

DS4 correction

Problème 1

1. **Référentiel** : terrestre (supposé galiléen)

Système : masse m (modélisant le danseur et la dalle support)

Forces extérieures : \vec{P}, \vec{F}_R

A l'équilibre (principe d'inertie = 1^{ère} loi de Newton) : $\vec{0} = \vec{P} + \vec{F}_R$

(Oz) : $0 = -mg - k(\ell_{eq} - \ell_0)$ avec $\ell_{eq} = z_e \Rightarrow z_e = \ell_0 - \frac{mg}{k}$

2. PFD (= 2^{ème} loi de Newton) : $m\vec{a} = \vec{P} + \vec{F}_R$

(Oz) : $m\ddot{z} = -mg - k(z - \ell_0) \Rightarrow \ddot{z} + \frac{k}{m}z = -g + \frac{k}{m}\ell_0 = \frac{k}{m}z_e \Rightarrow \ddot{Z} + \frac{k}{m}Z = 0$

3. Oscillateur harmonique : $Z(t) = A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$ avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$

4. PFD : $m\vec{a} = \vec{P} + \vec{F}_R + \vec{F}$

(Oz) : $m\ddot{z} = -mg - k(z - \ell_0) - \alpha\dot{z} \Rightarrow \ddot{z} + \frac{\alpha}{m}\dot{z} + \frac{k}{m}z = \frac{k}{m}z_e \Rightarrow \ddot{Z} + \frac{\alpha}{m}\dot{Z} + \frac{k}{m}Z = 0$

5. $\omega_0^2 = \frac{k}{m} \Rightarrow \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \frac{\omega_0}{Q} = \frac{\alpha}{m} \Rightarrow Q = \frac{m\omega_0}{\alpha} = \frac{\sqrt{mk}}{\alpha}$

6. $Q = \frac{1}{2}$: régime critique $Q > \frac{1}{2}$: régime pseudo-périodique $Q < \frac{1}{2}$: régime apériodique

AN : $Q = \frac{\sqrt{80 \times 1,5 \times 10^5}}{3,0 \times 10^4} = 1,1 \times 10^{-1} < \frac{1}{2}$: **régime apériodique**

7. A $t=0$, $Z(t=0) = 1 \text{ mm}$.

$\dot{Z}(t=0)$ correspond à la tangente à l'origine à $t=0$. D'après le zoom fourni, celle-ci est nulle : $\dot{Z}(t=0) = 0$.

8. Ligne 17 : `return np.array([Zprim,-w0/Q*Zprim-w0**2*Z])`

Ligne 20 : `solution=odeint(F,y0,t)`

9. $\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = -\mu\ddot{z}_d \Rightarrow \ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = -\mu\ddot{z}_d \Rightarrow -\omega^2 \underline{z} + j\omega \frac{\omega_0}{Q} \underline{z} + \omega_0^2 \underline{z} = \mu\omega^2 \underline{z}_d$

$\Rightarrow -\omega^2 \underline{Z}_m + j\omega \frac{\omega_0}{Q} \underline{Z}_m + \omega_0^2 \underline{Z}_m = \mu\omega^2 A \Rightarrow \underline{Z}_m = \frac{\mu\omega^2 A}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega\omega_0}{Q}}$

10. $Z_m = |\underline{Z}_m| = \frac{\mu\omega^2 A}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega\omega_0}{Q})^2}}$

11. $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_m = 0 \quad \lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z_m = \mu A$

12. Lecture doc6, Power=f(Time) : $T = \frac{2,9-1,25}{5} = 0,77 \text{ s} \Rightarrow f = 3,0 \text{ Hz}$ (on pourrait aussi utiliser l'un des deux autres graphiques)

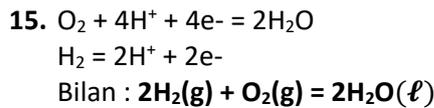
Lecture doc6, Pos=f(Time) : Valeur crête-à-crête : $3 \text{ mm} \Rightarrow Z_m = 1,5 \text{ mm}$

13. Lecture doc5 à $f = 3,0 \text{ Hz}$: $\frac{Z_m}{A} = 0,033 \Rightarrow A = 4,5 \text{ cm}$

14. $F = -(masse\ du\ danseur) \times \ddot{z}_d \Rightarrow \underline{F} = -(masse\ du\ danseur) \times \underline{\ddot{z}_d} =$
 $(masse\ du\ danseur) \times \omega^2 \underline{z}_d$
 $\Rightarrow F_m = (masse\ du\ danseur) \times \omega^2 \times A = (masse\ du\ danseur) \times (2\pi f)^2 \times A$
 AN : la masse du danseur vaut : **masse du danseur** = $\mu \times m = 60\ kg \Rightarrow F_m = 60 \times$
 $(2\pi \times 3)^2 \times 0,045 = 9,6 \times 10^2\ N$

Lecture doc6, Force=f(Time) : valeur crête-à-crête = 1700 N $\Rightarrow F_{mexp} = 850\ N$, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur précédente

Problème 2

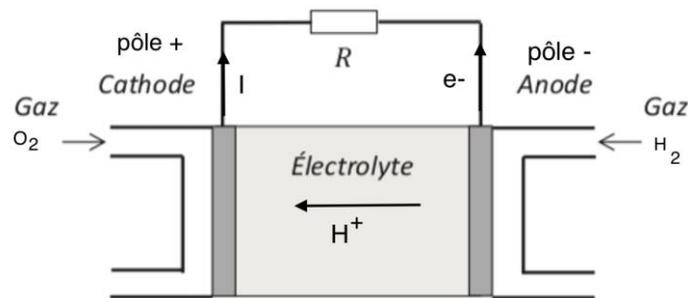


$$K^\circ = \exp\left(\frac{4 \times (E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0,06}\right)$$

AN :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{4 \times (1,23 - 0,00)}{0,06}\right) = 10^{82}$$
 La transformation est bien **quantitative**.

16.



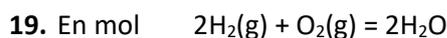
17. L'électrolyte permet la diffusion des protons et donc de **maintenir l'électroneutralité**. Ici il s'agit d'une membrane perméable aux protons et non d'une solution ionique comme classiquement.

18. Cathode : $E_{cath} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{4} \cdot \log\left(\frac{P_{O_2} \cdot h^4}{P^\circ}\right) = E^\circ_2 + \frac{0,06}{4} \cdot \log(0,20 \cdot h^4)$

Anode : $E_{anode} = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{P^\circ \cdot h^2}{P_{H_2}}\right) = E^\circ_1 + \frac{0,06}{4} \cdot \log\left(\frac{P^\circ \cdot h^4}{P_{atm}^2}\right)$

$$e = E_{cath} - E_{anode} = E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{0,06}{4} \cdot \log(0,20)$$

AN : **e = 1,22 V**



El) n excès 0

Eint) n-2ξ excès 2ξ

et $\xi_{max} = \frac{1}{2} n = 250\ mol$

$$Q = N_{e^-} \cdot \xi_{max} \cdot F$$

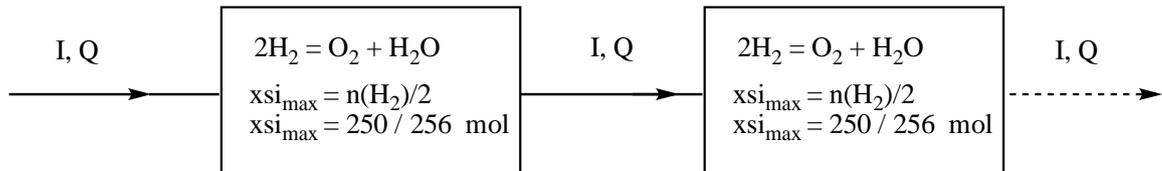
AN : $Q = 4 \times 250 \times 96500$

$$Q = 9,7 \times 10^7\ C$$

20. La tension qui est mesurée aux bornes du dispositif vaut N.U. (loi des mailles, les tensions s'additionnent en série). La puissance P s'exprime alors : $P = N \cdot U \cdot I$

$$\text{AN : } I = \frac{20 \times 10^3}{256 \times 0,7} = 112 \text{ A}$$

Dans un circuit série, l'intensité et **donc la quantité d'électricité Q** traversant chaque cellule est la même (I et Q sont proportionnelles). Chaque cellule est donc traversée par $I = 112 \text{ A}$ et Q à déterminer. Attention, la charge traversant le circuit n'est plus celle de la question précédente car le dispositif est différent.



Calculons la charge Q traversant une cellule dans laquelle se déroule une réaction chimique d'avancement ξ_{max} : on dispose de 500 moles de H_2 à répartir sur 256 cellules : chaque cellule reçoit alors 1,95 moles de H_2 donc $\xi_{\text{max}} = 0,98 \text{ mol}$.

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{N_{e^-} \cdot \xi_{\text{max}} \cdot F}{I}$$

AN :

$$t = \frac{4 \times 0,98 \times 96500}{112} = 3,4 \times 10^3 \text{ s, soit un peu moins d'une heure.}$$

21. Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ainsi $\text{pH} = 2$. Or le pH mesuré est plus important, **l'acide formique est un acide faible**.

22. $\text{HCOOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

n moles d'acide formique contenue dans 1L fournit n moles de dihydrogène

$$n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M} = \frac{1,22 \times 1 \times 1000}{46} = 26,5 \text{ mol}$$

donc $m(\text{H}_2) = n \cdot M(\text{H}_2) = 53 \text{ g}$. L'affirmation est confirmée.

23. I : une phase liquide $L = [\text{As}(\ell) + \text{Pb}(\ell)]$

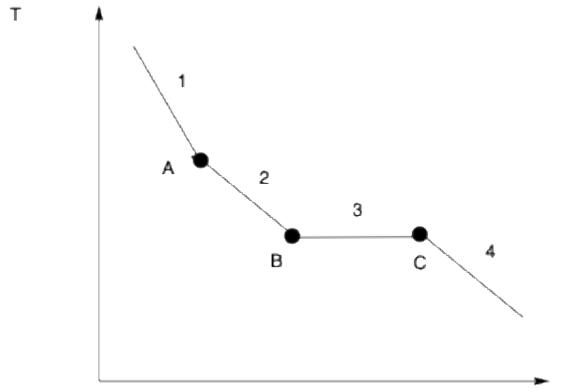
II : deux phases : $L + \text{Pb}(s)$

III : deux phases : $L + \text{As}(s)$

IV : deux phases : $\text{Pb}(s) + \text{As}(s)$

24. Mélange **eutectique**. Il fond **sans changement de composition**. On peut aussi dire qu'il possède la courbe d'analyse thermique d'un corps pur (palier zéro-variant).

25. Courbe d'analyse thermique :



- A : apparition du premier grain de As(s)
 B : apparition du premier grain de Pb(s)
 C : disparition de la dernière goutte de liquide.

La pression est fixée et n'est pas un degré de liberté $v' = v - 1$.

Variance réduite en 1 : le système contient une phase liquide $L = [As(\ell) + Pb(\ell)]$

X : $T, w_{Pb}^{\ell}, w_{As}^{\ell}$ et Y : $w_{Pb}^{\ell} + w_A^{\ell} = 1$ donc $v'_1 = 2$

Variance réduite en 2 : le système contient deux phases $L = [As(\ell) + Pb(\ell)] + As(s)$

X : $T, w_{Pb}^{\ell}, w_{As}^{\ell}, w_{As}^s$ et Y : $w_{Pb}^{\ell} + w_A^{\ell} = 1, w_{As}^s = 1, As(\ell) = As(s)$ donc $v'_2 = 1$

Variance réduite en 3 : le système contient trois phases $L = [As(\ell) + Pb(\ell)] + As(s) + Pb(s)$

X : $T, w_{Pb}^{\ell}, w_{As}^{\ell}, w_{As}^s, w_{Pb}^s$ et Y : $w_{Pb}^{\ell} + w_A^{\ell} = 1, w_{As}^s = 1, w_{Pb}^s = 1, As(\ell) = As(s)$ et $Pb(\ell) = Pb(s)$ donc $v'_3 = 0$

Variance réduite en 4 : le système contient deux phases solides $As(s)$ et $Pb(s)$

X : T, w_{Pb}^s, w_{As}^s et Y : $w_{Pb}^s = 1$ et $w_A^s = 1$ donc $v'_4 = 1$

26. Théorème de l'horizontal : $L(w_{As}^{\ell} = 0,25) - M(w_{As}^s = 10,5) - S(w_{As}^s = 1)$

Théorème des moments chimiques (ou règle des leviers en SVT) :

$$m^{\ell} = m_{tot} \cdot \frac{MS}{LS} \quad \text{et} \quad m^s = m_{tot} - m^{\ell}$$

AN :

$$m^{\ell} = m_{tot} \cdot \frac{MS}{LS} = 100 \times \frac{1-0,5}{1-0,25} = 67 \text{ g} \quad \text{et} \quad m^s = 33 \text{ g}$$

Il vient alors :

$$m_{As}^s = m^s = 33 \text{ g} \quad (\text{seul solide du système})$$

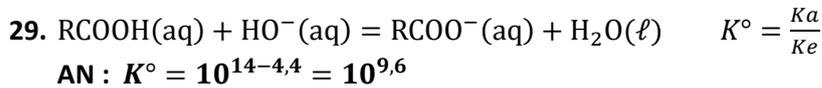
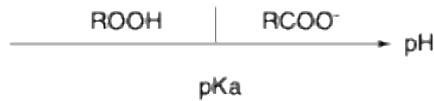
$$m_{As}^{\ell} = w_{As}^{\ell} \cdot m^{\ell} = 0,25 \times 67 = 17 \text{ g}$$

$$m_{Pb}^{\ell} = w_{Pb}^{\ell} \cdot m^{\ell} = 0,75 \times 67 = 50 \text{ g}$$

Problème 3

27. Retirer les excipients.

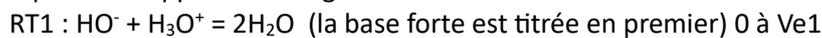
28. Diagramme de prédominance :



L'ajout de soude en excès **converti de façon quantitative RCOOH en RCOO⁻**, la forme basique de l'ibuprofène.

30. On titre un mélange constitué de deux bases : l'excès restant de soude et de la forme basique de l'ibuprofène RCOO⁻.

Équations support du titrage :



31. Code python complété :

Ligne 8 : `Ve1 = 9,1*10**-3`

Ligne 9 : `Ve2 = 21*10**-3`

Ligne 13 : `u_Ve = np.sqrt(0.03**2 + 0.05**2)`

Ligne 14 : `u_C = 0.001*C`

Ligne 23 : `m_sim = M*(Veq2_sim - Veq1_sim)* C_sim`

32. Relation à l'équivalence :

$$n(\text{RCOOH}) = C \times (V_{e1} - V_{e2})$$
$$m(\text{RCOOH}) = C \cdot M \times (V_{e1} - V_{e2})$$

AN :

$$m(\text{RCOOH}) = 0,100 \times (21,0 - 9,1) \cdot 10^{-3} \times 206,27 = \mathbf{0,245 \text{ g}} \text{ (+/- 10 g)}$$

Masse $m = 0,2455 \text{ g}$; incertitude-type $u(m) = 0,0019 \text{ g}$.

33. Calcul de l'écart normalisé $z = \left| \frac{m_{\text{exp}} - m_{\text{ref}}}{u(m)} \right| = \frac{0,2455 - 0,200}{0,0019} \simeq 24$

Le résultat expérimental n'est pas compatible car $z > 2$.

On dose aussi de l'acide stéarique lors de l'ajout de soude et le citrate lors de l'ajout d'acide chlorhydrique.

Problème 4

34.

$$v = X - Y$$

$$X: T, P, x_{C_2H_4(g),eq}, x_{H_2O(g),eq}, x_{C_2H_5OH(g),eq}$$

$$Y: x_{C_2H_4(g),eq} + x_{H_2O(g),eq} + x_{C_2H_5OH(g),eq} = 1$$

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g): K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{C_2H_5OH(g),eq}}{a_{C_2H_4(g),eq} a_{H_2O(g),eq}}$$

$$= \frac{x_{C_2H_5OH(g),eq}}{x_{C_2H_4(g),eq} x_{H_2O(g),eq}} \times \left(\frac{P^0}{P_{eq}} \right)$$

$$v = X - Y = DDL = 3 \quad (DDL = \text{degré de liberté})$$

35. Si les réactifs $C_2H_4(g)$ et $H_2O(g)$ sont initialement introduits seuls dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques : $n_{C_2H_4(g),0} = n_{H_2O(g),0} \Rightarrow n_{C_2H_4(g),eq} = n_{H_2O(g),eq} \Rightarrow$

$$x_{C_2H_4(g),eq} = x_{H_2O(g),eq}$$

Il existe donc une relation de plus entre paramètres intensifs $\Rightarrow DDL = 2$ (=variance réduite)

36. $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln(K^0) \Rightarrow \ln(K^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T}$

D'après la figure 1-c, par identification :

Ordonnée à l'origine : $\frac{\Delta_r S^0}{R} = -15,4 \Rightarrow \Delta_r S^0 = -15,4 \times R = -128 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$S \searrow$: le désordre diminue au cours de la réaction, ce qui est attendu 2 molécules de gaz donnant 1 molécule de gaz.

Coefficient directeur : $-\frac{\Delta_r H^0}{R} = 5600 \Rightarrow \Delta_r H^0 = -5600 \times R = -46,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^0 < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K^0)}{dT} < 0 \Rightarrow K^0 \searrow \text{ si } T \nearrow$, ce que montre la Figure 1-a.

37. Tableau d'avancement :

(mol)	$C_2H_4(g) +$	$H_2O(g)$	$=$	$C_2H_5OH(g)$	
EI	n_0		n_0		0
EF=état d'équilibre $n_{\text{tot}(g),eq} = n_0(2-\alpha_{eq})$	$n_0 - \xi_{eq} = n_0(1-\alpha_{eq})$		$n_0 - \xi_{eq} = n_0(1-\alpha_{eq})$	ξ_{eq}	$= \alpha_{eq} n_0$

A l'équilibre :

$$K^0(T) = Q_{req} = \frac{x_{C_2H_5OH(g),eq}}{x_{C_2H_4(g),eq} x_{H_2O(g),eq}} \times \left(\frac{P^0}{P_{eq}} \right) = \frac{n_{C_2H_5OH(g),eq} n_{\text{tot}(g),eq}}{n_{C_2H_4(g),eq} n_{H_2O(g),eq}} \times \left(\frac{P^0}{P_{eq}} \right)$$

$$= \frac{\alpha_{eq} \times (2 - \alpha_{eq})}{(1 - \alpha_{eq})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_{eq}} \right)$$

AN : $K^0 = 9,2 \times 10^{-3}$

38. $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T_0 \Delta_r S^0 = -RT \ln(K^0) \Rightarrow T_0 = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0 - R \ln(K^0)} \Rightarrow AN : T_0 = 523 K$

39. Influence de la pression (sur un système initialement à l'équilibre) :

$$\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0} \right) \quad \text{avec} \quad Q_{EP} = \frac{x_{C_2H_5OH(g),eq}}{x_{C_2H_4(g),eq} x_{H_2O(g),eq}} \times \left(\frac{P^0}{P} \right)$$

Si $P \nearrow$, $Q_{EP} < Q_{EI} = K^0 \Rightarrow \Delta_r G_{EP} < 0$: le système évolue dans le **sens direct**, celui de formation de l'éthanol. Il est donc préférable pour améliorer le rendement en éthanol de travailler sous haute pression.

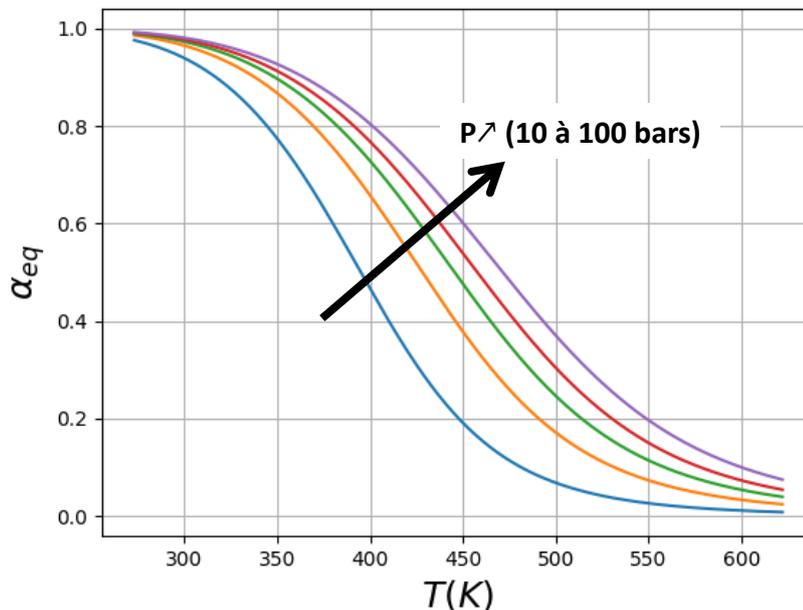
Influence de la température (sur un système initialement à l'équilibre) :

Si $T \nearrow$: $\rightarrow T' > T$

$$\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')} \right) \quad \text{avec} \quad Q_{EP} = Q_{EI} = K^0(T)$$

Or d'après la question 4, $K^0 \searrow$ si $T \nearrow \Rightarrow K^0(T') < K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G_{EP} > 0$: le système évolue dans le **sens indirect**, il est donc préférable pour améliorer le rendement en éthanol de travailler à basse température.

40. D'après la question précédente, la synthèse de l'éthanol est favorisée à haute pression, donc le taux d'avancement à l'équilibre pour une température donnée est d'autant plus grand que la pression est élevée.



Pour une pression donnée, le taux d'avancement à l'équilibre diminue lorsque la température augmente ce qui est en accord avec la question précédente : la synthèse de l'éthanol est favorisée à basse température.