

**Contenu :**

MP-MPI - Ex 1 : Dispositifs de freinage d'une luge.....1  
*Mécanique et induction*  
 MP-MPI - Ex 2 : Stratégies de charge d'un condensateur .....3  
*Electricité et thermodynamique*  
 MP-MPI - Ex 3 : Titrage de l'acide citrique .....6  
*Acides-bases*  
 MP - Ex 4 : Azote et phosphore .....7  
*Architecture de la matière & oxydants-réducteurs*

**MP-MPI - Ex 1 : Dispositifs de freinage d'une luge**

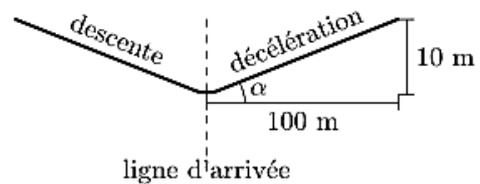
La luge est sport olympique depuis 1964. Le lugeur est allongé sur la luge qui glisse sur une piste de glace. Pour freiner, le lugeur ne peut compter que sur ses pieds car la luge ne comporte pas de frein. Pour la modélisation, on assimile l'ensemble {luge+lugeur} (désigné par la suite sous le terme simple de luge) à un point matériel  $M$  de masse  $m = 100 \text{ kg}$ . La piste est considérée comme un référentiel galiléen. L'accélération de la pesanteur est prise égale à  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ .

**2 • Dispositifs de freinage.**

La luge franchit la ligne d'arrivée à la vitesse  $v_a = 30 \text{ m.s}^{-1}$ . Dans cette partie, les frottements sont négligés devant les autres forces en jeu.

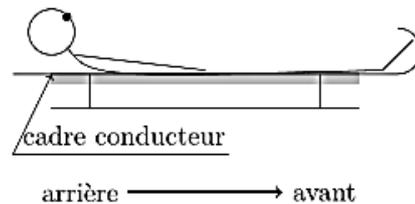
**Ralentissement mécanique**

2.1 – Le ralentissement à l'arrivée se fait sur une piste inclinée de 10 %. On note  $\alpha$  l'angle d'inclinaison. A l'aide d'un théorème énergétique, déterminer la longueur  $\ell_a$  de la piste de ralentissement nécessaire pour que la luge passe de  $v_a = 30 \text{ m.s}^{-1}$  à l'arrêt. Faire l'application numérique et conclure sur la faisabilité de cette méthode de ralentissement.

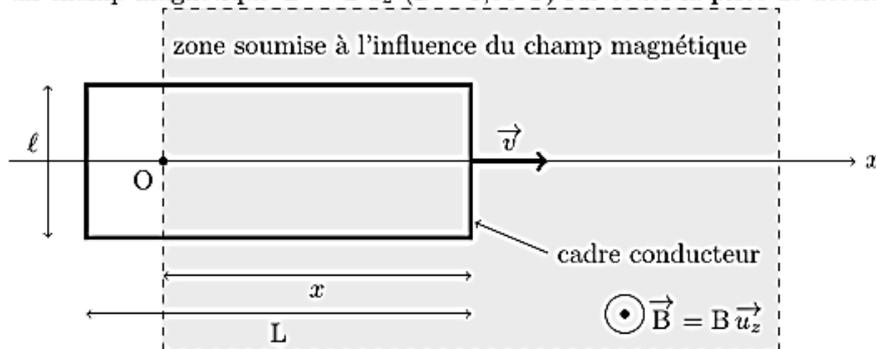


**Freinage par induction**

On cherche une autre solution que celle de la pente inclinée pour ralentir la luge : le freinage par induction. On fixe sous la luge un cadre métallique rigide, conducteur, rectangulaire, de résistance totale  $R_c = 10^{-3} \Omega$  et de côtés  $\ell \times L$  ( $\ell = 50,0 \text{ cm}$  et  $L = 100 \text{ cm}$ ). La piste est horizontale et le long de l'axe  $Ox$ , dont l'origine  $O$  est fixée sur la ligne d'arrivée, avant la zone de freinage. L'origine des temps est également fixée au passage de la ligne d'arrivée. L'axe  $Oz$  désigne la verticale ascendante.



Un dispositif crée un champ magnétique  $\vec{B} = B \vec{u}_z$  ( $B = 1,00 \text{ T}$ ) sur toute la piste de décélération.



Cadre conducteur entrant dans la zone magnétique

**2.2** - Décrire (sans calcul) les différentes phases du mouvement de la luge depuis la ligne d'arrivée jusqu'à ce qu'elle ait franchi complètement la zone soumise au champ magnétique, supposée ici d'une longueur supérieure à  $L$ .

**2.3** - Le champ magnétique a une valeur de  $1 \text{ T}$ . Est-ce élevé? Quel dispositif pourrait, par exemple, créer un champ de cette intensité? Quelle est l'ordre de grandeur du champ magnétique terrestre?

Dans la suite, on s'intéresse au mouvement du cadre lorsqu'il n'a pas entièrement pénétré dans la zone soumise à l'influence du champ magnétique  $\vec{B}$ .

**2.4** - Exprimer la force électromotrice  $e$  qui apparaît dans le cadre en fonction de la vitesse  $v$  du cadre, de sa largeur  $\ell$  et du champ magnétique  $B$ .

Le circuit électrique équivalent au cadre rectangulaire est constitué du générateur induite de force électromotrice  $e$  et de la résistance  $R_c$ . On néglige l'inductance propre du cadre.

**2.5** - Exprimer l'intensité  $i$  induite dans le cadre en fonction de  $B$ ,  $\ell$ ,  $v$  et  $R_c$ .

**2.6** - Exprimer la force de Laplace élémentaire  $d\vec{F}_L$  qui s'exerce sur un élément de cadre  $d\vec{\ell}$ , parcouru par l'intensité  $i$ . En déduire la résultante  $\vec{F}_L$  qui s'exerce sur le cadre, en fonction de  $B$ ,  $\ell$ ,  $v$  et  $R_c$ . Commenter le sens de cette force.

**2.7** - Etablir l'équation différentielle qui porte sur la vitesse  $v$  de la luge.

La solution de cette équation différentielle s'écrit :

$$v(t) = v_a e^{-t/\tau}$$

Où  $\tau$  est le temps caractéristique du mouvement lorsque la luge pénètre dans la zone soumise au champ magnétique.

**2.8** - Exprimer  $\tau$  en fonction de  $m$ ,  $B$ ,  $\ell$  et  $R_c$ . Application numérique.

**2.9** - Exprimer la position  $x(t)$  de la luge en fonction de  $t$ ,  $\tau$  et  $v_a$ .

**2.10** - Calculer la durée  $T$  que met le cadre pour pénétrer entièrement dans la zone magnétique.

**2.11** - En déduire l'expression de  $v(T)$ . Calculer numériquement la variation  $\Delta v = v_0 - v(T)$  de la vitesse de la luge entre les instants  $t = 0$  et  $T$ .

**2.12** - Quelle est la vitesse de la luge une fois que le cadre est entièrement dans la zone soumise au champ magnétique? Justifier. En déduire la longueur idéale de la zone soumise au champ magnétique.

**2.13** - La zone soumise au champ magnétique est limitée à la longueur idéale déterminée à la question précédente. Que se passe-t-il lorsque le cadre conducteur sort de cette zone?

**2.14** - On installe une alternance de zones magnétiques et non magnétiques. Combien de zones magnétiques sont nécessaires pour que la vitesse de la luge diminue jusqu'à environ  $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , vitesse à partir de laquelle le lugeur peut freiner avec ses pieds? Quelle est alors la longueur de la piste de ralentissement?

**2.15** - Citer un autre exemple d'utilisation du freinage par induction.

## MP-MPI - Ex 2 : Stratégies de charge d'un condensateur

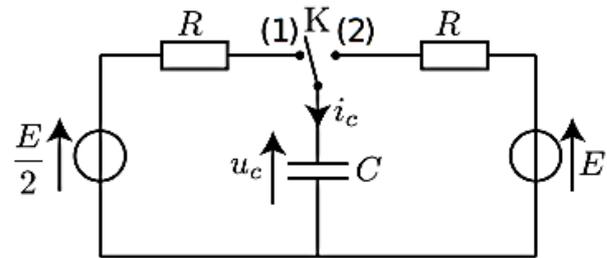
Le condensateur est une brique de base des circuits électroniques de commande ou de puissance. Lorsqu'un condensateur est utilisé comme une batterie, la question de sa recharge se pose. L'énergie est prélevée sur le réseau électrique, et on souhaiterait que 100% de cette énergie soit transférée au condensateur. Nous allons montrer que ceci dépend de la stratégie de charge retenue.

On appelle "rendement de la charge du condensateur" le rapport entre l'énergie stockée par le condensateur à l'issue de la charge et de l'énergie fournie par le générateur au cours de cette charge :

$$\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{stockée}}}{\mathcal{E}_{\text{fournie}}}. \quad (2)$$

- 10 - De manière générale, la charge se fait à travers la résistance totale du circuit  $R$ . On note  $C$  la capacité du condensateur et  $E$  la tension finale à atteindre aux bornes du condensateur. Montrer par des arguments dimensionnels que l'expression du rendement  $\eta$  ne peut pas dépendre des valeurs de  $R$ ,  $C$  ou  $E$ .

Dans les sous-parties III.1 et III.2 on raisonne sur le circuit ci-contre pour envisager deux méthodes de recharge, qui vont mener à deux valeurs de rendement différentes.



### III.1 Premier procédé de charge

L'interrupteur  $K$  est d'abord dans la position intermédiaire où il n'établit aucun contact.

Le condensateur étant initialement déchargé, on bascule l'interrupteur  $K$  dans la position (2) à  $t = 0$ .

- 11 - Établir l'équation différentielle portant sur  $u_c(t)$ .

On la mettra sous la forme  $\frac{du_c}{dt} + \frac{u_c}{\tau} = \frac{E}{\tau}$  avec  $\tau$  un paramètre dont on précisera l'expression.

- 12 - Déterminer sans utiliser l'équation différentielle la valeur de  $u_c(0^+)$  (juste après le basculement de l'interrupteur).

- 13 - Résoudre l'équation différentielle obtenue ci-dessus.

- 14 - Tracer l'allure de la solution  $u_c(t)$ .

- 15 - Donner en fonction de  $C$  et de  $E$  l'expression de l'énergie stockée par le condensateur à la fin de sa charge.

- 16 - Démontrer que le courant  $i_c$  s'écrit, pour tout  $t \geq 0$  :  $i_c(t) = \frac{E}{R} e^{-t/\tau}$ .

- 17 - Calculer alors l'énergie électrique fournie par le générateur sur l'ensemble de la charge.

- 18 - Quelle est la valeur du rendement de la charge (défini par l'expression (2)) avec la méthode envisagée ? Peut-il être optimisé en changeant la résistance  $R$  ?

### III.2 Second procédé de charge

On souhaite utiliser une méthode qui permet d'améliorer le rendement de la charge. On réalise une charge en deux temps. Le condensateur est initialement déchargé. L'interrupteur  $K$  est d'abord dans la position intermédiaire où il n'établit aucun contact. Puis il est fermé en position (1) à  $t = 0$ . Lorsque le régime transitoire qui s'ensuit est achevé, l'interrupteur est basculé en position (2).

- 19 - Déterminer l'expression de  $u_c(t)$  pendant la première phase de la charge.

**20** - Déterminer en fonction de  $R$  et de  $C$  l'expression de l'instant  $t_1$  pour lequel la tension  $u_c$  aux bornes du condensateur atteint 99% de sa valeur finale au cours de cette première étape.

Dans la suite, on considérera que la charge est totalement achevée à cet instant  $t_1$  (donc  $u_c(t_1) \simeq E/2$ ), et qu'on passe en phase 2 (basculement de l'interrupteur en position (2)).

**21** - Exprimer la tension  $u_c(t)$  aux bornes du condensateur au cours de la deuxième phase de charge, qui commence à l'instant  $t_1$ .

**22** - Tracer l'allure de  $u_c(t)$  en fonction du temps au cours de l'ensemble des deux phases de charge.

**23** - Exprimer l'intensité  $i_c$  qui traverse le condensateur pendant les deux phases de charge. On distinguera les cas en fonction de  $t$ .

**24** - Déterminer l'énergie électrique fournie par les deux générateurs pendant la charge. On utilisera  $e^{-5} \simeq 0$ .

**25** - En déduire le rendement pour cette nouvelle façon de procéder. Conclure quant aux avantages et désavantages par rapport à la première méthode.

### III.3 Généralisation à une charge en $N$ étapes

La section III.2 montre que la charge fractionnée en deux étapes permet un meilleur rendement. Nous établissons ici l'expression du rendement pour un fractionnement en  $N$  étapes. Notons  $t_0 = 0$  l'instant initial où le condensateur est déchargé. La première étape a lieu de  $t_0$  à  $t_1 = 5\tau$ , par un générateur de tension  $E/N$ , à travers une résistance  $R$ .

De manière générale, l'étape numéro  $k$  de la charge ( $k = 1$  à  $N$ ) a lieu de  $t_{k-1}$  à  $t_k$ , par un générateur de tension  $kE/N$ , à travers une résistance  $R$ .

On a  $t_k = k \times 5\tau$ .

Au début de l'étape  $k$ ,  $u_c(t_{k-1}) = (k-1)E/N$ , et à la fin de l'étape  $k$ ,  $u_c(t_k) = kE/N$ .

Lors de l'étape  $k$  de la charge, déterminer (notamment en fonction de  $k$  et de  $N$ ) :

**26** - l'équation différentielle suivie par la tension  $u_c(t)$  aux bornes du condensateur, puis l'expression de sa solution  $u_c(t)$ ,

**27** - l'expression de l'intensité  $i_c(t)$  traversant le condensateur,

**28** - l'expression de l'énergie fournie par le générateur (on utilisera  $e^{-5} \simeq 0$ ).

En déduire ensuite :

**29** - l'expression de l'énergie fournie par le générateur lors de l'ensemble de la charge,

**30** - puis montrer enfin que le rendement de la charge en  $N$  étapes s'écrit  $\eta = \frac{N}{N+1}$ .

### III.4 Point de vue thermodynamique

La partie III.3 montre que le rendement de la charge peut tendre vers 1 si on multiplie les étapes. D'un point de vue thermodynamique, ceci devrait se traduire par une charge réversible, ce que nous allons prouver ici. Cette sous-partie ne nécessite pas d'avoir traité les autres pour y répondre.

On considère une résistance  $R$  parcourue par un courant constant  $I$ . Le régime est stationnaire. On s'intéresse uniquement aux irréversibilités liées à l'effet Joule, et en particulier la température et la pression du matériau qui constitue la résistance sont uniformes, constantes, égales respectivement à la température  $T_0$  et à la pression  $p_0$  du milieu extérieur.

**31** - Déterminer l'expression du transfert thermique  $Q$  reçu par la résistance pendant une durée  $\Delta t$ , de la part du milieu extérieur, en fonction de  $R$ ,  $I$  et  $\Delta t$ . Commenter son signe.

**32** - Déterminer l'expression de l'entropie créée pendant une durée  $\Delta t$ , en fonction de  $T_0$ ,  $R$ ,  $I$  et  $\Delta t$ . Commenter son signe.

- 33** - En déduire une relation générale entre l'énergie  $\mathcal{E}_{\text{diss}}$  dissipée par effet Joule dans la résistance (énergie dégradée ou gâchée), l'entropie créée et la température  $T_0$  du milieu extérieur.

Retournons à la charge du condensateur. Nous avons montré que pour une charge en  $N$  étapes à travers une résistance  $R$ , jusqu'à une tension finale  $E$ , le rapport entre l'énergie stockée par le condensateur à l'issue de la charge ( $\mathcal{E}_{\text{stockée}} = CE^2/2$ ) et de l'énergie fournie par le générateur au cours de cette charge s'écrit :

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{stockée}}}{\mathcal{E}_{\text{fournie}}} = \frac{N}{N+1}. \quad (3)$$

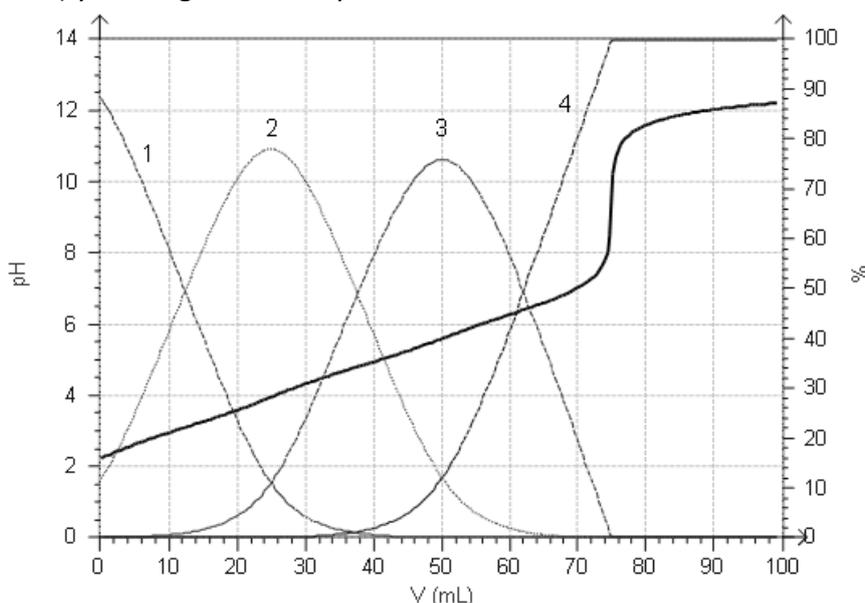
- 34** - En déduire l'expression de l'entropie créée lors de la charge en fonction de  $N$ ,  $E$  et  $C$ . Peut-on tendre vers la réversibilité en multipliant les étapes ?

### MP-MPI - Ex 3 : Titrage de l'acide citrique

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné par la formule  $H_3A$ .

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : « A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50,0 mL de limonade, les verser dans un bécher. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ».

- 1) Proposer une explication à l'étape de dégazage.
- 2) Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?
- 3) La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique  $H_3A$  de concentration  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces ( $H_3A$ ,  $H_2A^-$ ,  $HA^{2-}$  et  $A^{3-}$ ) y sont également représentés.



- a) Identifier les courbes 1 à 4.
- b) Déterminer graphiquement les  $pK_a$  des différents couples.
- c) Donner la (les) réaction(s) de dosage.
- d) Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.
- e) Ce dosage pourrait-il expérimentalement être suivi par colorimétrie avec l'un des indicateurs colorés proposés ci-dessous ? Justifier.

	Hélianthine	Bleu de Bromophénol	Bleu de Bromothymol	Phénolphtaléine
$pK_a$	3,4	3,5	7,0	9,4

4) Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent  $v_e = 12$  mL.

- a) Faire un schéma du dispositif utilisé pour le dosage.
- b) Déterminer la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

## MP - Ex 4 : Azote et Phosphore

### Données :

Tableau périodique des éléments et électronégativités sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																	He ---
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Masse molaire de l'ion nitrate :  $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à  $pH = 0$  et à  $298 \text{ K}$  :

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{2(g)}/H_{(aq)}^+$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_3^-(aq)/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
$E^\circ/V$	-0,76	0	0,77	0,97	1,23

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

## Partie A – L'ammoniac et la phosphine

### A.1 Structures et changements d'état

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac  $NH_3$  et la phosphine  $PH_3$ . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique  $AH_3$  ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (Figure 1). L'angle au sommet  $\alpha$  vaut  $107^\circ$  pour  $NH_3$  et  $94^\circ$  pour  $PH_3$ .

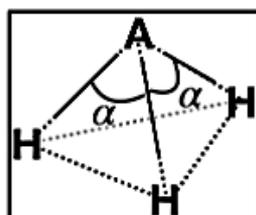


Figure 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A – H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

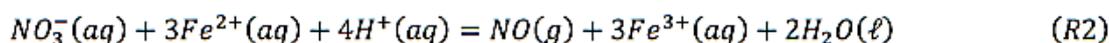
- Q1.** Dans le cas de l'ammoniac  $NH_3$ , reproduire le schéma de la Figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).
- Q2.** Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à  $-33^\circ\text{C}$  et la phosphine bout à  $-133^\circ\text{C}$ .

- Q3.** Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

## Partie B – Titration des ions nitrate dans un engrais

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate  $NO_3^-$ , qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse  $m = 400 \text{ mg}$  d'engrais liquide,  $5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré et  $V_1 = 30,0 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr contenant des ions  $Fe^{2+}(aq)$  à la concentration  $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Le mélange est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions  $Fe^{2+}(aq)$  sont introduits en excès.



Les ions  $Fe^{2+}(aq)$  restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2K^+, Cr_2O_7^{2-}$ )(aq) de concentration  $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'équivalence est repérée pour un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

- Q17.** Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate  $NO_3^-$  (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).
- Q18.** Déterminer, à  $298 \text{ K}$ , la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.
- Q19.** Établir l'équation de la réaction (R3) support du titrage des ions  $Fe^{2+}(aq)$  restants.
- Q20.** En déduire l'expression de la quantité  $n_1$  d'ions  $Fe^{2+}(aq)$  restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R2) en fonction de  $c_2$  et  $V_2$ , puis calculer  $n_1$ .
- Q21.** Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction  $n_1$ ,  $c_1$  et  $V_1$  puis réaliser l'application numérique.
- Q22.** En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.