

**CORRIGÉ DE L'ÉPREUVE DE PHYSIQUE-CHIMIE (TOUTES FILIÈRES) DU
CONCOURS DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES 2009**

A. Électricité

1) Tension aux bornes de la bobine B : $u(t) = ri(t) + L \frac{di}{dt}$.

2) En régime permanent, la bobine se comporte comme un fil. On a donc $U_R = \frac{R}{R+r+r_0} E_0$ (diviseur de tension), d'où $r = \left(\frac{E_0}{U_R} - 1 \right) R - r_0$. AN : $r = 29 \Omega$.

3) Par lecture de l'oscillogramme : $U_e = 5,0 \text{ V}$ et $U_R = 2,5 \text{ V}$.

4) $I = \frac{U_R}{R}$, donc $I = 0,063 \text{ A}$.

5) Si U est l'amplitude de la tension aux bornes d'un dipôle quelconque et I l'amplitude de l'intensité qui le traverse, alors $Z = \frac{U}{I}$. Pour le dipôle AM , on a $Z_{AM} = \frac{U_e}{I}$. AN : $Z_{AM} = 80 \Omega$.

6) La tension $u_e(t)$ est en avance sur $u_R(t)$, car elle passe par son maximum 0,33 ms avant.

7) Si on note $\tau = 0,33 \text{ ms}$ l'avance de $u_e(t)$ sur $u_R(t)$, alors l'avance de phase de $u_e(t)$ sur $i(t)$ est $\varphi_{u_e/i} = 2\pi\tau f$. AN : $\varphi_{u_e/i} = 0,52 \text{ rad} (= 30^\circ)$.

8) $Z_{AM} = r + jL\omega + \frac{1}{jC\omega} + R$, donc $Z_{AM} = R + r + j \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)$.

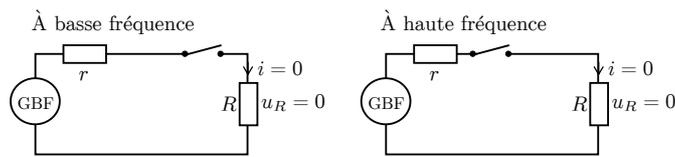
9) $Z_{AM} = \frac{u_e}{i} = \frac{U_e e^{j\varphi_{u_e/i}}}{I}$. Donc $Z_{AM} = Z_{AM} e^{j\varphi_{u_e/i}}$.

10) D'après 8), $R + r = \text{Re}(Z_{AM}) = Z_{AM} \cos \varphi_{u_e/i}$. Donc $r = Z_{AM} \cos \varphi_{u_e/i} - R$. AN : $r = 29 \Omega$.

11) D'après 8), $L\omega - \frac{1}{C\omega} = \text{Im}(Z_{AM})$. Donc $L = \frac{1}{\omega} \left(Z_{AM} \sin \varphi_{u_e/i} + \frac{1}{C\omega} \right)$. AN : $L = 0,066 \text{ H}$.

12) Fonction de transfert du filtre : $H = \frac{u_R}{u_e}$

13) À basse fréquence, l'inductance L est équivalente à un fil, le condensateur C est équivalent à un interrupteur ouvert. À haute fréquence, l'inductance L est équivalente à un interrupteur ouvert, le condensateur C est équivalent à un fil. On obtient les schémas équivalents suivants :



Le signal ne passant ni à basse fréquence ni à haute fréquence, le filtre est probablement un passe-bande.

14) $H = \frac{u_R}{u_e} = \frac{R}{Z_{AM}}$. Donc $H = \frac{R}{R+r+j(L\omega - \frac{1}{C\omega})}$.

15) $H = \frac{\frac{R}{R+r}}{1 + \frac{j}{R+r} (L\omega - \frac{1}{C\omega})} = \frac{\frac{R}{R+r}}{1 + j \frac{1}{R+r} \sqrt{\frac{L}{C}} \left(\sqrt{LC}\omega - \frac{1}{\sqrt{LC}\omega} \right)}$. En posant $H_{\max} = \frac{R}{R+r}$, $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $Q = \frac{1}{R+r} \sqrt{\frac{L}{C}}$,

on obtient bien $H = \frac{H_{\max}}{1 + jQ \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$.

16) Le diagramme de Bode est constitué de la représentation du gain logarithmique $G_{dB} = 20 \log |H|$ en fonction de $\log \omega$ et de la représentation de la phase $\varphi = \text{Arg} H$ en fonction de $\log \omega$.

17) $|H| = \frac{H_{\max}}{\sqrt{1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}}$. Donc $|H|$ est maximal si $1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2$ est minimal, i.e. si $\omega = \omega_0$. Alors

$G_{dB, \max} = 20 \log H_{\max} = 20 \log \frac{R}{R+r}$. D'autre part, par lecture du diagramme de Bode, on obtient $G_{dB, \max} = G_{dB}(\omega_0 = 2\pi f_0) = -4,8 \text{ dB}$, avec $f_0 = 196 \text{ Hz}$.

On en déduit $L = \frac{1}{4\pi^2 f_0^2 C}$ et $r = R \left(10^{-\frac{G_{dB, \max}}{20}} - 1 \right)$. AN : $L = 0,066 \text{ H}$. $r = 29,5 \Omega$.

18) Le facteur de puissance d'un circuit est le cosinus du déphasage entre la tension aux bornes du circuit et l'intensité le traversant.

19) La tension aux bornes du circuit AM est $\underline{u}_e(t)$, l'intensité le traversant est en phase avec $\underline{u}_R(t)$. $\underline{u}_R(t)$ et $\underline{u}_e(t)$ étant en phase, $\varphi_{u_e/i} = 0$ et $\cos \varphi_{u_e/i} = 1$: le facteur de puissance du circuit AM est égal à 1.

20) $\underline{u}_{AD}(t) = \underline{u}_e(t) - \underline{u}_R(t)$. $\underline{u}_R(t)$ et $\underline{u}_e(t)$ étant en phase, $\underline{u}_{AD}(t)$ est également en phase avec $\underline{u}_R(t)$, c'est-à-dire avec $i(t)$. Le facteur de puissance du circuit AD est donc égal à 1.

21) $\cos \varphi = \frac{\text{Re}(\underline{Z}_{AD})}{|\underline{Z}_{AD}|} = \frac{\text{Re}(\underline{Y}_{AD})}{|\underline{Y}_{AD}|} = 1$. On a donc $\underline{Y}_{AD} \in \mathbb{R}$.

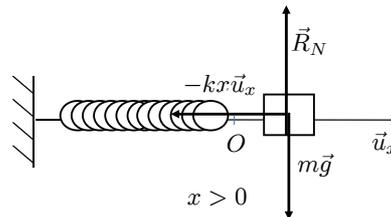
22) $\underline{Y}_{AD} = jC'\omega + \frac{1}{r + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)}$.

23) $\underline{Y}_{AD} = jC'\omega + \frac{r - j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}$. $\text{Im}(\underline{Y}_{AD}) = 0 \Leftrightarrow C' = \frac{L - \frac{1}{C\omega^2}}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}$. AN : $C' = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ F}$.

B. Mécanique

24) Étude du système $\{M(m)\}$ dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen.

Bilan des forces : poids $m\vec{g}$; force du ressort $-k(l - l_0)\vec{u}_x = -kx\vec{u}_x$; réaction du support \vec{R}_N .



D'après le principe fondamental de la dynamique, $m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{g} + \vec{R}_N - kx\vec{u}_x$. En projetant cette relation sur \vec{u}_x , on obtient : $m\ddot{x} = -kx(t)$, soit $\ddot{x} + \frac{k}{m}x(t) = 0$.

25) Énergie potentielle élastique : $E_{p,\text{él}} = \frac{1}{2}kx^2$.

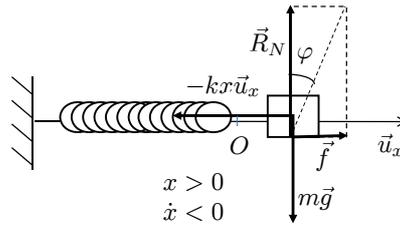
26) Énergie mécanique du système : $E_m = E_c + E_{p,\text{él}} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$. La réaction du support ne travaille pas, car il n'y a pas de frottements. Le poids ne travaille pas non plus car le mouvement est horizontal. Le système est donc soumis uniquement à des forces qui ne travaillent pas et à une force conservative, la force élastique. L'énergie mécanique du système est donc conservée au cours du mouvement.

27) Au cours du mouvement, $\frac{dE_m}{dt} = 0 = m\dot{x}\ddot{x} + kx\dot{x}$. \dot{x} n'étant pas uniformément nulle, on obtient bien de nouveau l'équation du mouvement : $\ddot{x} + \frac{k}{m}x(t) = 0$.

28) La solution générale de l'équation différentielle s'écrit $x(t) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + B \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$. Or $x(0) = x_0 = A$

et $\dot{x}(0) = \dot{x}_0 = B\sqrt{\frac{k}{m}}$, donc $x(t) = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + \frac{\dot{x}_0}{\sqrt{\frac{k}{m}}} \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$.

29) La force de frottement solide \vec{f} est de sens opposé au vecteur vitesse :



Appliquons le principe fondamental de la dynamique au système $\{M(m)\}$ soumis aux forces : $m\vec{g}$, $-kx\vec{u}_x$, \vec{R}_N et \vec{f} , la réaction du support s'écrivant désormais $\vec{R}_N + \vec{f}$. On obtient : $m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{g} + \vec{R}_N - kx\vec{u}_x + \vec{f}$. La projection de la relation fondamentale de la dynamique sur l'axe vertical nous permet d'obtenir : $R_N = mg$. Or $\tan \varphi = \frac{f}{mg}$, donc

$$\varphi = \text{Arctan} \frac{f}{mg}.$$

30) M est lâché sans vitesse initiale, donc $\vec{f} \cdot \vec{u}_x \in [-f; f]$. La relation fondamentale de la dynamique projetée sur l'axe s'écrit $m\ddot{x} + kx_0 = \vec{f} \cdot \vec{u}_x$. M démarrera si et seulement si $\ddot{x} \neq 0$, i.e. si $|x_0| > \frac{f}{k}$.

À l'équilibre final, $\ddot{x} = 0$ et $\dot{x} = 0$, donc $kx_f = \vec{f} \cdot \vec{u}_x \in [-f, f]$, donc $-\frac{f}{k} \leq x_f \leq \frac{f}{k}$.

31) D'après les lois de Coulomb, au cours du mouvement, $\vec{f} \cdot \dot{x}\vec{u}_x < 0$ et $\|\vec{f}\| = f$. Par conséquent, si $\dot{x} > 0$, $\vec{f} = -f\vec{u}_x$. Si $\dot{x} < 0$, $\vec{f} = f\vec{u}_x$.

L'équation du mouvement devient $m\ddot{x} + kx = -\varepsilon f$.

32) On lâche la masse en $x_0 > \frac{f}{k}$. À $t = 0^+$, on a $\dot{x} < 0$, donc $\varepsilon = -1$ pour $t > 0$, et tant que le mouvement a lieu dans ce sens. L'équation différentielle est donc : $\ddot{x} + \frac{k}{m}x = \frac{f}{m}$, valable tant que M est en mouvement.

La solution de cette équation différentielle s'écrit comme la somme de la solution générale de l'équation sans second membre $x_{\text{ssm}}(t) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + B \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$ et de la solution particulière $x_{\text{part}} = \frac{f}{k}$. D'après les conditions initiales, $x(0) = x_0 = A + \frac{f}{k}$ et $\dot{x}(0) = 0 = B\sqrt{\frac{k}{m}}$, on obtient donc la solution suivante :

$$x(t) = \left(x_0 - \frac{f}{k}\right) \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) + \frac{f}{k},$$

solution valable tant que M est en mouvement, donc tant que \dot{x} reste négative.

Or $\dot{x}(t) = -\omega_0 \left(x_0 - \frac{f}{k}\right) \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$. La première annulation s'effectue donc au bout du temps $t_1 = \pi\sqrt{\frac{m}{k}}$, donc

l'abscisse de M lors du premier arrêt est $x_1 = x(t_1) = 2\frac{f}{k} - x_0$.

33) En $t = t_1^+$, $\dot{x} > 0$ (on a supposé x_0 suffisamment grand pour que plusieurs oscillations aient lieu), donc $\varepsilon = 1$ pour $t > t_1$ et tant que le mouvement a lieu, l'équation différentielle du mouvement devient donc $\ddot{x} + \frac{k}{m}x = -\frac{f}{m}$. L'étude de la seconde étape ressemble donc à celle de la première étape. La durée de la première étape ne dépend pas de la position de départ de M : la durée de chacune des étapes pendant lesquelles M est en mouvement est égale à t_1 . La pseudo-période des oscillations est donc égale à $T = 2t_1 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$: elle est égale à la période propre de l'oscillateur.

34) Travail de $\vec{f} = -f\vec{u}_x$ entre les positions x_1 et x_2 : $W_{1 \rightarrow 2}(\vec{f}) = \int_1^2 \vec{f} \cdot d\vec{l} = \int_{x_1}^{x_2} -f dx$. Donc $W_{1 \rightarrow 2}(\vec{f}) = -f(x_2 - x_1)$.

D'après le théorème de l'énergie mécanique appliqué au système $M(m)$ entre les positions x_1 et x_2 , la force du ressort et la force de frottement étant les deux seules forces qui travaillent, on a : $E_c(t_2) - E_c(t_1) + E_{p,\text{el}}(x_2) - E_{p,\text{el}}(x_1) = W_{1 \rightarrow 2}(\vec{f})$. Or $E_c(t_1) = E_c(t_2) = 0$ et $E_{p,\text{el}}(x) = \frac{1}{2}kx^2$ d'après la question 25). On obtient donc l'équation suivante : $\frac{1}{2}k(x_2^2 - x_1^2) = -f(x_2 - x_1)$, avec $x_1 = 2\frac{f}{k} - x_0$ d'après la question 32).

L'équation peut donc être réécrite sous la forme : $x_2^2 + \frac{2f}{k}x_2 - x_0^2 - \frac{8f^2}{k^2} + \frac{6fx_0}{k} = 0$. Cette équation du second ordre a pour discriminant $\Delta = 4\left(x_0 - \frac{3f}{k}\right)^2 > 0$; on conserve la solution différente de x_1 : $x_2 = x_0 - \frac{4f}{k}$.

35) $x_0, |x_1| = x_0 - \frac{2f}{k}, x_2 = x_0 - \frac{4f}{k}$: l'amplitude des oscillations décroît linéairement au cours du temps. On peut supputer que $|x_n| = x_0 - \frac{2nf}{k}$, (valable tant que $x_0 > \frac{2nf}{k}$).

On cherche l'équation de la courbe reliant les maxima de x : $x_{\text{max}}(0) = x_0$ et $x_{\text{max}}(T) = x_0 - \frac{4f}{k}$. L'équation de

cette droite est donc : $x_{\max}(t) = -\frac{2f}{\pi\sqrt{mk}}t + x_0$.

C. Thermodynamique

Cycle moteur théorique et peu performant

36) $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} = \frac{P_0V_A\gamma}{T_0(\gamma-1)}$; $C_v = \frac{nR}{\gamma-1} = \frac{P_0V_A}{T_0(\gamma-1)}$.

37) Le gaz parfait subit une transformation isochore quasi-statique entre 0 et 1.

38) Pour calculer P_1 , on applique le principe fondamental de la statique au piston de masse négligeable. Bilan des forces (le vecteur \vec{u}_z est orienté vers le haut) : poids de la masse $-mg\vec{u}_z$; $\vec{F}_{\text{atm} \rightarrow \text{piston}} = -P_0S\vec{u}_z$; $\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{piston}} = P_1S\vec{u}_z$; on obtient $P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$. AN : $P_1 = 1,1 \cdot 10^5$ bar.

La loi des gaz parfaits permet d'obtenir, n et V_A étant constants, $\frac{P}{T} = \text{cste}$, donc $T_1 = \frac{P_1}{P_0}T_0$. On obtient donc :

$T_1 = T_0 \left(1 + \frac{mg}{P_0S}\right)$. AN : $T_1 = 330$ K.

39) Appliquons le premier principe au système {gaz}. La transformation étant isochore, le travail reçu par le gaz est nul. On obtient $Q_0^1 = \Delta U = C_v\Delta T$. On a donc $Q_0^1 = C_v(T_1 - T_0) = \frac{P_0V_A}{\gamma-1} \frac{T_1 - T_0}{T_0}$. AN : $Q_0^1 = 8,25$ J.

40) À chaque étape de la transformation $1 \rightarrow 2$, si on applique le principe fondamental de la statique au piston, on obtiendra le même résultat qu'à la question 38). Le gaz parfait subit donc une transformation isobare quasi-statique entre 1 et 2.

41) n et P étant constants, la loi des gaz parfaits permet d'écrire : $\frac{T}{V} = \text{cste}$. Donc $T_2 = \frac{V_B}{V_A}T_1$. AN : $T_2 = 1000$ K.

42) La transformation étant isobare et quasi-statique, $\delta W = -P dV = -d(PV)$, donc $W_1^2 = -\Delta(PV)$. Le premier principe appliqué au système {gaz dans l'enceinte} devient donc $\Delta U + PV = Q_1^2$.

Donc $Q_1^2 = C_p(T_2 - T_1) = \frac{P_0V_A\gamma}{\gamma-1} \frac{T_2 - T_1}{T_0}$. AN : $Q_1^2 = 260$ J.

43) La transformation $2 \rightarrow 3$ est isochore et quasi-statique. La transformation $3 \rightarrow 0$ est isobare et quasi-statique.

44) U étant une fonction d'état, le premier principe appliqué sur un cycle s'écrit : $\Delta U = 0 = W + Q_0^1 + Q_1^2 + Q_2^3 + Q_3^0$. Donc $W = -Q_0^1 - Q_1^2 - Q_2^3 - Q_3^0$.

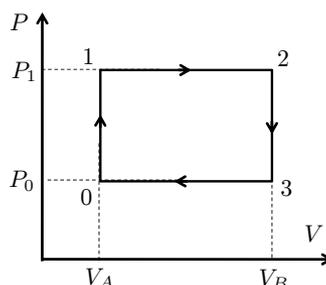
La transformation $2 \rightarrow 3$ étant isochore et quasi-statique, on a $Q_2^3 = \frac{P_0V_A}{\gamma-1} \frac{T_3 - T_2}{T_0}$ avec $T_3 = \frac{P_3}{P_2}T_2 = \frac{P_0}{P_1}T_2$ (loi des gaz parfaits, avec $P_3 = P_0$ et $P_2 = P_1$).

La transformation $3 \rightarrow 0$ étant isobare et quasi-statique, $Q_3^0 = \frac{P_0V_A\gamma}{\gamma-1} \frac{T_0 - T_3}{T_0}$.

On obtient donc $W = \frac{P_0V_A}{T_0} (T_1 + T_3 - T_0 - T_2) = P_0V_A \left(\frac{P_1}{P_0} + \frac{V_B}{V_A} - 1 - \frac{V_B}{V_A} \frac{P_1}{P_0}\right)$. Donc $W = \frac{mg}{S}(V_A - V_B)$. AN : $W = -6,7$ J.

45) $r = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}}$. L'énergie coûteuse est celle apportée par chauffage, c'est-à-dire la chaleur apportée au cours des transformations $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$. Donc $r = \frac{-W}{Q_0^1 + Q_1^2}$. AN : $r = 2,5\%$.

46)



47) W est l'opposé de l'aire intérieure au cycle décrit dans le diagramme de Clapeyron : $W = (P_1 - P_0)(V_B - V_A) = \frac{mg}{S}(V_B - V_A)$. On retrouve bien le résultat de la question 44).

48) Pour un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot, $r_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_0}{T_2}$. AN : $r = 70\%$. Il est bien supérieur au rendement du moteur que nous venons d'étudier !

Pompe à vide

49) Lorsqu'on pousse le piston de la position B vers la position A , la totalité du gaz contenu dans le cylindre C s'échappe vers l'extérieur par la soupape S_1 ; il ne reste plus que $\frac{P_0 V_0}{RT_0}$ moles de gaz dans l'ensemble {cylindre + réservoir}.

Lorsqu'on ramène le piston de la position A vers la position B , une partie du gaz contenu dans le réservoir R passe dans le cylindre C par la soupape S_2 : le gaz contenu dans l'ensemble {cylindre + réservoir} constitue un système fermé et subit une détente isotherme, passant du volume V_0 et de la pression P_0 au volume $V_B + V_0$ et à la pression P_1 . La loi des gaz parfaits nous permet d'écrire $PV = \text{cste}$. On obtient donc : $P_1 = \frac{V_0}{V_0 + V_B} P_0$.

50) De la même façon, après le deuxième aller-retour du piston, $P_2 = \frac{V_0}{V_0 + V_B} P_1$, soit $P_2 = \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B}\right)^2 P_0$.

51) Par récurrence, on a donc $P_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B}\right)^n P_0$. Puisque $V_0 < V_0 + V_B$, on obtient : $\lim_{n \rightarrow \infty} P_n = 0$.

52) Le volume V_A n'étant pas nul, la totalité du gaz contenu dans le cylindre C ne s'échappe pas vers l'extérieur : la pression du gaz dans le cylindre est limitée à P_0 . Lorsque le piston est en A il reste donc toujours $\frac{P_0 V_A}{RT_0}$ moles de gaz dans le cylindre C . Lorsqu'on ramène la piston de la position A vers la position B , on ne peut donc pas espérer atteindre une pression inférieure à $P_f = \frac{V_A}{V_B + V_0} P_0$, qui est notre nouvelle limite théorique. Cette nouvelle limite est proportionnelle au volume V_A : elle ne peut être nulle que si V_A est nul, d'où le nom de "volume nuisible".

53) Au cours d'un trajet aller du piston, la pression du gaz reste constamment P_n et le gaz reçoit un travail $W_{\text{aller},n} = -P_n V_B$.

Chaque trajet retour du piston correspond à une transformation isotherme permettant de passer d'une pression P_n à une pression P_{n+1} : le travail reçu par le gaz s'écrit $W_{\text{retour},n} = -\int_{V_0}^{V_0 + V_B} P dV = -\int_{V_0}^{V_0 + V_B} \frac{P_n V_0}{V} dV = -P_n V_0 \ln\left(1 + \frac{V_B}{V_0}\right)$.

Le travail théorique fourni par l'opérateur s'écrit donc : $W_{\text{op}} = \left(V_B + V_0 \ln\left(1 + \frac{V_B}{V_0}\right)\right) \sum_{n=0}^{\infty} P_n$.

Or $\sum_{n=0}^{\infty} P_n = P_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B}\right)^n = 1 + \frac{V_0}{V_B}$, donc $W_{\text{op}} = P_0 (V_B + V_0) \left(1 + \frac{V_0}{V_B} \ln\left(1 + \frac{V_B}{V_0}\right)\right)$.

D. Chimie

Généralités

54) Le numéro atomique est le nombre de protons présents dans le noyau de l'atome.

55) Configuration électronique de Cl ($Z = 17$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Le chlore appartient à l'avant-dernière colonne de la classification périodique (colonne 17). Les éléments de cette colonne sont les halogènes.

56)

dichlore: $|\overline{\text{Cl}} - \overline{\text{Cl}}|$ chlorure d'hydrogène: $H - \overline{\text{Cl}}|$

Pour le dichlore : $n.o.(\text{Cl}) = 0$; pour le chlorure d'hydrogène, $n.o.(\text{Cl}) = -1$.

57) Un nucléon est un composant du noyau, à savoir un neutron ou un proton.

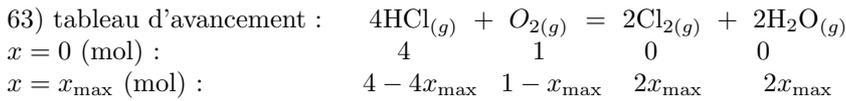
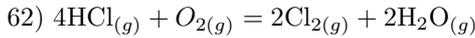
58) Deux isotopes d'un élément ont un même nombre de protons et des nombres de nucléons différents.

59) Soit x la proportion molaire de l'isotope 35 : $35x + 37(1 - x) = 35,5$, soit $x = 0,75$. Le chlore est présent à 75% sous forme de l'isotope 35 et à 25% sous forme de l'isotope 37.

Chlorure d'hydrogène

60) Réaction de dissolution de $\text{HCl}_{(g)} : \text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$. La solution obtenue s'appelle acide chlorhydrique.

61) Calculons, grâce à la loi des gaz parfaits, la masse de chlorure d'hydrogène dissoute : $m_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}} P_0 V_{\text{HCl}}}{RT} = 0,76 \text{ kg}$. Cette masse de chlorure d'hydrogène a été introduite dans 1 L d'eau, de masse $m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$. On peut en déduire le volume total de la solution S_0 réalisée : $V_{S_0} = \frac{m_{\text{eau}} + m_{\text{HCl}}}{\rho} = 1,47 \text{ L}$. On peut donc en déduire la concentration molaire volumique de la solution d'acide obtenue : $C = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{S_0}} = 14,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



On en déduit $x_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$.

64) À l'équilibre, $4 - 4x_e = 0,25 \times 4$, donc $x_e = 0,75 \text{ mol}$.

65) À l'équilibre, $n_{\text{HCl}} = 1,00 \text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 0,25 \text{ mol}$, $n_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,50 \text{ mol}$. On en déduit les valeurs des pressions partielles : sachant que $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_0$: $p_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ bar}$, $p_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ bar}$, $p_{\text{Cl}_2} = 0,4 \text{ bar}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4 \text{ bar}$.

66) Constante d'équilibre : $K_P^\circ(T) = \frac{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^\circ}\right)^4 \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}}$. AN : $K_P^\circ(T) = 20,25$.

Dosage des ions chlorure par précipitation

67) Réaction de dosage : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$. $K_{s1}^\circ = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Lorsqu'on verse une goutte de nitrate d'argent, le quotient de réaction vaut : $Q_r = \frac{V_{\text{goutte}} C_2}{V_1} C_1 = 4,0 \cdot 10^{-7} > K_{s1}^\circ$. La précipitation a donc lieu dès la première goutte de nitrate d'argent versée.

68) À l'équivalence, $(n_{\text{Ag}^+})_{\text{versé}} = (n_{\text{Cl}^-})_{\text{initialement}}$ dans le bécher. Donc $V_{2e} = \frac{C_1 V_1}{C_2}$. AN : $V_{2e} = 12,5 \text{ mL}$.



Il y a précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$ si $[\text{Ag}^+] > \frac{K_{s1}^\circ}{[\text{Cl}^-]}$, donc si $[\text{Ag}^+] > \frac{K_{s1}^\circ}{C_1} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il y a précipitation de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ si $[\text{Ag}^+] > \sqrt{\frac{K_{s2}^\circ}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$, donc si $[\text{Ag}^+] > \sqrt{\frac{K_{s2}^\circ}{\frac{C_3 V_3}{V_1 + V_3}}} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

$\text{AgCl}_{(s)}$ précipite donc bien avant $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$.

70) À la limite de précipitation de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$, $[\text{Ag}^+]_{\text{lim}} = \sqrt{\frac{K_{s2}^\circ}{\frac{C_3 V_3}{(V_1 + V_3 + V_{2e})}}}$. D'autre part, $\text{AgCl}_{(s)}$ ayant déjà commencé

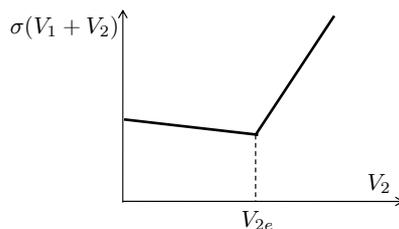
à précipiter, il est en équilibre avec ses ions et $[\text{Ag}^+]_{\text{lim}}[\text{Cl}^-] = K_{s1}^\circ$.

Donc $[\text{Cl}^-] = \frac{K_{s1}^\circ}{\sqrt{K_{s2}^\circ}} \sqrt{\frac{C_3 V_3}{V_1 + V_3 + V_{2e}}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

71) Avec un conductimètre, on mesure la conductance de la solution. Si on peut négliger la dilution ($V_2 \ll V_1$), il faut tracer la conductance G ou la conductivité σ en fonction de V_2 . Si la dilution n'est pas négligeable, il faut tracer $G(V_1 + V_2)$ ou $\sigma(V_1 + V_2)$ en fonction de V_2 , ce qui permet d'obtenir des courbes formées de segments de droites.

72) $\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ c_i = \lambda^\circ(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] + \lambda^\circ(\text{Ag}^+)[\text{Ag}^+] + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)[\text{NO}_3^-] + \lambda^\circ(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]$.

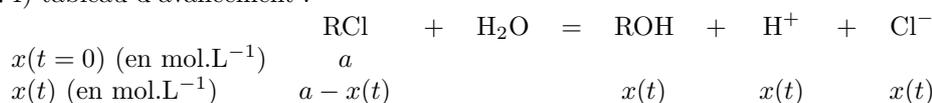
	$n(\text{Cl}^-)$	$n(\text{Ag}^+)$	$n(\text{NO}_3^-)$	$n(\text{Na}^+)$	pende de $\sigma(V_1 + V_2)$ proportionnelle à
$V_2 < V_{2e}$	\searrow	ε	\nearrow	\rightarrow	$\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-) < 0$
$V_2 > V_{2e}$	ε	\nearrow	\nearrow	\rightarrow	$\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) > 0$



Cinétique

73) Le milieu est initialement basique (couleur bleue), puisque des ions HO⁻ sont introduits dans le bécher. La couleur jaune apparaît lorsque le milieu devient acide, c'est-à-dire lorsque les ions H⁺ produits par la réaction d'hydrolyse du chlorure d'alkyle ont neutralisé tous les ions HO⁻ initialement introduits dans le bécher (au temps t₁). Puisqu'on verse à nouveau de la soude, le milieu devient de nouveau basique : sa couleur devient bleue. La couleur jaune apparaît de nouveau lorsque les ions H⁺ produits par la réaction d'hydrolyse ont neutralisé les ions HO⁻, etc.

74) tableau d'avancement :



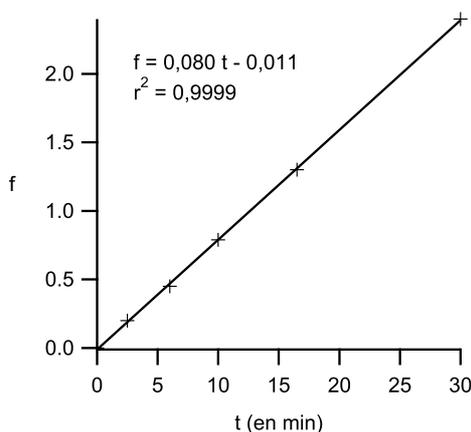
La réaction est supposée être d'ordre 1 par rapport à RCl : $\frac{dx}{dt} = k[\text{RCl}]$, donc $\frac{dx}{dt} = k(a - x(t))$. Cette équation différentielle peut également s'écrire $\frac{dx}{dt} + kx(t) = ka$ et s'intègre donc en : $x(t) = a(1 - e^{-kt})$.

75) $1 - \frac{x(t)}{a} = e^{-kt}$, donc $-\ln(1 - \frac{x(t)}{a}) = kt$. Si on trace $f(x) = -\ln(1 - \frac{x}{a})$ en fonction de t , on obtiendra une droite de coefficient directeur k .

76) Avec $x_i = x(t_i) = \frac{i n}{V_0}$:

t _i (en min)	t ₀ = 0 min	t ₁ = 2,5 min	t ₂ = 6 min	t ₃ = 10 min	t ₄ = 16,5 min	t ₅ = 30 min
x _i	0	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
f(x _i)	0	0,20	0,45	0,79	1,30	2,40

77)



On en déduit $k = 0,080 \text{ min}^{-1}$.