

Corrigé Concours Commun 2008

Mines d'Albi, Alès, Douai et Nantes

Epreuve Commune

Corrigé proposé par Anne-Emmanuelle Badel et Emmanuel Angot

Physique

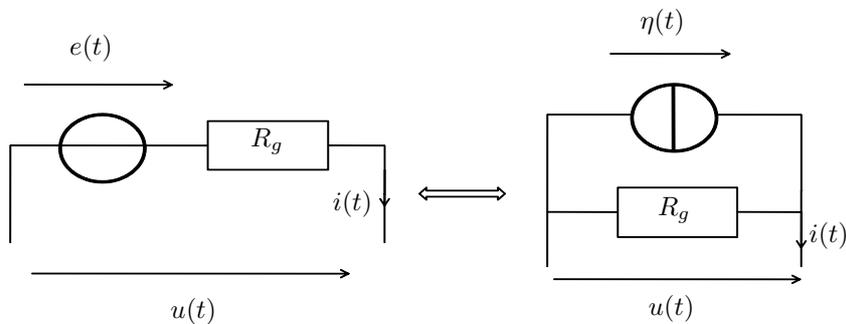
A-Electrocinétique: circuits et mesures

A.1 Modélisation linéaire d'un circuit

A.1.1)

On transforme la branche contenant e et R_g en série (générateur de Thévenin) en générateur de Norton composé d'un générateur de courant délivrant une intensité $\eta = \frac{e}{R_g}$ (flèche dans le même sens que e) en parallèle de la résistance R_g et des deux autres branches.

En effet, on rappelle les conventions usuelles (Générateur de Thévenin \Leftrightarrow Générateur de Norton) :



On peut ensuite regrouper les 3 impédances en parallèle en une seule. L'impédance équivalente \underline{Z} est celle de deux résistances et d'une bobine en parallèle. On a donc:

$$\frac{1}{\underline{Z}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_g} + \frac{1}{jL\omega}$$

soit au final:

$$\underline{Z} = \frac{RR_g jL\omega}{RR_g + jL\omega(R + R_g)}$$

Le générateur de Norton équivalent aux bornes du circuit (entre les deux points délimitant la tension u) est donc un générateur de courant idéal délivrant un courant $\eta = \frac{e}{R_g}$ et en parallèle d'impédance \underline{Z} définie précédemment.

A.1.2)

On a

$$u(t) = e(t) - R_g i(t) = L \frac{di_1(t)}{dt} = R(i(t) - i_1(t))$$

A.1.3)

On suppose le régime stationnaire atteint depuis longtemps donc $\frac{di_1}{dt} = 0$ et il vient: $u(t = 0^-) = 0$. En réinjectant cette donnée dans les deux équations précédentes non utilisées, on a $i(t = 0^-) = i_1(t = 0^-)$ et $i(t = 0^-) = \frac{e(t = 0^-)}{R_g} = \frac{E}{R_g}$.

En résumé:

$$u(t = 0^-) = 0 \quad \text{et} \quad i(t = 0^-) = i_1(t = 0^-) = \frac{E}{R_g}$$

A.1.4)

On éteint le générateur donc $e(t) = 0$: les équations deviennent:

$$u(t) = -R_g i(t) = L \frac{di_1(t)}{dt} = R(i(t) - i_1(t))$$

On dérive $u = Ri - Ri_1$ soit:

$$\frac{du}{dt} = R \frac{di}{dt} - R \frac{di_1}{dt} = -\frac{R}{R_g} \frac{du}{dt} - \frac{R}{L} u$$

Il vient donc:

$$\frac{du}{dt} \left(1 + \frac{R}{R_g}\right) + \frac{R}{L} u = 0$$

soit au final:

$$\frac{du}{dt} + \frac{RR_g}{L(R + R_g)} u = 0$$

La constante de temps du circuit apparaît donc clairement:

$$\tau = \frac{L(R + R_g)}{RR_g}$$

N.B: si R ou R_g tendent vers $l'infini$, on se retrouve avec un circuit série RL et on retrouve bien la constante de temps $\frac{L}{R}$ ou $\frac{L}{R_g}$.

A.1.5)

On utilise la continuité de l'intensité aux bornes de la bobine: $i_1(t = 0^-) = i_1(t = 0^+)$ et comme $i_1(t = 0^-) = \frac{E}{R_g}$, on a: $i_1(t = 0^+) = \frac{E}{R_g}$.

De l'équation de loi des mailles $-R_g i(t) = R(i(t) - i_1(t))$, on en déduit que:

$$i(t) = \frac{R}{R + R_g} i_1(t)$$

d'où

$$i(t = 0^+) = \frac{R}{R + R_g} i_1(t = 0^+) = \frac{R}{R + R_g} \frac{E}{R_g}$$

Enfin, $u(t = 0^+) = -R_g i(t = 0^+)$ conduit à:

$$u(t = 0^+) = -\frac{R_g R}{R + R_g} \frac{E}{R_g} = -\frac{R}{R + R_g} E$$

A.1.6)

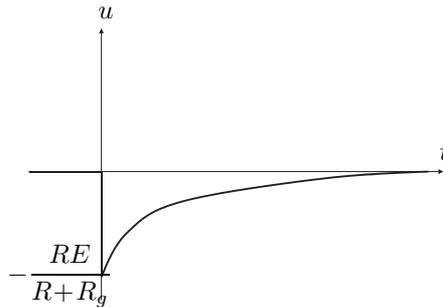
La résolution de l'équation différentielle est immédiate:

$$u(t) = u(t = 0^+)e^{-\frac{t}{\tau}} = -\frac{ER}{R + R_g}e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Allure:

♣ Pour $t < 0$: $u(t) = 0$.

♣ Pour $t \geq 0$: $u(t)$ part de $-\frac{ER}{R + R_g}$ et tend exponentiellement vers 0 qu'elle atteint au bout d'environ 5τ .



A.2 Générateur et oscilloscope

A.2.1)

On a toujours $U = E - RI$.

Pour une résistance de charge ∞ , l'intensité est nulle et $U = E = 6$ Volts.

Pour une résistance R de 50Ω , on peut appliquer la formule des ponts diviseurs:

$U = \frac{R}{R + R_g}E$ soit $3 = \frac{R}{R + R_g}.6$, alors $\frac{R}{R + R_g} = \frac{1}{2}$ et donc $R = R_g = 50 \Omega$ (méthode de la demi-tension utilisée en TP).

En conclusion:

$$E = 6 \text{ Volts et } R_g = 50 \Omega$$

A.2.2)

L'impédance de charge est $Z = \frac{1}{jC\omega} + R$ soit en module $|Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{C^2\omega^2}}$ minimal en ω quand le terme en ω est nul ($\omega \rightarrow \infty$) et donc:

$$|Z_{min}| = R$$

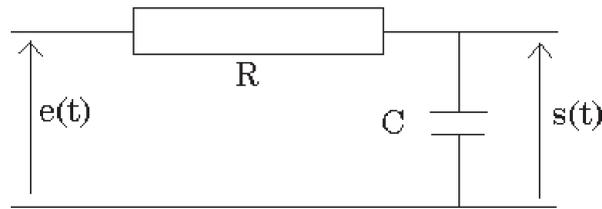
Le générateur peut être considéré comme idéal si: $R \gg R_g$.

Avec $R = 4,7 \text{ k}\Omega$, cette condition est bien réalisée.

A.2.3)

Désormais, on néglige R_g .

On a le filtre suivant:



On peut appliquer Millmann ou encore la formule des ponts diviseurs: $\frac{s}{e} = \frac{\frac{1}{jC\omega}}{\frac{1}{jC\omega} + R} = \frac{1}{1 + jRC\omega}$.

La fonction de transfert \underline{H} est donc:

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + jRC\omega}$$

On reconnaît la fonction de transfert d'un filtre passe-bas (gain $G = |\underline{H}|$ tendant vers 1 pour $\omega \rightarrow 0$ et vers 0 pour $\omega \rightarrow \infty$).

On définit la fréquence de coupure (à -3 dB) par:

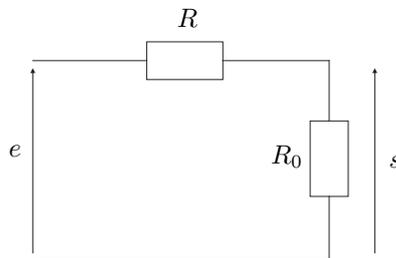
$$G(\omega_C) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}}$$

Ici on a donc: $\frac{1}{\sqrt{1 + (RC\omega_c)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ soit:

$$\omega_C = \frac{1}{RC}$$

Application Numérique: $\omega_C = 9,7.10^3 \text{ rad.s}^{-1}$.

A.2.4)



A basse fréquence, les condensateurs sont équivalents à des coupe-circuit et aucun courant ne peut les traverser. Ainsi, on peut réduire le schéma proposé en enlevant les branches des condensateurs. Les deux résistances sont parcourues par le même courant et on applique la formule des ponts diviseurs qui nous donne:

$$H_0 = \frac{R_0}{R + R_0}$$

A.2.5)

$$\text{On a } \underline{Y} = j\omega(C + C_0) + \frac{1}{R_0}.$$

A basse fréquence $\underline{Y} \rightarrow \frac{1}{R_0}$, réel positif, et la relation $\underline{s} = \frac{\dot{i}}{\underline{Y}} = R_0 \dot{i}$ nous donne que le déphasage $\varphi_s - \varphi_i = \arg(R_0) = 0$: on a donc un déphasage nul entre la tension et l'intensité. Elles sont donc en phase à basse fréquence.

A.2.6)

On a:

$$\underline{H}' = \frac{\underline{Z}}{R + \underline{Z}} = \frac{1}{R\underline{Y} + 1}$$

soit

$$\underline{H}' = \frac{1}{1 + \frac{R}{R_0} + j\omega R(C + C_0)} = \frac{\frac{R_0}{R + R_0}}{1 + j\omega \frac{RR_0(C + C_0)}{R_0 + R}}$$

On a donc $\underline{H}' = \frac{H_0}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}$ avec:

$$H_0 = \frac{R_0}{R + R_0} \text{ et } \omega_0 = \frac{R_0 + R}{RR_0(C + C_0)}$$

A.2.7)

Pour le filtre RC simple, on avait $H_0 = 1$ et $\omega_0 = \frac{1}{RC}$. On retrouve les mêmes valeurs (ie l'oscilloscope ne perturbe pas la mesure) si et seulement si:

$$R \ll R_0 \text{ et } C \gg C_0$$

B-Mécanique: modélisation d'un oscillateur

B.1-Etude énergétique d'un oscillateur

B.1.1)

On a:

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} E_p$$

Pour une force de rappel élastique de la forme $\vec{f} = -k(l - l_0)\vec{e}_x = -kx\vec{e}_x$, la relation précédente nous donne: $-kx = \frac{dE_p}{dx}$ soit $dE_p = kx.dx$. En intégrant cette expression, il vient:

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2 + cte$$

B.1.2)

Le mouvement est conservatif donc l'énergie mécanique est une constante du temps.

A une dimension, l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}m\dot{y}^2$ et $E_p = E_0 + \alpha(y - Y_0)^2$.

Alors:

$$\frac{dE_m}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} = 0 \Rightarrow m\dot{y}\ddot{y} + 2\alpha(y - Y_0)\dot{y} = 0$$

et on obtient donc l'équation différentielle suivante:

$$\ddot{y} + \frac{2\alpha}{m}y = \frac{2\alpha}{m}Y_0$$

Cette équation différentielle a pour solution: $y(t) = Y_0 + a\cos(\omega_0 t)$ avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$ qui décrit bien un mouvement sinusoïdal de période $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$ telle que:

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{2\alpha}}$$

B.1.3)

Hors équilibre, le premier ressort a une longueur $l_1 = l_0 - y$ et le second, une longueur $l_2 = l_0 + y$. L'énergie potentielle totale est la somme des deux énergies potentielles (puisque la masse est soumise aux deux forces), l'énergie potentielle de pesanteur étant constante:

$$E_p = \frac{1}{2}k(l_1 - l_0)^2 + \frac{1}{2}k(l_2 - l_0)^2 = \frac{1}{2}k(-y)^2 + \frac{1}{2}ky^2 = ky^2 \text{ définie à une constante près.}$$

$$E_p = ky^2 + cte$$

Un raisonnement analogue au précédent conduit à $m\ddot{y} + 2ky = 0$ soit:

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{2k}}$$

On trouve $T_0=0,31$ s.

B.1.4)

Par analyse dimensionnelle, β est homogène à l'inverse d'un temps (unité en s^{-1}). Il suffit de remplacer la force par masse. accélération.

B.1.5)

On utilise le théorème de l'énergie mécanique: $\frac{dE_m}{dt} = P(f_{nc}) = -\beta m \vec{v} \cdot \vec{v} = -\beta m v^2 = -\beta m \dot{y}^2$. On a donc:

$$m\ddot{y}\dot{y} + 2ky\dot{y} = -\beta m\dot{y}^2$$

D'où:

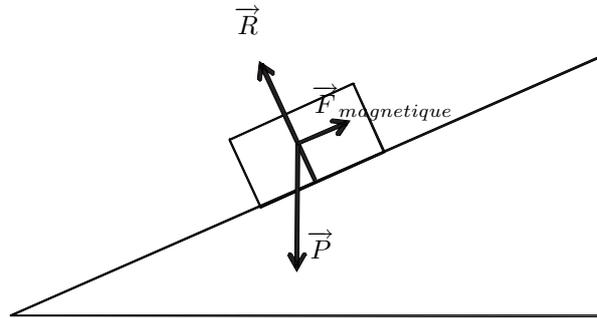
$$\ddot{y} + \beta\dot{y} + \frac{2k}{m}y = 0$$

On a des oscillations (pseudo-périodiques) si $\Delta < 0$ soit $\beta^2 < \frac{8k}{m}$ et donc $\beta < 2\sqrt{\frac{2k}{m}} = 2\omega_0$.

B.2-Modélisation d'un dispositif expérimental

B.2.1)

Bilan des forces: le poids (vertical descendant), la réaction du support normale au plan incliné (ascendante perpendiculaire à \vec{e}_x) (puisqu'il n'y a pas de frottement) et la force électromagnétique selon l'axe (Ox). A l'équilibre, la somme des forces est nulle.



B.2.2)

Sur l'axe \vec{e}_x , la projection des forces conduit à :

$$mgsin\alpha = k \left(\frac{x_0}{x_e} \right)^n$$

$$x_e = x_0 \left(\frac{k}{mgsin\alpha} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Comme $sin\alpha \approx \alpha \approx tan\alpha = \frac{h}{L}$, on trouve la position d'équilibre cherchée:

$$x_e = x_0 \left(\frac{kL}{mgh} \right)^{\frac{1}{n}}$$

B.2.3)

En prenant le log de la précédente relation, on arrive à:

$$\ln(h) = \ln\left(\frac{kL}{mg}\right) - n \ln\left(\frac{x_e}{x_0}\right)$$

Remarque: Attention, il y a une erreur d'énoncé dans le tableau (ordonnée et abscisse inversée).

Un fit du tableau de donnée nous donne: $n = 4,06 \approx 4$ (ce qui semble logique si on considère une interaction entre deux dipôles magnétiques dans le cadre de l'approximation dipolaire) et on trouve alors:

$$\ln\left(\frac{kL}{mg}\right) = -13,55 \text{ soit } k = 2.10^{-6} \text{ N}$$

B.2.4)

On calcule l'énergie potentielle (à une constante près) dont dérive la force électromagnétique:

$$E_p = - \int k \left(\frac{x_0}{x} \right)^n dx = -k \frac{x_0^n}{1-n} \frac{1}{x^{n-1}}$$

L'énergie potentielle totale est la somme de cette énergie potentielle et de l'énergie potentielle de pesanteur $mgz = mgxsin\alpha = mgx \frac{h}{L}$, soit:

$$E_p = mgx \frac{h}{L} - k \frac{x_0^n}{1-n} \frac{1}{x^{n-1}}$$

ou encore en fonction d'autres variables:

$$E_p = \frac{kx_0^n}{x_e^n} x - k \frac{x_0^n}{1-n} \frac{1}{x^{n-1}}$$

B.2.5)

On utilise le développement de Taylor à l'ordre 2 donné pour développer $E_p(x)$ près de la position d'équilibre.

Ce développement se réécrit:

$$E_p(x \approx x_e) = E_p(x = x_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x=x_e} (x - x_e)^2 = cte + \frac{1}{2} K (x - x_e)^2$$

avec $K = \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x=x_e}$

Etant donné que: $\frac{d^2 E_p}{dx^2} = \frac{kx_0^n n}{x^{n+1}}$, on en déduit:

$$K = \frac{kx_0^n n}{x_e^{n+1}}$$

B.2.6)

L'énergie potentielle dérivant d'une force de rappel élastique d'un ressort s'écrit: $E_p = \frac{1}{2} k(l-l_0)^2 + cte$.
On identifie alors K comme la constante de raideur équivalente.

B.2.7)

La pulsation du ressort équivalent est $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$ avec K proportionnel à $\frac{1}{x_e^{n+1}}$ proportionnel à $\frac{1}{h^{\frac{n+1}{n}}}$ soit ω proportionnel à $h^{\frac{n+1}{2n}}$. Comme $T = \frac{2\pi}{\omega}$, T est proportionnelle à $h^{-\frac{n+1}{2n}}$.

Pour mesurer n , on peut donc mesurer T pour différentes hauteurs h puis tracer $\ln(T)$ en fonction de $\ln(h)$: on obtiendra une droite de pente $-\frac{n+1}{2n}$.

C-Mesures thermodynamiques

C.1-Expressions du premier principe

C.1.1)

Premier principe pour un système fermé immobile (soit $\Delta E_p = 0$ et $E_c = 0$ donc $\Delta E_m = 0$):

Il existe une fonction U appelée énergie interne, extensive et fonction d'état, telle que pour un système fermé évoluant entre deux états I et F en recevant de l'extérieur un transfert thermique Q et un travail W, on a:

$$\Delta(U + E_m) = \Delta U = U_F - U_I = W + Q$$

puisque ici $\Delta E_m = 0$.

Le travail a plutôt une interprétation macroscopique et est perceptible par un observateur. On le relie à des forces macroscopiques et à l'énergie mécanique (travail d'une force). On peut en général le calculer.

Le transfert thermique n'est pas perceptible macroscopiquement puisque lié à des mouvements microscopiques désordonnés des atomes (agitation thermique). Il n'est donc pas calculable directement et est plutôt lié à l'énergie interne.

C.1.2)

On considère une transformation isobare (pression du gaz constante à tout moment). Cela suppose une transformation quasistatique et on peut écrire le premier principe sous sa forme infinitésimale, la pression du gaz étant définie à tout instant, état d'équilibre intermédiaire du gaz :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$$

L'enthalpie $H = U + PV$ s'écrit par différentiation:

$$dH = dU + PdV + VdP = -PdV + \delta Q + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

La transformation étant isobare: $dH = \delta Q$ soit:

$$\text{transformation isobare: } \Delta H = Q$$

C.2-Calorimétrie adiabatique

C.2.1)

On a les relations suivantes:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Pour un gaz parfait, redémontrons l'expression des capacités calorifiques:

$$H = U + PV = U + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT \Rightarrow C_P dT = C_V dT + nRdT \Rightarrow C_P = C_V + nR$$

On arrive donc à: $C_P = C_V + nR$ et comme $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$, on aboutit facilement à:

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} = nC_{V,M} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} = nC_{P,M}$$

C.2.2)

Etat initial: $P_0 V_0 = nRT_0$

Dans l'état final, l'équilibre mécanique et thermique avec le thermostat (accolé aux parois diathermanes) impose $P_f = P_0$ et $T_f = T_1$. On a donc la loi des gaz parfaits: $P_0 V_f = nRT_1$ qui devient avec $V_f = 0,95V_0$:

$$T_1 = 0,95 \cdot \frac{P_0 V_0}{nR} = 0,95T_0$$

Avec $T_0 = 300\text{K}$, on obtient: $T_f = 285\text{K}$ soit 12°C .

C.2.3)

L'enthalpie étant une fonction d'état extensive c'est à dire additive pour deux sous-systèmes disjoints, on a:

$$\Delta H = \Delta H_{GP} + \Delta H_{cuivre} = C_P \Delta T + mc \Delta T = C' \Delta T$$

Et donc:

$$C' = C_P + mc = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} + mc$$

On a utilisé l'extensivité de l'enthalpie (pour C') et le fait qu'elle soit une fonction d'état (elle ne dépend que de l'état final et initial d'où le ΔT).

C.2.4)

La transformation est monobare donc $\Delta H = Q$

On en déduit alors:

$$Q = C' \Delta T = C'(T_1 - T_0)$$

Application numérique: $Q = -1,99 \text{ kJ} < 0$ donc le système fournit de la chaleur au thermostat (ce qui est logique puisque $T_1 < T_0$, les transferts thermiques se font "du chaud vers le froid").

C.2.5)

On a :

$$\Delta U = (mc + C_V)\Delta T = (mc + \frac{nR}{\gamma - 1})\Delta T$$

L'énergie interne est aussi une fonction d'état extensive et pour des phases condensées, la capacité à V constant ou P constant est la même (appelée ici c).

On trouve alors $\Delta U = -1,87$ kJ. Comme $\Delta U = W + Q$ et $\Delta H = Q$, on a l'interprétation de $\Delta U - \Delta H = W$. On trouve en faisant la différence $W = 124,7$ J.

Remarque: on peut aussi calculer W sur une transformation monobare: $W = -P_0(V_f - V_0) = 0,05 \cdot P_0 \cdot V_0 = 0,05nRT_0 = 124,7$ J. On retrouve le même résultat.

C.2.6)

L'entropie étant une fonction d'état extensive:

$$\Delta S = \Delta S_{GP} + \Delta S_{cuiivre}$$

$$\text{Or } \Delta S_{GP} = nC_{P,M} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right) = nC_{P,M} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \text{ puisque } P_f = P_0 \text{ et } T_f = T_1.$$

$$\text{De plus } \Delta S_{cuiivre} = mc \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \text{ d'où: } \Delta S = (mc + C_P) \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) = C' \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

Au cours de cette transformation en contact avec un thermostat à T_1 , l'entropie échangée vaut:

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{\Delta H}{T_1} = \frac{C'(T_1 - T_0)}{T_1}$$

L'entropie créée vaut donc:

$$S_c = \Delta S - S_e = C' \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{C'(T_1 - T_0)}{T_1}$$

Application numérique: $S_c = 0,18 \text{ J.K}^{-1} > 0$. La transformation est irréversible (l'inhomogénéité de température en est une cause). On peut aussi utiliser la concavité du ln pour démontrer le signe de l'entropie créée dans le cas général.

C.3 Calorimétrie à basse température

C.3.1) La température du liquide reste constante dans les deux cas égale à la température d'équilibre liquide-gaz à pression atmosphérique (77,4 K) puisqu'on a toujours un changement d'état dans les deux parties de l'expérience. A P constante, le changement d'état s'effectue à T constante.

C.3.2) La masse diminue en l'absence de chauffage car la température ambiante est supérieure à la température d'équilibre sous P_0 : on se trouve donc dans le domaine de stabilité de la vapeur dans ces conditions et le changement d'état a lieu spontanément. Il est difficile de l'en empêcher car le vase Dewar n'est pas parfaitement calorifugé et de ce fait l'atmosphère tend à équilibrer la température à l'intérieur du Dewar avec la sienne (équilibre thermique).

C.3.3)

$$\text{Phase 1: on a } m_1 = 528 - 486 = 42 \text{ grammes et une vitesse d'évaporation } v_1 = \frac{m_1}{\Delta t_1} = \frac{42}{600} = 0,07 \text{ g/s.}$$

$$\text{Phase 2: on a } m_2 = 486 - 476 = 10 \text{ grammes et une vitesse d'évaporation } v_2 = \frac{m_2}{\Delta t_2} = \frac{10}{300} = 0,03 \text{ g/s.}$$

$$\text{Le rapport des vitesses d'évaporation vaut: } r = \frac{v_1}{v_2} = 2,1$$

C.3.4)

$$\text{Phase 1: } m_1 L_v = (P + P_{Joule}) \Delta t_1 = \left(P + \frac{U^2}{R}\right) \Delta t_1 \text{ avec } \Delta t_1 = t_1 - 0 = t_1$$

$$\text{Phase 2: } m_2 L_v = (P) \Delta t_2 \text{ avec } \Delta t_2 = t_2 - t_1$$

C.3.5) De la deuxième équation, on en tire $P = \frac{m_2 L_v}{\Delta t_2}$ qu'on réinjecte dans la première et on obtient:

$$L_v = \frac{U^2}{R} \frac{\Delta t_1 \Delta t_2}{m_1 \Delta t_2 - m_2 \Delta t_1} = \frac{U^2}{R} \frac{1}{v_1 - v_2}$$

Application numérique: $L_v = 197 \text{ J/g} = 197 \text{ kJ/kg}$. La valeur tabulée est 198,4 kJ/kg.

Chimie

Nous remercions Catherine DUBAR pour sa relecture attentive de la partie chimie.

D-Données structurales

D.1)

La masse d'un atome de Fer est donnée par: $m_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{N_A} = 9,3 \cdot 10^{-26}$ kg.

On en déduit l'ordre de grandeur du volume d'un atome de Fer par la relation $V_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{\mu} = 10^{-29} m^3$ ce qui nous donne un ordre de grandeur de la taille caractéristique L avec $V_{Fe} = L^3$ de $2,3 \cdot 10^{-10}$ m soit environ 0,2 nm. On a supposé ici que le Fer remplissait tout l'espace ce qui n'est pas vraiment correct (il faut connaître sa compacité).

D.2)

Z=26

La configuration électronique de Fe est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Il se trouve dans la quatrième période (couche 4s) et la huitième colonne (8 électrons de plus que l'Argon, gaz rare qui le précède). C'est un élément de transition.

D.3)

Si on enlève 13 électrons au Fer pour former Fe^{13+} , on obtient l'atome isoélectronique ayant 26-13=13 électrons et donc 13 protons: Z = 13, c'est l'Aluminium.

C'est l'Aluminium qui présente le plus grand rayon. En effet, on a le même nombre d'électrons mais dans le cas du Fer, on a deux fois plus de protons ce qui implique une charge effective vue par les électrons de valence beaucoup plus importante et donc comme le rayon est inversement proportionnel à la charge effective (modèle de Slater et grande attraction coulombienne du noyau), l'Aluminium présente le plus grand rayon.

D.4)

Structure de Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Structure de Cr^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$

Structure de Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Structure de Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Structure de Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Structure de Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

L'ion Mn^{2+} a sa couche 3d avec 5 électrons soit une couche à demi-remplie ce qui apporte une stabilisation supplémentaire par rapport aux deux autres configurations (règle de Hund).

E-Analyse d'une méthode de dosage

E.1)

L'équation de la réaction de dosage s'écrit:



L'écriture des demi-équations électroniques qui conduisent à l'équation montrent qu'il y a échange d'une mole d'électron pour une mole d'avancement.

La quantité d'électricité échangée est donc: $N_A \cdot e = 96320$ Coulomb.

E.2)

Etant donné la stoechiométrie très simple (1,1;1,1) de l'équation, on aura à l'équilibre:

$$[Fe^{2+}]_E = [Ce^{4+}]_E \text{ et } [Fe^{3+}]_E = [Ce^{3+}]_E$$

Comme:

$$E = E_0^1 + 0,06 \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) \text{ et } E = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

On obtient en sommant les deux équations:

$$2E = E_0^1 + E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}\right)$$

A l'équilibre, étant donné l'égalité des concentrations précédentes:

$$E_E = \frac{E_0^1 + E_0^2}{2}$$

Application numérique: $E_E = 1,25$ Volts.

E.3)

On a vu que:

$$E_0^1 + 0,06 \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

On en déduit:

$$\frac{E_0^1 - E_0^2}{0,06} = \log\left(\frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}\right) = \log K$$

D'où:

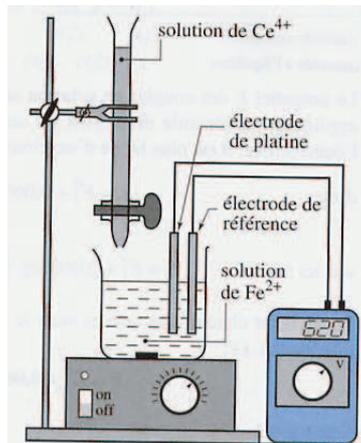
$$K = 10^{\frac{E_0^1 - E_0^2}{0,06}}$$

Application numérique: $K = 6,8 \cdot 10^{15} \gg 1$: la réaction est quantitative (totale).

E.4)

E.4.1)

Schéma du dosage:



On peut représenter l'électrode au calomel saturé par $Pt|Hg|Hg_2Cl_2 \text{ solide}|KCl_{sat}$.

On mesure $E' = E_{Pt} - E_{ECS} = E_{solution} - E_{ECS}$

E.4.2)

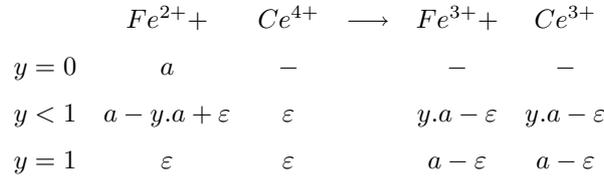
En $y = 1$, les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ont été mélangés en quantité égale soit $[Fe^{2+}]_{y=1} = [Ce^{4+}]_{y=1}$ (valable en $y = 1$) et $[Fe^{3+}]_{y=1} = [Ce^{3+}]_{y=1}$ (valable tout le temps). On se retrouve dans le cas de

la question E.2) et donc $E_{y=1} = E_E = 1,25$ V. On en déduit $E' = E_E - E_{ECS} = 1$ Volt. On se situe également à l'équivalence du dosage (quantité en rapport stoechiométrique).

A $y = 0$, le volume de la solution est V_0 et on a a moles de Fe^{2+} .

A $y = 1$, le volume de la solution est $2V_0$ (concentration en cérium identique à la solution de départ, on a rajouté a moles de cérium donc un volume V_0 en plus) et il reste ε moles de Fe^{2+} ainsi que $a - \varepsilon$ moles de Fe^{3+} .

On peut dresser le tableau d'avancement:



On en déduit:

$$[Fe^{2+}]_0 = \frac{a}{V_0} \text{ et } [Fe^{3+}]_{eq} = \frac{a - \varepsilon}{2V_0} \approx \frac{a}{2V_0}$$

D'où:

$$[Fe^{3+}]_{eq} = \frac{1}{2}[Fe^{2+}]_0$$

Or à l'équivalence:

$$E_{y=1} = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}\right) = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]_0}{2[Fe^{2+}]_{eq}}\right)$$

Alors

$$\frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_0} = \frac{1}{2} \cdot 10^{\frac{E_0^2 - E_{y=1}}{0,06}} = \frac{1}{2\sqrt{K}}$$

Application numérique: $\frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_0} = 6 \cdot 10^{-9}$: on peut conclure que la quantité est infime et qu'à l'équivalence, on a bien dosé tous les ions ferreux.

Le calcul sans approximation ($\varepsilon \neq 0$) donne $\frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_0} = \frac{1}{1 + 10^{\frac{E_0^2 - E_{y=1}}{0,06}}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$. On a la même conclusion.

E.4.3)

Pour $y = 2$, on a ajouté $2a$ moles de Ce^{4+} dont a moles ont réagi totalement avec les ions ferreux: il en reste donc a moles. De plus il s'est formé suite à cette réaction a moles d'ions $[Ce^{3+}]$: on a donc $[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}]$.

D'où:

$$E = E_0^1 + 0,06 \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) = E_0^1$$

Et donc le potentiel E' de la solution par rapport à l'ECS :

$$E' = E_0^1 - E_{ECS} = E_0^1 - 0,25 = 1,47$$
 V.

Le raisonnement est le même pour le fer quand $y = 0,5$ avec cette fois $\frac{a}{2}$ moles. Au final:

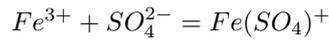
$$E' = E_0^1 - 0,25 = 0,52$$
 V.

E.4.4)

La courbe permet un dosage précis puisque de part et d'autre de l'équivalence, les sauts de potentiel sont bien marqués.

E.5)

Il faut rajouter la réaction de complexation de constante $\beta = 10^{3,85}$ avec $pK_d = 3,85$:



Pour $y = 0,5$, on a $\frac{a}{2}$ moles de Fe^{2+} restant (et la même quantité consommée). Le volume total $V_{sol} = 1,5V_0$.

$$[Fe^{2+}] = \frac{a}{2V_{sol}} \text{ et } [Fe^{3+}] = \frac{a}{2V_{sol}} - \frac{n_1}{V_{sol}}$$

Avec n_1 , le nombre de moles de Fe^{3+} consommées par la réaction de complexation (il s'est donc aussi créé n_1 moles du complexe).

On écrit la constante de réaction:

$$\beta = \frac{[Fe(SO_4)^+]}{[Fe^{3+}][SO_4^{2-}]} = \frac{n_1}{(\frac{a}{2} - n_1) \cdot 10^{-2}}$$

On en déduit:

$$\frac{2n_1}{a} = \frac{10^{-2}\beta}{1 + 10^{-2}\beta} = 0,986$$

Enfin on se sert de la relation:

$$E = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E_0^2 + 0,06 \log\left(\frac{\frac{a}{2} - n_1}{\frac{a}{2}}\right) = E_0^2 + 0,06 \log\left(1 - \frac{2n_1}{a}\right) = 0,66 \text{ V}$$

D'où:

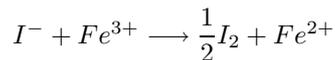
$$E' = 0,66 - 0,25 = 0,41 \text{ V}$$

On retrouve la valeur mesurée.

F-Etude d'une cinétique d'oxydation

F.1)

La réaction s'écrit à partir de la combinaison des demi-équations électroniques:



On a :

$$v = -\frac{d[I^-]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

F.2)

La vitesse v s'écrit:

$$v = k[I^-]^b[Fe^{3+}]^a$$

L'unité de k est en $mol^{1-a-b} \cdot s^{-1} \cdot L^{a+b-1}$

F.3)

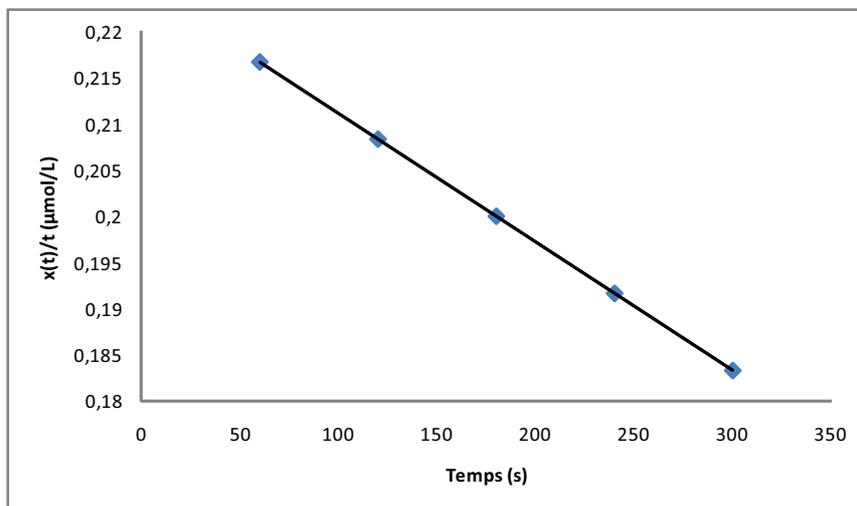
En diluant, on diminue les concentrations et par là même, la vitesse de la réaction qui se trouve ralentie. On bloque la réaction le temps du dosage.

F.4)

La grandeur $\frac{x(t)}{t}$ représente la vitesse moyenne de formation de Fe^{2+} . Elle diminue au cours de la réaction car les concentrations en réactifs diminuent.

Si on dresse le tableau de valeurs, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine nous donne $(\frac{dx}{dt})_0 \approx 0,23 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$:

$\frac{x(t)}{t} \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	0,217	0,208	0,200	0,191	0,183
t (seconde)	60	120	180	240	300



F.5)

On utilise l'expression $v_0 = k[I^-]^b[Fe^{3+}]^a$ pour différentes concentrations d'un réactif, l'autre ayant la même concentration.

Prenons un exemple avec $[Fe^{3+}]_0 = 8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans les deux cas 3 et 6 du tableau. On va avoir:

$$\frac{v_{03}}{v_{06}} = \frac{k[I^-]_{03}^b [Fe^{3+}]_{03}^a}{k[I^-]_{06}^b [Fe^{3+}]_{06}^a} = \frac{[I^-]_{03}^b}{[I^-]_{06}^b}$$

On en déduit:

$$\frac{v_{03}}{v_{06}} = \frac{\dot{x}_{03}}{\dot{x}_{06}} = \left(\frac{[I^-]_{03}}{[I^-]_{06}}\right)^b$$

soit:

$$b = \frac{\ln\left(\frac{\dot{x}_{03}}{\dot{x}_{06}}\right)}{\ln\left(\frac{[I^-]_{03}}{[I^-]_{06}}\right)}$$

On trouve alors avec $[I^-]_{03} = 2 \text{ SI}$ et $[I^-]_{06} = 8 \text{ SI}$, $b = 1,98 \approx 2$.

De même, on procède de manière similaire pour a : $a = 1$.

On peut également retrouver ce résultat qualitativement. Sur les 3 premières cases (chiffrées) du tableau, on voit qu'en doublant la concentration de Fe^{3+} à I^- constant (on agit donc sur b), on double \dot{x}_0 donc ici $a = 1$. Par contre, en regardant les colonnes 1 et 4, on voit que si on triple la concentration de I^- à Fe^{3+} constant (on agit donc sur a), alors \dot{x}_0 passe de 5,7 à 52 (facteur $9=3^2$) donc ici $b = 2$.

En conclusion:

$$a = 1 \text{ et } b = 2$$

F.6)

On a avec $v_0 = \dot{x}_0$:

$$k = \frac{v_0}{[I^-]_0^2 [Fe^{3+}]_0}$$

On peut faire la moyenne des résultats obtenus pour chaque colonne du tableau: on trouve alors:

$\dot{x}_0 \mu mol.L^{-1}.s^{-1}$	5,7	11,1	22,5	52	99	354
$k \mu mol^{-2}.s^{-1}.L^2$	0,713	0,694	0,703	0,722	0,688	0,691

$$k = 0,7 \mu mol^{-2}.s^{-1}.L^2$$

F.7)

Si dans l'état initial, les deux réactifs ont la même concentration c_0 , alors à un instant t , on a $[I^-] = [Fe^{3+}] = c_0 - x$ et la vitesse de réaction s'écrit:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2(c_0 - x) = k(c_0 - x)^3$$

On sépare les variables et on intègre entre $t = 0, x = 0$ et t, x

$$\frac{dx}{(c_0 - x)^3} = k.dt$$

On aboutit à:

$$\frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$$

Pour le temps de demi-réaction τ , on a $x = \frac{c_0}{2}$ d'où au final:

$$\tau = \frac{3}{2kc_0^2}$$

On trouve par exemple pour la première colonne du tableau: $\tau = 0,54$ s.

★ ★ ★ ★ ★