Programme de colle

Semaine 7 (du 3/11 au 7/11)

Les colles se déroulent en trois parties : une (au moins, il peut y en avoir plusieures) question de cours tirée de la liste ci–dessous, puis un exercice imposé parmi ceux listés et enfin, si le temps le permet, un exercice au choix du colleur.

Partie 1 – Questions de cours

Évolution et équilibre chimique

- Établir le lien entre la création d'entropie et l'enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées
- Donner la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre K° et l'enthalpie libre standard de réaction, combinaison de réactions
- Énoncer la condition d'évolution d'un système physico-chimique à P et T fixées à l'aide de $\Delta_r G$ ou de Q_r et K^0
- Énoncer la relation de Van't Hoff, application à la détermination de la valeur de K° à une température quelconque
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final (équilibre $\neq$ transformation totale)
- Paramètres d'influence d'un équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé chimique

Électrostatique

- Énoncer la Loi de Coulomb, donner le champ et le potentiel électrostatique créés par une charge ponctuelle, énoncer le principe de superposition
- Donner la relation entre le champ électrostatique et son potentiel, conséquences sur la circulation de $\vec{E}$
- Énoncer les propriétés de symétries et d'invariances du champ électrostatique, exemples
- Définir les lignes de champ électrostatique et les surfaces équipotentielles, donner leur propriétés
- Définir le flux du champ électrostatique, énoncer le théorème de Gauss
- Exemples de calcul de champ :
  - boule uniformément chargée en volume
  - cylindre uniformément chargé en volume, cas du fil uniformément chargé en longueur
  - plaque infinie uniformément chargée en volume, cas du plan uniformément chargé en surface, application au condensateur plan

Partie 2 – Exercices imposés

Exercice 1 Toxicité des ions fluorures

La très grande toxicité des ions fluorure F^- s'explique par la formation d'un composé très stable avec les ions calcium (présents entre autres dans les os), le fluorure de calcium ou fluorine CaF_2.

1. À partir des données, calculer la constante de solubilité du fluorure de calcium.
2. On dispose de 100 mL d'une solution de nitrate de calcium ($Ca^{2+}, 2\,NO_3{}^-$) à la concentration $1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Combien de gouttes de solution de fluorure de sodium à $8{,}14 \times 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ faut-il ajouter pour qu'un précipité apparaisse ?
3. Dans 100 mL de la solution précédente de nitrate de calcium, on verse 10 mL de fluorure de sodium à $8{,}14 \times 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis on ajoute 200 mg de nitrate de baryum solide, $Ba(NO_3)_2$. Se forme-t-il du fluorure de baryum BaF_2 ?

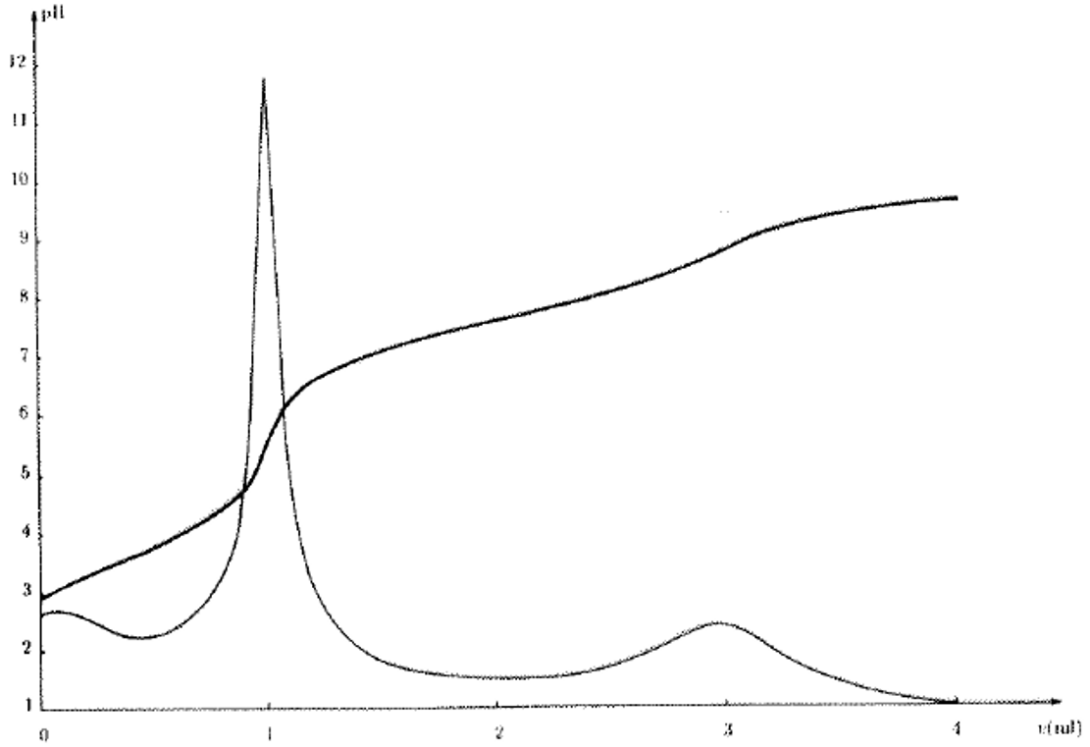
Données : (à 25 °C)
Solubilité du fluorure de calcium dans l'eau : $s = 1{,}99 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{p}K_s(BaF_2) = 6{,}0$;
Masse molaire du nitrate de baryum : $M = 261{,}3\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Volume d'une goutte : $v_g \approx 0{,}04\,\text{mL}$.

Exercice 2 Titrage d'acides faibles par une base faible

On titre $V_0 = 10{,}0\,\text{mL}$ d'une solution aqueuse contenant de l'acide formique (HCOOH) en concentration initiale C_1 et de l'acide hypochloreux (HClO) en concentration initiale C_2, par du phénolate de sodium (PhO^-,Na^+), à la

concentration $C = 0{,}100\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne ci-dessous la courbe de titrage pH-métrique, où v est le volume en mL de solution titrante versée, ainsi que la courbe dérivée $\dfrac{\text{d}pH}{\text{d}v}$. Le p$K_A$ de l'acide hypochloreux est p$K_{A2} = 7{,}5$.

1. Écrire les réactions supports du titrage. S'agit-il, d'après la courbe de titrage pH-métrique, de réactions simultanées ou successives ?
2. Déterminer C_1 et C_2, ainsi que le pK_{A1} du couple HCOOH/HCOO^-.
3. Déterminer, en utilisant la valeur du pH en fin de titrage, le pK_A du couple PhOH/PhO^-.
4. Retrouver par le calcul le pH en tout début de titrage.



Exercice 3 Hydrolyse du 2-bromo-2-methylpropane

L'hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane (ou bromure de tertiobutyle) est la réaction d'équation :

$$(\text{CH}_3)_3\text{C}{-}\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}{-}\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$$

On étudie sa cinétique dans un solvant constitué d'un mélange de 10% d'eau et de 90% de propanone. Les résultats de l'étude menée à 25 °C sont donnés ci-dessous, où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{C}{-}\text{Br}]$:

t (min)	0	120	240	480	720	1200	1800	2400
$C(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

1. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du premier ordre par rapport au 2-bromo-2-méthylpropane et calculer la constante de vitesse k.
2. Dans les mêmes conditions mais à 50 °C, le temps de demi-réaction est de 56 min. Calculer la constante de vitesse à cette température.
3. En déduire l'énergie d'activation E_a. On rappelle que $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 Alliage or–nickel

1. L'or métallique pur cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC). Les atomes d'or, occupant les nœuds de ce réseau, sont supposés assimilables à des sphères rigides de rayon R(Au). Fournir une représentation en perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.

2. Cette structure est dite compacte. Que signifie cette affirmation ? Calculer numériquement le paramètre de maille a associé à la maille conventionnelle et sa masse volumique ρ.

On cherche à décrire un alliage d'or et de nickel.

3. Préciser la position des sites octaédriques dans la maille conventionnelle de l'or. Calculer le rayon de ces sites et conclure sur la possibilité d'introduction du nickel à l'intérieur de ces sites.

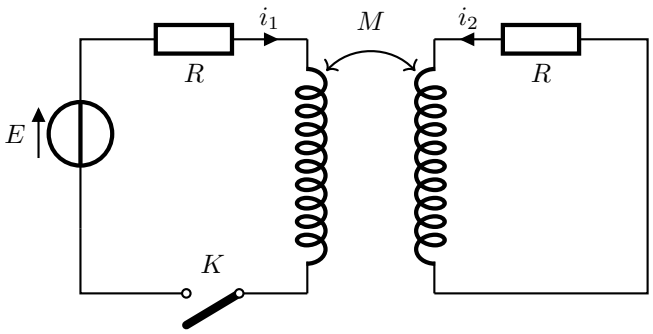
4. En fait cet alliage peut être décrit à l'aide d'une maille cubique conventionnelle CFC dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur chaque sommet. Comment nomme-t-on ce genre d'alliage ?

5. La masse volumique de cet alliage est notée ρ'. Exprimer la valeur du paramètre de maille a' relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de $M(\text{Au})$, $M(\text{Ni})$ et ρ'. La masse volumique de l'alliage est d'environ 10% inférieure à celle de l'or. En déduire a' avec une précision raisonnable.

Données : $M(\text{Au}) = 197\,\text{g·mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58\,\text{g·mol}^{-1}$; $\mathcal{N}_A = 6{,}022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}$; $R(\text{Au}) = 144\,\text{pm}$; $R(\text{Ni}) = 124\,\text{pm}$.

Exercice 5 Régime transitoire dans deux circuits couplés

On considère les deux circuits couplés suivant :



L'interrupteur est fermé à l'instant $t = 0$ et l'on suppose qu'avant fermeture les intensités étaient nulles.

1. Établir un système d'équations différentielles couplées vérifiées par les intensités $i_1(t)$ et $i_2(t)$ durant le régime transitoire.

2. Effectuer un bilan de puissance global pour les circuits couplés et interpréter physiquement les différents termes.

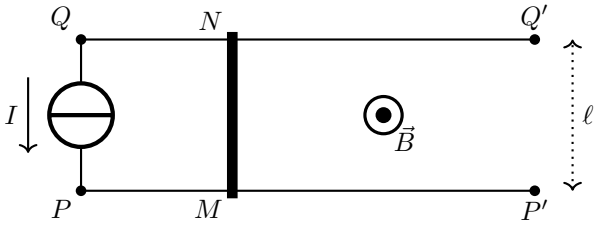
La symétrie de ce système différentiel permet de le découpler en introduisant les fonctions intermédiaires $S(t) = i_1(t) + i_2(t)$ et $D(t) = i_1(t) - i_2(t)$.

3. Écrire les équations différentielles vérifiées par $S(t)$ et $D(t)$.

4. Résoudre les équations différentielles précédentes. Déterminer enfin les expressions des intensités $i_1(t)$ et $i_2(t)$. Représenter l'allure des courbes de ces intensités. Commenter.

Exercice 6 Canon magnétique

On considère le circuit électrique plan ci-dessous, dans lequel le conducteur MN de masse $m = 500\,\text{g}$ peut glisser sans frottement et sans que le contact électrique soit rompu, sur les conducteurs QQ' et PP'. L'ensemble est placé dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}$ normal au plan du circuit. La distance entre les rails est $\ell = 10\,\text{cm}$.



Le circuit est alimenté par une source de courant stationnaire I. Déterminer la valeur de B pour pouvoir accélérer la masse jusqu'à une vitesse $v = 2{,}4 \times 10^3\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une distance $d = 3\,\text{m}$ si on peut produire un courant $I = 10^3\,\text{A}$.

Partie 3 – Exercices supplémentaires

Tout exercice de thermochimie.

Rappels de chimie de MPSI : réactions acido-basiques ou de précipitation, cinétique chimique, cristallographie.

Rappels de MPSI sur l'induction et les forces de Laplace.