2kL^2(\beta \cos(\theta) + 2 \cos^2(\theta) - 1)$$

13) À l'aide de la question précédente, montrer qu'il existe 4 positions d'équilibre :  $\theta_1, \theta_2$  et  $\theta_{\pm}$  ; et déterminer la stabilité de ces positions.

On donne ci-dessous le profil énergétique  $\mathcal{E}_p^{\text{tot}}(\theta)$  dans les cas où  $\beta > 1$  et  $\beta < 1$ .

14) Recopier l'allure des courbes sur votre copie. Repérer sur chaque graphique les positions d'équilibre et préciser, en justifiant, leur stabilité.



## 1.5 - Étude du système au voisinage des positions d'équilibre

Dans cette partie, nous allons déterminer la nature du mouvement proche des positions d'équilibre  $\theta_1 = 0$  et  $\theta_2 = \pi$ . On note  $\theta(t) = \theta_{eq} + \varepsilon(t)$ , où  $\theta_{eq}$  est une position d'équilibre et  $\varepsilon \ll 1$  rad, un infiniment petit d'ordre 1.

On rappelle la formule de Taylor à l'ordre 1 pour toute fonction  $f$  :

$$f(\theta_{eq} + \varepsilon) \simeq f(\theta_{eq}) + \varepsilon f'(\theta_{eq})$$

○ Étude de l'équilibre  $\theta_{eq} = \theta_1$

15) Faire un développement limité à l'ordre 1 de l'équation différentielle du mouvement autour de  $\theta_{eq} = \theta_1$ . Mettre l'équation sous la forme :  $\ddot{\varepsilon} + \omega_0^2 \varepsilon = 0$ , où  $\omega_0$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $k$ ,  $m$  et  $\beta$ .

16) Quelle équation différentielle reconnaît-on ? Donner la forme générale de la solution.

○ Étude de l'équilibre  $\theta_{eq} = \theta_2$

17) Faire un développement limité à l'ordre 1 de l'équation différentielle du mouvement autour de  $\theta_{eq} = \theta_2$ . Mettre l'équation sous la forme :  $\ddot{\varepsilon} \pm \omega_1^2 \varepsilon = 0$ , avec un signe  $\oplus$  si  $\beta < 1$  et  $\ominus$  si  $\beta > 1$ , et où  $\omega_1$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $k$ ,  $m$  et  $\beta$ .

18) Donner la forme générale de la solution lorsque  $\beta < 1$ .

19) Donner la forme générale de la solution lorsque  $\beta > 1$ .

## 1.6 - Excitation harmonique forcée

Un dispositif non présenté ici exerce sur le système une action de frottement et une excitation harmonique de pulsation  $\omega$ . On admet que la nouvelle équation différentielle vérifiée par  $\theta(t)$  est :

$$\ddot{\theta} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{\theta} + \omega_0^2 \theta(t) = \omega_1^2 \cos(\omega t)$$

avec  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  et  $Q$  des constantes.

On se place en régime établi. On associe au signal réel  $\theta(t)$  le signal complexe :  $\underline{\theta}(t) = \underline{\theta}_m(\omega) \cdot e^{i\omega t}$

De même, on note  $\underline{\Omega}(t)$  la vitesse angulaire en notation complexe :  $\underline{\Omega}(t) = \underline{\Omega}_m(\omega) \cdot e^{i\omega t}$

20) Mettre  $\underline{\theta}_m$  sous la forme canonique suivante et déterminer l'expression de  $H_0$ .

$$\underline{\theta}_m(\omega) = \frac{H_0}{1 - x^2 + i \frac{x}{Q}} \quad \text{avec : } x = \frac{\omega}{\omega_0}$$

- 21) Quelle est la nature de ce filtre mécanique ? Quel est son ordre ?
- 22) Établir l'expression de  $\underline{\Omega}_m$  en fonction de  $\omega_0$ ,  $H_0$ ,  $Q$  et  $x$ .
- 23) Montrer que la vitesse angulaire possède une résonance pour  $x_{res} = 1$ .
- 24) Montrer qu'à la pulsation de résonance, la position angulaire est en quadrature de phase avec le système exciteur (préciser lequel est en avance de phase) ; et la vitesse angulaire en phase avec le système exciteur.

----- Fin de la partie I -----

## II - Liaison covalente

---

Définition :

On appelle **longueur de liaison** la distance séparant deux molécules, à l'équilibre.

On appelle **énergie de liaison**, l'énergie qu'un opérateur doit fournir pour éloigner à l'infini l'une de l'autre les deux molécules depuis leur position d'équilibre.

En première approximation, la force de van der Waals entre deux molécules distantes d'une distance  $r$  dérive du potentiel de Lennard-Jones :

$$\mathcal{E}_{LJ}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes positives.

- 25) Identifier, en justifiant la réponse, le caractère attractif ou répulsif de chacun des deux termes figurant dans cette expression.
- 26) Représenter l'allure de  $\mathcal{E}_{LJ}(r)$  en fonction de  $r$ .
- 27) Indiquer graphiquement à quoi correspond l'énergie de liaison entre les deux molécules ainsi que la longueur de cette liaison.
- 28) Déterminer analytiquement ces deux grandeurs, en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ .

----- Fin de la partie II -----

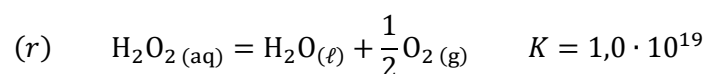
## III - Décomposition de l'eau oxygénée

---

Le peroxyde d'hydrogène, couramment appelée eau oxygénée, est utilisé pour ses propriétés désinfectantes. Nous allons essayer de comprendre pourquoi un flacon de désinfectant contenant de l'eau oxygénée possède une date de péremption.

### III.1 - Étude de l'équilibre thermodynamique

On envisage la réaction de dismutation de l'eau oxygénée à  $T = 300$  K, notée (r) :



Soit un flacon de désinfectant commercial dont la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ , au moment de la mise en bouteille, vaut  $C_0 = 9,82 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le flacon étant situé à l'air libre, la pression partielle en dioxygène est égale à celle de l'air :  $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ .

- 29) Calculer le quotient réactionnel de (r) au moment de la mise en bouteille et déterminer son sens d'évolution.

On suppose que le flacon reste ouvert. Ainsi, la pression partielle en dioxygène reste constante tout u long de la réaction.

30) Déterminer la concentration en eau oxygénée à l'équilibre. Conclure sur la nature de cette réaction.

### III.2 - Étude de la cinétique

On suppose que  $(r)$  admet un ordre global  $\alpha$ . On note  $k$  la constante de vitesse. Ainsi :  $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha$ .

31) Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

32) Même question dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2.

À température ambiante (300 K), la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est trop lente pour être étudiée. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, une enzyme se trouvant dans le sang.

33) Rappeler la définition d'un catalyseur et expliquer brièvement son principe de fonctionnement.

Dans la suite, la transformation étudiée est catalysée par les ions ferriques.

On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec une 1330 mL d'eau. À l'instant, on introduit dans le système 5,0 mL d'une solution de chlorure de fer III. La température est fixée :  $T = 300 \text{ K}$ .

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel.

On obtient les résultats suivants :

$t$ (min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$

34) Pourquoi le prélèvement est-il plongé dans un bécher d'eau glacée en attendant le titrage ?

35) À l'aide de la méthode intégrale, déterminer l'ordre de la réaction. En déduire une valeur approchée de la constante de vitesse  $k$ .

36) Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de  $k$  ? Faire l'application numérique.

La même réaction a été réalisée à d'autres températures. On a obtenu les valeurs suivantes :

$T$ (K)	280	300	320	340	360
$k$ (min <sup>-1</sup> )	$6,27 \cdot 10^{-3}$		$4,31 \cdot 10^{-1}$	2,52	11,6

37) Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

### III.3 - Bilan : solution commerciale conservée à température ambiante

38) L'eau oxygénée est active sur les bactéries uniquement lorsque la concentration est supérieure à  $C_1 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Sachant qu'un flacon commercial possède une date de péremption de l'ordre de 2 ans, estimer, à l'aide des résultats de la partie précédente, le temps de demi-réaction de la réaction  $(r)$  sans catalyseur.

----- Fin de la partie III -----

## I - Pendule pas si simple

### I.1 - Position du problème

1) On étudie le point matériel M dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Le repère  $(0, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$  est lié au référentiel d'étude.

2) En coordonnées polaires et avec une longueur  $L$  constante, on a :

$$\begin{aligned} \overline{OM} &= L \vec{e}_r \\ \vec{v} &= L\dot{\theta} \vec{e}_\theta \\ \vec{a} &= -L\dot{\theta}^2 \vec{e}_r + L\ddot{\theta} \vec{e}_\theta \end{aligned}$$

3) On a :

$$\begin{aligned} \vec{e}_x &= \cos(\theta) \vec{e}_r - \sin(\theta) \vec{e}_\theta \\ \vec{e}_y &= \sin(\theta) \vec{e}_r + \cos(\theta) \vec{e}_\theta \end{aligned}$$

### I.2 - Bilan des forces

4) Le poids vaut :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= mg \vec{e}_x \\ &= mg (\cos(\theta) \vec{e}_r - \sin(\theta) \vec{e}_\theta) \end{aligned}$$

La force de rappel élastique du ressort **1** vaut :

$$\begin{aligned} \vec{F}_1 &= k (\ell_1(t) - \ell_0) \vec{e}_y \\ &= k (a - L \sin(\theta) - \ell_0) (\cos(\theta) \vec{e}_\theta + \sin(\theta) \vec{e}_r) \end{aligned}$$

La force de rappel élastique du ressort **2** vaut :

$$\begin{aligned} \vec{F}_2 &= -k (\ell_2(t) - \ell_0) \vec{e}_y \\ &= -k (a + L \sin(\theta) - \ell_0) (\cos(\theta) \vec{e}_\theta + \sin(\theta) \vec{e}_r) \end{aligned}$$

La tension de la tige :

$$\vec{T} = -T \vec{e}_r$$

Au bilan :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= mg (\cos(\theta) \vec{e}_r - \sin(\theta) \vec{e}_\theta) \\ \vec{F}_1 &= k (a - L \sin(\theta) - \ell_0) (\sin(\theta) \vec{e}_r + \cos(\theta) \vec{e}_\theta) \\ \vec{F}_2 &= -k (a + L \sin(\theta) - \ell_0) (\sin(\theta) \vec{e}_r + \cos(\theta) \vec{e}_\theta) \\ \vec{T} &= -T \vec{e}_r \end{aligned}$$

5) On applique le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel terrestre supposé galiléen, que l'on projette sur chaque axe.

$$m\vec{a} = \sum \vec{F} \Rightarrow \begin{cases} -mL\dot{\theta}^2 = mg \cos(\theta) + k (a - L \sin(\theta) - \ell_0) \sin(\theta) - k (a + L \sin(\theta) - \ell_0) \sin(\theta) - T \\ mL\ddot{\theta} = -mg \sin(\theta) + k (a - L \sin(\theta) - \ell_0) \cos(\theta) - k (a + L \sin(\theta) - \ell_0) \cos(\theta) \end{cases}$$

L'équation du mouvement est la deuxième équation. En simplifiant l'expression, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$mL\ddot{\theta} + (mg + 2kL \cos(\theta)) \sin(\theta) = 0 \Rightarrow \ddot{\theta} + \frac{2k}{m} (\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) = 0$$

6) À l'équilibre, l'accélération angulaire est nulle :  $\ddot{\theta} = 0$ . Ainsi,

$$\frac{2k}{m}(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \sin(\theta) = 0 \\ \cos(\theta) + \beta = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{array}{l} \theta_1 = 0 \\ \theta_2 = \pi \\ \cos(\theta_{\pm}) = -\beta \end{array}$$

Les positions  $\theta_1$  et  $\theta_2$  existent toujours.

Les positions  $\theta_{\pm}$  existent uniquement si  $\beta < 1$  car un cosinus est, en valeur absolue, toujours inférieur à 1.

### I.3 - Résolution numérique

7) Code Python :

```

16 def deriv(y, t):
17     dydt = [y[1], -2*k/m*(np.cos(y[0])+beta)*np.sin(y[0])]
18     return dydt
19
20 Cl = [np.pi/2, 0]
21 theta, Omega = odeint(deriv, Cl, t)

```

### I.4 - Étude énergétique

8) L'énergie cinétique vaut :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mL^2\dot{\theta}^2$$

9) Seule la tension de la tige n'est pas conservative. En revanche, cette force de travaille pas puisque sa puissance est nulle :

$$\mathcal{P}(\vec{T}) = \vec{T} \cdot \vec{v} = -T \vec{e}_r \cdot L\dot{\theta} \vec{e}_\theta = 0$$

10) L'énergie potentielle de pesanteur vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{pp} &= mgy \\ &= -mgL \cos(\theta) \end{aligned}$$

L'énergie potentielle de la force de rappel élastique du ressort ① vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{p,el1} &= \frac{1}{2}k(\ell_1(t) - \ell_0)^2 \\ &= \frac{1}{2}k(a - L \sin(\theta) - \ell_0)^2 \end{aligned}$$

L'énergie potentielle de la force de rappel élastique du ressort ② vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{p,el2} &= \frac{1}{2}k(\ell_2(t) - \ell_0)^2 \\ &= \frac{1}{2}k(a + L \sin(\theta) - \ell_0)^2 \end{aligned}$$

Au bilan :

$$\mathcal{E}_p^{\text{tot}}(\theta) = -mgL \cos(\theta) + \frac{1}{2}k(a - L \sin(\theta) - \ell_0)^2 + \frac{1}{2}k(a + L \sin(\theta) - \ell_0)^2$$

11) Le théorème de la puissance mécanique donne donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}_m}{dt} &= \sum \mathcal{P}_{nc} = \mathcal{P}(\vec{T}) = 0 \\ &= \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2}mL^2\dot{\theta}^2 - mgL \cos(\theta) + \frac{1}{2}k(a - L \sin(\theta) - \ell_0)^2 + \frac{1}{2}k(a + L \sin(\theta) - \ell_0)^2 \right) \\ &= mL^2\ddot{\theta} + mgL\dot{\theta} \sin(\theta) + k(-L\dot{\theta} \cos(\theta))(a - L \sin(\theta) - \ell_0) + k(L\dot{\theta} \cos(\theta))(a + L \sin(\theta) - \ell_0) \\ &= mL^2\ddot{\theta} + mgL\dot{\theta} \sin(\theta) + 2kL^2\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\theta) \end{aligned}$$

En simplifiant l'expression par  $mL^2\ddot{\theta}$ , on retrouve bien l'équation du mouvement :

$$\ddot{\theta} + \frac{2k}{m}(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) = 0$$

12) On a :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta} &= mgL \sin(\theta) + k(-L \cos(\theta))(a - L \sin(\theta) - \ell_0) + k(L \cos(\theta))(a + L \sin(\theta) - \ell_0) \\ &= mL^2 \left( \frac{g}{L} + \frac{2k}{m} \cos(\theta) \right) \sin(\theta) \\ &= \boxed{2kL^2(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2} &= 2kL^2[-\sin^2(\theta) + (\cos(\theta) + \beta) \cos(\theta)] \\ &= 2kL^2[\beta \cos(\theta) + \cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)] \\ &= \boxed{2kL^2[\beta \cos(\theta) + 2 \cos^2(\theta) - 1]} \end{aligned}$$

13) On retrouve bien les positions d'équilibre :

$$\frac{d\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta} = 0 = \frac{2k}{m}(\cos(\theta) + \beta) \sin(\theta) \Rightarrow \begin{cases} \sin(\theta) = 0 \\ \cos(\theta) + \beta = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \theta_1 = 0 \\ \theta_2 = \pi \\ \cos(\theta_{\pm}) = -\beta \end{cases}$$

Pour étudier la stabilité des positions d'équilibre, il faut déterminer le signe de  $\frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2}(\theta_{\text{eq}})$ .

○ Cas où  $\theta = \theta_1 = 0$

$$\frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2}(0) = 2kL^2(\beta + 1) > 0 \Rightarrow \text{équilibre stable}$$

○ Cas où  $\theta = \theta_2 = \pi$

$$\frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2}(\pi) = 2kL^2(1 - \beta) \Rightarrow \begin{cases} \text{équilibre stable si } \beta < 1 \\ \text{équilibre instable si } \beta > 1 \end{cases}$$

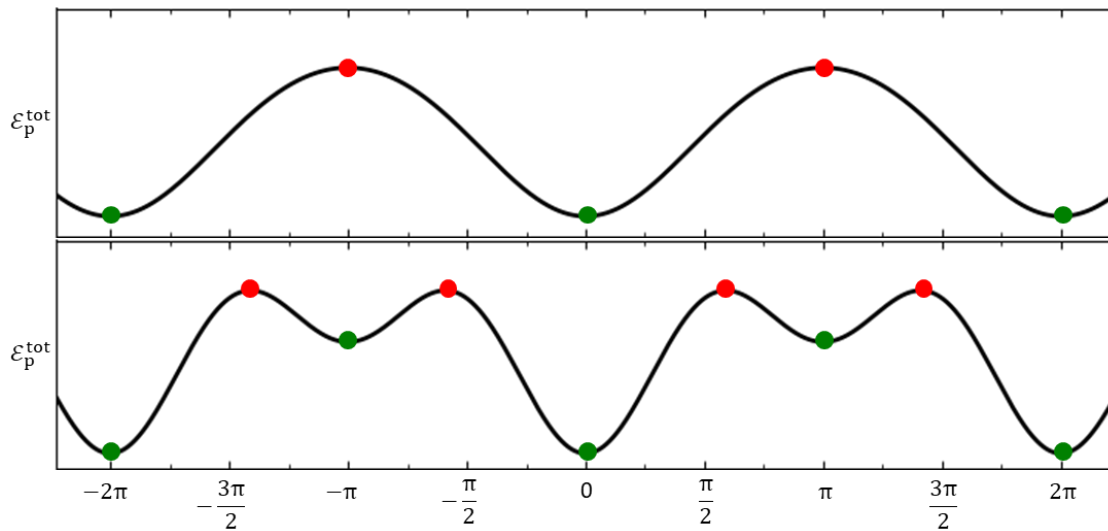
○ Cas où  $\cos(\theta_{\pm}) = -\beta$

Rappel : cette position d'équilibre existe uniquement si  $\beta < 1$ .

$$\frac{d^2\mathcal{E}_p^{\text{tot}}}{d\theta^2}(\theta_{\pm}) = 2kL^2(-\beta^2 + 2\beta^2 - 1) = 2kL^2(\beta^2 - 1) < 0 \Rightarrow \text{équilibre instable car } \beta < 1$$

14) En rouge : instable. En vert : stable.





## I.5 - Étude du système au voisinage des positions d'équilibre

15) Dans cette question, on pose :  $\theta = \theta_1 + \varepsilon = \varepsilon$

Linéarisons le sinus et le cosinus à l'aide de la formule de Taylor.

$$\cos(\theta) \simeq \cos(0) - \varepsilon \sin(0) = 1 \quad \text{et} \quad \sin(\theta) \simeq \sin(0) + \varepsilon \cos(0) = \varepsilon$$

De plus, on a :  $\ddot{\theta} = \ddot{\varepsilon}$ .

Ainsi, l'équation différentielle du mouvement devient :

$$\ddot{\varepsilon} + \omega_0^2 \varepsilon = 0 \quad \text{avec} : \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2k}{m}(1 + \beta)}$$

16) On reconnaît l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique. Forme générale de la solution :

$$\theta(t) = A \cos(\omega_0 t) + B \sin(\omega_0 t)$$

17) Dans cette question, on pose :  $\theta = \theta_2 + \varepsilon = \pi + \varepsilon$

Linéarisons le sinus et le cosinus.

$$\cos(\theta) \simeq \cos(\pi) - \varepsilon \sin(\pi) = -1 \quad \text{et} \quad \sin(\theta) \simeq \sin(\pi) + \varepsilon \cos(\pi) = -\varepsilon$$

De plus, on a :  $\ddot{\theta} = \ddot{\varepsilon}$ .

Ainsi, l'équation différentielle du mouvement devient :

$$\ddot{\varepsilon} - \frac{2k}{m}(-1 + \beta) \varepsilon = 0 \quad \Rightarrow \quad \ddot{\varepsilon} \pm \omega_1^2 \varepsilon = 0 \quad \text{avec} : \quad \omega_1 = \sqrt{\frac{2k}{m}|1 - \beta|}$$

18) Si  $\beta < 1$ , la forme générale de la solution est :

$$\varepsilon(t) = A \cos(\omega_1 t) + B \sin(\omega_1 t) \quad \Rightarrow \quad \theta(t) = \pi + A \cos(\omega_1 t) + B \sin(\omega_1 t)$$

19) Si  $\beta > 1$ , la forme générale de la solution est :

$$\varepsilon(t) = A \operatorname{ch}(\omega_1 t) + B \operatorname{sh}(\omega_1 t) \quad \Rightarrow \quad \theta(t) = \pi + A \operatorname{ch}(\omega_1 t) + B \operatorname{sh}(\omega_1 t)$$

## I.6 - Excitation harmonique forcée

20) On passe en notation complexe. L'équation différentielle devient :

$$\ddot{\theta} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{\theta} + \omega_0^2 \theta(t) = \omega_1^2 \cos(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \left( -\omega^2 + i\omega \frac{\omega_0}{Q} + \omega_0^2 \right) \underline{\theta}_m(\omega) \cdot e^{i\omega t} = \omega_1^2 \cdot e^{i\omega t}$$

On en déduit :

$$\underline{\theta}_m(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + i \frac{\omega}{\omega_0} \frac{1}{Q}} \quad \text{donc : } H_0 = \left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2$$

21) C'est un passe-bas (car  $\underline{\theta}_m(+\infty) = 0$  et  $\underline{\theta}_m(0) = H_0$ ) d'ordre 2 (degré du dénominateur).

22) On exprime la vitesse angulaire en notation complexe :

$$\Omega(t) = \frac{d\theta}{dt} \Rightarrow \underline{\Omega}_m(\omega) = i\omega \underline{\theta}_m(\omega) = \frac{ix \cdot \omega_0 H_0}{1 - x^2 + i \frac{x}{Q}} = \frac{\omega_0 Q H_0}{1 + iQ \left(x - \frac{1}{x}\right)}$$

23) La norme de  $\underline{\Omega}_m(\omega)$  est maximale lorsque  $g(x) = 1 + Q^2 \left(x - \frac{1}{x}\right)^2$  est minimale. Ainsi,

$$\frac{dg}{dx} = 0 = 2Q^2 \left(1 + \frac{1}{x^2}\right) \left(x - \frac{1}{x}\right) \Rightarrow \boxed{x_{\text{res}} = 1}$$

24) Lorsque  $x_{\text{res}} = 1$ , on a :

$$\boxed{\underline{\theta}_m = -i Q H_0 \in i\mathbb{R}} \quad \text{et} \quad \boxed{\underline{\Omega}_m = \omega_0 Q H_0 \in \mathbb{R}}$$

Puisque  $\underline{\theta}_m \propto -i$ , alors  $\theta(t) \propto \cos\left(\omega_0 t - \frac{\pi}{2}\right)$ . Le système est donc en retard de phase (il passe par son maximum après) de  $-\pi/2$  par rapport au dispositif excitateur

----- Fin de la partie I -----

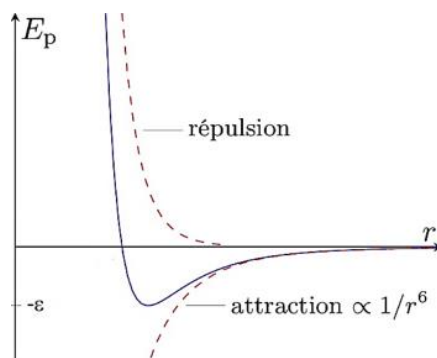
## II - Liaison covalente

25) Déterminons la force :

$$\vec{F}(r) = -\frac{d\mathcal{E}_{LJ}}{dr} \vec{u}_r = \underbrace{12 \frac{\alpha}{r^{13}}}_{>0} \cdot \vec{u}_r - \underbrace{6 \frac{\beta}{r^7}}_{<0} \cdot \vec{u}_r$$

Le premier terme est une force répulsive. Le deuxième est une force attractive.

26)



27) L'énergie de liaison et la longueur de liaison correspond aux coordonnées du minimum de cette courbe (en valeur absolue pour l'énergie).

28) Cherchons les coordonnées du minimum :

$$\frac{d\mathcal{E}_{LJ}}{dr} = 0 = -12 \frac{\alpha}{r^{13}} + 6 \frac{\beta}{r^7} \Rightarrow \boxed{r_0 = \left(\frac{2\alpha}{\beta}\right)^{1/6}} \Rightarrow \mathcal{E}_{LJ}(r_0) = \frac{\alpha}{\left(\frac{2\alpha}{\beta}\right)^2} - \frac{\beta}{\left(\frac{2\alpha}{\beta}\right)} = \boxed{-\frac{\beta^2}{2\alpha}}$$

----- Fin de la partie II -----

### III - Décomposition de l'eau oxygénée

#### III.1 - Étude de l'équilibre thermodynamique

29) Par définition :

$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} (a_{\text{O}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{1 \times (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/C^\circ} = \frac{C^\circ (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 4,6 \cdot 10^{-2} \lll K^\circ$$

Le sens d'évolution spontané est donc le sens direct.

30) À l'équilibre, on applique la loi d'action de masse :

$$K^\circ = \frac{C^\circ (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{C^\circ (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{K^\circ} = 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quasi-totalité du réactif est consommé. On en déduit qu'il s'agit d'une réaction quantitative (quasi-totale).

#### III.2 - Étude de la cinétique

31) Dans l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 1$ , on a :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k [\text{H}_2\text{O}_2] = 0$$

La solution de cette équation est :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t) = A e^{-kt}$$

On détermine la constante d'intégration à l'aide des conditions initiales :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t=0) = c_0 = A$$

Ainsi,

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = c_0 e^{-kt}$$

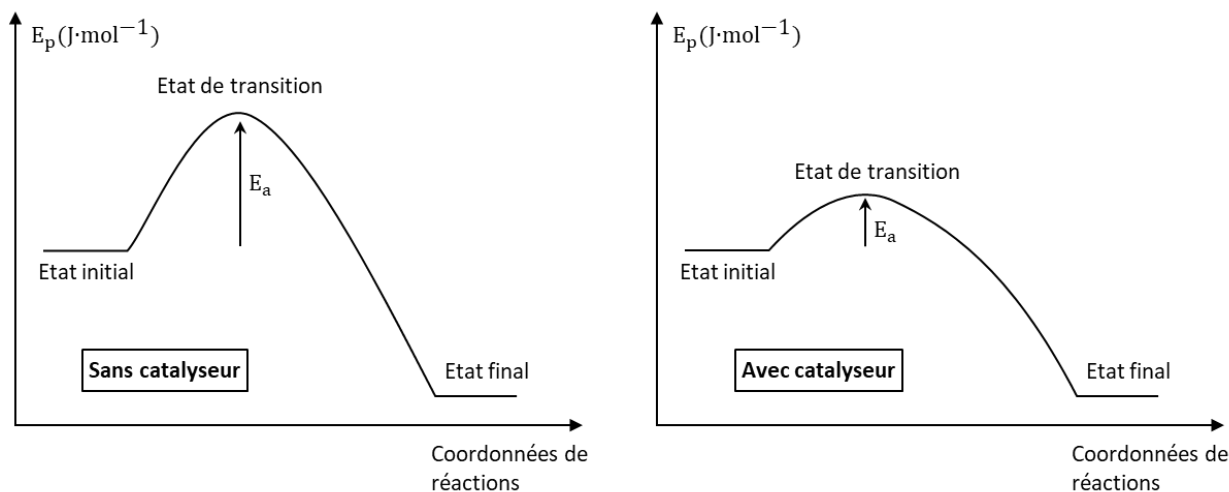
32) Dans l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 2$ , on a :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \Rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = 0$$

La solution de cette équation est (voir cours) :

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2](t)} = \frac{1}{c_0} + kt \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2](t) = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt}$$

33) Un catalyseur est un composé qui accélère la réaction chimique mais qui n'intervient pas dans l'équation bilan. Un catalyseur abaisse l'énergie d'activation de la réaction.



34) Il ne faut pas que la réaction continue dans l'échantillon prélevé. On diminue alors fortement la température pour ralentir la cinétique de la réaction.

35) On fait l'hypothèse d'un ordre 1. À la calculatrice, on effectue une régression linéaire :  $y = ax + b$ , avec  $y = \ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}\right)$  et  $x = t$ . On obtient les résultats :  $a = -0,05989$  et  $b = 0,21439$ .

La droite de modélisation ajuste bien le nuage de points. On en déduit que le modèle affine est valide. Par conséquent :

$$k = 5,99 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

36) Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Ici, cela implique que :

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = 11,6 \text{ min}$$

37) On rappelle la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

À la calculatrice, on effectue une régression linéaire :  $y = ax + b$ , avec  $y = \ln(k)$  et  $x = -\frac{1}{RT}$ . On obtient les résultats :  $a = 78970$  et  $b = 28,84$ .

La droite de modélisation ajuste bien le nuage de points. On en déduit que le modèle affine est valide. Par conséquent :

$$E_a = 79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### III.3 - Bilan : solution commerciale conservée à température ambiante

38) Puisque la réaction est d'ordre 1, la concentration en eau oxygénée est divisée par 2 à chaque fois que l'on attend un temps égal au temps de demi-réaction. Ainsi, après  $N$  fois le temps de demi-réaction :

$$t = N t_{1/2} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{c_0}{2^N}$$

On cherche donc  $N$  tel que :

$$\frac{c_0}{2^N} = c_1 \Rightarrow N = \frac{\ln\left(\frac{c_0}{c_1}\right)}{\ln(2)} \simeq 5,0$$

Par conséquent, sans catalyseur, le temps de demi-réaction vaut :

$$t_{1/2} = \frac{2 \text{ ans}}{5,0} \simeq 4,8 \text{ mois}$$

----- Fin de la partie III -----