

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.

**La calculatrice est autorisée**

Consignes à suivre :

- Numérotter les pages. Numérotter les questions (inutile d'écrire les titres).
- Soigner la rédaction & soigner la présentation : aérer la copie, encadrer ou souligner les résultats.
- Lire rapidement l'ensemble du sujet en début d'épreuve : les exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre de votre choix.
- Pour un exercice donné, traiter et rendre les questions dans l'ordre.
- Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne sera pas prise en compte.

**I - Trajectoires des plombs d'une cartouche**

Cette partie se propose d'étudier les trajectoires décrites par la gerbe de plomb d'une cartouche de chasse. Un fusil de chasse (arme à feu) ou de ball-trap permet d'envoyer à distance des projectiles au moyen de gaz produits par la combustion rapide et confinée d'un composé chimique. La déflagration va éjecter de la bouche du fusil les sphères de plomb qui étaient dans la cartouche avec une vitesse qui, en moyenne, vaut  $v_0 = 380 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Nous considérons la trajectoire d'un plomb de cartouche, supposée ponctuelle, et de masse  $m = 0,1 \text{ g}$ . On néglige la poussée d'Archimède. On note  $\vec{g}$  l'accélération de pesanteur de norme  $g$ . On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

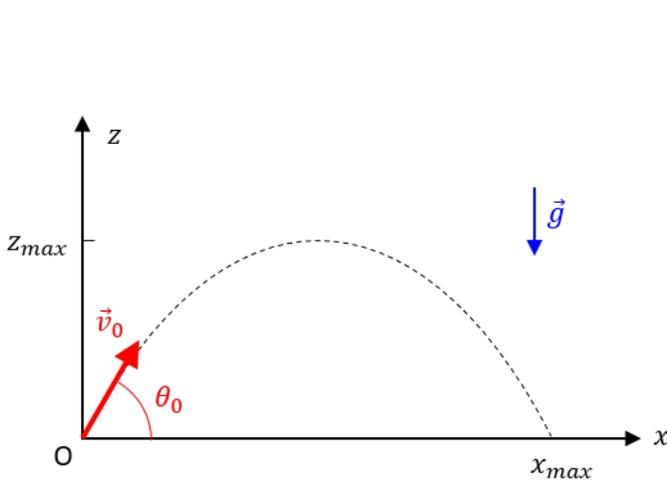


Figure n°1 : trajectoire gravitaire

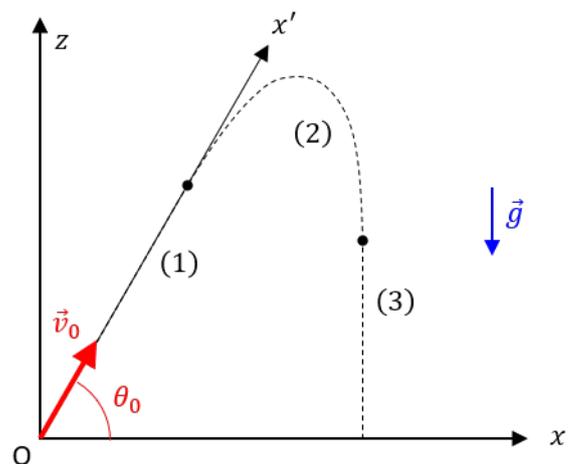


Figure n°2 : trajectoire de Tartaglia

**I.1 - Équation du mouvement**

Le projectile est a priori soumis à deux forces : son poids et la force de frottement fluide exercée par l'air qui, dans les cas considérés, est constituée de la traînée aérodynamique qui s'écrit :

$$\vec{f} = -kv\vec{v}$$

où  $v$  est la norme du vecteur vitesse  $\vec{v}$  du projectile.

- 1) Déterminer la dimension dans le système international du coefficient  $k$ .
- 2) Établir l'équation différentielle du mouvement du plomb.
- 3) Déterminer l'expression de la norme de la vitesse en régime permanent, notée  $v_\infty$ , en fonction de  $m$ ,  $g$  et  $k$ .

**I.2 - Premier modèle : trajectoire gravitaire**

On considère le cas où la vitesse initiale du projectile est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger la force de frottement fluide de l'air devant le poids de la cartouche. Se référer à la figure n°1 pour les notations.

- 4) Montrer que cela correspondrait à une vitesse initiale  $v_0$ , obéissant à l'inégalité :  $v_0 \ll v_\infty$ .

À l'instant initial, le projectile est placé au centre du repère (point O) et possède une vitesse initiale  $\vec{v}_0$  faisant un angle  $\theta_0$  avec l'axe horizontal.

5) Projeter l'équation du mouvement sur la base cartésienne.

6) Établir les équations paramétriques de la vitesse et de la position en fonction du temps.

7) Quelle est la nature de cette trajectoire dite « gravitaire » ?

8) Déterminer, en fonction de  $v_0$ ,  $g$  et  $\theta_0$ , la portée du tir  $x_{max}$  (abscisse atteinte par le projectile lorsqu'il touche le sol) ainsi que la hauteur maximale atteinte par le projectile  $z_{max}$  au cours du mouvement.

### I.3 - Deuxième modèle : trajectoire de Tartaglia

Pour les plombs de chasse,  $v_0 \gg v_\infty$ . Dans ce cas, la trajectoire diffère considérablement de la trajectoire gravitaire. On distingue 3 phases (cf. figure n°2) : une première phase (1) à mouvement rectiligne, une deuxième phase (2) à trajectoire asymétrique autour d'un sommet et une troisième phase (3) de mouvement de chute verticale. Il s'agit d'une « trajectoire de Tartaglia », du nom du mathématicien balisticien Niccolò Tartaglia (XVI<sup>e</sup> siècle), qui a décrit les trajectoires d'un boulet de canon.

#### Phase initiale : mouvement rectiligne ascendant

Soit  $(Ox')$  la direction de la droite trajectoire dans cette phase initiale. On note  $x'$  l'abscisse du point M sur cette droite qui fait un angle  $\theta_0$  avec  $(Ox)$  et  $\vec{v}$  sa vitesse.

9) Montrer que le poids d'un plomb est alors négligeable devant la force de traînée.

10) Durant cette phase, quel est le lien entre  $v$  et  $x'$  ?

11) Montrer que l'équation du mouvement dans la première phase se met sous la forme :

$$\frac{d\vec{v}}{dx'} + \frac{\vec{v}}{D} = 0$$

et exprimer  $D$  en fonction de  $g$  et  $v_\infty$ .

12) Résoudre entièrement cette équation différentielle. Que représente le paramètre  $D$  ?

#### Deuxième phase : la phase intermédiaire

Dans cette phase, la vitesse a diminué.

13) Quelle est la nature de la trajectoire ?

#### Troisième et dernière phase : mouvement rectiligne descendant

On note que cette phase est quasiment verticale.

14) Montrer que la vitesse atteint une vitesse limite dont on donnera l'expression. Expliquer le terme de « mur aérodynamique » utilisé pour qualifier cette dernière phase.

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

## II - Chute d'une gouttelette d'eau dans l'air

Un nuage est constitué d'une grande quantité de gouttelettes d'eau en suspension dans l'air. Il se forme par condensation de la vapeur d'eau naturellement présente dans l'atmosphère lorsque les conditions météorologiques sont adéquates. Ces gouttelettes en suspension grossissent en se réunissant sous l'effet des courants atmosphériques jusqu'à atteindre une taille critique, au-delà de laquelle elles tombent sous forme de pluie. Dans cette partie, nous allons étudier la chute d'une gouttelette d'eau à l'aide de deux modélisations pour l'atmosphère : le cas d'une atmosphère sèche, puis le cas d'une atmosphère humide.

Figure n°1 : Cas d'une atmosphère sèche

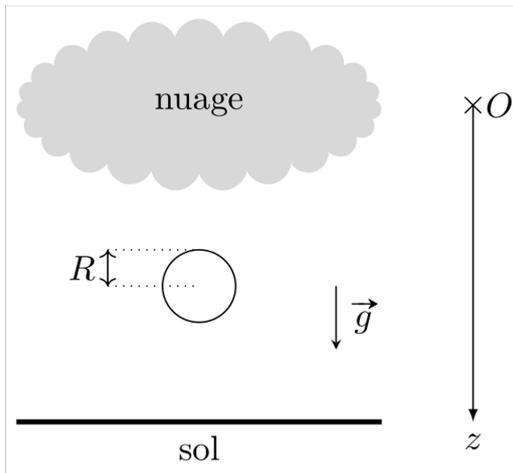
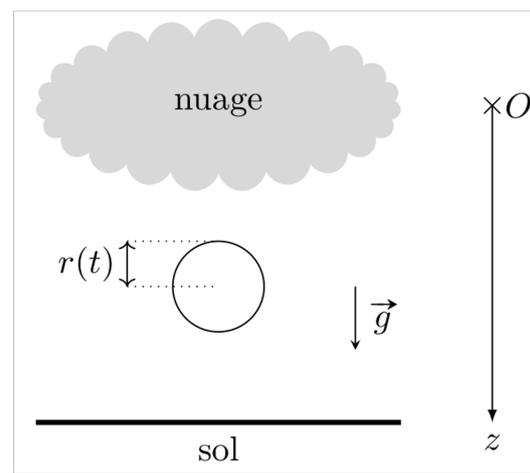


Figure n°2 : Cas d'une atmosphère humide



Données :

- Intensité de la pesanteur  $g = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
- Viscosité de l'air  $\eta_a = 2 \cdot 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}$
- Masse volumique de l'air  $\rho_a = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Masse volumique de l'eau  $\rho_e = 1 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Les résultats des applications numériques sont attendus avec seulement 1 chiffre significatif.

### II.1 - Cas d'une atmosphère sèche

Dans un premier temps (cf. figure n°1), on étudie la chute d'une gouttelette d'eau sphérique de masse volumique  $\rho_e$  et de rayon constant  $R = 0,2 \text{ mm}$  dans une atmosphère sèche, constituée d'air de masse volumique  $\rho_a$  et de viscosité  $\eta_a$ . On néglige tout phénomène d'évaporation au cours de cette chute. À l'instant  $t = 0$ , on suppose que la gouttelette quitte le nuage d'où elle provient, sans vitesse initiale. Elle est alors soumise à trois forces au cours de sa chute :

- son poids  $\vec{P}$  ;
- la poussée d'Archimède exercée par l'air  $\vec{P}_A$  ;
- une force de frottement fluide exercée par l'air que l'on modélise sous la forme :

$$\vec{f} = -6\pi\eta_a R \vec{v}$$

avec  $\vec{v}$  le vecteur vitesse de la gouttelette.

- 15) Exprimer la norme de la poussée d'Archimède subie par la gouttelette en fonction des données de l'énoncé.
  - 16) Calculer numériquement le rapport, en norme, de la poussée d'Archimède sur le poids de la gouttelette, puis justifier qu'il est possible de négliger la poussée d'Archimède dans cette modélisation.
- Dans la suite, on négligera ainsi toujours la poussée d'Archimède.
- 17) Établir l'équation différentielle vérifiée par la composante  $v(t)$  de la vitesse de la gouttelette projetée sur l'axe  $(Oz)$  vertical descendant.
  - 18) À partir de cette équation différentielle, définir un temps caractéristique  $\tau$  en fonction de  $R$ ,  $\rho_e$  et  $\eta_a$ , puis calculer sa valeur numérique.
  - 19) En déduire l'expression de  $v(t)$  en fonction de  $g$ ,  $\tau$  et  $t$ .
  - 20) Calculer numériquement la vitesse limite vers laquelle tend la gouttelette au cours de sa chute.

### II.2 - Cas d'une atmosphère humide

On étudie maintenant la chute d'une gouttelette d'eau sphérique de masse volumique  $\rho_e$  dans une atmosphère humide (cf. figure n°2), principalement constituée d'air de masse volumique  $\rho_a$  et de viscosité  $\eta_a$ . L'humidité du milieu fait croître le rayon  $r(t)$  de la gouttelette au cours de sa chute, et on note  $m(t)$  sa masse. À l'instant  $t = 0$ , on suppose que la gouttelette quitte le nuage d'où elle provient, sans vitesse initiale et avec un rayon initial  $r_0$ . En supposant que la poussée d'Archimède est toujours négligeable, la gouttelette est alors soumise uniquement à son poids et à la force de frottement :

$$\vec{f} = -6\pi\eta_a r(t) \vec{v}$$

21) En supposant que l'augmentation du volume de la gouttelette au cours du temps est proportionnelle à sa surface, justifier que son rayon peut alors s'exprimer sous la forme :

$$r(t) = r_0 + kt$$

avec  $k$  une constante caractéristique de l'humidité du milieu, que l'on ne cherchera pas à exprimer.

22) Exprimer  $\dot{m}(t)$  en fonction de  $\rho_e$ ,  $r_0$ ,  $k$  et  $t$ .

23) Énoncer le principe fondamental de la dynamique dans le cas où la masse du système n'est pas constante.

24) Montrer que l'équation différentielle vérifiée par la vitesse  $v(t)$  de la gouttelette projetée sur l'axe ( $Oz$ ) vertical descendant peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{dv}{dt} + \left[ \frac{A}{r_0 + kt} + \frac{B}{(r_0 + kt)^2} \right] v(t) = g$$

avec  $A$  et  $B$  des constantes que l'on exprimera en fonction de  $\rho_e$ ,  $\eta_a$  et  $k$ .

Quelques instants après le début de sa chute, le rayon de la gouttelette devient suffisamment important pour que le terme  $\frac{B}{(r_0 + kt)^2}$  de l'équation différentielle soit négligeable devant le terme  $\frac{A}{r_0 + kt}$ .

25) En prenant en compte cette simplification, résoudre l'équation différentielle obtenue en résolvant d'abord l'équation sans second membre, puis en cherchant une solution particulière de l'équation complète sous la forme d'une fonction affine, afin d'en déduire l'expression de  $v(t)$  en fonction de  $g$ ,  $r_0$ ,  $k$  et  $t$ .

Lorsque le rayon de la gouttelette d'eau dépasse quelques millimètres, il n'est plus réaliste de considérer que la forme de celle-ci est encore sphérique. En effet, la traînée aérodynamique donne alors une forme de disque incurvé à la gouttelette d'eau, qu'il serait nécessaire de prendre en compte.

26) Grâce à votre culture scientifique, donner le nom de l'énergie qui est responsable de la forme sphérique des gouttelettes d'eau de petites tailles.

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

### III - Autour du soufre

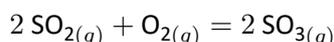
Les générateurs de nouvelle génération peuvent également être du type lithium-soufre ou sodium-soufre. On s'intéresse à une étape de la production de soufre industriel. On rappelle que le soufre est sous l'oxygène dans le tableau périodique des éléments.

27) Qu'est-ce l'hypervalence ?

28) Donner le schéma de Lewis des molécules  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ , sachant qu'aucune charge électrique n'est présente dans ces molécules.

29) On précise que ces deux molécules sont planes et que les angles des liaisons  $\widehat{SOS}$  sont tous égaux à  $120^\circ$ . On donne le moment dipolaire d'une liaison  $\text{S}-\text{O}$  :  $\mu_{\text{SO}} = 1,63 \text{ D}$ . Déterminer alors la direction, le sens et la norme du moment dipolaire de ces deux molécules.

On considère la réaction en phase gazeuse :



de constante d'équilibre  $K(T)$ . On admet que  $K(T)$  est une fonction décroissante de la température.

30) Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  ?

31) Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des fractions molaires  $x_i$  de chaque composé, de la pression totale notée  $P_{\text{tot}}$  et de la pression standard.

32) En tant qu'ingénieur(e) des procédés physico-chimiques, quel(s) choix industriel(s) seriez-vous amené(e) à faire afin d'optimiser la production de  $\text{SO}_3$  ? Expliciter les compromis cinétiques et thermodynamiques.

On s'intéresse désormais aux propriétés du soufre en solution aqueuse.

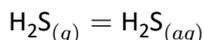
33) Donner les représentations de Lewis et la géométrie de la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ .

34) On donne les température d'ébullition et de fusion :  $T_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{S}) = -86^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{S}) = -61^\circ\text{C}$ . Justifier les différences de température de changement d'état observées pour les deux composés.

35) Sachant qu'il est possible de dissoudre 2,5 litres de gaz sulfhydrique par litre d'eau à  $T = 300 \text{ K}$  et  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ bar}$ ,

déterminer la solubilité (c'est-à-dire la concentration, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) notée  $s$  de  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau.

L'équilibre qui régit la solubilisation de  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau est :



36) Déterminer, en fonction de  $s$  et  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Faire l'application numérique.

37) On donne différentes solubilités dans l'eau :  $s(\text{I}_2) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $s(\text{HCl}) = 20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $s(\text{NH}_3) = 50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Interpréter les différences de solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{NH}_3$  dans l'eau.

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

## IV - Cinétique de décomposition de la phosphine

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

Données : électronégativités sur l'échelle de Pauling

$$\chi_{\text{H}} = 2,1 \quad \chi_{\text{N}} = 3,0 \quad \chi_{\text{P}} = 2,2$$

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac  $\text{CH}_3$  et la phosphine  $\text{PH}_3$ . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique  $\text{AH}_3$  ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (figure n°1). L'angle au sommet  $\alpha$  vaut  $107^\circ$  pour  $\text{CH}_3$  et  $94^\circ$  pour  $\text{PH}_3$ .

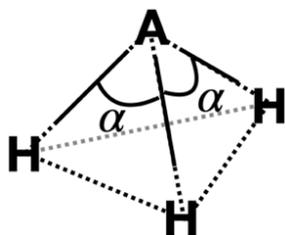


Figure n°1. Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A – H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

38) Dans le cas de l'ammoniac  $\text{CH}_3$ , reproduire le schéma de la figure n°1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).

39) Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

40) Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à  $-33^\circ\text{C}$  et la phosphine bout à  $-133^\circ\text{C}$ . Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

On considère la décomposition thermique de la phosphine  $\text{PH}_3$  sur catalyseur de silice  $\text{SiO}_{2(s)}$  selon la réaction (1) :



41) Déterminer le quotient réactionnel de la réaction (1).

42) Une élévation de la pression totale à température et composition constantes conduit-elle à un déplacement dans le sens direct ou indirect ?

On étudie dans la suite la cinétique de la réaction (1), supposée totale. À  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n_0$  de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume  $V$  et maintenu à la température  $T = 800 \text{ K}$  pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale  $P$  dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

43) Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement  $\xi$  quelconque.

44) Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale  $P_0$  dans le réacteur, la pression totale  $P$  à l'instant  $t$ , et la pression partielle  $P_{\text{H}_3}$  en phosphine à l'instant  $t$  :

$$P_{\text{H}_3} = 3P_0 - 2P$$

45) En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine  $C_{\text{H}_3}$  dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale  $P$  et de la pression initiale  $P_0$ .

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la figure n°2 et les régressions linéaires associées.

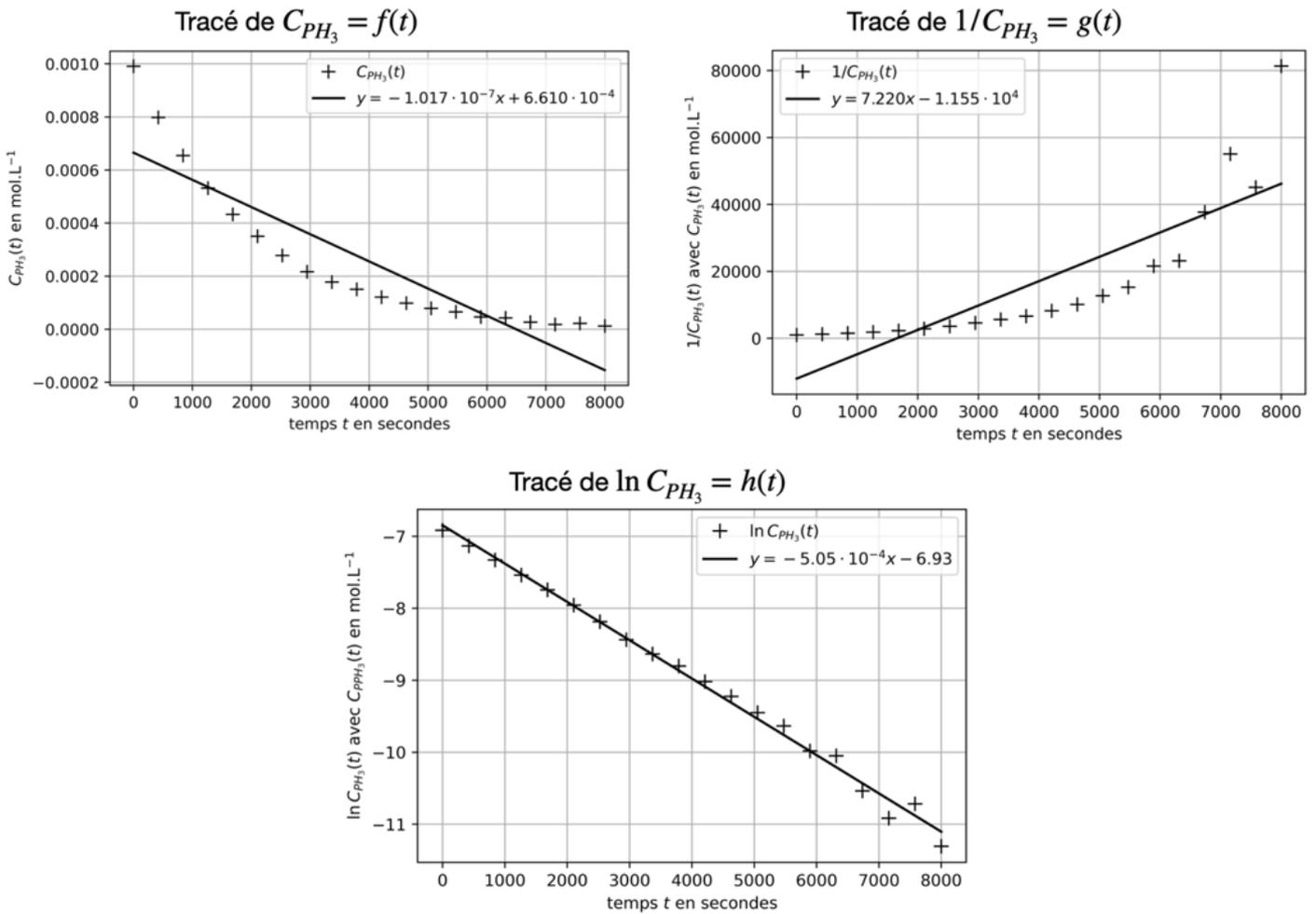


Figure n°2

46) En vous basant sur la figure n°2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre  $n \in \mathbb{N}$  à déterminer. Établir alors une relation entre les concentrations molaires  $C_{H_3}$  et  $C_0 = C_{H_3}(t = 0)$ , le temps  $t$  et la constante de vitesse  $k$  associée à (1).

47) Déterminer la valeur de  $k$ .

48) Établir l'expression littérale du temps  $\tau$  nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de  $k$ . Évaluer  $\tau$  en secondes.

----- Fin de la partie IV -----