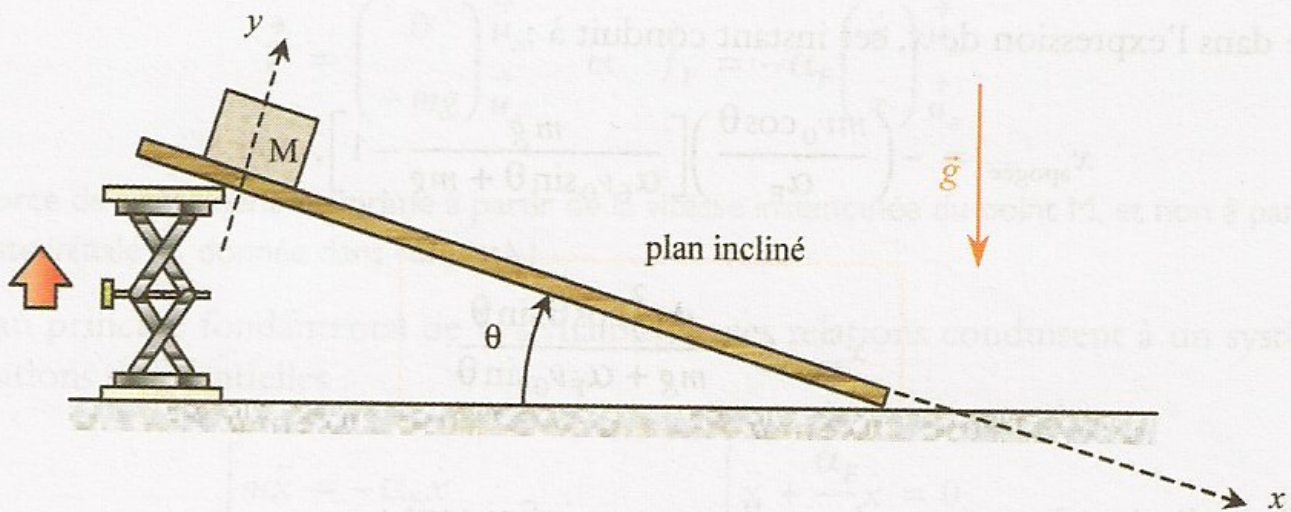


**Mécanique et cinétique chimique**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leur calculs.

**Problème 1 : Mouvement sur un plan incliné**

Une brique est immobile sur une planche dont l'inclinaison  $\theta$  par rapport à l'horizontale peut être modifiée. La brique est soumise au champ de pesanteur terrestre ; elle est repérée en coordonnées cartésiennes par deux axes situés dans le plan vertical,  $Ox$  étant colinéaire à la planche et  $Oy$  perpendiculaire à celle-ci. La brique est assimilée à un point matériel  $M$  de masse  $m$  et l'origine  $O$  du repère désigne sa position initiale.



La planche exerce sur la brique une force de frottement solide pour lequel on donne le coefficient de frottement dynamique  $\alpha_D$  et le coefficient de frottement statique  $\alpha_S$ . Le référentiel d'étude est galiléen.

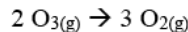
1. Étudier l'équilibre statique de la brique et montrer qu'il ne peut se maintenir que si  $\theta$  reste inférieur à une valeur critique  $\theta_c$ .
2. L'angle  $\theta$  est progressivement augmenté jusqu'à  $\theta_c$ . Établir l'équation du mouvement vérifiée par le point  $M$ .
3. Exprimer cette équation en fonction du rapport des coefficients de frottement dynamique et statique.
4. Donner l'expression de la vitesse et de la position de la brique en fonction du temps.
5. Vérifier que le coefficient de frottement dynamique doit nécessairement être inférieur au coefficient de frottement statique.

## Problème 2 : Mécanisme réactionnel (Ecoles des « Petites » Mines, 2003)

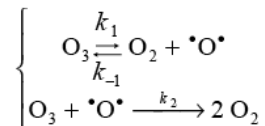
L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone  $O_3$ . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

**D.3.1.** L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :



pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :



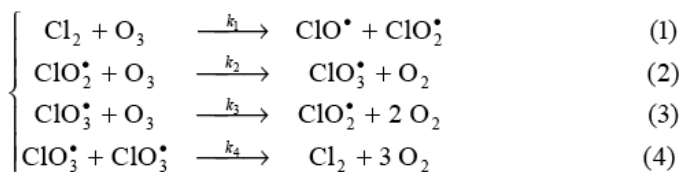
**D.3.1.a.** Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel. Illustrez votre définition d'un exemple tiré du mécanisme précédent.

**D.3.1.b.** Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de  $[O_3]$ ,  $[O_2]$  et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi-stationnaires.

**D.3.1.c.** On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

**D.3.2.** Il y a une petite vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les C.F.C. d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



(Le radical  $ClO \cdot$  formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne).

**D.3.2.a.** Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

**D.3.2.b.** La loi de vitesse obtenue à partir de ce mécanisme peut s'écrire :

$$v = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} k_3 [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}.$$

Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

**D.3.2.c.** On définit la longueur moyenne de chaîne, notée  $l$ , par :

$$l = \frac{\text{vitesse globale de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}}.$$

Déterminer l'expression de  $l$  en fonction de  $[O_3]$ ,  $[Cl_2]$  et des  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$  ou  $4$ ). Quelle est l'influence de  $[Cl_2]$  sur cette longueur de chaîne ?

**D.3.2.d.** Montrer, en utilisant la relation du 3.2.b., que la réaction globale obéit à la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.