

Correction DS n°4

I Mouvement d'un anneau sur une piste circulaire [ATS 2004]

1) Le système $\mathcal{S} = \{\text{anneau}\}$ est étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Il est soumis à son poids $m\vec{g}$ et à la réaction du support, normale à celui-ci car le mouvement s'effectue sans frottement.

Dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, appliquons le théorème de l'énergie cinétique entre les points E ($\theta_E = 0, \dot{\theta}_E > 0$) et M ($\theta, \dot{\theta}$) :

$$\Delta\mathcal{E}_{k,E \rightarrow M} = W(m\vec{g}) + W(\vec{R}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\mathcal{E}_{k,E \rightarrow M} = \frac{1}{2}mv_M^2 - \frac{1}{2}mv_E^2 = \frac{1}{2}m(R_1\dot{\theta})^2 - \frac{1}{2}m(R_1\dot{\theta}_E)^2 \\ W(m\vec{g}) = -\Delta\mathcal{E}_{pg,E \rightarrow M} = -(\mathcal{E}_{pg}(M) - \mathcal{E}_{pg}(E)) \\ \quad = -mg(z_M - z_E) = -mgR_1(1 - \cos\theta) \\ W(\vec{R}) = \int_E^M \vec{R} \cdot d\vec{OM} = 0 \text{ car } \vec{R} \perp d\vec{OM} \end{array} \right.$$

On en déduit : $\dot{\theta}^2 = \dot{\theta}_E^2 - \frac{2g}{R_1}(1 - \cos\theta)$

2) La verticale étant ascendante, :

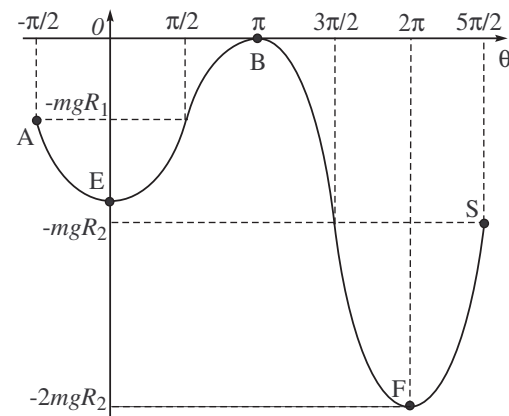
$\mathcal{E}_{pg}(M) = mgz_M$ (en prenant l'origine de l'énergie potentielle de pesanteur en $z = z_B = 0 \Leftrightarrow \theta = \pi$).

$$\begin{array}{l} \text{cas } -\frac{\pi}{2} < \theta < \pi : \quad \mathcal{E}_{pg} = -mgR_1(1 + \cos\theta) \\ \text{cas } \pi < \theta < \frac{5\pi}{2} : \quad \mathcal{E}_{pg} = -mgR_2(1 + \cos\theta) \end{array}$$

4) Graphiquement :

- 2 équilibres stables : E et F
- 1 équilibre instable : B

3) Allure de l'énergie potentielle de pesanteur :



5) • cas $-\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$: $\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta} = mgR_1 \sin\theta$ et $\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2} = mgR_1 \cos\theta$

- $\theta_E = 0$: $\left(\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta}\right)(\theta_E) = 0$ et $\left(\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2}\right)(\theta_E) > 0$, donc : **E est une position d'équilibre stable**

- $\theta_B = \pi$: $\left(\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta}\right)(\theta_B) = 0$ et $\left(\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2}\right)(\theta_B) < 0$, donc : **B est une position d'équilibre instable**

• cas $\pi < \theta < \frac{5\pi}{2}$: $\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta} = mgR_2 \sin\theta$ et $\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2} = mgR_2 \cos\theta$

- $\theta_F = 2\pi$: $\left(\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta}\right)(\theta_F) = 0$ et $\left(\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2}\right)(\theta_F) > 0$, donc : **F est une position d'équilibre stable**

- $\theta_B = \pi$: $\left(\frac{d\mathcal{E}_{pg}}{d\theta}\right)(\theta_B) = 0$ et $\left(\frac{d^2\mathcal{E}_{pg}}{d\theta^2}\right)(\theta_B) < 0$, on retrouve que **B est une position d'équilibre instable**

6) Le système est conservatif, les seules forces s'exerçant sur lui étant le poids (qui dérive de l'énergie potentielle de pesanteur) et la réaction du support (qui ne travaille pas).

Autrement dit son énergie mécanique est constante (par application du **Thm** \mathcal{E}_m : $d\mathcal{E}_m = \delta W_{NC} = 0$).

Donc $\mathcal{E}_m = \text{Cte} = \mathcal{E}_m(A) = \frac{1}{2}mv_0^2 - mgR_1$.

Puisque $\forall M \quad \mathcal{E}_m = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_p$, toute position M atteinte par m en partant de A nécessite $\mathcal{E}_m \geq \mathcal{E}_{pg}$. Pour parvenir au point F en partant du point A , la masse m doit donc passer la « barrière d'énergie potentielle » en B , *i.e.* ; atteindre le point B avec une énergie cinétique non nulle. On doit donc avoir, dans le cas où M atteint l'équilibre instable B avec une vitesse non nulle :

$$\mathcal{E}_m(B) \geq \mathcal{E}_{pg}(B) \Leftrightarrow \mathcal{E}_m(A) \geq \mathcal{E}_{pg}(B) \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv_0^2 - mgR_1 \geq \underbrace{mgz_B}_{=0 \text{ car } z_B=0} \Leftrightarrow \boxed{v_0 \geq \sqrt{2gR_1}}$$

7) Le mouvement ayant lieu à énergie mécanique constante, on a :

$$\mathcal{E}_m(A) = \mathcal{E}_m(F) \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv_0^2 - mgR_1 = \frac{1}{2}mv_F^2 - 2mgR_2 \Leftrightarrow \boxed{v_F = \sqrt{v_0^2 + 2g(2R_2 - R_1)}}$$

8) Puisque les conditions initiales sont réunies pour que le point M atteigne le point B , le point M atteindra également tout autre point situé en-dessous de B , avec une énergie cinétique supérieure à celle que possède M en B puisque $\mathcal{E}_{pg}(B) = \mathcal{E}_{pg,\max}$ (conservation de l'énergie mécanique : $\mathcal{E}_m(A) = \mathcal{E}_m(B) = \mathcal{E}_m(S)$).

B atteint donc le point S avec une vitesse : $\boxed{v_S = \sqrt{v_0^2 + 2g(R_2 - R_1)}}$

II Mécanisme de décomposition du chlorure de sulfuryle

1) Le mécanisme proposé est celui d'une **réaction en chaîne** dont :

- (1) est la **phase d'initiation** (ou phase d'amorçage) : formation des premiers intermédiaires réactionnels (**porteurs de chaîne**) — ici deux radicaux libres ;
- (2) et (3) est la **phase de propagation** : les porteurs de chaînes sont consommés puis régénérés tour à tour en séquence fermée ;
- (4) est la **phase de terminaison** (ou phase de rupture) : les deux **IR** se recombinaient en deux molécules stables.

2) (1)+(2)+(3)+(4) : $\boxed{2SO_2Cl_2 \rightarrow 2SO_2 + 2Cl_2}$

La simple écriture d'une équation chimique macroscopique **ne donne aucun renseignement sur l'ordre de la réaction**. L'ordre, quand il existe, est déterminé par des études expérimentales ou bien par la résolution du mécanisme s'il est connu, ce qui est l'objet de l'exercice.

3) Cl^\bullet désigne un atome de chlore, celui-ci possédant 7 électrons de valence donc un électron célibataire. Donc Cl^\bullet est neutre. Par conservation de la charge dans l'étape (1), on en déduit immédiatement que SO_2Cl^\bullet est neutre également.

Cl : $\boxed{Cl^\bullet \text{ et } SO_2Cl^\bullet \text{ sont neutres}}$

4) L'AEQS est l'**Approximation des États Quasi-Stationnaires**.

Proposée par Bodenstein en 1913, on peut l'énoncer comme suit : « Lorsque dans un mécanisme réactionnel apparaissent des intermédiaires réactionnels très réactifs, alors leur concentration reste très faible devant celle des réactifs et produits. Après une durée appelée temps d'induction, très courte devant les temps caractéristiques de la réaction, on atteint un régime quasi stationnaire où ces intermédiaires réactionnels sont produits et détruits sensiblement à la même vitesse. »

Ici, les deux intermédiaires SO_2Cl^\bullet et Cl^\bullet sont des radicaux libres, donc a priori très réactifs. On peut leur appliquer l'AEQS.

5) • Vitesse de la réaction complexe :

$$v = -\frac{d[SO_2Cl_2]}{dt} = v_1 + v_3 \Leftrightarrow v = k_1[SO_2Cl_2] + k_3[Cl^\bullet][SO_2Cl_2] \quad (*)$$

$$\bullet \begin{cases} \text{AEQS pour } Cl^\bullet : & \frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \quad (a) \\ \text{AEQS pour } SO_2Cl^\bullet : & \frac{d[SO_2Cl^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \quad (b) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 & \bullet \begin{cases} \textcircled{a} - \textcircled{b} & 2v_2 - 2v_3 = 0 \Rightarrow v_2 = v_3 \Leftrightarrow k_2[\bullet SO_2Cl] = k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2] \quad \textcircled{c} \\ \textcircled{a} + \textcircled{b} & 2v_1 - 2v_4 = 0 \Rightarrow v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1[SO_2Cl_2] = k_4[\bullet SO_2Cl][Cl\bullet] \quad \textcircled{d} \end{cases} \\
 & \bullet \textcircled{c} \rightarrow [SO_2Cl] = \frac{k_3}{k_2}[Cl\bullet][SO_2Cl_2] \xrightarrow{\textcircled{d}} k_1[SO_2Cl_2] = k_4 \cdot \frac{k_3}{k_2}[Cl\bullet][SO_2Cl_2][Cl\bullet] \\
 & \Leftrightarrow [Cl\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} \quad \textcircled{e}
 \end{aligned}$$

• En utilisant \textcircled{e} pour simplifier \textcircled{c} on obtient :

$$v = v_1 + v_3 = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \right) [SO_2Cl_2]$$

• Comme la vitesse est de la forme $v = k \cdot [SO_2Cl_2]$, on conclut que **la réaction est d'ordre 1**,

de constante de vitesse $k = k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}$

6) L'énoncé nous dit que dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes » la vitesse d'initiation est négligeable devant les vitesse des actes élémentaires de la phase de propagation

— donc : $v_1 \ll v_3$. On en déduit : $v = v_1 + v_3 \approx v_3 = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \cdot [SO_2Cl_2]$ et $k \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}$

7) D'après l'énoncé, tous les actes élémentaires suivent la loi d'Arrhenius.

Donc : $k_i = A_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{ai}}{RT}\right)$ (où les énergies d'activation sont en fait des énergies molaires d'activation, par exemple en $kJ \cdot mol^{-1}$).

$$\text{Donc : } k = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} = \sqrt{\frac{A_1 \cdot A_2 \cdot A_3}{A_4}} \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{a1} + \mathcal{E}_{a2} + \mathcal{E}_{a3} - \mathcal{E}_{a4}}{2RT}\right)$$

La réaction globale suit donc la loi d'Arrhénius puisque sa constante de vitesse s'écrit sous la

forme : $k = A \cdot e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}}$ avec, par identification avec ce qui précède : $\mathcal{E}_a = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{a1} + \mathcal{E}_{a2} + \mathcal{E}_{a3} - \mathcal{E}_{a4})$

8) Puisque la liaison formée est moins forte que la liaison rompue et que l'énergie potentielle du système est négative, l'énergie potentielle des produits est plus élevée que celle des réactifs — on en déduit qu'on a à faire à un acte élémentaire « endothermique ».

