COLLES DE PHYSIQUE - MPI – 2025-2026

<u>Colle N°3 : 29 Septembre au 03 Octobre 2024</u>

▪ Au programme des exercices

→ **Révisions de mécanique** de MP2I (**attention !** pas encore de particules chargées, de forces centrales ni de mécanique du solide !)

→ **Chapitre CHIM1** : Systèmes chimiques, réaction chimique, constante d'équilibre thermodynamique et loi d'action de masse. Application à la détermination du sens d'évolution d'un système et à la recherche de son état final. Ruptures d'équilibre, formulation d'hypothèse sur le caractère très peu avancé ou quasi-total d'une réaction.

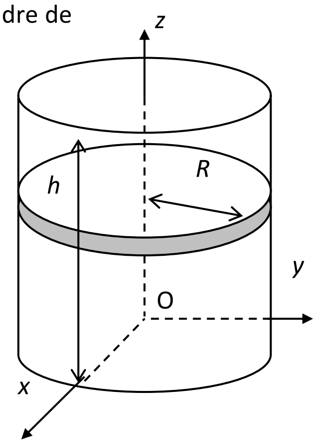
Si les réactions avec solides peuvent être étudiées, les notions de solubilité ou de constante de solubilité sont hors-programme.

Les réactions acido-basiques n'ont pas encore été traitées (les Ka, Ke, pH etc. ne sont pas encore définis)

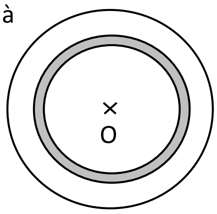
Pas d'exercice avec des mélanges gazeux

▪ Questions de cours seules

1. **a.** ❤ Faire un schéma du repérage en coordonnées cylindriques. Donner les expressions d'un déplacement élémentaire, du volume élémentaire, Rappeler les expressions de la surface latérale d'un cylindre de rayon r et de hauteur h, ainsi que son volume.



b. Donner les expressions des surfaces mésoscopiques correspondant à une couronne dans le plan $\boldsymbol{z = cte}$ et d'une couronne à $\boldsymbol{r = cte}$ (remarque : ces deux résultats doivent pouvoir être donnés sans calculs par analyse géométrique, mais la démonstration doit être connue).



2. **a.** ❤ Faire un schéma du repérage en coordonnées sphériques. Rappeler les expressions de la surface et du volume d'une sphère de rayon r.

b. Donner les expressions d'un déplacement élémentaire, du volume élémentaire, ainsi que du volume mésoscopique correspondant à une écorce sphérique de rayon r et d'épaisseur dr (remarque : ce résultat doit pouvoir être donné sans calculs par analyse géométrique, mais la démonstration doit être connue).

3. ❤ Expression du gradient en coordonnées cartésiennes, dimension

4. Définition et propriétés du gradient

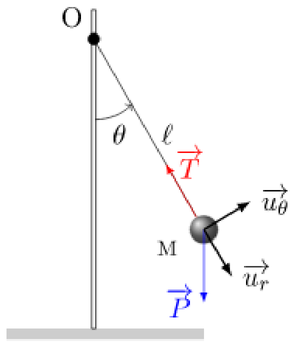
5. ❤ Donner sans démonstration les expressions des vecteurs position, déplacement élémentaire, vitesse et

6. Un point matériel M de masse m est suspendu à un fil supposé inextensible de longueur L. On suppose que le fil reste toujours tendu. A $t = 0$, le point M est lâché depuis un angle α par rapport à la verticale, avec une vitesse initiale v_0.

   a) ❤️ Etablir l'équation différentielle du mouvement du pendule en exploitant, au choix de l'examinateur, la seconde loi de Newton ou le théorème de la puissance mécanique.

   b) ❤️ Donner l'expression de l'énergie mécanique du système en un point quelconque.

   c) Etablir l'expression de la tension T du fil. A quelle condition le fil reste-t-il tendu ?



7. ❤️ Un étudiant glisse sur une piste de ski depuis une altitude $h = 15\ m$. Sa vitesse initiale est nulle. On note $\alpha = 30°$ l'angle entre la piste et l'horizontale. On tient compte d'une force de frottement constante F. Déterminer l'expression de la vitesse du skieur en bas de la pente en fonction de la force F.

8. ❤️ Soit un système M de masse m relié à un ressort vertical de constante de raideur k et de longueur à vide l_0, se déplaçant sans frottements ; on repère la position du point M à l'aide de l'axe (Oz) descendant où O représente le point d'attache du ressort. Il vérifie l'équation différentielle suivante :

$$m\ddot{z} + k(z - l_0) = mg$$

Résoudre cette équation différentielle après l'avoir mise sous forme canonique pour les conditions initiales suivantes : vitesse initiale v_0, position initiale z_0 .

9. On considère une personne de masse m voulant faire du saut à l'élastique avec un élastique caractérisé par une constante de raideur k et une longueur à vide ℓ_0.

   a- ❤️ Lorsque la personne est suspendue à l'élastique, établir la longueur à l'équilibre de cet élastique à l'aide du PFD.

   b- ❤️ Rappeler les relations vérifiées par l'énergie potentielle pour un système conservatif à un degré de liberté à l'équilibre.

   c- Etablir l'équation permettant de déterminer la longueur maximale de l'élastique au cours du saut à l'aide d'une méthode énergétique (ne pas la résoudre).

10. ❤️ Considérons l'équation différentielle : $\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2 X_0\, cos(\omega t)$. Donner la forme de la solution $x(t)$ en régime sinusoïdal forcé, présenter la grandeur complexe associée $\underline{x}(t)$, et exploiter l'équation différentielle pour établir l'expression de $\underline{x}(t)$ en fonction des grandeurs caractéristiques du système et de l'excitation. Etablir l'expression de l'amplitude ; indiquer comment obtenir la phase à l'origine de la solution.

11. Considérons l'amplitude complexe d'expression : $\underline{X_M}(u) = X_m e^{i\varphi} = \frac{\omega_0^2\, X_0}{\left(-\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q} i\omega + \omega_0^2\right)}$.

    a) ❤️ Etablir l'expression de l'amplitude X_M en fonction de la pulsation réduite $u = \frac{\omega}{\omega_0}$ et indiquer les caractéristiques de la réponse fréquentielle selon la valeur du facteur de qualité : asymptotes, allure des courbes de réponse X_M.

    b) Existence et caractéristiques de la résonance : donner les résultats.

    c) ☆ Démontrer les résultats précédents.

12. ☆ Établir la relation de la statique des fluides dans le seul champ de pesanteur, en admettant que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée verticale ascendante z. On étudiera un cylindre de hauteur dz et de surface quelconque S_0.

13. Considérons un iceberg en équilibre dans l'eau (on pourra modéliser ce dernier par un bloc rectangulaire de hauteur h et de surface S).

a- ❤ Exprimer les différentes forces s'exerçant sur l'iceberg.

b- ☆ Quel est le rapport de la hauteur immergée à la hauteur totale ?

Données : ρ_{liq} = 1 g.cm^{-3} et ρ_{glace} = 0,9 g.cm^{-3}.

14. ❤ On mélange un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl entièrement dissous pour donner des ions sodium $\mathrm{Na^+}$ et des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$, de concentration $c_1 = 0{,}10$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 =$ 20 mL d'une solution de chlorure de potassium KCl entièrement dissous pour donner des ions sodium $\mathrm{K^+}$ et des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$, de concentration $c_2 = 0{,}15$ mol.L^{-1}. Calculer les concentrations dans le mélange.

15. ❤ Considérons la réaction totale suivante en milieu de pH tamponné ([H$^+$] = cte) :

$\mathrm{IO_3^-} + 5\mathrm{I^-} + 6\mathrm{H^+} = 3\mathrm{I_2} + 3\mathrm{H_2O}$, avec initialement 0,1 mol de $\mathrm{IO_3^-}$ et 0,2 mol de $\mathrm{I^-}$.

Dresser le tableau d'avancement et déterminer l'état final du système.

16. ❤ On dissout 30 mg de sulfate de sodium hydraté (Na_2SO_4, 10 H_2O) dans de l'eau. Le volume de la solution est de 500 mL. Déterminer la quantité de matière en solution de sulfate de sodium puis les activités des ions $\mathrm{Na^+_{(aq)}}$ et $\mathrm{SO^{2-}_{4,(aq)}}$ ainsi que l'activité de l'eau.

$$M(\mathrm{Na}) = 23\mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{S}) = 32\mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{H}) = 1\ \mathrm{g/mol}$$

17. Prévoir le sens d'évolution et la composition à l'équilibre des réactions suivantes :

1) ❤ Réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure :

$$CH_3COOH + F^- = CH_3COO^- + HF \quad (K° = 10^{-1.60} \text{ à } 25°C),$$

a) ❤ Conditions initiales : [CH_3COOH] = 0,10 mol.L^{-1}, [CH_3COO^-] = 0 mol.L^{-1}, [F^-] = 0,1 mol.L^{-1} et HF] = 0 mol.L^{-1}.

b) ❤ Conditions initiales : [CH_3COOH] = 0,10 mol.L^{-1} = [F^-], [CH_3COO^-] = 0,10 mol.L^{-1} et [HF] = 0,10 mol.L^{-1}.

2) Réaction de formation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$(s) :

$Ca^{2+} + 2\ HO^- = Ca(OH)_2(s)$ $K° = 10^{5.2}$; état initial : [Ca^{2+}] = 2.0 10^{-4} mol.L^{-1} et [HO^-] = 2.0 10^{-4} mol.L^{-1}.

18. a- ❤ Indiquer comment obtenir la constante d'équilibre d'une réaction étant la combinaison linéaire de réactions de constantes d'équilibre connues. Traiter les cas particuliers d'une réaction inverse et d'une réaction dont on double les coefficients stœchiométriques.

b- Exprimer la constante d'équilibre $K°_1$ de la réaction d'équation-bilan ci-dessous :

$$(E) \quad \mathrm{H_2CO_3} + 2\,\mathrm{HO^-} = \mathrm{CO_3^{2-}} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad K°_1$$

Données :

(1) $\mathrm{H_2CO_3 + H_2O = HCO_3^- + H_3O^+}$ $\quad K_{a1} = 10^{-6,3}$

(2) $\mathrm{HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+}$ $\quad K_{a2} = 10^{-10,3}$

(3) $\mathrm{2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-}$ $\quad K_e = 10^{-14}$

19. ☆ On considère la réaction

$$C_{(s)} + ZnO_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$$

Elle a lieu dans un four initialement vide, de volume invariable $V = 10\ L$, porté à 1300 K, où la constante d'équilibre vaut $K° = 11{,}8$. On apporte à l'état initial n_0 mol de carbone graphite $C_{(s)}$ et n_0 mol d'oxyde de zinc. Déterminer la pression dans l'enceinte lorsque l'équilibre est atteint pour n_0 variant de 0 à 1 mol et la représenter graphiquement. Préciser dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

20. ❤ On considère la réaction en phase aqueuse diluée des ions carbonates avec des ions oxonium :

$$\mathbf{CO_3^{2-} + 2H_3O^+ = H_2CO_3 + 2H_2O}, \qquad \boldsymbol{K}° = 10^{16,7}$$

La concentration initiale en ions carbonate est de 10^{-3} mol.L^{-1} et celle en ions oxonium est de 10^{-2} mol.L^{-1}. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

21. ❤️ On met en solution des ions ammonium à la concentration de 10^{-2} mol.L^{-1}. Ils réagissent avec l'eau selon l'équation bilan :

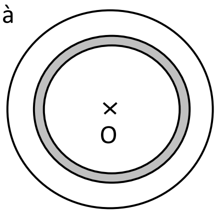
$$\mathbf{NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+}, \qquad \boldsymbol{K}° = 10^{-9,2}$$

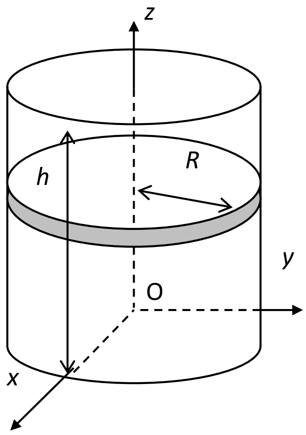
Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

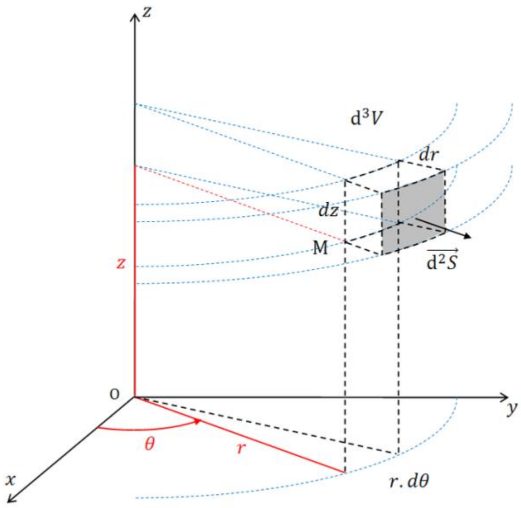
Questions de cours avec éléments de réponse

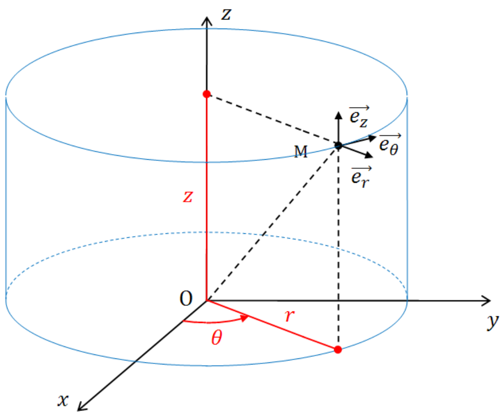
1. **a.** ❤ Faire un schéma du repérage en coordonnées cylindriques. Donner les expressions d'un déplacement élémentaire, du volume élémentaire, Rappeler les expressions de la surface latérale d'un cylindre de rayon r et de hauteur h, ainsi que son volume.

b. Donner les expressions des surfaces mésoscopiques correspondant à une couronne dans le plan $\boldsymbol{z = cte}$ et d'une couronne à $\boldsymbol{r = cte}$ (remarque : ces deux résultats doivent pouvoir être donnés sans calculs par analyse géométrique, mais la démonstration doit être connue).









Déplacement élémentaire :

$$\overrightarrow{dOM} = dr\,\vec{e}_r + rd\theta\,\vec{e}_\theta + dz\,\vec{e}_z$$

Volume élémentaire : $d^3V = rd\theta drdz$

Surface latérale et volume d'un cylindre de rayon r et de hauteur h : $S_{lat} = 2\pi rh$ *et* $V = \pi r^2 h$

Couronne à $z = cte$ *:* $dS_z = 2\pi rdr$ *(surface élémentaire* $d^2S = rd\theta dr$ ***intégrée sur*** θ ***variant de 0 à 2***π*)*

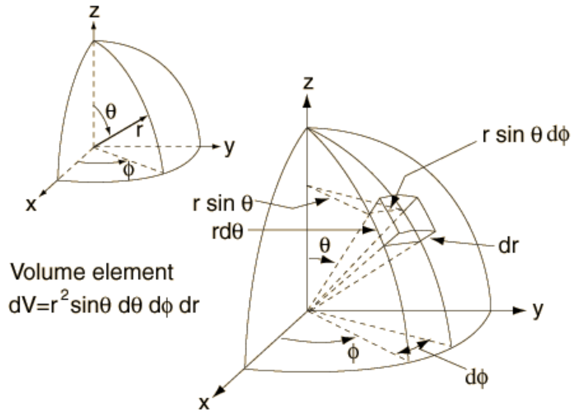
Couronne à $r = cte$ *:* $dS_r = 2\pi Rdz$ *(surface élémentaire* $d^2S = Rd\theta dz$ ***intégrée sur*** θ ***variant de 0 à 2***π*)*

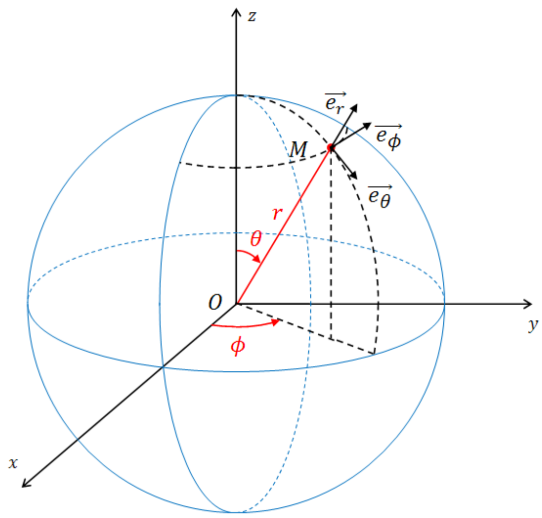
2. **a.** ❤ Faire un schéma du repérage en coordonnées sphériques. Rappeler les expressions de la surface et du volume d'une sphère de rayon r.

b. Donner les expressions d'un déplacement élémentaire, du volume élémentaire, ainsi que du volume mésoscopique correspondant à une écorce sphérique de rayon r et d'épaisseur dr (remarque : ce résultat doit pouvoir être donné sans calculs par analyse géométrique, mais la démonstration doit être connue).

Surface et volume d'une sphère de rayon r :

$S = 4\pi r^2$ *et* $V = \frac{4}{3}\pi r^3$





Déplacement élémentaire : $\overrightarrow{dOM} = dr\,\vec{e}_r + rd\theta\,\vec{e}_\theta + r\sin\theta d\varphi\,\vec{e}_\varphi$

Volume élémentaire : $d^3V = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$

Ecorce sphérique de rayon r et d'épaisseur dr :

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

3. ❤ Expression du gradient en coordonnées cartésiennes, dimension

En coordonnées cartésiennes, dans la base $\mathcal{B}$ $(\vec{e}_x\,;\,\vec{e}_y\,;\,\vec{e}_z)$, avec $f(x,y,z)$:

$$\overrightarrow{\mathbf{grad}}(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\vec{e}_x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}\vec{e}_y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\vec{e}_z \quad \text{ou} \quad \overrightarrow{\mathbf{grad}}(f) = \left|\begin{matrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \end{matrix}\right.$$

Dimension : $\left[\overrightarrow{\boldsymbol{grad}}(\boldsymbol{f})\right] = [f].L^{-1}$.

4. Définition et propriétés du gradient

$$\mathbf{d}f = \overrightarrow{\mathbf{grad}}(f)\cdot \mathbf{d}\overrightarrow{\mathbf{OM}} = \overrightarrow{\mathbf{grad}}(f)\cdot \mathbf{d}\vec{l}$$

La circulation élémentaire du champ de gradient d'une fonction scalaire f sur un déplacement élémentaire d$\vec{l}$ est égale à la variation df de cette fonction sur ce déplacement

Soit un chemin reliant 2 points A et B, la variation de f entre ces 2 points peut s'écrire :

$$\boxed{f(B) - f(A) = \Delta f = \int_A^B \overrightarrow{\mathrm{grad}} f . \mathrm{d}\vec{M}}$$

Le gradient est un **opérateur vectoriel linéaire.**

Propriétés du gradient à retenir

→ **Le gradient caractérise la non-uniformité d'un champ scalaire,** c'est-à-dire ses variations spatiales.

→ Un champ scalaire uniforme a un gradient nul et, réciproquement, un champ scalaire de gradient nul dans une région de l'espace est uniforme dans cette région.

→ la direction du gradient est perpendiculaire aux courbes iso-$\boldsymbol{f}$.

→ **La direction du gradient d'un champ est celle le long de laquelle ce champ varie le plus rapidement** (le gradient donne la direction privilégiée de variation de f i.e. la ligne qu'il faut suivre localement pour faire varier f le plus possible).

→ Le **sens du gradien**t indique la direction à suivre pour augmenter f. Le gradient est donc orienté dans le sens des valeurs croissantes de $\boldsymbol{f}$ (des plus petites valeurs vers les plus grandes).

→ **La norme du gradient traduit la rapidité de cette variation spatiale le long de cette direction.** Plus le gradient est important en norme, plus la grandeur f varie de manière importante, puisque $|\overrightarrow{\mathrm{grad}} f| \sim \frac{\Delta f}{\Delta x}$.

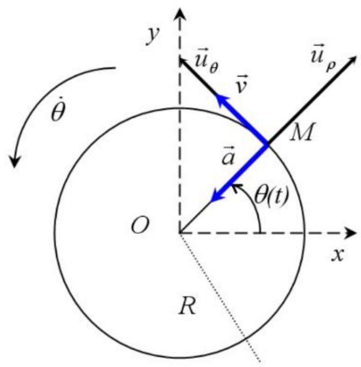
5. ❤ Donner sans démonstration les expressions des vecteurs position, déplacement élémentaire, vitesse et accélération dans une base cylindrique. Cas particuliers des mouvements circulaires puis circulaires uniformes.

Coordonnées	Vecteur position $\overrightarrow{OM}$	Vitesse $\overrightarrow{v_R}$	Déplacement élémentaire $d\overrightarrow{OM}$	Accélération $\overrightarrow{a_R}$
cylindriques	$r\,\overrightarrow{u_r}(\theta) + z.\overrightarrow{u_z}$	$\dot{r}\,\overrightarrow{u_r} + r\,\dot{\theta}\,\overrightarrow{u_\theta} + \dot{z}\,\overrightarrow{u_z}$	$dr\,\overrightarrow{u_r} + r\,d\theta\,\overrightarrow{u_\theta} + dz\,\overrightarrow{u_z}$	$(\ddot{r} - r\,\dot{\theta}^2)\overrightarrow{u_r} + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\,\ddot{\theta})\,\overrightarrow{u_\theta} + \ddot{z}\,\overrightarrow{u_z}$

MC (mouvement circulaire) :

$$\overrightarrow{v_R} = R\dot{\theta}\,\overrightarrow{u_\theta} = R\omega\,\overrightarrow{u_\theta}$$

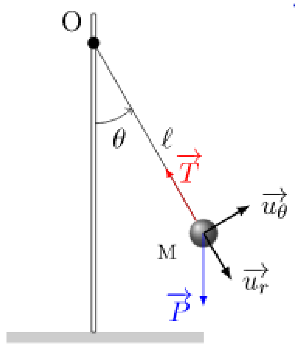
$$\overrightarrow{a_R} = -R\,\dot{\theta}^2\,\overrightarrow{u_r} + R\ddot{\theta}\,\overrightarrow{u_\theta} = \underbrace{-\frac{v^2}{R}\overrightarrow{u_r}}_{\vec{a}_N} + \underbrace{R\ddot{\theta}\,\overrightarrow{u_\theta}}_{\vec{a}_T} = -\frac{v^2}{R}\overrightarrow{u_r} + R\frac{d\omega}{dt}\overrightarrow{u_\theta}$$



MCU (mouvement circulaire uniforme) : $v = R\omega = cte$; $\dot{\theta} = \omega = cte$

$$\overrightarrow{v_R} = R\dot{\theta}\,\overrightarrow{u_\theta} = R\omega\,\overrightarrow{u_\theta} \qquad \overrightarrow{a_R} = -R\,\dot{\theta}^2\,\overrightarrow{u_r} = \underbrace{-\frac{v^2}{R}\overrightarrow{u_r}}_{\vec{a}_N}$$

6. Un point matériel M de masse m est suspendu à un fil supposé inextensible de longueur L. On suppose que le fil reste toujours tendu. A $t = 0$, le point M est lâché depuis un angle α par rapport à la verticale, avec une vitesse initiale v_0.



d) ❤ Etablir l'équation différentielle du mouvement du pendule en exploitant, au choix de l'examinateur, la seconde loi de Newton ou le théorème de la puissance mécanique.

e) ❤ Donner l'expression de l'énergie mécanique du système en un point quelconque.

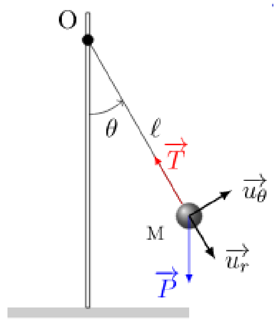
f) Etablir l'expression de la tension T du fil. A quelle condition le fil reste-t-il tendu ?

Eléments de réponse :

a) Système : point M de masse m, étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

Méthode N°1 : PFD :

Etude cinématique *: mouvement circulaire, choix des coordonnées polaires* en coordonnées polaires, $\overrightarrow{v(M)_R} = L\,\dot\theta\,\overrightarrow{u_\theta}$ et $\overrightarrow{a(M)_R} = \left(-L\,\dot\theta^2\right)\overrightarrow{u_r} + (L\,\ddot\theta\,)\,\overrightarrow{u_\theta}$



Bilan des actions mécaniques extérieures *: M subit*

- *Son poids, vertical descendant :* $\vec{P} = m\,\vec{g} = mg\cos\theta\,\overrightarrow{u_r} - mg\sin\theta\,\overrightarrow{u_\theta}$
- *La tension du fil dirigée selon le fil vers O et de norme T inconnue :* $\vec{T} = -T\,\overrightarrow{u_r}$

PFD *: Selon la 2nde loi de Newton dans un référentiel galiléen :* $\vec{P} + \vec{T} = m\,\overrightarrow{a(M)_R}$

Projection sur	$\vec{P}$	+	$\vec{T}$	=	$m\,\overrightarrow{a(M)_R}$
$\overrightarrow{u_r}$	$mg\cos\theta$	+	$-T$	=	$-\,mL\,\dot\theta^2$
$\overrightarrow{u_\theta}$	$-\,mg\sin\theta$	+	0	=	$mL\,\ddot\theta$

Equation différentielle du mouvement : correspond à la projection sur $\overrightarrow{u_\theta}$ *:*

$$mL\ddot\theta = -\,mg\sin\theta \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{L\ddot\theta + g\sin\theta = 0}$$

Méthode N°2 : TPM

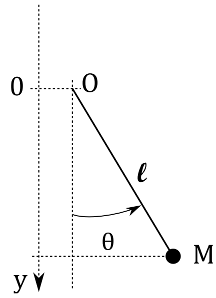
On introduit l'axe (Oy) vertical descendant

Bilan des actions mécaniques extérieures *s'exerçant sur le système :*

Poids, associé à l'énergie potentielle de pesanteur $Ep_p = -mgy + cte$.

Tension du fil, qui ne travaille pas (toujours perpendiculaire au déplacement

Le système est donc conservatif.



$$y = +\,\ell\cos\theta$$

D'où : $E_p = -\,mg\ell\cos\theta + cte$

Energie mécanique en un point quelconque *caractérisé par l'angle θ :* $Em = Ec + Ep$ *;*

le point M décrivant une trajectoire circulaire de rayon l, sa vitesse est $v = l\dot\theta$, d'où: $Ec = \frac{1}{2}m\ell^2\dot\theta^2$

soit finalement $Em = \frac{1}{2}m\ell^2\dot\theta^2 - mgl\cos\theta + cte \underbrace{=}_{système\ conservatif} cte$

Théorème de la puissance mécanique :

$$\frac{dEm}{dt} \underbrace{=}_{\substack{système\\ conservatif}} 0 = m\ell^2\dot\theta\ddot\theta + mgl\dot\theta\sin\theta \Leftrightarrow \begin{cases} \dot\theta = 0 \\ \ell^2\ddot\theta + gl\sin\theta = 0 \end{cases}$$

La solution $\dot\theta = 0$ correspond à une vitesse toujours nulle, ce qui n'a pas d'intérêt pour l'étude du mouvement.

L'équation différentielle du mouvement est donc : $\ell^2\ddot\theta + gl\sin\theta = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\ddot\theta + \frac{g}{l}\sin\theta = 0}$

b) D'après la projection du PFD selon $\overrightarrow{u_r}$, on a $mg\cos\theta - T = -\,mL\,\dot\theta^2 = -\,m\,\frac{v^2}{L}$ *Soit* $\boxed{T = mg\cos\theta + \frac{mv^2}{L}}$

En exploitant la conservation de l'énergie :

$$Em = \frac{1}{2}\mathrm{m}v^2 - mgl\cos\theta + cte \underbrace{=}_{\substack{système\ conservatif\\ +\,C.I.}} \frac{1}{2}mv_0^2 - mgl\cos\alpha + cte^*$$

D'où l'expression de v donc celle de T

Fil tendu si $\forall t,\ T > 0$

7. ❤️ Un étudiant glisse sur une piste de ski depuis une altitude $h = 15\ m$. Sa vitesse initiale est nulle. On note $\alpha = 30°$ l'angle entre la piste et l'horizontale. On tient compte d'une force de frottement constante F. Déterminer l'expression de la vitesse du skieur en bas de la pente en fonction de la force F.

Eléments de réponse :

Travail de la force de frottement du point A en haut de la piste au point B au bas de la piste : on introduit un axe (Ox) le long de la pente, d'origine le point A, avec $x_B = x_f = \frac{h}{\sin\alpha}$.

$$W(\vec{F}) = \int_A^B -F\overrightarrow{u_x}.d\overrightarrow{OM} = \int_A^B -Fdx = -Fx_f = -F\frac{h}{\sin\alpha}$$

***Système** : étudiant supposé ponctuel étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen*

Bilan des actions mécaniques extérieures :

- *poids* $\vec{P}$ *(dérivant de l'énergie potentielle de pesanteur* $E_{pp} = +mgz + cte$*, avec* z *altitude)*
- *réaction normale du support* $\overrightarrow{R_N}$
- *Force de frottement solide* $\vec{F} = -F\overrightarrow{u_x}$*, non conservative*

Étude énergétique :

***Théorème de l'énergie mécanique** entre le point A : position initiale du skieur en haut de la piste et le point B : skieur en bas de la piste :*

$$E_m(B) - E_m(A) = W(\vec{F}_{non\ conservative}) = \int_A^B -F\overrightarrow{u_x}.d\overrightarrow{OM} = -F\frac{h}{\sin\alpha}$$

Avec $E_m(A) = \frac{1}{2}m{v_A}^2 + mgz_A + cte \underbrace{=}_{\substack{vitesse\\ initiale\\ nulle}} mgz_A + cte$ *et*

$E_m(B) = \frac{1}{2}m{v_B}^2 + mgz_B + cte = \frac{1}{2}m{v_f}^2 + mgz_B + cte$

En l'exploitant le Théorème de l'énergie mécanique entre les points A et B :

$E_m(B) - E_m(A) = -F\frac{h}{\sin\alpha}$ *avec* $z_A - z_B = h$ *:* $\frac{1}{2}m{v_f}^2 - mgh = -F\frac{h}{\sin\alpha}$

soit

$$\frac{1}{2}m{v_f}^2 = mgh - F\frac{h}{\sin\alpha} = h\left(mg - \frac{F}{\sin\alpha}\right)$$

D'où

$$\boxed{v_f = \sqrt{2h\left(g - \frac{F}{m\sin(\alpha)}\right)}}$$

8. ❤️ Soit un système M de masse m relié à un ressort vertical de constante de raideur k et de longueur à vide l_0, se déplaçant sans frottements ; on repère la position du point M à l'aide de l'axe (Oz) descendant où O représente le point d'attache du ressort. Il vérifie l'équation différentielle suivante :

$$m\ddot{z} + k(z - l_0) = mg$$

Résoudre cette équation différentielle après l'avoir mise sous forme canonique pour les conditions initiales suivantes : vitesse initiale v_0, position initiale z_0 .

Éléments de réponse : Forme canonique : $\ddot{z} + \frac{k}{m}z = g + \frac{k}{m}l_0 = \frac{k}{m}\left(l_0 + \frac{mg}{k}\right)$ *Soit*

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 l_{éq}$$

avec $l_{éq} = l_0 + \frac{mg}{k}$ *position d'équilibre (à l'équilibre,* $\ddot{z}_{éq} = 0$*) ;*

Pulsation propre : $\frac{k}{m} = \omega_0^2$ *d'où* $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{2\pi}{T}$ *en rad.s-1* $[\omega_0] = T^{-1}$

SGEH (Solution générale à l'équation homogène) :

$z_H(t) = Z_m\cos(\omega_0 t + \varphi) = A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$

SPEC (solution particulière à l'équation complète) : $z_p(t) = K = l_{éq}$ *(le second membre étant constant, on recherche la solution particulière stationnaire (sous forme de constante).*

soit $z(t) = z_H(t) + z_p(t) = l_{éq} + A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t) = l_{éq} + Z_m\cos(\omega_0 t + \varphi)$

$$\dot{z}(t) = \frac{dz}{dt} = -A\omega_0\sin(\omega_0 t) + B\omega_0\cos(\omega_0 t)$$

CICI :

$$z(t_0 = 0) \underbrace{=}_{\substack{C.I.\\ \text{énoncé}}} z_0 \underbrace{=}_{\substack{formule\\ \text{à } t=0}} A\cos(\omega_0 t_0) + B\sin(\omega_0 t_0) + l_{éq} \Rightarrow \boxed{A = z_0 - l_{éq}}$$

$$\dot{x}(t_0 = 0) \underbrace{=}_{\substack{C.I.\\ \text{énoncé}}} v_0 \underbrace{=}_{\substack{formule\\ \text{à } t=0}} -A_0\omega_0\sin(\omega_0 t_0) + B_0\omega_0\cos(\omega_0 t_0) \Rightarrow \boxed{B = \frac{v_0}{\omega_0}}$$

$$z(t) = (z_0 - l_{éq})\cos(\omega_0 t) + \frac{v_0}{\omega_0}\sin(\omega_0 t) + l_{éq}$$

9. On considère une personne de masse m voulant faire du saut à l'élastique avec un élastique caractérisé par une constante de raideur k et une longueur à vide ℓ_0.

d- ❤ Lorsque la personne est suspendue à l'élastique, établir la longueur à l'équilibre de cet élastique à l'aide du PFD.

e- ❤ Rappeler les relations vérifiées par l'énergie potentielle pour un système conservatif à un degré de liberté à l'équilibre.

f- Etablir l'équation permettant de déterminer la longueur maximale de l'élastique au cours du saut à l'aide d'une méthode énergétique (ne pas la résoudre).

a. Axe (Oz) *vertical descendant, origine au niveau du point A sur le pont. Origine des* E_p *de pesanteur en* $z = 0$.

Système : sauteur, considéré comme un point matériel de masse m

Référentiel : terrestre, supposé galiléen

Base : axe Oz vertical descendant

Phase 1 : poids $\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{u_z}$,

Phase 2 : se rajoute la force de rappel élastique $\vec{F} = -k(l - l_0)\overrightarrow{u_{ext}} = -k(l - l_0)\vec{u_z}$

A l'équilibre, $\sum\vec{F} = \vec{0}$ *; projection sur* $\vec{u_z}$ *:*

$$mg - k(l_{éq} - l_0) = 0 \qquad l_{éq} = l_0 + \frac{mg}{k}$$

b. Pour une force conservative, $\vec{F} = -\overrightarrow{grad}(Ep)$ *ou* $\delta W(\vec{F}) = -dEp$

Lien entre équilibre et énergie potentielle pour un point matériel repéré par un paramètre x *unique,*

*Position d'**équilibre** : correspond à un **extremum de l'énergie potentielle** soit* $\left(\frac{dE_p}{dx}\right)_{x_{éq}} = 0$

*Position d'**équilibre stable** : **minimum de l'énergie potentielle** soit* $\left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{éq}} > 0$

*Position d'**équilibre instable** : **maximum de l'énergie potentielle** soit* $\left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{éq}} < 0$

Graphiquement : Les positions d'équilibre sont associées localement à des puits (minimum local) ou des barrières (maximum local) de potentiel *c. Les deux forces dérivent d'une énergie potentielle, le système est conservatif :*

Phase 1 : poids $\vec{P} = m\vec{g} = mg\overrightarrow{u_z}$, dérive d'une $E_p = -\,m\,g\,z + cte = -mgz$

Phase 2 : se rajoute la force de rappel élastique $\vec{F} = -k(l - l_0)\overrightarrow{u_{ext}} = -k(l - l_0)\overrightarrow{u_z}$, dérive d'une $E_p = \frac{1}{2}\,k(l - l_0)^2$

Conservation de l'énergie mécanique : $E_m(z = 0) = E_m(z = L_{max})$

$$0 = \frac{1}{2}m{v_{L_{max}}}^2 - mgz_{L_{max}} + \frac{1}{2}k\left(z_{L_{max}} - l_0\right)^2 \quad or \quad v_{L_{max}} = 0 \quad et\ z_{L_{max}} = L$$

$$0 = -mgL + \frac{1}{2}k\,(L - l_0)^2$$

On obtient une équation du deuxième degré en L.

On considère le système représenté ci-contre : une bille M, quasi ponctuelle, de masse m est suspendue à un ressort de longueur à vide l_0 et de constante de raideur k.

10. ❤ Considérons l'équation différentielle : $\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2 X_0\,cos(\omega t)$. Donner la forme de la solution $x(t)$ en régime sinusoïdal forcé, présenter la grandeur complexe associée $\underline{x}(t)$, et exploiter l'équation différentielle pour établir l'expression de $\underline{x}(t)$ en fonction des grandeurs caractéristiques du système et de l'excitation. Etablir l'expression de l'amplitude ; indiquer comment obtenir la phase à l'origine de la solution.

***Éléments de réponse :** En régime sinusoïdal forcé, réponse $x(t)$ de la forme $x(t) = X_m cos(\omega t + \varphi)$*

On pose $\underline{x(t)} = X_m e^{i(\omega t+\varphi)} = X_m e^{i\varphi}e^{i\omega t}$, on a alors

$\underline{\dot{x}(t)} = i\omega\underline{x(t)}$ donc $\underline{\ddot{x}(t)} = (i\omega)^2\underline{x(t)} = -\omega^2\underline{x(t)}$

A partir de l'équation différentielle

$\underline{\ddot{x}} + \frac{\omega_0}{Q}\underline{\dot{x}} + \omega_0^2\underline{x} = \omega_0^2 X_0\,e^{i\omega t} = -\omega^2\underline{x(t)} + \frac{\omega_0}{Q}\times i\omega\underline{x(t)} + \omega_0^2\underline{x} = \left(-\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q}\times i\omega + \omega_0^2\right)\underline{x}$ *soit*

$$\left(-\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q}\times i\omega + \omega_0^2\right)X_m e^{i\varphi}e^{i\omega t} = \omega_0^2 X_0 e^{i\omega t}$$

$\underline{X_m} = X_m e^{i\varphi} = \frac{\omega_0^2\,X_0}{\left(-\omega^2+\frac{\omega_0}{Q}\,i\omega+\omega_0^2\right)}$, *d'où*

$$X_m = \left|X_m e^{i\varphi}\right| = \left|\frac{\omega_0^2\,X_0}{\left(-\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q}\,i\omega + \omega_0^2\right)}\right| = \frac{\omega_0^2\,X_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\,\omega\right)^2}} \qquad Arg\left(\underline{X_m}\right) = \varphi$$

11. Considérons l'amplitude complexe d'expression : $\underline{X_M}(u) = X_m e^{i\varphi} = \frac{\omega_0^2\,X_0}{\left(-\omega^2+\frac{\omega_0}{Q}\,i\omega+\omega_0^2\right)}$.

a) ❤ Etablir l'expression de l'amplitude X_M en fonction de la pulsation réduite $u = \frac{\omega}{\omega_0}$ et indiquer les caractéristiques de la réponse fréquentielle selon la valeur du facteur de qualité : asymptotes, allure des courbes de réponse X_M.

b) Existence et caractéristiques de la résonance : donner les résultats.

c) ☆ Démontrer les résultats précédents.

Éléments de réponse : $\underline{X_M} = X_m e^{i\varphi} = \frac{X_0}{1-u^2+i\frac{u}{Q}}$

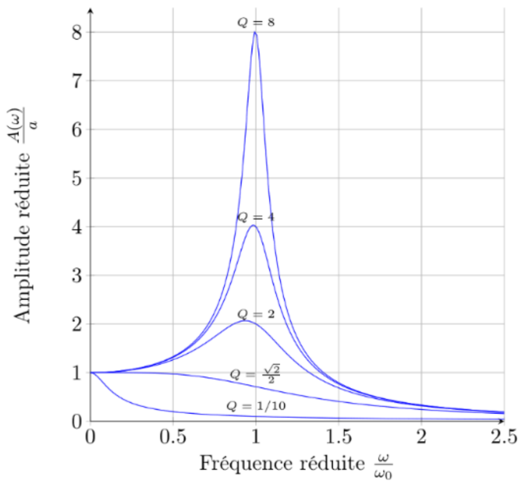
$$X_M = |\underline{X_M}| = \frac{X_0}{\left|1 - u^2 + i\frac{u}{Q}\right|} = \frac{X_0}{\sqrt{(1-u^2)^2 + \left(\frac{u}{Q}\right)^2}}$$

Allure de la courbe : aux faibles fréquences, $X_M \longrightarrow X_{0,}$ *aux hautes fréquences :* $X_M \longrightarrow 0.$

Condition de résonance : C'est une résonance soumise à condition : absence de résonance aux faibles facteurs de qualité ($Q < 1/\sqrt{2}$)*, et pour les facteurs de qualité élevés* ($Q > 5$)*, la pulsation de résonance est* $\omega_r \approx \omega_0$ *avec une amplitude à la résonance* $X_M(\omega_0) = QX_0$

Le facteur de qualité donne le gain à la résonance :

$$G(\omega_r \approx \omega_0) = \frac{X_M(\omega_0)}{X_0} = Q$$



12. ☆ Établir la relation de la statique des fluides dans le seul champ de pesanteur, en admettant que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée verticale ascendante z. On étudiera un cylindre de hauteur dz et de surface quelconque S_0.

Démonstration attendue : bilan 1d sur une tranche mésoscopique de surface S et d'épaisseur dz plutôt que bilan sur une particule fluide qui utilise le gradient.
La tranche de fluide subit

- *des forces pressantes latérales : résultante nulle, les forces se compensent deux à deux par symétrie, la pression ne dépendant que de* z*.*
- *la force pressante sur la face du bas :* $+P(z)S\,\vec{e}_z$ *; sur la face du haut :* $-P(z+dz)S\,\vec{e}_z$
- *son poids* $dm\vec{g} = -dm\, g\,\vec{e}_z = -\mu\, Sdz\, g\,\vec{e}_z$

A l'équilibre, $-\mu\, Sdz\, g\,\vec{e}_z + P(z)S\,\vec{e}_z - P(z+dz)S\,\vec{e}_z = \vec{0}$ *D'où* $dP = P(z+dz) - P(z) = -\mu g dz$

13. Considérons un iceberg en équilibre dans l'eau (on pourra modéliser ce dernier par un bloc rectangulaire de hauteur h et de surface S).

c- ❤ Exprimer les différentes forces s'exerçant sur l'iceberg.

d- ☆ Quel est le rapport de la hauteur immergée à la hauteur totale ?

Données : ρ_{liq} = 1 g.cm^{-3} et ρ_{glace} = 0,9 g.cm^{-3}.

Éléments de réponse :

Système : iceberg étudié dans le référentiel $\mathfrak{R}$ *terrestre supposé galiléen.*

Bilan des forces :

Poussée d'Archimède $\vec{F_A}$ *exercée par la mer sur l'iceberg (on négligera la poussée d'Archimède exercée par l'air) :*

$$\vec{F_A} = -\, m_{eau,déplacé}\vec{g} = -\,\rho_e V_i \vec{g} = -\rho_e h_i S \vec{g}$$

Poids $\vec{P}$ *de l'iceberg :* $\vec{P} = m\vec{g} = \rho_g V \vec{g} = \rho_g h S \vec{g}$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique au système iceberg dans le référentiel $\mathfrak{R}$ *terrestre supposé galiléen :*

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = (\rho_g h - \rho_e h_i)S\vec{g} = \vec{0}$$

Soit $\vec{e_z}$ *le vecteur unitaire de l'axe* (Oz) *ascendant. Par projection de l'équation du mouvement selon* $\vec{e_z}$ *:*

$\boxed{0 = \rho_g h - \rho_e h_i}$ *soit* $\frac{h_i}{h} = \frac{\rho_g}{\rho_e} = 92\%$

14. ❤️ On mélange un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl entièrement dissous pour donner des ions sodium $\mathrm{Na^+}$ et des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$, de concentration $c_1 = 0{,}10$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 =$ 20 mL d'une solution de chlorure de potassium KCl entièrement dissous pour donner des ions sodium $\mathrm{K^+}$ et des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$, de concentration $c_2 = 0{,}15$ mol.L^{-1}. Calculer les concentrations dans le mélange.

Eléments de réponse :

Les concentrations correspondent par définition au nombre de mole du soluté considéré sur le volume total, soit ici :

$$[Na^+]_{éq} = \frac{n_{Na^+,éq}}{V_{tot}} = \frac{c_1V_1}{V_1+V_2} = 3{,}3.10^{-2}\ mol/L \qquad [K^+]_{éq} = \frac{n_{K^+,éq}}{V_{tot}} = \frac{c_2V_2}{V_1+V_2} = 0{,}1\ mol/L$$

Les ions chlorure étant apportés par les deux solides :

$$[Cl^-]_{éq} = \frac{n_{Cl^-,éq}}{V_{tot}} = \frac{c_1V_1 + c_2V_2}{V_1+V_2} = 1{,}33.10^{-2}\ mol/L$$

15. ❤️ Considérons la réaction totale suivante en milieu de pH tamponné ([H$^+$] = cte) :

$\mathrm{IO_3^-} + 5\mathrm{I^-} + 6\mathrm{H^+} = 3\mathrm{I_2} + 3\mathrm{H_2O}$, avec initialement 0,1 mol de $\mathrm{IO_3^-}$ et 0,2 mol de $\mathrm{I^-}$.

Dresser le tableau d'avancement et déterminer l'état final du système.

Eléments de réponse :

	avancement (mol)	IO_3^-	+	$5\ I^-$	+	$6H^+$	=	$3\ I_2$	+	$3\ H_2O$
Etat initial	0	0,1		0,2		*Cte*		0		0
A t	ξ	$0{,}1 - \xi$		$0{,}2 - 5\,\xi$		*Cte*		3ξ		3ξ
A t_∞ (état final)	ξ_{max}	$0{,}1 - \xi_{max}$		$0{,}2 - 5\,\xi_{max}$		*Cte*		$3\,\xi_{max}$		$3\,\xi_{max}$
	16	$0{,}1 - 0{,}04 = 0{,}06$		*0*		*Cte*		$3 \times 0{,}04 = 0{,}12$		$3 \times 0{,}04 = 0{,}12$

Si IO_3^- est l'espèce limitante, dans l'état final $0{,}1 - \xi_{max,1} = 0$ *soit* $\xi_{max,1} = 0{,}1$ *mol ;*

Si I^- est l'espèce limitante, dans l'état final $0{,}2 - 5\xi_{max,2} = 0$ *soit* $\xi_{max,2} = \frac{0{,}2}{5}$ *mol* $< \xi_{max,1} = 0{,}1$ *mol ;*

C'est donc I^- qui est l'espèce limitante, avec $\xi_{max,2} = \frac{0{,}2}{5}$ *mol = 0,04 mol*

16. ❤️ On dissout 30 mg de sulfate de sodium hydraté ($\mathrm{Na_2SO_4}$, 10 $\mathrm{H_2O}$) dans de l'eau. Le volume de la solution est de 500 mL. Déterminer la quantité de matière en solution de sulfate de sodium puis les activités des ions $\mathrm{Na^+_{(aq)}}$ et $\mathrm{SO^{2-}_{4,(aq)}}$ ainsi que l'activité de l'eau.

$$M(\mathrm{Na}) = 23\mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{S}) = 32\mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g/mol} \quad M(\mathrm{H}) = 1\ \mathrm{g/mol}$$

Eléments de réponse :

a) $n = \frac{m}{M}$ *avec* $M = 2M(Na) + M(S) + 14M(O) + 20\,M(H) = 2 \times 23 + 32 + 14 \times 16 + 20 \times 1 = 322\ g/mol$ *(ne pas oublier les 10 molécules d'eau !)*

$$n = \frac{30.10^{-3}}{322} = 9{,}32.10^{-5}\ mol$$

b) une mole de sulfate de sodium hydraté (Na_2SO_4, 10 H_2O) libère dans l'eau après dissolution une mole de sulfate et deux moles de sodium ; on a donc :

$$a_{sulfate} = \frac{c_{sulf}}{c°} = \frac{n}{Vc°} = \frac{9{,}32.10^{-5}}{0{,}5} = 1{,}86.10^{-4} \qquad a_{Na} = \frac{c_{Na}}{c°} = \frac{2n}{Vc°} = \frac{2 \times 9{,}32.10^{-5}}{0{,}5} = 3{,}73.10^{-4}$$

L'eau étant le solvant, son activité vaut 1.

17. a- ❤ Indiquer comment obtenir la constante d'équilibre d'une réaction étant la combinaison linéaire de réactions de constantes d'équilibre connues. Traiter les cas particuliers d'une réaction inverse et d'une réaction dont on double les coefficients stœchiométriques.

b- Exprimer la constante d'équilibre $K°_1$ de la réaction d'équation-bilan ci-dessous :

$$(E) \quad H_2CO_3 + 2\,HO^- = CO_3^{2-} + 2\,H_2O \qquad K°_1$$

Données :

(1) $H_2CO_3 + H_2O = HCO_3^- + H_3O^+$ $\quad K_{a1} = 10^{-6,3}$

(2) $HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_{a2} = 10^{-10,3}$

(3) $2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-$ $\quad K_e = 10^{-14}$

a- 💙 Si l'équation bilan (E) est une combinaison linéaire d'équations (E_j) telle que (E) = $\sum \alpha_j(E_j)$, sa constante d'équilibre $K°$ s'exprime en fonction des constantes d'équilibre $K°_j$ relatives aux réactions d'équation (E_j) selon :

$$\boldsymbol{K° = \prod_j K°_j^{\alpha_j}}$$

et en particulier :

pour une réaction inverse d'une réaction de constante $K°$: (E') = $-$(E) $\Longrightarrow$ $K°' = (K°)^{-1} = \frac{1}{K°}$

pour une réaction (E) : $0 = \sum \nu_i B_i$ de constante $K°$ dont on double les ν_i : (E') : $0 = \sum 2\nu_i B_i$ $\Longrightarrow$ $K°' = K°^2$

b- Méthode N°1 : Par combinaison linéaire : $(E) = (1) + (2) - 2 \times (3)$ or

Ici, on a donc

$$K°_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_e{}^2} = 10^{11,4} = 2{,}5.10^{11}$$

Méthode N°2 : on peut retrouver cette relation en exploitant les L.A.M. pour retrouver $K°_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_e{}^2}$

Avec L.A.M. :

$$K°_1 = \frac{a_{éq}(CO_3^{2-})a_{éq}(H_2O)^2}{a_{éq}(H_2CO_3)a_{éq}(HO^-)^2} \underbrace{=}_{\substack{a(H_2O)=1\\(solvant)}} \frac{a_{éq}(CO_3^{2-})}{a_{éq}(H_2CO_3)a_{éq}(HO^-)^2}$$

et

$$K_{a1} = \frac{a_{éq}(HCO_3^-)a_{éq}(H_3O^+)}{a_{éq}(H_2CO_3) \times 1} \qquad K_{a2} = \frac{a_{éq}(CO_3^{2-})a_{éq}(H_3O^+)}{a_{éq}(HCO_3^-) \times 1} \qquad K_e = \frac{a_{éq}(H_3O^+)a_{éq}(HO^-)}{1}$$

18. Prévoir le sens d'évolution et la composition à l'équilibre des réactions suivantes :

1) ❤ Réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure :

$CH_3COOH + F^- = CH_3COO^- + HF$ ($K° = 10^{-1.60}$ à 25°C),

c) ❤ Conditions initiales : $[CH_3COOH]$ = 0,10 mol.L^{-1}, $[CH_3COO^-]$ = 0 mol.L^{-1}, $[F^-]$ = 0,1 mol.L^{-1} et HF] = 0 mol.L^{-1}.

d) ❤ Conditions initiales : $[CH_3COOH]$ = 0,10 mol.L^{-1} = $[F^-]$, $[CH_3COO^-]$ = 0,10 mol.L^{-1} et [HF] = 0,10 mol.L^{-1}.

2) Réaction de formation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$:

$Ca^{2+} + 2\,HO^- = Ca(OH)_2(s)$ $\quad K° = 10^{5.2}$; état initial : $[Ca^{2+}]$ = 2.0 10^{-4} mol.L^{-1} et $[HO^-]$ = 2.0 10^{-4} mol.L^{-1}.

Eléments de réponse :

1) **a)** On a $Q_0 = \frac{[CH_3COO^-]_0 . [HF]_0}{[F^-]_0 . [CH_3COOH]_0} = 0 < K°$: Evolution dans le sens direct

Bilan en concentrations	CH_3COOH	+	F^-	=	HF	+	CH_3COO^-
E.I.	c_0		c_0		0		0
E.F.	$c_0(1-\alpha)$		$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

L.A.M. : $K° = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} . [HF]_{éq}}{[F^-]_{éq} . [CH_3COOH]_{éq}} = \frac{(c_0\alpha)^2}{(c_0(1-\alpha))^2} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2$ d'où $\alpha = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} = 13{,}7\%$

b) On a $Q_0 = \frac{[CH_3COO^-]_0 . [HF]_0}{[F^-]_0 . [CH_3COOH]_0} = 1 > K° = 10^{-1{,}6}$

Evolution dans le sens indirect :

on peut par exemple considérer la réaction inverse de constante $K°' = \frac{1}{K°} = 10^{+1{,}6}$

Bilan en concentrations	CH_3COO^-	+ HF	=	F^-	+	CH_3COOH
E.I.	c_0	c_0		c_0		c_0
E.F.	$c_0(1-\alpha)$	$c_0(1-\alpha)$		$c_0(1+\alpha)$		$c_0(1+\alpha)$

L.A.M. : $K°' = \frac{[CH_3COOH]_{éq} . [F^-]_{éq}}{[HF]_{éq} . [CH_3COO^-]_{éq}} = \frac{(c_0(1+\alpha))^2}{(c_0(1-\alpha))^2} = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)^2$ d'où $1+\alpha = \sqrt{K°'}(1-\alpha)$ soit

$$\boxed{\alpha = \frac{\sqrt{K°'}-1}{1+\sqrt{K°'}} = 72{,}6\%}$$

2) $Q_{r,0} = \frac{1}{[Ca^{2+}]_0[HO^-]_0{}^2} = \frac{1}{2.10^{-4} \times 4.10^{-8}} = \frac{1}{8}10^{12} > K° = 10^{5{,}2}$:

évolution dans le sens indirect, or en l'absence de produit dans l'état initial, absence de réaction : il ne se passe rien.

19. ☆ On considère la réaction

$$C_{(s)} + ZnO_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$$

Elle a lieu dans un four initialement vide, de volume invariable $V = 10\ L$, porté à 1300 K, où la constante d'équilibre vaut $K° = 11{,}8$. On apporte à l'état initial n_0 mol de carbone graphite $C_{(s)}$ et n_0 mol d'oxyde de zinc. Déterminer la pression dans l'enceinte lorsque l'équilibre est atteint pour n_0 variant de 0 à 1 mol et la représenter graphiquement. Préciser dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

Eléments de réponse :

Tableau d'avancement de la réaction lorsque l'équilibre est atteint :

	Bilan en moles		$C_{(s)}$	+	$ZnO_{(s)}$	=	$CO_{(g)}$	+	$Zn_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
	E.I.		n_0		n_0		0		0	**0**
	E.F.		$n_0 - \xi_{éq}$		$n_0 - \xi_{éq}$		$\xi_{éq}$		$\xi_{éq}$	$2\xi_{éq}$

Si l'équilibre est atteint, d'après la L.A.M. :

$$K° = 11{,}8 = \frac{a_{CO,éq}a_{Zn,éq}}{a_{C,eq}a_{ZnO,éq}} = \frac{P_{CO,éq}P_{Zn,éq}}{P°^2 \times 1 \times 1} = \frac{x_{CO,éq}x_{Zn,éq}}{P°^2}P_{éq}{}^2 = \frac{n_{CO,éq}n_{Zn,éq}}{n_{tot,gaz}{}^2}\left(\frac{P_{éq}}{P°}\right)^2 = \left(\frac{\xi_{éq}}{2\xi_{éq}}\frac{P_{éq}}{P°}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\frac{P_{éq}}{P°}\right)^2$$

Soit

$$\boxed{P_{éq} = 2\sqrt{K°}P° = 6{,}87\ \text{bar}}$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, $P_{éq}V = n_{tot,gaz}RT = 2\xi_{éq}RT$ soit $\boxed{\xi_{éq} = \frac{P_{éq}V}{2RT} = 0{,}318\ \text{mol}}$.

Si $n_0 > \xi_{éq}$: à l'équilibre, le nombre de moles final $n_0 - \xi_{éq}$ de C $_{(s)}$ et de ZnO $_{(s)}$ est non nul, l'équilibre est bien atteint, et la pression P_F régnant dans l'enceinte est $P_F = P_{éq} = 6,87 \text{ bar} = \text{cte}$.

$\forall n_0 < \xi_{éq}$, il y a rupture d'équilibre, avec $\xi_{max} = n_0$ et $P_F V = n_{tot,gaz} RT = 2n_0 RT$ soit $\boxed{P_F = \frac{2n_0 RT}{V}}$: variation linéaire.

20. ❤️ On considère la réaction en phase aqueuse diluée des ions carbonates avec des ions oxonium :

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ = H_2CO_3 + 2H_2O, \qquad K° = 10^{16,7}$$

La concentration initiale en ions carbonate est de 10^{-3} mol.L^{-1} et celle en ions oxonium est de 10^{-2} mol.L^{-1}. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Eléments de réponse :

Absence de réactifs dans l'état initial, $Q_r = 0$, avancement dans le sens direct. Tableau d'avancement :

Bilan en mol /L	CO_3^{2-}	+ $2H_3O^+$	= H_2CO_3	+ $2H_2O$
E.I.	10^{-3}	10^{-2}	0	/
E.F.	$10^{-3} - x$	$10^{-2} - 2x$	x	/
E.F. approché	ε	8.10^{-3}	10^{-3}	/

Avec $K° = 10^{16,7} \gg 1$, on peut faire l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, avec consommation complète du réactif limitant, soit ici $x \approx 10^{-3}$ mol/L et $\varepsilon = 10^{-3} - x \ll 10^{-3}$ mol/L

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K° = \frac{[H_2CO_3] \times 1}{[CO_3^{2-}] \times [H_3O^+]^2} = \frac{x}{(10^{-3} - x)(10^{-2} - 2x)^2} \approx \frac{10^{-3}}{\varepsilon(8.10^{-3})^2} = 10^{16,7}$$

Soit $\varepsilon = \frac{10^{-13,7}}{64} = 3,1.10^{-16}$ mol/L : on a bien $\varepsilon = 10^{-3} - x \ll 10^{-3}$ mol/L, hypothèse validée.

21. ❤️ On met en solution des ions ammonium à la concentration de 10^{-2} mol.L^{-1}. Ils réagissent avec l'eau selon l'équation bilan :

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+, \qquad K° = 10^{-9,2}$$

Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Eléments de réponse :

Absence de réactifs dans l'état initial, $Q_r = 0$, avancement dans le sens direct. Tableau d'avancement :

Bilan en mol /L	NH_4^+	+ H_2O	= NH_3	+ H_3O^+
E.I.	10^{-2}	/	0	0
E.F.	$10^{-2} - x$	/	x	x
E.F. approché	10^{-2}	/	ε	ε

Avec $K° = 10^{-9,2} \ll 1$, on peut faire l'hypothèse d'une réaction très peu avancée, soit ici $10^{-2} - x \approx 10^{-2}$ mol/L et $x = \varepsilon \ll 10^{-2}$ mol/L

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K_s = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+] \times 1} = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)} \approx \frac{\varepsilon^2}{10^{-2}} = 10^{-9,2}$$

Soit $\varepsilon = 10^{-5,6}$ mol/L $= 2,5.10^{-6}$ mol/L

On a bien $\varepsilon \ll 10^{-2}$ mol/L hypothèse validée.