

DS n° 8 de Physique-Chimie

Durée : 4h
Calculatrice autorisée

1 Calorimétrie

Expressions de la fonction d'état entropie

$$\begin{aligned} \text{Pour un gaz parfait : } \quad S &= S_{\text{réf}} + C_V \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_{\text{réf}}} \right) \\ &= S_{\text{réf}} + C_V \ln \left(\frac{P}{P_{\text{réf}}} \right) + C_P \ln \left(\frac{V}{V_{\text{réf}}} \right) \\ &= S_{\text{réf}} + C_P \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_{\text{réf}}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Pour une phase condensée incompressible et indilatable : } \quad S = S_{\text{réf}} + C \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right)$$

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé thermiquement.

1.1 Mesure de la valeur en eau du calorimètre

La valeur en eau d'un calorimètre est la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre (muni de ses instruments).

Pour déterminer la valeur en eau d'un calorimètre, on remplit celui-ci de 50 g d'eau. On place une résistance $R = 10 \, \Omega$ dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre s'établir et on mesure la température $\theta_i = 21^\circ\text{C}$.

On branche la résistance aux bornes d'une alimentation stabilisée délivrant une tension $U = 12 \, \text{V}$, pendant une durée $\tau = 2 \, \text{min}$, en agitant régulièrement.

On relève la température finale : $\theta_f = 27^\circ\text{C}$.

1. Établir l'expression de la valeur en eau μ du calorimètre et calculer sa valeur.
2. Déterminer l'expression et la valeur de l'entropie créée au cours de la transformation.
3. Quelle est la cause physique de l'irréversibilité ?

1.2 Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau

Dans le calorimètre de valeur en eau $\mu = 20 \, \text{g}$, on verse $m_0 = 50 \, \text{g}$ d'eau chaude. On mesure la température qui se stabilise après quelques instants à la valeur $\theta_0 = 74^\circ\text{C}$.

On introduit ensuite dans le calorimètre un glaçon sortant du congélateur, à la température $\theta_1 = -18^\circ\text{C}$, après en avoir déterminé la masse $m_1 = 19 \, \text{g}$.

On agite jusqu'à ce que la température se stabilise et on mesure la température finale $\theta_f = 38^\circ\text{C}$.

Données :

- capacité thermique massique de l'eau liquide $c_L = 4,18 \, \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
- capacité thermique massique de l'eau solide $c_S = 2,06 \, \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

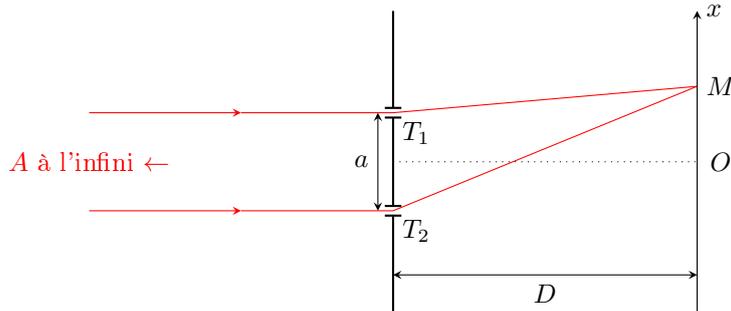
4. Établir l'expression de l'enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h$ à 0°C .
5. Calculer la valeur de $\Delta_{\text{fus}}h$ mesurée. Interpréter l'écart avec la valeur théorique $\Delta_{\text{fus}}h = 334 \, \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
6. Déterminer l'expression et la valeur de l'entropie créée au cours de la transformation.
7. Quelle est la cause physique de l'irréversibilité ?

2 Interférométrie stellaire

Capella A est une étoile double située à 42,8 années-lumière de la Terre, dans la constellation du Cocher. En 1996, les astronomes ont déterminé, avec une excellente précision, la géométrie de Capella, dans le domaine spectral du proche infrarouge. La méthode interférométrique utilisée est celle qui fut imaginée dès 1868 par Fizeau, puis mise en œuvre pour la première fois par Michelson en 1920, dans le domaine visible.

2.1 Dispositif des trous d'Young

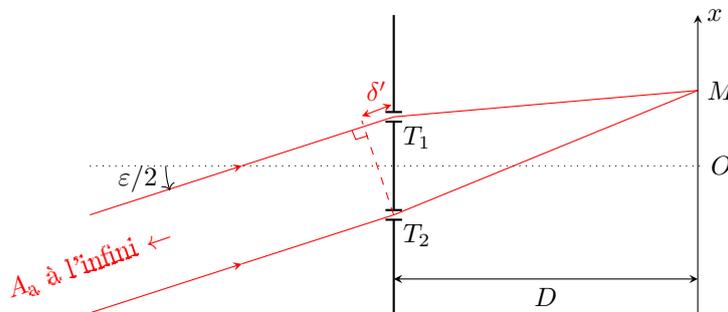
On observe une étoile A très lointaine à l'aide d'un télescope. La pupille d'entrée du télescope est obstruée d'un écran percé de deux trous T_1 et T_2 distants de a . On observe la figure d'interférence dans le plan focal du télescope. Le dispositif est équivalent au dispositif des trous d'Young, représenté ci-dessous. On observe la figure d'interférence sur un capteur situé à une distance D des trous, où $D \gg a$ et $D \gg x$.



8. Établir la formule de Fresnel donnant l'intensité I résultante de la superposition de deux signaux sinusoïdaux $s_1(t) = S_0 \cos(\omega t + \varphi_1)$ et $s_2(t) = S_0 \cos(\omega t + \varphi_2)$, de même intensité I_0 et de même pulsation ω , en fonction du déphasage $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$.
9. Établir l'expression de la différence de marche δ entre les ondes issues des 2 trous, interférant en M , en fonction de a , x et D .
10. En déduire la répartition d'intensité $I(x)$ observée sur le capteur, en fonction de x , λ , a , D et I_0 , où I_0 est l'intensité obtenue à l'écran pour un seul trou.
11. En déduire l'expression de l'interfrange i en fonction λ , D et a .
12. Représenter l'allure du graphe $I(x)$. Faire apparaître I_0 et i sur le graphe.

2.2 Figure d'interférences d'une étoile double

Le dispositif est maintenant utilisé pour observer une étoile double, constituée de deux étoiles A_a et A_b de même intensité, dont l'écart angulaire est de ε . L'intensité résultante est alors la somme des intensités I_a et I_b obtenues pour A_a et A_b séparément. La différence de marche $\delta' = A_a T_1 - A_a T_2$ entre les ondes issues de A_a , arrivant en T_1 et T_2 est représentée sur la figure suivante dans le cas où l'étoile A_a est située à l'infini dans la direction $\varepsilon/2$. L'étoile A_b , non représentée sur le schéma est située à l'infini dans la direction $-\varepsilon/2$.



13. Exprimer δ' en fonction de a et ε . Simplifier cette expression dans la limite $\varepsilon \ll 1^\circ$.
14. En déduire l'expression de l'intensité $I_a(x)$, en fonction de x , λ , a , D , ε et I_0 , où I_0 est l'intensité obtenue à l'écran pour une seule étoile et un seul trou.
15. Montrer que l'intensité totale s'écrit :

$$I(x) = 4I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda}\right) \cos\left(\frac{2\pi a}{\lambda D} x\right) \right]$$

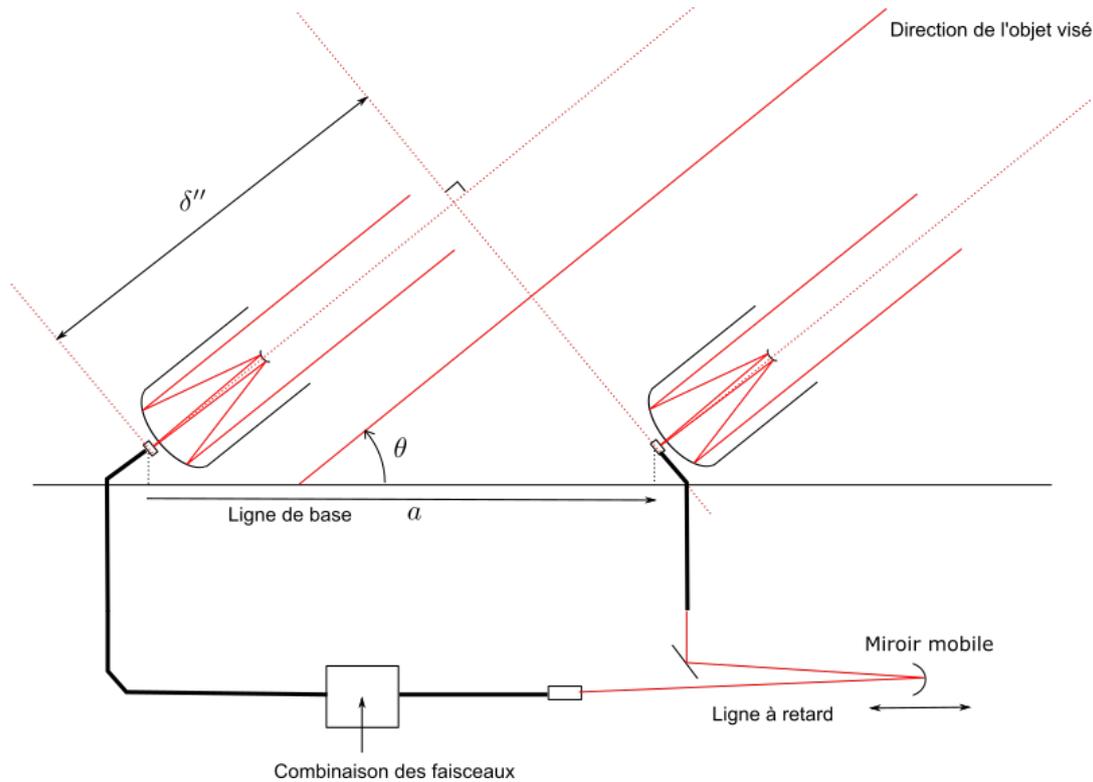
16. Un dispositif adapté permet de faire varier la distance entre les trous a . Déterminer les valeurs de a qui correspondent à une annulation de la visibilité des franges d'interférences.

Dans le cas de Capella A, pour une longueur d'onde $\lambda = 635 \text{ nm}$, la plus petite valeur de a annulant la visibilité des franges vaut $a_0 = 116,5 \text{ cm}$.

17. Calculer la valeur de ε .
 18. Calculer la distance en km entre Capella Aa et Capella Ab, les deux étoiles constituant Capella A.
 19. Comment faut-il faire varier a_0 pour observer des écarts angulaires plus petits ?

2.3 Interféromètre à deux télescopes

Pour faire varier a sur des distances plus grandes, on peut utiliser plusieurs télescopes mobiles. Ce principe est mis en œuvre dans les observatoires modernes, par exemple dans le système VLTI (Very Large Telescope Interferometer) de l'ESO (European Southern Observatory). La figure suivante montre le principe avec deux télescopes.



La lumière est collectée au foyer de chaque télescope puis acheminée par un système de miroirs jusqu'au laboratoire central où les faisceaux sont combinés pour former les interférences. La ligne de base a reliant les deux foyers des télescopes est variable car un des deux télescopes est mobile. La ligne de base maximale est de 200 m. L'objet visé fait un angle θ avec l'horizon, qui varie au cours du temps à cause de la rotation terrestre.

20. Exprimer la différence de marche supplémentaire δ'' due à l'inclinaison de la ligne de visée en fonction de a et θ .

Cette différence de marche est très grande, largement plus grande que la longueur de cohérence de la lumière. Il faut donc la compenser pour former des interférences. C'est le rôle de la ligne à retard, qui fonctionne avec des miroirs mobiles qui allongent le chemin de la lumière.

21. Pourquoi la ligne de retard doit-elle être mobile ?
 22. En utilisant les résultats de la partie précédente, estimer, en secondes d'arc, le plus petit écart angulaire ε que peut résoudre le VLTI.

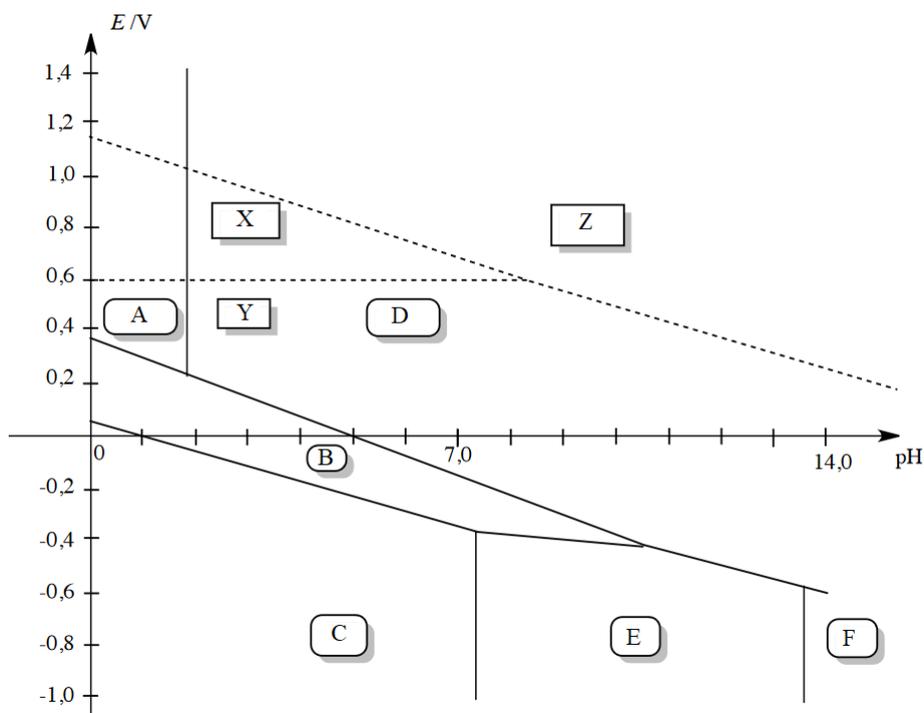
3 Titrage des ions sulfure

Données : $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ - $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

3.1 Diagrammes E -pH

Le diagramme potentiel-pH du soufre est tracé ci-dessous (trait plein), pour une concentration de tracé $c_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en prenant en compte les espèces chimiques suivantes : $\text{S}(\text{s})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{HS}^-(\text{aq})$ et $\text{S}^{2-}(\text{aq})$.

Le diagramme potentiel-pH de l'iode est tracé ci-dessous (pointillés), pour une concentration de tracé $c_I = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, en prenant en compte les espèces chimiques suivantes : $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{IO}_3^-(\text{aq})$.



23. Attribuer chaque domaine à une espèce chimique. A, B, C, D, E, F correspondent aux espèces soufrées et X, Y, Z aux espèces iodées.
24. Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.
25. Retrouver le coefficient directeur théorique de la frontière entre les espèces D et F.
26. Déterminer le potentiel standard du couple I_2/I^- . La convention de frontière est que l'élément iode est équiréparti entre les deux formes à la frontière.
27. On ajoute du soufre solide dans un bécher contenant de l'eau désaérée (sans dioxygène dissous), puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction correspondante.
28. Établir l'équation $E(\text{pH})$ de la frontière entre l'eau et le dioxygène, pour une pression partielle $P_{\text{O}_2} = 0,2$ bar à la frontière.
29. On laisse à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

3.2 Méthode de titrage des ions sulfure

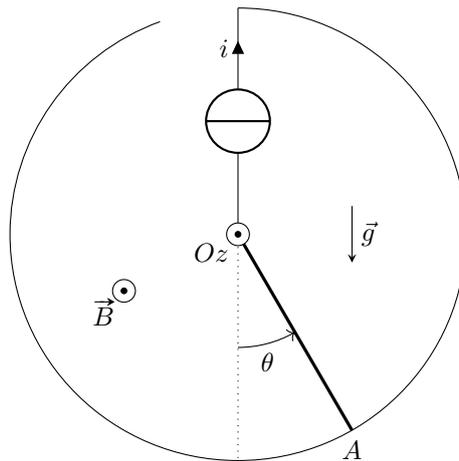
On considère le protocole suivant :

- 1ère étape : dans $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode à $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 20 mL de soude à 2 mol.L^{-1} .
- 2ème étape : on introduit $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution S de sulfure de sodium Na_2S à titrer, de concentration c inconnue. On chauffe légèrement pendant dix minutes, tout en agitant. L'ion S^{2-} est le réactif limitant.
- 3ème étape : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.
- 4ème étape : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration $c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; le volume versé à l'équivalence est de $V_{\text{eq}} = 22,4 \text{ mL}$.

30. Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes E - pH et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équations-bilans.
31. En déduire la concentration de la solution S en sulfure.

4 Pendule pesant magnétique

On considère une tige OA rigide conductrice en liaison pivot d'axe Oz . On note $\ell = OA$ la longueur de la tige et J son moment d'inertie par rapport à l'axe Oz . Le centre de masse G de la tige est situé en son milieu. Le pendule est repéré par l'angle θ qu'il forme avec la verticale. L'extrémité A de la tige est en contact avec un conducteur circulaire. Un balai collecteur à l'extrémité A de la tige permet d'assurer le contact électrique avec un conducteur circulaire fixe. Un générateur permet de faire circuler un courant électrique d'intensité i dans la tige. Le dispositif est placé dans un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{u}_z$, supposé uniforme et stationnaire. On néglige tout phénomène d'induction.



4.1 Équation du mouvement

32. Faire l'inventaire des forces qui s'exercent sur le pendule. Pour chaque force calculer son moment par rapport à l'axe Oz .
33. Établir l'équation différentielle vérifiée par θ , et la mettre sous la forme

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \omega_0^2 \sin(\theta) = ki$$

avec ω_0 et k deux constantes dont on donnera les expressions.

4.2 Intensité constante

La source délivre une intensité i constante.

34. Déterminer les positions d'équilibre θ_{eq} du pendule et leur condition d'existence, en fonction de i , ω_0 et k .
35. Étudier la stabilité des positions d'équilibre lorsqu'elles existent.

Dans la suite, on étudie le mouvement dans l'approximation des petits angles. A l'instant $t = 0$, le pendule est immobile à la position $\theta = 0$.

36. A quelle condition sur i , ω_0 et k , l'approximation des petits angles reste-t-elle valable au cours du mouvement ?
37. Établir la loi $\theta(t)$ dans ce cadre.

4.3 Régime sinusoïdal forcé

La source délivre maintenant une intensité de la forme $i(t) = I \cos(\omega t)$. On suppose que I vérifie la condition de la question 36, de sorte que l'approximation des petits angles reste valable.

38. En utilisant la méthode des complexes, déterminer la loi horaire en régime permanent, sous la forme $\theta(t) = \Theta \cos(\omega t + \phi)$, où Θ et ϕ sont des constantes que l'on exprimera en fonction de I , ω , ω_0 et k .
39. Que se passe-t-il lorsque $\omega = \omega_0$? Discuter la validité du modèle dans ce cas.

Correction du DS n° 8

1 Calorimétrie

1.1 Mesure de la valeur en eau du calorimètre

1. On applique le premier principe au système {eau + résistance + calorimètre}, pour une transformation isobare adiabatique.

$$\begin{aligned}\Delta H &= W_{\text{élec}} + Q = W_{\text{élec}} \\ (m + \mu)c(\theta_f - \theta_i) &= \frac{U^2}{R}\tau \\ \mu &= \frac{U^2\tau}{Rc(\theta_f - \theta_i)} - m\end{aligned}$$

avec $c = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, soit $\mu = 18,9 \text{ g}$.

2. On applique le second principe au système {eau + résistance + calorimètre}, pour une transformation isobare adiabatique.

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$$

où $S_{\text{éch}} = 0$ et

$$\Delta S = (m + \mu)c \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

avec $T = \theta + 273 \text{ K}$, d'où $S_{\text{créé}} = 5,8 \text{ J/K}$

3. $S_{\text{créé}} > 0$, donc la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due à l'effet Joule qui est un phénomène dissipatif.

1.2 Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau

4. On applique le premier principe au système {eau + glaçon + calorimètre}, pour une transformation isobare et adiabatique.

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q = 0 \\ \underbrace{(m_0 + \mu)c_L(\theta_f - \theta_0)}_{\Delta H_{\text{eau+calorimètre}}} + \underbrace{m_1c_S(0 - \theta_1) + m_1\Delta_{\text{fus}}h + m_1(c_L\theta_f - 0)}_{\Delta H_{\text{glaçon}}} &= 0\end{aligned}$$

d'où

$$\Delta_{\text{fus}}h = \frac{m_0 + \mu}{m_1}c_L(\theta_0 - \theta_f) + c_S\theta_1 - c_L\theta_f$$

5. On mesure $\Delta_{\text{fus}}h = 358 \text{ kJ/kg}$
La valeur mesurée est supérieure à la valeur théorique. La principale source d'erreur est probablement d'avoir négligé les pertes thermiques du calorimètre : la transformation n'est pas parfaitement adiabatique.
6. On applique le second principe au système {eau + glaçon + calorimètre}, pour une transformation isobare adiabatique.

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$$

avec $S_{\text{éch}} = 0$ et

$$\Delta S = \underbrace{(m_0 + \mu)c_L \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)}_{\Delta S_{\text{eau+calorimètre}}} + \underbrace{m_1c_S \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1}\right) + m_1\Delta_{\text{fus}}s + m_1c_L \ln\left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}}\right)}_{\Delta S_{\text{glaçon}}}$$

où $T_{\text{fus}} = 273 \text{ K}$ et $\Delta_{\text{fus}}s = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}}$.

Avec $\Delta_{\text{fus}}h = 334 \text{ J/g}$, on obtient $S_{\text{créé}} = 4,2 \text{ J/K}$. La transformation est irréversible.

7. L'irréversibilité vient de l'inhomogénéité d'une variable d'état intensive : la température.

2 Interférométrie stellaire

2.1 Dispositif des trous d'Young

8. On pose $s_1(t) = S_0 \cos(\omega t + \varphi_1)$, $s_2(t) = S_0 \cos(\omega t + \varphi_2)$, soit $\underline{s}_1(t) = S_0 e^{j(\omega t + \varphi_1)}$ et $\underline{s}_2(t) = S_0 e^{j(\omega t + \varphi_2)}$.
Le signal résultant est $\underline{s}(t) = \underline{s}_1(t) + \underline{s}_2(t)$

$$\begin{aligned} S^2 &= \underline{s}(t)\overline{\underline{s}}(t) \\ &= S_0^2(e^{j\varphi_1} + e^{j\varphi_2})(e^{-j\varphi_1} + e^{-j\varphi_2}) \\ &= 2S_0^2[1 + \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] \end{aligned}$$

L'intensité est proportionnelle à l'amplitude au carré, d'où $I = 2I_0[1 + \cos(\Delta\varphi)]$

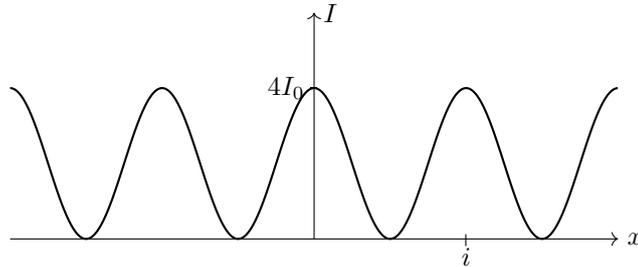
9. $\delta = T_2M - T_1M$

$$\begin{aligned} \delta &= \sqrt{D^2 + (x + \frac{a}{2})^2} - \sqrt{D^2 + (x - \frac{a}{2})^2} \\ &\simeq D \left(1 + \frac{(x + \frac{a}{2})^2}{2D^2} - 1 - \frac{(x - \frac{a}{2})^2}{2D^2} \right) \\ &\simeq \frac{ax}{D} \end{aligned}$$

10. $I = 2I_0[1 + \cos(\Delta\varphi)]$ où $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta$, soit $I = 2I_0[1 + \cos(\frac{2\pi a}{\lambda D}x)]$

11. i est la période spatiale de $I(x)$ donc $i = \frac{\lambda D}{a}$

12.



2.2 Figure d'interférences d'une étoile double

13. $\delta' = a \sin(\varepsilon/2) \approx a\varepsilon/2$

14. La différence de marche totale est $A_a T_2 M - A_a T_1 M = \delta - \delta' = \frac{ax}{D} - \frac{a\varepsilon}{2}$

15. Donc $I_a = 2I_0[1 + \cos(\frac{2\pi a}{\lambda D}x - \frac{\pi a \varepsilon}{\lambda})]$
De même, $I_b = 2I_0[1 + \cos(\frac{2\pi a}{\lambda D}x + \frac{\pi a \varepsilon}{\lambda})]$, donc

$$I(x) = 4I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda}\right) \cos\left(\frac{2\pi a}{\lambda D}x\right) \right]$$

16. Les franges ne sont plus visibles lorsque l'intensité est uniforme, c'est-à-dire $\cos\left(\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda}\right) = 0$, d'où $\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda} = (p + \frac{1}{2})\pi$, donc $a = (p + \frac{1}{2})\frac{\lambda}{\varepsilon}$

17. $a_0 = \frac{\lambda}{2\varepsilon}$, d'où $\varepsilon = \frac{\lambda}{a} = 2,7 \times 10^{-7} \text{ rad} = 0,056''$

18. L'année-lumière est la distance parcourue par la lumière dans le vide en 1 a, donc $1 \text{ a.l.} = c \times 1 \text{ a} = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 9,46 \times 10^{15} \text{ m}$

$$\tan \frac{\varepsilon}{2} = \frac{d}{2L} \text{ donc } d \approx \varepsilon L \text{ où } L = 42,8 \text{ a.l., soit } d = 1,1 \times 10^8 \text{ km}$$

19. $a_0 = \frac{\lambda}{\varepsilon}$ donc pour diminuer ε il faut augmenter a_0 , d'où l'utilisation de 2 télescopes plutôt que 2 trous d'Young sur un même télescope.

2.3 Interféromètre à deux télescopes

20. $\delta'' = a \cos \theta$

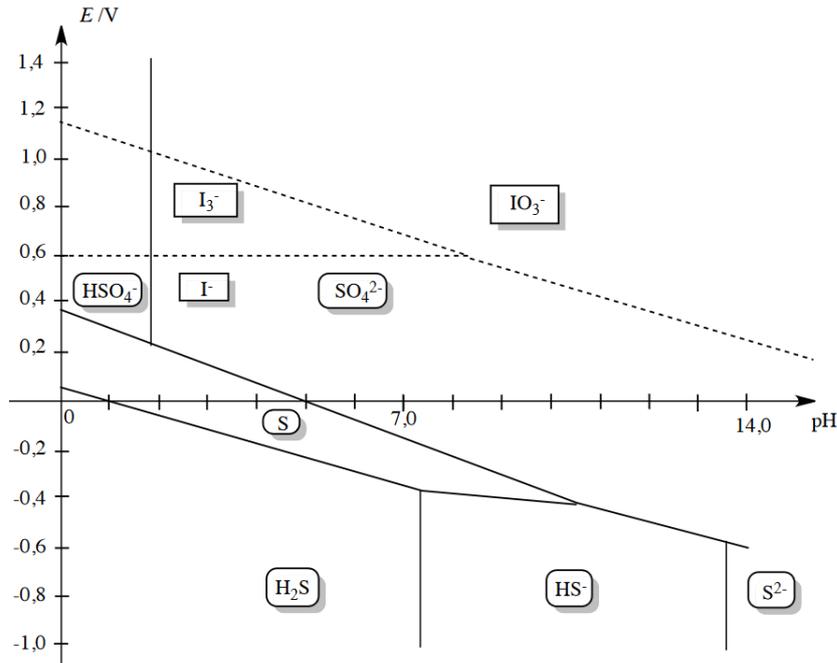
21. La ligne de retard est mobile car θ , et donc δ'' , varie dans le temps en raison de la rotation de la Terre.

22. La valeur maximale de a_0 est de 200 m. $\varepsilon = \frac{\lambda}{a_0} = 3 \times 10^{-4} ''$

3 Titration des ions sulfure

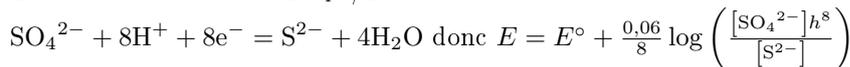
3.1 Diagrammes E-pH

23.



24. On lit sur le graphe $pK_a = 1,8$

25. On cherche la frontière SO_4^{2-}/S^{2-} .



A la frontière, $[SO_4^{2-}] = [S^{2-}]$, donc $E = E^\circ - 0,06pH$.

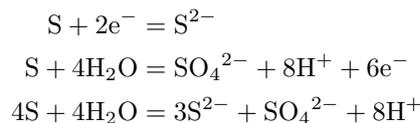
Le coefficient directeur est de $-0,06$ V.

26. I_2/I^- : $I_2 + 2e^- = 2I^-$ d'où $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right)$

$$c_1 = 2[I_2] + [I^-]$$

A la frontière, $2[I_2] = [I^-] = \frac{c_1}{2}$ donc $E = 0,6$ V = $E^\circ + \frac{0,06}{2} \log c_1$, d'où $E^\circ = 0,57$ V

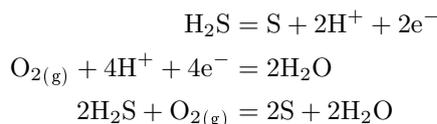
27. Le soufre se dismute en S^{2-} et SO_4^{2-} .



En milieu basique : $4S + 8HO^- = 3S^{2-} + SO_4^{2-} + 4H_2O$

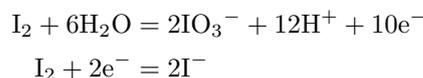
28. $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ d'où $E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}h^4}{P^\circ} \right)$ A la frontière $P_{O_2} = 0,2P^\circ$, donc $E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log(0,2h^4)$ soit $E = 1,22 - 0,06pH$

29. Le trouble jaunâtre révèle la formation de soufre. H_2S réagit avec le dioxygène de l'air.



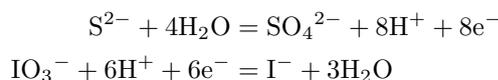
3.2 Méthode de titrage des ions sulfure

30. — 1ère étape : le diiode se dismute en milieu basique



$6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{IO}_3^- + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+$, soit $3\text{I}_2 + 6\text{HO}^- = \text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ en milieu basique

— 2ème étape : S^{2-} réagit avec IO_3^- en excès

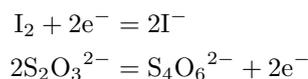


$3\text{S}^{2-} + 4\text{IO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{I}^-$,
 S^{2-} est réactif limitant, donc il reste du IO_3^-

— 3ème étape : il y a médiamutation de I^- avec l'excès de IO_3^- , en milieu acide.

$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 IO_3^- est le réactif limitant

— 4ème étape : on titre le diiode formé :



La réaction de titrage est : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

31. A l'équivalence, on a $n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{vers}}}{2} = \frac{c_1 V_{\text{éq}}}{2}$.

I_2 est issu de l'étape 3, on en déduit $\frac{n_{\text{I}_2}}{3} = n_{\text{IO}_3^-, \text{restant}}$.

La quantité de IO_3^- restant à l'issue de l'étape 2 est : $n_{\text{IO}_3^-, \text{restant}} = n_{\text{IO}_3^-} - 4\xi$ avec $\xi = \frac{n_{\text{S}^{2-}}}{3}$, donc

$$n_{\text{S}^{2-}} = \frac{3}{4}(n_{\text{IO}_3^-} - n_{\text{IO}_3^-, \text{restant}})$$

La quantité de IO_3^- initiale est issue de la dismutation de I_2 , donc $n_{\text{IO}_3^-} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{i}}}{3} = \frac{c_0 V_0}{3}$.

Ainsi,

$$c = \frac{n_{\text{S}^{2-}}}{V_0} = \frac{1}{4}\left(c_0 - \frac{c_1 V_{\text{éq}}}{2V_0}\right)$$

$$\boxed{c = 0,011 \text{ mol/L}}$$

4 Pendule pesant magnétique

4.1 Équation du mouvement

32. La tige est soumise à

— son poids \vec{P} qui s'exerce en G ; $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{P}) = -mg\frac{\ell}{2}\sin\theta$

— la réaction \vec{R} de la liaison pivot qui s'exerce en O ; $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{R}) = 0$

— la force de Laplace qui s'exerce en G : $\vec{F}_L = i\vec{AO} \wedge \vec{B} = i\ell B\vec{u}_\theta$; $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{F}_L) = i\ell B\frac{\ell}{2}$

33. D'après le théorème du moment cinétique

$$\begin{aligned} J\frac{dL_{Oz}}{dt} &= \mathcal{M}_{Oz}(\vec{P}) + \mathcal{M}_{Oz}(\vec{R}) + \mathcal{M}_{Oz}(\vec{F}_L) \\ J\frac{d^2\theta}{dt^2} &= -mg\frac{\ell}{2}\sin(\theta) + iB\frac{\ell^2}{2} \\ \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{mg\ell}{2J}\sin(\theta) &= \frac{B\ell^2}{2J}i \end{aligned}$$

On identifie : $\omega_0 = \sqrt{\frac{mg\ell}{2J}}$ et $k = \frac{B\ell^2}{2J}i$

4.2 Intensité constante

34. $\omega_0^2 \sin(\theta_{\text{éq}}) = ki$ donc $\sin(\theta_{\text{éq}}) = \frac{ki}{\omega_0^2}$

Il existe des positions d'équilibre si et seulement si $\frac{|ki|}{\omega_0^2} \leq 1$.

Il y a 2 positions d'équilibre : $\theta_{\text{éq}} = \arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}$ et $\theta_{\text{éq}} = \pi - \arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}$

35. On fait un développement limité au voisinage de $\theta_{\text{éq}}$:

$\sin(\theta_{\text{éq}} + \varepsilon) \approx \sin(\theta_{\text{éq}}) + \cos(\theta_{\text{éq}})\varepsilon = \frac{ki}{\omega_0^2} \pm \cos(\arcsin\frac{ki}{\omega_0^2})\varepsilon$, où $\cos(\arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}) > 0$

— En $\theta = \arcsin(\frac{ki}{\omega_0^2}) + \varepsilon$, le moment résultant est $-\omega_0^2 \sin\theta + ki \approx -\omega_0^2 \cos(\arcsin\frac{ki}{\omega_0^2})\varepsilon$, donc le couple qui apparaît ramène le système vers la position d'équilibre. La position $\theta_{\text{éq}} = \arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}$ est stable.

— De même, en $\theta = \pi - \arcsin(\frac{ki}{\omega_0^2}) + \varepsilon$, le couple qui apparaît écarte davantage le système de la position d'équilibre. La position $\theta_{\text{éq}} = \pi - \arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}$ est instable.

36. Le système va osciller autour de la position d'équilibre stable. Comme l'énergie cinétique initiale est nulle, l'approximation des petits angles reste valable si l'écart initial à la position d'équilibre est petit, c'est-à-dire

$|\arcsin\frac{ki}{\omega_0^2}|$ petit, c'est-à-dire $|i| \ll \frac{\omega_0^2}{k}$

37. L'équation du mouvement devient $\frac{d^2\theta}{dt^2} + \omega_0^2\theta = ki$.

Les solutions de l'équation homogène sont : $\theta_h(t) = A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$.

Une solution particulière constante est : $\theta_{\text{éq}} = \frac{ki}{\omega_0^2}$.

Conditions initiales :

$$\begin{cases} \theta(0) = A + \frac{ki}{\omega_0^2} = 0 \\ \frac{d\theta}{dt}(0) = B\omega_0 = 0 \end{cases}$$

Ainsi, $\theta(t) = \frac{ki}{\omega_0^2}[1 - \cos(\omega_0 t)]$

4.3 Régime sinusoïdal forcé

38. D'après l'équation du mouvement, $-\omega^2\theta + \omega_0^2\theta = ki$, d'où $\underline{\Theta} = \Theta e^{j\phi} = \frac{kI}{\omega_0^2 - \omega^2}$

— Pour $\omega < \omega_0$, $\Theta = \frac{kI}{\omega_0^2 - \omega^2}$ et $\phi = 0$

— Pour $\omega > \omega_0$, $\Theta = \frac{kI}{\omega^2 - \omega_0^2}$ et $\phi = \pi$

39. L'amplitude Θ diverge en $\omega \rightarrow \omega_0$. C'est le phénomène de résonance. Dans ce cas, l'approximation des petits angles n'est plus valable. De plus, les frottements ne sont plus négligeables et maintiennent l'amplitude finie.

Commentaires du DS n° 8 de Physique-Chimie

3. Il est fréquent de noter différemment la température en °C et en K. La notation θ désigne exclusivement la température en °C. Dans ce cas, il est préférable de garder la notation T pour la température absolue en K. Ainsi, $\theta_0 = 74^\circ\text{C}$ correspond à $T_0 = 347\text{ K}$. Il est possible de noter $T_0 = 74^\circ\text{C}$ (ce n'est pas le choix de l'énoncé), mais évitez de noter $\theta_0 = 347\text{ K}$.
5. Il faut partir du principe que les données de l'énoncé sont correctes compte tenu de leurs nombres de chiffres significatifs. Dire que l'erreur sur $\Delta_{\text{fus}}h$ est due à une mauvaise mesure de la température ou de la masse n'est pas pertinent : on suppose que l'expérience a été réalisée par un expérimentateur décent ! De plus, l'écart avec la valeur attendu est ici supérieur à la simple incertitude de mesure. Il est donc attendu que l'on discute la validité du modèle, en particulier l'hypothèse d'une transformation adiabatique.
7. Un changement d'état n'est pas nécessairement irréversible. Il peut l'être, si il s'accompagne d'un transfert thermique entre deux systèmes à des températures différentes, ou d'un phénomène dissipatif, mais il peut tout aussi bien être réversible si le système reste pratiquement à l'équilibre avec l'extérieur au cours de la transformation.
12. L'intensité lumineuse ou sonore I (pas électrique, hein!) est une grandeur positive puisque définie par $I = \alpha \langle s^2 \rangle$.
16. Une annulation de la visibilité des franges ne correspond pas une interférence destructive ! Au contraire, les franges (brillantes ou sombres) ne sont plus visibles lorsqu'il n'y a plus d'interférences, c'est-à-dire que I est uniforme.
16. Il y a une erreur dans la correction (corrigée dans ce pdf) : $\cos\left(\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda}\right) = 0$ pour $\frac{\pi a \varepsilon}{\lambda} = \left(p + \frac{1}{2}\right)\pi$, donc $a = \left(p + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{\varepsilon}$ avec $p \in \mathbb{N}$.
27. Une équation de réaction chimique ne peut pas contenir d'électrons ! Une demi-équation électronique n'est pas une équation de réaction. Comme sous nom l'indique, il faut combiner **2 demi-équations** électroniques pour écrire une réaction d'oxydoréduction.
29. Attention l'élément « soufre » ne contient qu'un seul « f », contrairement au verbe « souffrir ».
31. Cette question n'est pas du tout rentable, si on pense s'être trompé dans les réactions mises en jeu (30.). Les sujets de concours sont trop longs pour s'acharner sur des questions que l'on sait perdues d'avance.
32. Le couple des actions de Laplace $\vec{T}_L = \vec{m} \wedge \vec{B}$ s'applique à un circuit fermé, c'est-à-dire ici à la tige et la partie fixe. On ne peut donc pas utiliser cette formule pour calculer le moment de la force de Laplace sur la tige uniquement.

Attention, dans la formule de la force de Laplace sur une tige $\vec{F}_L = i \overrightarrow{MN} \wedge \vec{B}$, le sens de \overrightarrow{MN} est imposé par le sens d'orientation choisi. Si l'intensité va de A vers O , la force de Laplace s'écrit : $\vec{F}_L = i \overrightarrow{AO} \wedge \vec{B}$.
38. Pour étudier la stabilité d'une position d'équilibre, il faut étudier le signe de la **somme des moments** (ou des forces), ici $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{P}) + \mathcal{M}_{Oz}(\vec{F}_L)$, au voisinage de la position d'équilibre, pas seulement du terme en $\sin \theta$. De plus comme θ_{eq} est une position d'équilibre, il ne peut pas rester de terme d'ordre 0, dans le développement limité du moment résultant au voisinage de θ_{eq} . Le premier terme non-nul est nécessairement d'ordre 1 (proportionnel à ε).