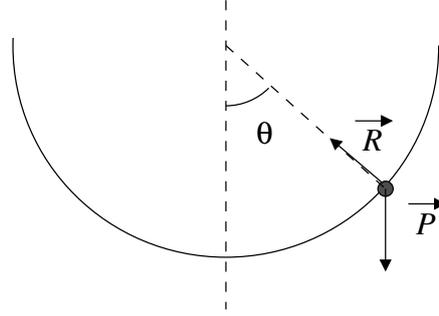


Correction Petites Mines 2010 (Partie Physique)

Partie A : étude de deux mouvements circulairesA.1 Mouvement d'un point matériel sur un rail circulaire

1. Le point M est soumis à son poids et à la réaction du support. Sur la base polaire :

$$\star \boxed{\vec{P} = mg \cos \theta \vec{e}_r - mg \sin \theta \vec{e}_\theta}; \boxed{\vec{R} = N \vec{e}_r} \quad (\text{pas de frottement})$$



2. On applique la deuxième loi de Newton au mobile dans le référentiel terrestre supposé galiléen ; on en considère la projection selon la composante orthoradiale afin de s'affranchir de la réaction du support :

$$mR\ddot{\theta} = -mg \sin \theta \quad \text{donc} \quad \boxed{\ddot{\theta} + \frac{g}{R} \sin \theta = 0}$$

3. Dans ce cas, on peut écrire $\sin \theta \simeq \theta$; la solution de l'équation différentielle est alors de la forme :

$$\theta(t) = A \cos \left(\sqrt{\frac{g}{R}} t + \varphi \right)$$

Avec $\theta(0) = 0$ et $\dot{\theta}(0) = v_0/R$, ce qui impose :

$$0 = A \cos \varphi \quad \text{et} \quad \frac{v_0}{R} = -A \sqrt{\frac{g}{R}} \sin \varphi$$

On peut retenir $\varphi = \pi/2$ et $A = -v_0/\sqrt{gR}$ et donc :

$$\theta(t) = -\frac{v_0}{\sqrt{gR}} \cos \left(\sqrt{\frac{g}{R}} t + \frac{\pi}{2} \right) = \boxed{\frac{v_0}{\sqrt{gR}} \sin \left(\sqrt{\frac{g}{R}} t \right)}$$

4. En tenant compte de la force de frottement $\vec{f} = -\lambda R \dot{\theta} \vec{u}_\theta$, l'équation différentielle s'écrit maintenant :

$$\boxed{\ddot{\theta} + \frac{\lambda}{m} \dot{\theta} + \frac{g}{R} \theta = 0}$$

5. Considérons l'équation caractéristique associée à l'équation différentielle :

$$r^2 + \frac{\lambda}{m} r + \frac{g}{R} = 0$$

Le régime pseudo-période est associé à un discriminant négatif :

$$\Delta = \frac{\lambda^2}{m^2} - 4 \frac{g}{R} < 0 \quad \text{donc} \quad \boxed{\lambda < 2m \sqrt{\frac{g}{R}}}$$

6. Les racines de l'équation caractéristique sont de la forme :

$$r_{\pm} = \frac{1}{2} \left(-\frac{\lambda}{m} \pm i \sqrt{4 \frac{g}{R} - \frac{\lambda^2}{m^2}} \right)$$

La solution est de la forme :

$$\theta(t) = A \exp(-t/\tau) \sin(\Omega t + \varphi) \quad \text{avec} \quad \boxed{\tau = 2m/\lambda} \quad \text{et} \quad \boxed{\Omega = \sqrt{\frac{g}{R} - \frac{\lambda^2}{4m^2}}}$$

Comme $\theta(0) = 0$ on peut choisir $\boxed{\varphi = 0}$ et $\dot{\theta}(0) = A\Omega = v_0/R$ donc $\boxed{A = \frac{v_0}{R\Omega}}$.

7. En utilisant la formule fournie pour $\theta(t)$:

$$\delta = \ln \left(\frac{\theta(t)}{\theta(t+T)} \right) = \frac{T}{\tau} \quad \text{en utilisant le fait que } \Omega T = 2\pi$$

On remplace alors τ par son expression pour en déduire :

$$\boxed{\delta = \frac{T\lambda}{2m}}$$

Sur la courbe, on lit : $T = 4,0 \text{ ms}$ et $\delta = \ln(0,20/0,10) = \ln 2$, enfin :

$$\lambda = \frac{2m\delta}{T} = \frac{2 \times 0,100 \times \ln 2}{4,0 \times 10^{-3}} = \frac{2 \times 0,100 \times 0,70}{4} = 3,5 \times 10 \text{ kg.s}^{-1}$$

Remarque : on peut cependant noter que la valeur de la pseudo-période lue sur le graphique ne correspond ni aux les valeurs numériques (la période propre T_0 étant proche de 1,0 s) ni à un mouvement réaliste (comment le point pourrait-il osciller 250 fois par seconde sur un cercle de 20 cm de rayon ?!).

8. Le référentiel terrestre est supposé galiléen ; pour être galiléen \mathcal{R}' devrait être en translation rectiligne uniforme par rapport à ce référentiel ce qui n'est pas le cas. \mathcal{R}' n'est donc pas galiléen.
9. Dans un référentiel non galiléen :

$$m\vec{a}(M) = \vec{F} + \vec{F}_{ie} + \vec{F}_{ic}$$

\vec{F} représente les forces "vraies" ; \vec{F}_{ie} est la force d'inertie d'entraînement ; \vec{F}_{ic} est la force d'inertie de Coriolis.

10. Étude de l'équilibre dans le référentiel tournant :

(a) On s'intéresse à un équilibre :

★ $\vec{F}_{ic} = \vec{0}$; $\vec{F}_{ie} = m\omega^2 \overrightarrow{HM}$ avec H le projeté orthogonal de M sur l'axe de rotation, c'est à dire :

$$\vec{F}_{ie} = m\omega^2 R \sin \theta_e (\sin \theta_e \vec{e}_r + \cos \theta_e \vec{e}_\theta)$$

(b) L'équilibre impose :

$$\tan \theta_e = \frac{F_{ie}}{P} = \frac{m\omega^2 R \sin \theta_e}{mg} \quad \text{donc} \quad \cos \theta_e = \frac{g}{\omega^2 R}$$

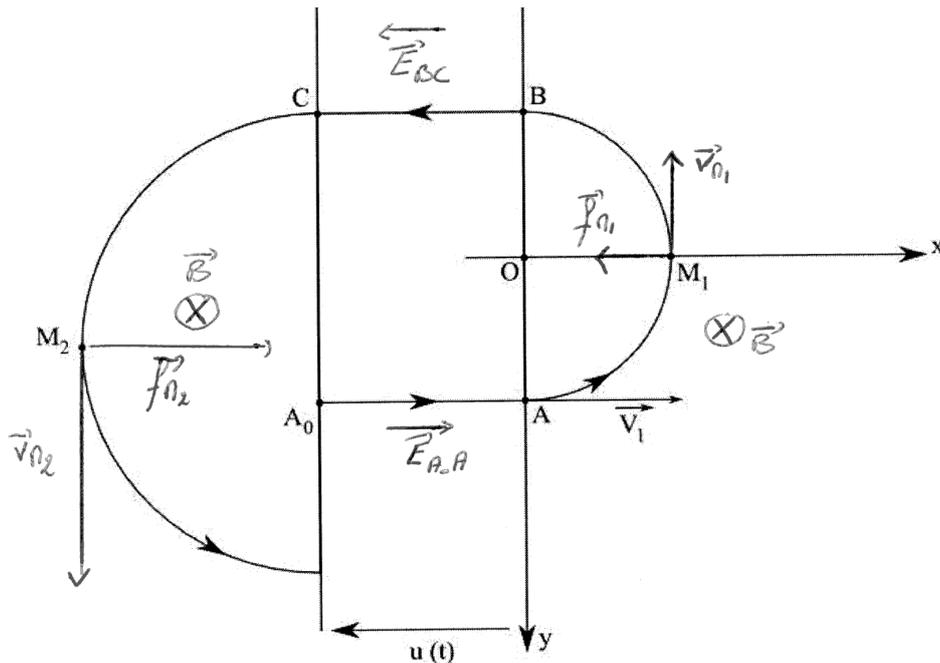
On peut alors calculer $\omega = \sqrt{\frac{g}{R \cos \theta_e}} = \sqrt{\frac{10}{0,20 \times 0,50}} = \sqrt{10/0,10} = \sqrt{100} = 10 \text{ rad.s}^{-1}$

A.2 Mouvement d'un proton dans un cyclotron

1 - Étude du mouvement dans les Dees

1. Dans le Dee, le proton est soumis à la seule force magnétique qui est orthogonale à la vitesse et dont la puissance est donc nécessairement nulle. L'énergie cinétique du proton se conserve dans le Dee, le mouvement est donc uniforme (c'est à dire "effectué à vitesse constante").

2. Schéma :



D'après la figure de l'énoncé, le vecteur champ magnétique est dirigé vers le bas, selon $+\vec{u}_z$; les vecteurs vitesse sont colinéaires à la trajectoire et orientés par celle-ci, la vitesse au point M_2 étant bien sûr plus importante qu'au point M_1 , le proton ayant été accéléré entre B et C . Pour une trajectoire circulaire, les forces sont orthogonales à la trajectoire, orientées conformément à la courbure.

3. Appliquons la deuxième loi de Newton au proton soumis à la seule force magnétique :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Le champ magnétique étant selon Oz , il n'y a pas d'accélération dans cette direction ; comme $v_z(0) = 0$, on en déduit $v_z(t) = 0$, le mouvement s'effectue dans le plan xOy .

On projette l'équation vectorielle pour en déduire :

$$m \frac{dv_x}{dt} = ev_y B \quad \text{et} \quad m \frac{dv_y}{dt} = -ev_x B$$

C'est à dire en faisant apparaître la pulsation synchrotron :

$$\dot{v}_x = \omega_c v_y \quad \text{et} \quad \dot{v}_y = -\omega_c v_x$$

4. Pour résoudre cette équation, on pose $u = v_x + iv_y$ qui vérifie l'équation :

$$\dot{u} + i\omega_c u = 0$$

La solution de cette équation est de la forme : $u(t) = Ae^{-i\omega_c t}$ avec $A = v_1$ compte tenu de $u(0) = v_x(0) + iv_y(0) = v_1$.

Les vitesses vérifient donc : $v_x(t) = v_1 \cos(\omega_c t)$ et $v_y(t) = -v_1 \sin(\omega_c t)$. On peut alors intégrer ces équations pour en déduire :

$$x(t) = \frac{v_1}{\omega_c} \sin(\omega_c t) + cste_1 \quad \text{et} \quad y(t) = \frac{v_1}{\omega_c} \cos(\omega_c t) + cste_2$$

Ces équations sont les équations paramétriques d'un cercle de rayon $R_1 = v_1/\omega_c$

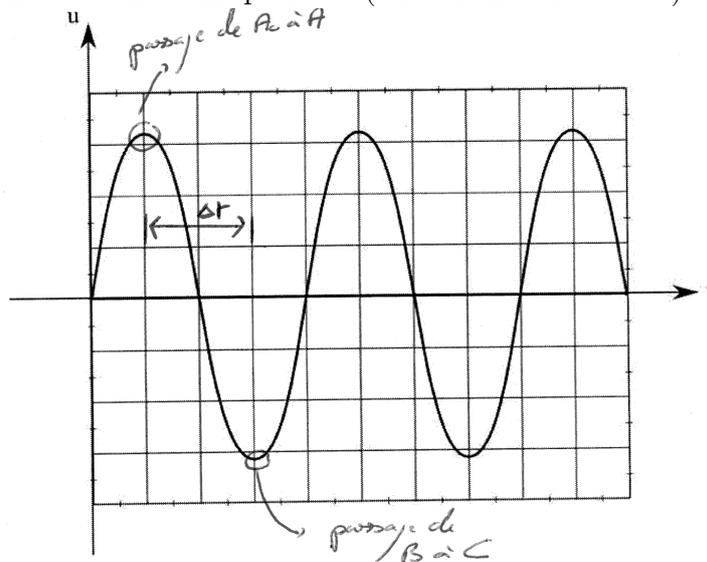
5. Lors du tour n , le proton effectue un demi-tour et parcourt une distance $d = \pi R_n = \frac{\pi V_n}{\omega_c}$.

6. Connaissant la distance parcourue, on en déduit la durée Δt pour ce mouvement effectué à vitesse constante :

$$\Delta t = \frac{\pi R_n}{V_n} = \frac{\pi}{\omega_c} = \frac{\pi m}{eB}$$

2 - Étude du mouvement entre les Dees

1. Pour que le proton de charge positive soit accéléré, le champ électrique doit être dans le sens de la vitesse (Cf. schéma ci-dessus). La tension doit donc être positive pendant le parcours de A_0A et négative pour BC .
2. Le passage en A_0A doit être associé à un maximum de la tension, le passage en BC à un minimum. La durée Δt doit correspondre à une demi-période. (Cf. schéma ci-dessous).



3. La tension change de signe toutes les demi-périodes ce qui doit correspondre à la durée Δt pour assurer l'accélération des protons à chaque passage entre les "Dees"; on a donc :

$$\frac{T}{2} = \Delta t \quad \text{donc} \quad f = \frac{eB}{2\pi m}$$

Partie B**B.1 Questions préliminaires**

1. La résonance en intensité correspond au passage de l'amplitude de l'intensité par un maximum lorsqu'on fait varier la fréquence du signal d'entrée. Une anti-résonance correspond au passage par un minimum.

$$2. \boxed{\underline{Z} = R + j \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)}; \quad \boxed{|Z| = \sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}}$$

3. Comme $\underline{I} = \frac{E_0}{\underline{Z}}$, la résonance en intensité correspond à un minimum du module de l'impédance du circuit, c'est à dire pour $\boxed{\omega_0 = 1/\sqrt{LC}}$. Pour cette pulsation, l'impédance $\underline{Z} = R$ est réelle et la tension du générateur et l'intensité dans le circuit sont **en phase**.

B.2 Étude du circuit anti-résonant

1. La résistance et la bobine en série ont une impédance équivalente : $\underline{Z}_1 = R + jL\omega$, on associe alors le condensateur placé en parallèle pour obtenir :

$$\boxed{\underline{Z}_{eq} = \frac{(R + jL\omega) \times \frac{1}{jC\omega}}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega}}$$

2. On obtient alors pour le module :

$$|\underline{Z}|^2 = \frac{R^2 + L^2\omega^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}$$

3. Étude de l'anti-résonance :

- (a) Avec les valeurs proposées :

$$\boxed{\frac{R^2C}{L} = \frac{10^2 \times 10^{-9}}{0,10} \simeq 10^{-6} \ll 1}$$

- (b) Effectuons un développement à l'ordre 2 en R^2C/L de la racine carrée :

$$\sqrt{1 + \frac{2R^2C}{L}} \simeq 1 + \frac{R^2C}{L} + \frac{1}{2!} \times \frac{1}{2} \times \frac{-1}{2} \times \left(\frac{2R^2C}{L} \right)^2 \simeq 1 + \frac{R^2L}{C} - \frac{1}{2} \left(\frac{R^2C}{L} \right)^2$$

On en déduit :

$$\omega_0'^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{R^2C}{L} \right)^2 \right)$$

On prend alors la racine de cette expression et on effectue à nouveau un développement limité :

$$\boxed{\omega_0' = \omega_0 \left(1 - \left(\frac{R^2C}{2L} \right)^2 \right)}$$

- (c) $f(R, L, C) = \left(\frac{R^2C}{2L} \right)^2 = \boxed{0,25 \times 10^{-12}}$; on constate que ω_0' et ω_0 sont extrêmement proches.

4. $\boxed{Z \rightarrow R}$ quand $\omega \rightarrow 0$ et $\boxed{Z \rightarrow \frac{1}{C\omega} \simeq 0}$ quand $\omega \rightarrow \infty$.

D'après les valeurs limites, si la fonction admet un seul extremum, celui-ci est nécessairement un maximum.

Calcul de Z_m :

Pour ce calcul, on pose $\omega_0' \simeq \omega_0$, et on utilise le fait que $L/C \gg R^2$:

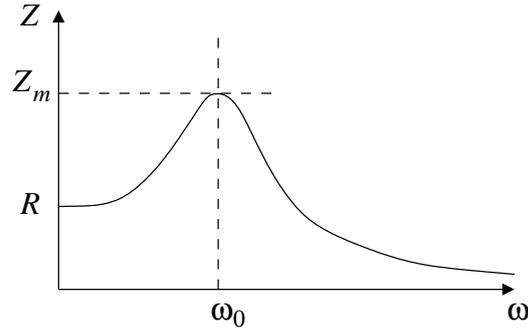
$$Z_m^2 \simeq \frac{R^2 + \frac{L}{C}}{R^2C^2\omega_0^2} \simeq \frac{L/C}{R^2C^2 \times 1/(LC)} \simeq \frac{L^2}{R^2C^2}$$

On en déduit :

$$\boxed{Z_m \simeq \frac{L}{RC} = \frac{L}{R^2C}R = 10^6R \gg R}$$

Étant donné la valeur de $Z_m \gg R$, la courbe est très piquée. Une très grande valeur du module de l'impédance entraîne une très faible valeur de l'intensité; on est donc bien en présence d'une anti-résonance.

Allure :



5. On applique la formule du pont diviseur de courant :

$$\underline{i}' = \frac{\frac{i}{R + jL\omega}}{\frac{1}{R + jL\omega} + jC\omega} = \frac{i}{1 - LC\omega^2 + RjC\omega}$$

6. Au voisinage de l'anti-résonance avec $\omega'_0 \simeq \omega_0$:

$$I' \simeq \frac{I}{RC\omega_0}$$

Avec $RC\omega_0 = R\sqrt{\frac{C}{L}} \simeq 10^{-3}$, donc $I' = 10^3 I$.

7. Les composants étant en parallèle, on peut sommer les admittances :

$$\underline{Y}'_{eq} = \frac{1}{R'} + \frac{1}{jL'\omega} + jC\omega$$

Comparons maintenant avec l'expression de l'admittance du premier circuit :

$$\underline{Y}_{eq} = \frac{1}{R + jL\omega} + jC\omega = \frac{1}{jL\omega} \left(\frac{1}{1 - \frac{jR}{L\omega}} \right) + jC\omega$$

Au voisinage de la résonance, $L\omega \gg R$, on effectue un développement limité à l'ordre 1 en $R/L\omega$:

$$\underline{Y}_{eq} \simeq \frac{1}{jL\omega} + \frac{R}{L^2\omega^2} + jC\omega \simeq \frac{1}{jL\omega} + \frac{R}{L^2\omega_0^2} + jC\omega$$

L'identification des deux admittances conduit à : $L = L'$ et $\frac{R}{L^2\omega_0^2} = \frac{1}{R'}$ soit $R' = \frac{L}{RC} = 10^7 \Omega$

Partie C

C.1 Détente d'un gaz dans l'atmosphère

1. La détente étant brutale, le système est loin à chaque instant d'un état d'équilibre, la détente est donc **irréversible** et en aucun cas réversible.

Lors de la détente brutale, la température n'est pas nécessairement définie à chaque instant dans le fluide, la transformation n'est donc pas isotherme.

La détente étant rapide, on peut certainement négliger les transferts thermiques avec l'extérieur et considérer la transformation comme **adiabatique**.

Lors de la détente, ni le volume ni la pression ne se conserve la transformation n'est donc ni isochore ni isobare, en revanche on pourrait la qualifier de monobare.

2. On applique le premier principe pour le gaz parfait qui subit la détente adiabatique, l'équilibre mécanique final impose $p_f = p_0$.

$$\Delta U = \frac{5}{2}R(T' - T) = -p_0(V_f - V_i) = -p_0V_f + p_0V_i = -p_fV_f + \frac{p_iV_i}{2} = -RT' + \frac{RT}{2}$$

On en déduit $7T'/2 = 3T$ donc $T' = \frac{6T}{7} = 240 \text{ K}$.

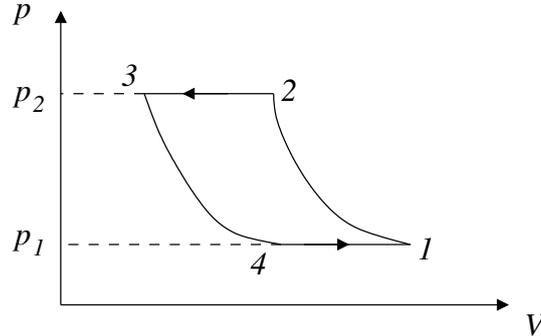
3. On applique la formule donnant l'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = \frac{7}{2}R \ln \frac{T'}{T} - R \ln \frac{p_0}{p} = \frac{7}{2}R \ln \frac{6}{7} - R \ln \frac{1}{2}$$

C.2 Climatisation d'un local

1. Cycle :

Pour les adiabatiques réversibles, en considérant le gaz parfait, l'évolution est du type $pV^\gamma = cste$. Les isobares sont bien évidemment horizontales.



On constate que la compression a lieu à haute pression et la détente à plus basse pression. Il y a donc globalement un travail reçu au cours du cycle, le système est un récepteur et peut servir de climatiseur.

2. D'après l'équation des gaz parfaits $pV = nRT$, pour un système fermé, une diminution de volume à pression constante s'accompagne nécessairement d'une diminution de température.

3. Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des adiabatiques : $Q_{12} = Q_{34} = 0$.

La transformation $2 \rightarrow 3$ est une isobare, la variation d'enthalpie est donc égale au transfert thermique :

$$Q_{23} = \Delta H_{23} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)$$

De la même façon pour la transformation $4 \rightarrow 1$: $Q_{41} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} (T_1 - T_4)$.

4. Pour un climatiseur, le coût est égal au travail fourni sur le cycle et l'énergie utile est le transfert thermique que le gaz reçoit de la source froide, c'est à dire Q_{41} .

Pour évaluer le travail sur le cycle, il suffit de se rappeler que sur un cycle $\Delta U = 0 = W + Q_{23} + Q_{41}$, soit $W = -Q_{23} - Q_{41}$:

$$\eta = \frac{Q_{41}}{W} = \frac{Q_{41}}{-Q_{23} - Q_{41}} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_{23}}{Q_{41}}}$$

5. On commence par utiliser les expressions des transferts thermiques en fonction des températures :

$$\eta = \frac{-1}{1 + \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_4}}$$

Pour relier les pressions aux températures, on utilise la loi de Laplace pour les adiabatiques réversibles d'un GP :

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad \text{donc} \quad T_1 = T_2 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 a^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$p_2^{1-\gamma} T_3^\gamma = p_1^{1-\gamma} T_4^\gamma \quad \text{donc} \quad T_4 = T_3 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = T_3 a^{(1-\gamma)/\gamma}$$

On reporte ces expressions dans le rendement pour en déduire :

$$\eta = \frac{-1}{1 + \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_4}} = \frac{-1}{1 + \frac{T_3 - T_2}{(T_2 - T_3)a^{(1-\gamma)/\gamma}}} = \frac{-1}{1 - a^{(\gamma-1)/\gamma}} = \boxed{\frac{1}{a^{(\gamma-1)/\gamma} - 1}}$$

C.3 Utilisation des changements d'état de l'eau

1. On va observer une évaporation partielle de l'eau liquide pour atteindre la pression de vapeur saturante. L'évaporation nécessitant de l'énergie, la température dans la bouteille va diminuer.

2. On peut penser qu'une faible quantité d'eau va s'évaporer et que les volumes des phases liquide et gazeuse vont être quasiment préservés.

3. La vapeur d'eau en équilibre avec le liquide est nécessairement à la pression de vapeur saturante et occupe un volume $V = 3V_0/4$:

$$P_{sat} \times \frac{3V_0}{4} = \frac{m_{e,v}}{M_{eau}} RT_{eq} \quad \text{soit} \quad \boxed{m_{e,v} = \frac{3P_{sat}V_0M_{eau}}{4RT_{eq}}}$$

4. Pour les phases condensées, on peut assimiler énergie interne et enthalpie. L'énergie nécessaire pour évaporer l'eau (énergie liée à l'enthalpie de changement d'état) va être prélevée sur l'enthalpie de l'eau liquide, ce qui s'écrit :

$$m_{e,l}c_p(T_{eq} - T_1) + m_{e,v}L_v = 0$$

$m_{e,l}$ désigne la masse d'eau liquide de volume $V_0/4$ c'est à dire $m_{e,l} = \rho \times V_0/4$ et donc :

$$\frac{\rho \times V_0}{4} c_p(T_{eq} - T_1) + m_{e,v}L_v = 0$$

En comparant les deux expressions donnant $m_{e,v}$, on obtient :

$$-\frac{\rho V_0 c_p (T_{eq} - T_1)}{4L_v} = \frac{3P_{sat} \times V_0 M_{eau}}{4 RT_{eq}}$$

On peut alors exprimer $\Delta T = T_{eq} - T_1$ (en assimilant T_1 à T_{eq} dans le membre de droite) :

$$\Delta T = -\frac{3P_{sat}M_{eau}L_v}{RT_{eq}c_p\rho} \simeq -\frac{3P_{sat}M_{eau}L_v}{RT_1c_p\rho} \simeq \frac{-3 \times 7 \times 10^3 \times 18 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^6}{8,3 \times 3 \times 10^2 \times 4,2 \times 10^3 \times 10^3} \simeq \boxed{-0,1 \text{ K}}$$

Ce qui confirme la très faible variation de température qui n'est pas mesurable dans la pratique.

5. La vapeur d'eau formée est extraite par la pompe, pour maintenir l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur, l'eau s'évapore à nouveau et ainsi de suite créant un effet cumulatif.
6. En supposant que l'enthalpie du système isolé se conserve :

$$\boxed{m(T)c_p dT - dmL_v = 0}$$

Le signe "moins" est bien nécessaire car dm représente la variation de masse d'eau liquide, alors que dans la partie précédente on a écrit la relation en considérant la masse d'eau vapeur formée.

7. Connaissant $L_v(T)$, on peut séparer les variables m et T :

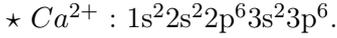
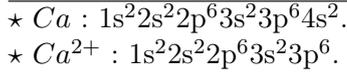
$$c_p \frac{dT}{a - bT} = \frac{dm}{m} \quad \text{donc} \quad -\frac{c_p}{b} \ln \left(\frac{a - bT}{a - bT_0} \right) = \ln \left(\frac{m(T)}{m_0} \right)$$

Et finalement pour l'expression de la masse :

$$\boxed{m(T) = m_0 \times \left(\frac{a - bT_0}{a - bT} \right)^{c_p/b}}$$

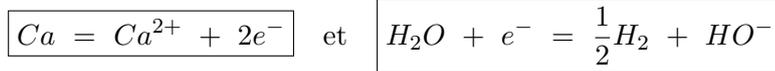
Partie D : À propos de l'élément calcium

1. Configurations électroniques :

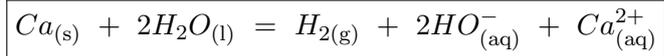


2. Le calcium se trouve dans la deuxième colonne de la classification périodique, la colonne des alcalino-terreux.

3. Réaction dans l'eau :

(a) La phénolphthaléine vire au rose indiquant une solution basique ($pH > 10$).(b) Le calcium est oxydé en ion calcium Ca^{2+} , l'eau est réduite en dihydrogène selon les demi-équations :

On somme les demi-équations pour en déduire l'équation bilan :



4. Calcium dans le corps humain :

(a) La masse de phosphate de calcium représente 3,0 kg, ce qui donne pour le calcium :

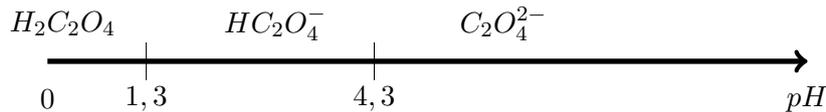
$$m_{Ca} = 3,0 \times \frac{3 \times 40}{3 \times 40 + 2 \times (31 + 4 \times 16)} = \frac{360}{310} \simeq 1,2 \text{ kg}$$

(b) Il faut donc absorber $1,2 \times 0,2 = 0,24$ kg en une année, soit par jour environ $0,7 \text{ g} = 700 \text{ mg}$; ces besoins peuvent être couverts avec trois verres de lait.

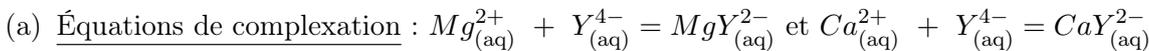
5. Mise en évidence de la présence d'ions calcium :

Il y a précipitation si le produit des concentrations initiales est supérieur au K_s .(b) Étant donné la valeur du K_s , on peut supposer que le composé est peu soluble et que le volume versé V_m est faible devant V_0 ; on peut alors écrire la condition de précipitation :

$$4,0 \times 10^{-3} \times \frac{1,0 \times 10^{-3} \times V_m}{V_0} = 4,0 \times 10^{-9} \quad \text{donc} \quad V_m = 10^{-3} V_0 = 0,01 \text{ mL}$$

Le volume étant inférieur à celui d'une goutte (0,05 mL), la précipitation aura lieu dès la première goutte même pour une concentration en ion calcium assez nettement inférieure à $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.(c) Les couples sont $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ et $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$. Les frontières se situent au niveau des pK_a des couples :(d) Pour un pH voisin de 7, l'ion oxalate est bien l'espèce majoritaire et même ultra-majoritaire ($pH > pK_{a2} + 1$).

6. Dosage des ions magnésium et calcium :



(b) L'ion EDTA sert à doser les deux ions calcium et magnésium :

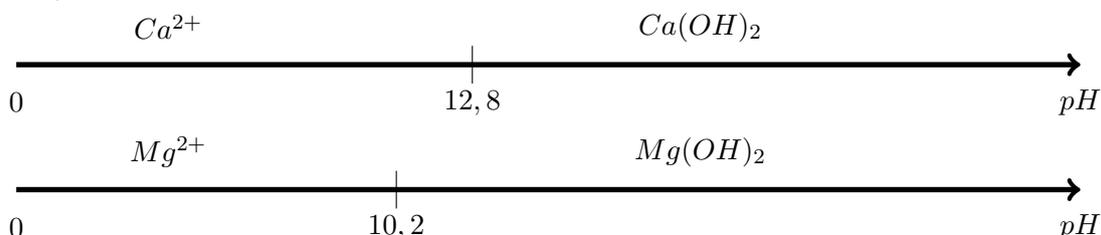
$$([Ca^{2+}]_{eau} + [Mg^{2+}]_{eau}) V_{eau} = C_1 V_1 \quad \text{donc} \quad [Ca^{2+}]_{eau} + [Mg^{2+}]_{eau} = \frac{C_1 V_1}{V_{eau}} = 1,07 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

(c) On en déduit : $d = ([Ca^{2+}]_{eau} + [Mg^{2+}]_{eau}) / (10^{-4}) = 1,07 \times 10^2 = 107$. L'eau est donc dure.

7. Dosage sélectif des ions calcium :

(a) À l'apparition du précipité, les ions calcium sont encore en quasi-totalité dans la solution :

$$1,0 \times 10^{-3} \times [HO^-]^2 = 10^{-5,4} \quad \text{soit} \quad [HO^-] = 1,0 \times 10^{-1,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce qui correspond à l'apparition du précipité d'hydroxyde de calcium pour un $pH = 12,8$.Un raisonnement équivalent fournit pour l'apparition du précipité d'hydroxyde de magnésium pour un $pH = 10,2$.

(b) D'après le diagramme précédent, à $pH = 12$, on ne dosera que les ions calcium, soit :

$$[Ca^{2+}]_{eau} = \frac{C_1 V_2}{V_{eau}} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Partie E : Le dihydrogène et son utilisation

1. Étude d'une pile à combustible :

(a) $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(aq)}$, $E_1 = 0,06 \log \left(\frac{[H^+]}{p(H_2)^{1/2}} \right)$ avec $p(H_2)$ en bar.

(b) $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, $E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log ([H^+]^4 p(O_2))$ avec $p(O_2)$ en bar.

(c) En sommant les équations, on en déduit : $O_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2O$ et pour la f.e.m. :

$$E = E_2 - E_1 = E_2^\circ + \frac{0,03}{2} \log (p(O_2)p(H_2)^2) = 1,23 \text{ V}$$

2. Synthèse de l'ammoniac :

(a) Pour réaliser la transformation, on peut imaginer un chemin consistant à casser la molécule de diazote, les trois molécules de dihydrogène puis à reconstruire deux molécules d'ammoniac, c'est à dire six liaisons entre l'azote et l'hydrogène :

$$\Delta_r H^\circ = E(N_2) + 3E(H_2) - 6E(NH) = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette réaction est exothermique.

(b) La réaction présentée est la réaction de formation de deux moles d'ammoniac à partir de corps purs simples pris dans leur état standard de référence, c'est donc au coefficient "2" près la réaction associée à l'enthalpie de formation de l'ammoniac :

$$\Delta_f H^\circ = -25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(c) $\Delta_r H^\circ(525) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r C_p(525 + 273 - 298) = -50 \times 10^3 - 60 \times 227 \simeq -80 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. Cinétique de décomposition :

(a) Pour un ordre n et une constante k :

$$\frac{dc(t)}{dt} = -kc(t)^n$$

(b) Avec $n \neq 1$, on intègre cette équation :

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^n} = -kt \quad \text{donc} \quad \left[\frac{c^{-n+1}}{-n+1} \right]_{c_0}^c = -kt$$

On en déduit :

$$c^{1-n} - c_0^{1-n} = (n-1)kt \quad \text{donc} \quad c = (c_0^{1-n} + (n-1)kt)^{1/(1-n)}$$

(c) Pour $t = t_{1/2}$, $[NH_3] = [NH_3]_0/2$, l'équation précédente prend la forme :

$$\left(\frac{c_0}{2} \right)^{1-n} - c_0^{1-n} = (n-1)kt_{1/2} \quad \text{donc} \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$$

À l'instant initial, l'ammoniac est le seul gaz présent, sa pression partielle s'identifie à la pression totale :

$$P_0 = \frac{n_0}{V} RT = c_0 RT$$

On reporte cette relation dans l'expression donnant $t_{1/2}$ pour en déduire :

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1) (RT)^{n-1}}{k(n-1)P_0^{n-1}}$$

(d) Prenons le logarithme de l'expression précédente :

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln P_0 + \ln \left(\frac{(2^{n-1} - 1) (RT)^{n-1}}{k(n-1)} \right)$$

On trace alors $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln P_0$, la pente donne accès à $1-n$ et donc à n ; de l'ordonnée à l'origine, on peut extraire k , les autres grandeurs étant connues.