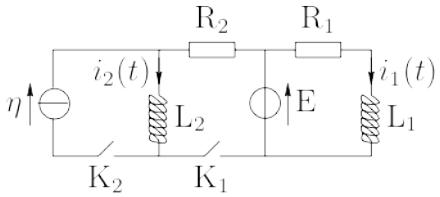
DM0 ⋆ Retour sur la sup

Exercice 1 (Évolution suivie)

On suppose le régime permanent atteint avec K_1 et K_2 ouverts.



1. On ferme l'interrupteur K_1.
   (a) Quelles sont les valeurs de $i_1(0)$ et $i_2(0)$ ainsi que les limites quand $t \to \infty$?
   (b) Déterminer les équations différentielles pour i_1 et i_2.
   (c) Comment évoluent les courants $i_1(t)$ et $i_2(t)$? Tracer $i_2(t)$.
2. Après avoir laissé le régime permanent s'installer, on ferme l'interrupteur K_2 (K_1 restant fermé). Mêmes questions que précédemment.

Exercice 2 (Mouvements dans le champ de pesanteur terrestre)

Les mouvements des corps, plongés dans un champ de pesanteur uniforme d'intensité $g = 9{,}81$ m.s^{-2}, seront décrits par rapport à un référentiel galiléen muni d'un axe (Oz) vertical descendant. On assimilera les corps étudiés à des points matériels.

On rappelle le théorème d'Archimède : « Tout corps plongé dans un fluide subit de la part de ce fluide une poussée verticale de bas en haut, dont l'intensité est égale au poids du fluide déplacé. » Cette poussée est appelée poussée d'Archimède et notée $\overrightarrow{\Pi}_{\text{fluide}}$. Dans tout cet exercice, on négligera la poussée d'Archimède de l'air.

Chute d'une bille dans l'eau

Une bille de rayon r possède une masse volumique ρ égale à celle de l'eau. Elle est lâchée, sans vitesse initiale au-dessus d'un récipient contenant de l'eau. La position de départ de la bille se trouve à une hauteur h au-dessus de l'interface air/eau, laquelle est située à l'altitude $z = 0$. Elle pénètre dans le liquide à l'instant $t = 0$ avec une vitesse de norme v_0. À l'intérieur du liquide, elle subit, entre autres, une force de frottement opposée à la vitesse $\overrightarrow{v}$, de la forme : $\overrightarrow{f} = -6\pi\,\eta\,r\,\overrightarrow{v}$ où η est le coefficient de viscosité dynamique de l'eau.

1. Calculer h en fonction de g et v_0 en négligeant les frottements dus à l'air.
2. Faire le bilan des actions exercées sur la bille lorsqu'elle se trouve dans le liquide. Écrire l'équation du mouvement.
3. En déduire l'expression de la vitesse $\overrightarrow{v}(t)$ en fonction de ρ, r, η, v_0. Que se passe-t-il lorsque t devient très grand ?
4. Calculer la distance totale d parcourue dans l'eau par la bille.
5. Quelle est la durée T nécessaire à la bille pour s'approcher à moins de 1 μm de sa position d'équilibre ?

Données :

— $\rho = 1{,}0.10^3$ kg.m^{-3}
— $r = 3{,}0.10^{-3}$ m
— $v_0 = 0{,}50$ m.s^{-1}
— $\eta = 1{,}0.10^{-3}$ Pa.s

Pluie

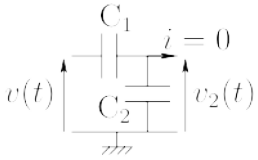
Une particule de poussière de masse initiale m_0 tombe verticalement à travers un nuage de vapeur d'eau. Elle part de la cote $z = 0$ à l'instant $t = 0$ avec une vitesse initiale nulle.

Du fait de la condensation de vapeur, la masse m du système qui tombe augmente entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$ de la quantité : $\mathrm{d}m = a\,m\,v\,\mathrm{d}t$ où a est une constante positive, m est la masse de la particule à l'instant t et v est la norme de la vitesse de la particule à l'instant t.

6. Préciser l'unité de a.
7. Écrire la relation fondamentale de la dynamique à l'instant t pour la particule.
8. Exprimer $\mathrm{d}z$, variation élémentaire d'altitude entre t et $t+\mathrm{d}t$, en fonction de a, g, v et dv, variation élémentaire de la vitesse entre les mêmes instants.
9. Exprimer alors v en fonction de a, g et z. Calculer v lorsque la particule a chuté de 100 m. On prendra $a = 1{,}0.10^{-2}$ S.I.
10. Exprimer la variation élémentaire d'altitude $\mathrm{d}z$ en fonction de a, g, z et $\mathrm{d}t$.
11. En déduire l'expression de t en fonction de a, g et z. Calculer la durée nécessaire pour que la particule chute de 100 m. (On pourra poser $\varphi^2 = 1 - e^{-2\,a\,z}$.)
12. Que devient l'expression de la vitesse en fonction du temps si a tend vers zéro ?

Exercice 3 (Oscillateur en régime sinusoïdal forcé)

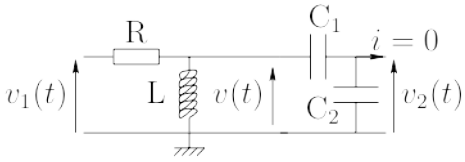
On considère le quadripôle représenté ci-dessous. Dans ce montage, C_1 et C_2 sont les capacités des deux condensateurs ; $v(t)$ et $v_2(t)$ sont les valeurs instantanées des tensions d'entrée et de sortie du quadripôle. On suppose que le régime de fonctionnement du quadripôle est sinusoïdal de pulsation ω.



Pour la suite du problème, on utilisera la notation complexe, c'est-à-dire que l'on note $\underline{V}$, l'**amplitude complexe** de la grandeur instantanée sinusoïdale $v(t)$.

1. Exprimer le rapport $\underline{V}_2/\underline{V}$ en fonction de C_1 et C_2. Quelle relation existe-t-il entre les phases de $v_2(t)$ et de $v(t)$?

On considère maintenant le quadripôle représenté sur la figure ci-contre. On reconnaît en partie dans cette représentation le quadripôle de la question précédente. Dans ce montage, R est la valeur de la résistance, L celle de l'inductance de la bobine ; $v_1(t)$ est la tension d'entrée du nouveau quadripôle.



On convient de noter $\underline{Z}$ l'impédance complexe de l'ensemble formé par la bobine d'inductance L et les deux condensateurs C_1 et C_2.

2. Établir l'expression de $\underline{Z}$ en fonction de L, C_1, C_2 et ω.
3. Exprimer le rapport $\underline{V}/\underline{V}_1$ en fonction de R et $\underline{Z}$, puis en fonction de R, L, C_1 , C_2 et ω.
4. En déduire l'expression de la fonction de transfert $\underline{T}(\mathrm{j}\omega) = \underline{V}_2/\underline{V}_1$ que l'on mettra sous la forme

$$\underline{T}(\mathrm{j}\omega) = \frac{1}{a + \dfrac{1}{b\,\mathrm{j}\omega} + d\,\mathrm{j}\omega}$$

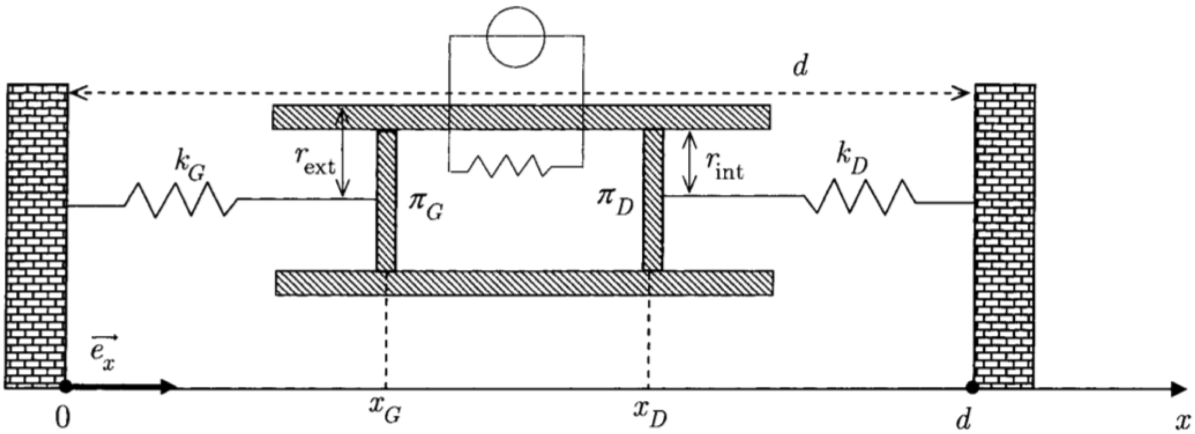
   en explicitant les coefficients a, b et d en fonction de R, L, C_1 et C_2 ainsi que leurs dimensions.
5. Déterminer le comportement asymptotique de $\underline{T}(\omega)$ en basses et hautes fréquences. On cherchera un comportement de la forme $\underline{T} \to \alpha\,\omega^n$ où α est un nombre complexe et n un entier positif ou négatif.
6. Déterminer les équations des droites asymptotes, à basse et haute fréquence, dans le diagramme de Bode.

Exercice 4 (Premier principe)

On étudie ici un dispositif expérimental constitué d'un cylindre horizontal, aux parois indéformables, de rayon intérieur r_{int} et de rayon extérieur r_{ext}, fermé de part et d'autre par deux pistons de masses et d'épaisseurs négligeables (cf. ci-dessous). Le cylindre est fixe dans le référentiel du laboratoire et les pistons sont mobiles. Sur le piston gauche noté π_{G} est accroché un ressort de raideur k_{G} et de longueur à vide $x_{\text{G},0}$ relié à l'autre extrémité à un support fixe. De la même façon, sur le piston droit noté π_{D} est accroché un ressort de raideur k_{D} et de longueur à vide $d - x_{\text{D},0}$ relié à l'autre extrémité à un support fixe. Un axe Ox muni d'un vecteur unitaire $\overrightarrow{e_x}$ permet de repérer les positions x_{G} et x_{D} respectivement des pistons π_{G} et π_{D}. Pour toute la suite on posera $\text{L} = x_{\text{D},0} - x_{\text{G},0}$.

Les constantes de raideur des ressorts sont réglables par l'utilisateur au travers d'un système non décrit, sans pour autant modifier les abscisses à vide $x_{\text{G},0}$ et $x_{\text{D},0}$. Une résistance chauffante de volume et de capacité thermique négligeables permet d'apporter de l'énergie thermique au fluide qui se trouve à l'intérieur du cylindre.

On suppose qu'à l'équilibre mécanique du système, la pression est uniforme dans le cylindre. On supposera en outre dans toute la suite que les frottements lors du déplacement des pistons sont totalement négligeables du point de vue énergétique.



Le cylindre contient n_{g} moles de gaz assimilable à un gaz parfait de rapport de capacités thermiques γ. À l'extérieur du cylindre, on crée un vide suffisamment poussé, de sorte qu'il n'y ait pas de forces de pression liées à l'atmosphère extérieure au cylindre. Les parois du cylindre et des pistons sont parfaitement calorifugées.

<u>Données</u> : Constante des gaz parfaits : $\text{R} = 8{,}31$ J.mol^{-1}.K^{-1}, $r_{\text{int}} = 5{,}0$ cm, $\text{L} = 0{,}40$ m, $\gamma = 1{,}4$, $n_{\text{g}} = 0{,}020$ mol, $\text{P}_{\text{A}} = 1{,}0.10^4$ Pa, $k_1 = 500$ N.m^{-1} et $\alpha = 1{,}3$. Même si leurs valeurs ne sont pas spécifiées, $x_{\text{G},0}$ et $x_{\text{D},0}$ sont considérées comme faisant partie des données.

Ressorts identiques : $k_{\text{D}} = k_{\text{G}} = k_1$

Les constantes de raideur des deux ressorts sont réglées identiquement à une valeur notée k_1.

1. La résistance chauffante n'est pas alimentée électriquement. Le dispositif expérimental est dans l'état d'équilibre noté A. Le gaz à l'intérieur du cylindre est à la pression P_{A} connue.
   (a) Par un bilan de forces sur chacun des pistons, exprimer les positions d'équilibre $x_{\text{G,A}}$ et $x_{\text{D,A}}$ respectives des pistons π_{G} et π_{D}, en fonction de $x_{\text{G},0}$ ou $x_{\text{D},0}$, r_{int}, P_{A} et k_1.
   (b) En déduire l'expression du volume V_{A} occupé par le gaz en fonction de L, r_{int}, P_{A} et k_1. Calculer V_{A}.
   (c) Exprimer littéralement puis calculer numériquement la température T_{A} du gaz.
2. On alimente électriquement la résistance chauffante pendant une durée déterminée, qui apporte au gaz l'énergie Q_1 sous forme de chaleur. Le gaz atteint alors un nouvel état d'équilibre noté B. Le volume final occupé par le gaz est mesuré et vaut $\text{V}_{\text{B}} = \alpha \text{V}_{\text{A}}$, avec $\alpha > 1$.
   (a) Exprimer les positions d'équilibre $x_{\text{G,B}}$ et $x_{\text{D,B}}$ respectives des pistons π_{G} et π_{D}, en fonction de $x_{\text{G},0}$, $x_{\text{D},0}$, V_{A}, r_{int} et α (on pourra en particulier exploiter les symétries du problème). Calculer V_{B}.
   (b) Exprimer la pression P_{B} du gaz dans l'état B en fonction de α, P_{A}, k_1, L et r_{int}. Calculer P_{B}.

(c) Calculer la température T_B du gaz dans l'état B après l'avoir écrite en fonction de P_B, V_B, n_g et R.

(d) Exprimer la quantité d'énergie reçue par transfert mécanique (travail) par le gaz ($W_{A\to B}$) au cours de la transformation en fonction de P_A, P_B, r_{int} et k_1. Calculer $W_{A\to B}$.

(e) Exprimer Q_1 en fonction de P_A, P_B, T_A, T_B et des données du problème. Calculer Q_1.

Ressorts distincts : $k_D = k_1$ et $k_G = 2k_1$

Le dispositif expérimental étant dans l'état d'équilibre B, on modifie instantanément la constante de raideur du ressort de gauche tel que $k_G = 2k_1$. Ceci a pour conséquence de modifier instantanément la force qu'exerce le ressort gauche sur le piston. La constante de raideur du ressort droit est inchangée ($k_D = k_1$). On suppose que le gaz atteint un nouvel état d'équilibre noté C (pas d'oscillations permanentes). On note $x_{G,C}$ et $x_{D,C}$ les nouvelles positions d'équilibre respectivement des pistons π_D et π_D. On admettra que $x_{G,C} > x_{G,B}$ et $x_{D,C} > x_{D,B}$.

L'objectif des questions qui suivent est de déterminer la pression P_C de l'état d'équilibre C.

3. Montrer qu'à l'équilibre, le volume occupé par le gaz V_C et la pression du gaz sont reliés par une relation du type $V_C = \beta P_C + V_0$ dans laquelle β et V_0 sont des constantes que l'on déterminera en fonction des données du problème, puis que l'on calculera.
4. Exprimer la variation d'énergie interne du gaz $\Delta U_{B\to C}$ entre les états B et C en fonction des variables d'états correspondant à l'équilibre B, des données du problème, de β, V_0 et P_C.
5. Exprimer la quantité d'énergie échangée par transfert mécanique (travail) par le gaz ($W_{B\to C}$) au cours de la transformation en fonction des variables d'états correspondant à l'équilibre B, des données du problème et de P_C (pour cela, on exprimera séparément le travail dû au piston gauche et le travail dû au piston droit).
6. En utilisant les résultats des questions précédentes, montrer que P_C est solution d'une équation de la forme $aP_C^2 + bP_C + c = 0$ dans laquelle a, b et c sont des constantes que l'on exprimera en fonction des variables d'états correspondant à l'équilibre B et des données du problème.

Exercice 5 (Oxydoréduction : Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse)

Découvert en 1812, le diiode (I_2) est un solide noir qui se transforme à température ambiante en vapeur de couleur violette. Jadis obtenu à partir d'algues, le diiode est maintenant principalement issu du traitement de saumures de certains puits de pétrole. Nous consommons quotidiennement de l'iode (sous forme d'iodure I^-), le sel de table est iodé pour des raisons diététiques : le manque d'iode provoque des troubles thyroïdiens. Dans ce problème, nous allons étudier un changement d'état du diiode. L'élément iode se rencontre très souvent en chimie car il existe dans différents états d'oxydation ce qui conduit à de nombreuses réactions d'oxydoréduction et à son utilisation pour la réalisation de solutions titrantes. La couleur des solutions aqueuses d'iode permet de mesurer aisément la vitesse de réactions où cet élément intervient. Enfin, sous la forme d'iodure, l'iode est dosé par argentimétrie en mettant à profit la très faible solubilité dans l'eau de l'iodure d'argent. Ces deux dernières caractéristiques ne seront pas étudiées ici.

Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stoechiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.

L'état de référence utilisé pour exprimer l'activité des espèces en solution aqueuse est une solution de l'espèce de molarité $c^0 = 1{,}0$ mol.L^{-1} se comportant comme une solution infiniment diluée. Dans ces conditions l'activité de l'espèce i est : $a_i = \gamma_i C_i / c^0$. Dans l'intégralité de ce sujet, on considérera que les espèces sont suffisamment diluées pour avoir $\gamma_i = 1$.

Masse molaire atomique des éléments exprimée en g.mol^{-1} : O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,90

Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+.

Solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C : $s = 0{,}340$ g.L^{-1} (c'est la concentration massique maximale en **diiode** I_2 que peut contenir une phase aqueuse). L'iodure de potassium (KI) et l'iodate de potassium (KIO_3) sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse

1. On veut dissoudre, à 25 °C, 5,0 g de diiode dans 0,5 L d'eau. Montrer que cette opération n'est pas réalisable dans de l'eau pure.

2. En phase aqueuse, le diiode et l'iodure donnent lieu à une réaction de complexation rapide (réaction 1) dont la constante d'équilibre, à 25 °C, est $K_1^0 = 750$:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad \text{(réaction 1)}$$

DM0

C'est d'ailleurs l'absorbance (à 352 nm) de l'ion I_3^- qui est à l'origine de la couleur jaune des solutions aqueuses obtenues à partir de diiode et d'iodure. Exprimer la constante d'équilibre K_1^0 en fonction des concentrations molaires $[I^-]$, $[I_2]$ et $[I_3^-]$.

3. On prépare une solution A en introduisant, à 25 °C, 5,0 g de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 500 mL et en complétant avec de l'eau déminéralisée.

   (a) Calculer la concentration molaire en ion potassium $C_2 = [K^+]$.

   (b) Exprimer la concentration molaire en ion iodure $[I^-]$ et celle en diiode $[I_2]$ à l'équilibre, en fonction de celle en I_3^-.

   (c) Déduire de la question précédente et de l'expression de la constante d'équilibre K_1^0 la valeur de la concentration molaire $[I_3^-]$ puis celle en ion iodure et en diiode.

   (d) Montrer que le diiode est bien totalement solubilisé dans la solution A.

Préparation d'une solution aqueuse de diiode

Les solutions aqueuses de diiode de titre parfaitement défini utilisées dans divers dosages sont généralement obtenues à partir de la réaction totale, en milieu acide, entre les ions iodate (IO_3^-) et iodure (I^-) en excès. Cette production de diiode en phase aqueuse évite la manipulation du diiode solide qui présente l'inconvénient de se sublimer à température ambiante et d'être peu soluble dans l'eau.

4. Écrire la demi-équation électronique du couple IO_3^-/I_2 dans le sens de la réduction.

5. Écrire la demi-équation électronique du couple I_2/I^- dans le sens de l'oxydation.

6. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions iodate en phase aqueuse.

7. Quelle masse d'iodate de potassium (KIO_3) doit-on utiliser, en présence d'un excès d'ions iodure, pour préparer, à 25 °C et en milieu acide, 2,0 L de solution C ayant une concentration molaire totale en diiode libre $[I_2]$ ou complexé $[I_3^-]$: $C_T = [I_2] + [I_3^-] = 0{,}0100$ mol.L^{-1} ?

8. Les ions iodure introduits sont utilisés pour réduire l'iodate et pour complexer en ion I_3^- une partie du diiode formé de telle sorte que la concentration en diiode libre restante reste inférieure à sa solubilité.

   (a) Déduire de la solubilité massique s la valeur numérique de la solubilité molaire du diiode notée $[I_2]_{max}$ exprimée en mol.L^{-1}.

   (b) Pour $[I_2] = [I_2]_{max}$ calculer les concentrations molaires $[I_3^-]$ et $[I^-]$ de la solution C.

   (c) Donner l'expression et la valeur numérique de la masse minimale d'iodure de potassium qu'il faut utiliser pour préparer 2,0 L de solution C. Expliquer pourquoi cette masse minimale correspond à $[I_2] = [I_2]_{max}$.

Dosage d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium par la solution C

La solution aqueuse C préparée à la partie précédente est maintenant utilisée pour doser une solution D de thiosulfate de sodium.

9. Lors de la réaction de dosage, l'élément iode passe de la forme I_2 à la forme I^- tandis que le soufre passe de la forme $S_2O_3^{2-}$ à la forme $S_4O_6^{2-}$. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction associée à ce dosage.

10. On introduit 10,00 mL de solution D à doser dans un erlenmeyer puis on verse progressivement la solution C.

    (a) Comment repère-t-on la fin du dosage ?

    (b) La fin du dosage est obtenue après avoir versé 18,50 mL de solution C. Déduire de ce résultat la valeur de la concentration molaire en thiosulfate $[S_2O_3^{2-}]$ de la solution D.