

Concours commun 2009

Corrigé proposé par Emmanuel Angot en collaboration avec Anne-Emmanuelle Badel

Si vous repérez une erreur ou pour toute remarque, n'hésitez pas à me contacter à
emmanuel.angot@prepas.org

* * * * *

PARTIE PHYSIQUE : Etude d'un appareil photographique

Partie A : Etude d'un téléobjectif

Partie A₁ : Objectif standard

Q1)

La distance D à prendre est la distance focale car l'objet peut être considéré comme à l'infini et donc l'image se forme dans le plan focal image de la lentille. C'est donc là qu'il faut placer la pellicule. On peut aussi écrire la formule :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'} \implies \overline{OA'} = \frac{\overline{OA} \cdot f'}{\overline{OA} + f'} = \frac{d \cdot f'}{d - f'}$$

Or $d = -\overline{OA} = 324 \text{ m}$ et $f' = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Comme $d \gg f'$, on a donc :

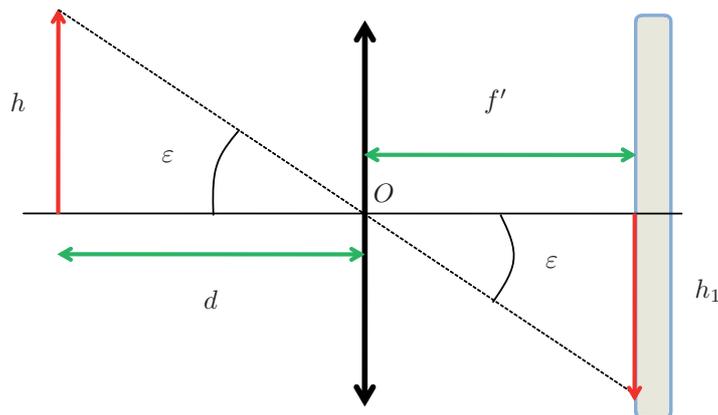
$$D = \overline{OA'} = \frac{d \cdot f'}{d - f'} \approx \frac{d \cdot f'}{d} = f'$$

d'où au final :

$$D = f' = 50 \text{ mm}$$

Q2)

Le rayon passant par le centre n'est pas dévié.



Q3)

On a :

$$h_1 = f' \cdot \tan(\epsilon) = f' \cdot \frac{h}{d}$$

AN :

$$h_1 = 8,1 \text{ mm}$$

Partie A₁ : Objectif standard

Q4)

Comme d augmente, le grandissement chute d'après la formule précédente et donc on perd en résolution sauf si on contrebalance cet effet en augmentant f' . Alors la distance entre deux points est augmentée et on gagne donc en résolution pour photographier les détails d'un sujet lointain.

Q5)

On a la même formule qu'auparavant avec une focale quatre fois plus grande donc :

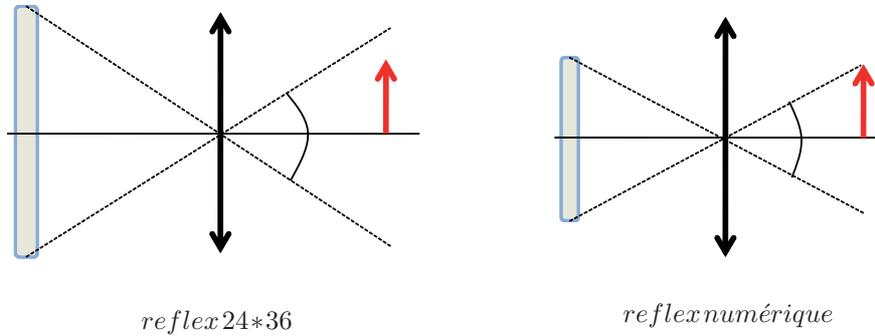
$$h_2 = 4 h_1 = 32,4 \text{ mm}$$

L'encombrement est toujours f' puisque l'image d'un objet à l'infini se forme dans le plan focal image de la lentille soit :

$$D = 200 \text{ mm}$$

Q6)

Le champ est plus étroit donc le cadrage plus serré comme le montre la figure ci-dessous :



Q7)

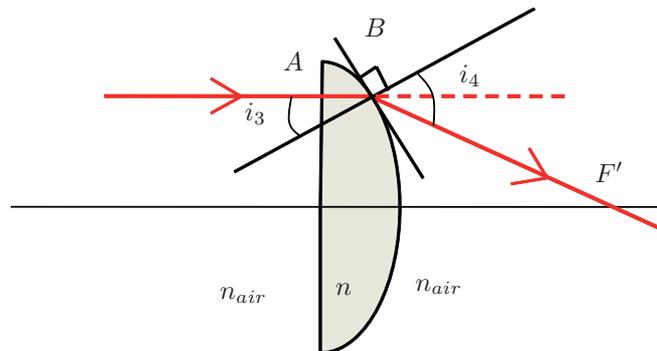
Le rayon incident arrive en A perpendiculairement au dioptre avec un angle d'incidence nul par rapport à la normale. D'après les lois de Descartes, il n'est donc pas dévié puisque :

$$\sin(i_2) = \frac{n_{air}}{n} \sin(i_1) = \frac{n_{air}}{n} \sin(0) = 0 \implies i_2 = 0$$

Puis il traverse la lentille en ligne droite avant de rencontrer une nouvelle interface en B où il subit une déviation. Comme il passe dans un milieu moins réfringent ($n_{air} < n$), le rayon réfracté passe en dessous du prolongement du rayon incident. En effet :

$$\sin(i_4) = \frac{n}{n_{air}} \sin(i_3) > \sin(i_3) \implies i_4 > i_3$$

car le sinus est croissant sur $[0; \frac{\pi}{2}]$.



Q8)

Comme on l'a montré, le rayon est rabattu et coupe réellement l'axe optique. On a donc une lentille convergente.

Q9)

Le foyer image d'un système optique est le point de l'axe optique où convergent tous les rayons incidents parallèles à l'axe optique. C'est le conjugué d'un point objet à l'infini sur l'axe optique.

Q10)

On sait que (avec a et b positifs) :

$$\lambda_{bleu} < \lambda_{rouge} \implies \frac{b}{\lambda_{bleu}^2} > \frac{b}{\lambda_{rouge}^2} \implies a + \frac{b}{\lambda_{bleu}^2} > a + \frac{b}{\lambda_{rouge}^2} \implies n_{bleu} > n_{rouge}$$

On applique alors la loi de Descartes en B pour une radiation bleue ou rouge arrivant selon le même angle d'incidence en B (en A du fait du sinus nul, elles n'ont pu être séparées et suivent le même chemin :

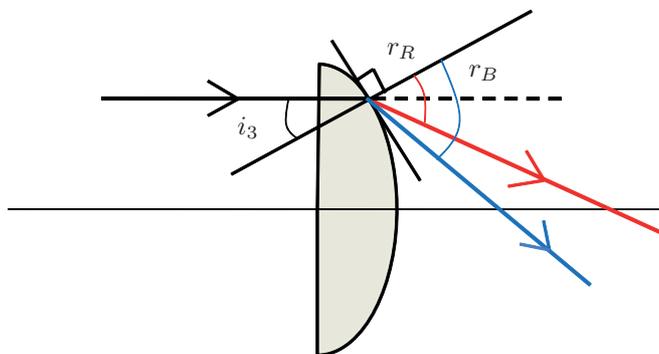
$$n_{bleu} \sin(i_3) = n_{air} \sin(r_B) \text{ et } n_{rouge} \sin(i_3) = n_{air} \sin(r_R)$$

Avec l'air milieu non dispersif donc présentant le même indice pour les deux longueurs d'onde.

Alors le rapport des deux relations donne :

$$\frac{\sin(r_B)}{\sin(r_R)} = \frac{n_{bleu}}{n_{rouge}} > 1 \implies r_B > r_R$$

car le sinus est croissant sur l'intervalle d'angles $[0; \frac{\pi}{2}]$ considéré.



Q11)

On aurait une irisation de l'image due à une convergence différente selon les radiations : c'est le phénomène d'aberrations chromatiques.

Partie A₃ : Réalisation d'un téléobjectif par association de deux lentilles distantes de e

Q12)

On écrit la relation entre les objets et images à travers le système des deux lentilles :

$$\infty \xrightarrow{L_1} F'_1 \xrightarrow{L_2} P = F'$$

La relation de conjugaison des lentilles avec origine au centre nous donne pour la lentille L_2 que :

$$\overline{O_2 F'} = \frac{\overline{O_2 F'_1} \cdot f'_2}{\overline{O_2 F'_1} + f'_2}$$

soit

$$\overline{O_2 F'} = \frac{(f'_1 - e) \cdot f'_2}{f'_1 - e + f'_2}$$

puisque

$$\overline{O_2 F'_1} = \overline{O_2 O_1} + \overline{O_1 F'_1} = -e + f'_1$$

L'encombrement $\overline{O_1 P}$ s'en déduit puisque :

$$\overline{O_1 P} = \overline{O_1 O_2} + \overline{O_2 P} = \overline{O_1 O_2} + \overline{O_2 F'}$$

soit

$$\overline{O_1P} = e + \frac{(f'_1 - e) \cdot f'_2}{f'_1 - e + f'_2}$$

AN :

$$\overline{O_1P} = 11 \text{ cm}$$

Q13)

Le grandissement total du système est le produit des grandissements de chacune des deux lentilles

$$\gamma = \frac{h_3}{h} = \frac{h_3}{h_1} \cdot \frac{h_1}{h} = \gamma_2 \cdot \gamma_1$$

donc (le grandissement de la première lentille a déjà été exprimé en Q3), pour la deuxième on utilise la formule du grandissement avec origine au sommet) :

$$\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2 = \frac{f'_1}{d} \cdot \frac{\overline{O_2F'}}{\overline{O_2F'_1}} = \frac{f'_1}{d} \cdot \frac{\overline{O_2F'}}{\overline{O_2O_1} + \overline{O_1F'_1}}$$

soit

$$\gamma = \frac{f'_1}{d} \cdot \frac{\overline{O_2F'}}{-e + f'_1} = \frac{f'_1}{d} \cdot \frac{f'_2}{f'_1 - e + f'_2}$$

Or

$$\gamma = \frac{h_3}{h} = \frac{f'_1 \cdot f'_2}{d(f'_1 - e + f'_2)}$$

soit

$$h_3 = \frac{f'_1 \cdot f'_2 \cdot h}{d(f'_1 - e + f'_2)}$$

AN :

$$h_3 = 34 \text{ mm}$$

Q14)

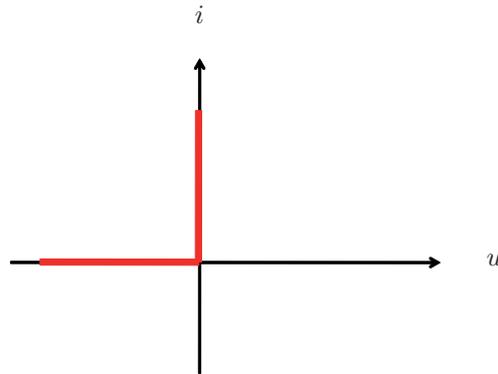
On obtient à peu près le même grandissement qu'avec la lentille de focale 20 cm mais avec un encombrement de 11 cm soit le même grandissement pour un encombrement deux fois plus petit d'où l'intérêt du téléobjectif.

Partie B : le flash électronique

Partie B₁ : Etude du redresseur

Q15)

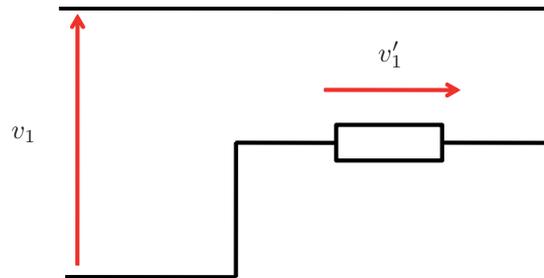
Quand $i = 0$, la diode est équivalente à un coupe circuit. Quand $u = 0$, elle est équivalente à un fil.



Q16)

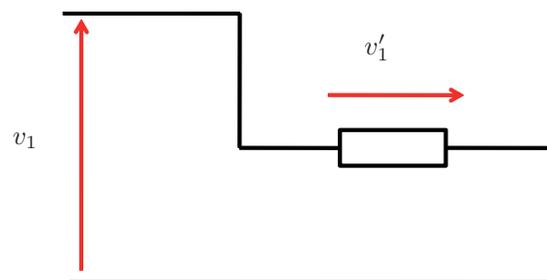
On travaille avec des tensions de 300 V alors que la tension seuil est de l'ordre de 0,6 V. On peut donc la négliger.

Q17)



On a donc $v'_1 = v_1$.

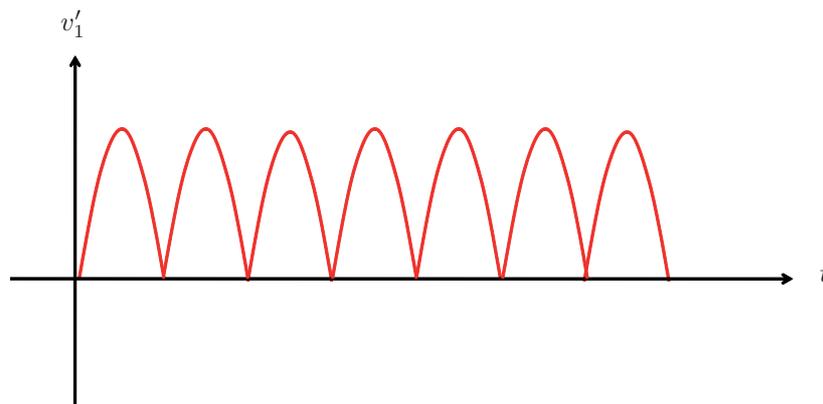
Q18)



On a donc $v'_1 = -v_1$.

Q19)

Les alternances négatives de la tension sont donc redressées. On a un pont de Graetz redresseur double alternance.



Partie B₂ : Génération de l'éclair

Q20)

L'ionisation des atomes de xénon crée un plasma d'électrons qui rend le milieu bien plus conducteur qu'un gaz d'atomes neutres. Il en résulte un abaissement de la résistance du tube à décharge.

Q21)

Par continuité de la tension aux bornes du condensateur, on a :

$$u_C(0^+) = u_C(0^-) = v_2$$

En effet, en régime permanent, le condensateur ($i = C \frac{du_C}{dt} = 0$) se comporte comme un coupe circuit et comme l'interrupteur est ouvert, plus aucune intensité ne circule dans une branche et toute la tension du générateur se retrouve à ses bornes (tension aux bornes de la résistance R nulle puisqu'on n'a plus d'intensité) soit $u_C(0^-) = v_2$.

D'où :

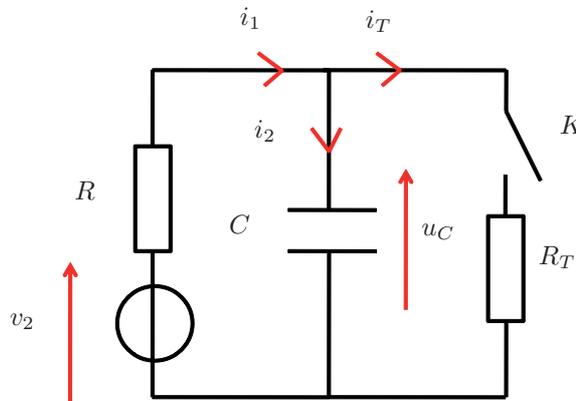
$$i_T(0^+) = \frac{u_{R_T}(0^+)}{R_T} = \frac{u_C(0^+)}{R_T} = \frac{v_2}{R_T}$$

De même quand $t \rightarrow +\infty$, le condensateur est équivalent à un interrupteur ouvert et on se retrouve avec un circuit simple à une maille avec deux résistances R et R_T en série avec le générateur. On a donc :

$$i_T(\infty) = \frac{v_2}{R + R_T}$$

Q22)

Soit le circuit suivant, on prend les conventions d'intensité comme indiquées :



On a une loi des noeuds et deux lois des mailles :

$$v_2 = u_C + Ri_1 \text{ et } u_C = R_T i_T$$

$$i_1 = i_T + i_2 = i_T + C \frac{du_C}{dt}$$

Alors en combinant ces relations, on trouve :

$$v_2 = u_C + Ri_1 = R_T i_T + Ri_T + RC \frac{du_C}{dt}$$

soit

$$v_2 = (R + R_T)i_T + RR_T C \frac{di_T}{dt}$$

et au final

$$\frac{v_2}{RR_T C} = \frac{R + R_T}{RR_T C} i_T + \frac{di_T}{dt}$$

soit

$$\frac{v_2}{RR_T C} = \frac{1}{\tau} i_T + \frac{di_T}{dt}$$

avec

$$\tau = \frac{RR_T C}{R + R_T}$$

Q23)

La résolution de l'équation différentielle nous donne en tenant compte de la solution particulière :

$$i_T(t) = \frac{v_2}{R + R_T} + Ae^{-\frac{t}{\tau}}$$

Comme $i_T(0) = \frac{v_2}{R_T} = \frac{v_2}{R + R_T} + A$, on en déduit :

$$A = \frac{v_2}{R_T} - \frac{v_2}{R + R_T} = \frac{v_2 R}{R_T(R + R_T)}$$

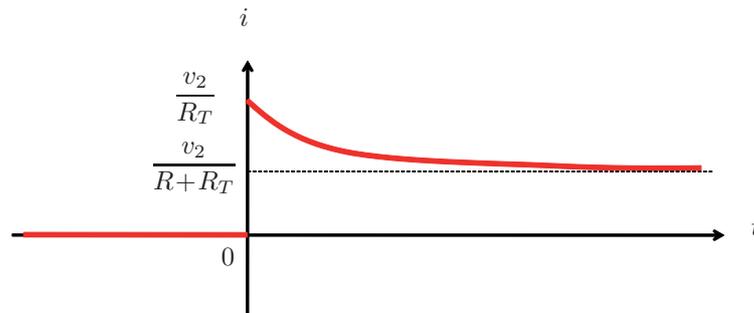
soit

$$i_T(t) = \frac{v_2}{R + R_T} \left(1 + \frac{R}{R_T} e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Remarque : on a bien $i_T(\infty) = \frac{v_2}{R + R_T}$.

Q24)

L'allure de i_T est la suivante avec une discontinuité en $t = 0$:



Lors de la fermeture de l'interrupteur, l'intensité dans le tube passe brutalement de 0 à une valeur non nulle $i_T(0) = \frac{v_2}{R_T}$: il en résulte un courant de forte intensité dans la lampe qui crée un flash lumineux.

Partie B₃ : Etude énergétique

Q25)

L'expression de l'énergie accumulée par le condensateur avant fermeture de l'interrupteur est :

$$\Delta E_{cond} = \frac{1}{2} C v_2^2 - 0 = \frac{1}{2} C v_2^2$$

Q26)

On écrit alors que (en ordre de grandeur car toute l'énergie emmagasinée ne sert pas qu'à générer le flash) :

$$\text{Energie} = \text{Puissance} \cdot \text{Temps} \implies E = P \cdot \Delta t = 4.0, 1 = 0, 4 \text{ J}$$

Q27)

D'après la question Q25), on a donc :

$$C = \frac{2\Delta E_{cond}}{v_2^2} \approx 9.10^{-6} F = 9 \mu F$$

Cette valeur reste assez élevée pour un condensateur mais raisonnable (en TP, on a des valeurs de capacités maximales de l'ordre du μF). On peut songer alors à mettre plusieurs condensateurs en parallèle par exemple pour obtenir la valeur désirée.

PARTIE C : Etude de l'accéléromètre d'un stabilisateur d'images

Q28)

Ecrivons le Principe Fondamental de la Dynamique selon l'axe Oz dans le référentiel non galiléen lié à l'appareil photo. Il s'exerce sur le ressort 4 forces :

- le poids de valeur :

$$\vec{P} = mg \vec{e}_z$$

- la force de rappel du ressort de valeur :

$$\vec{F}_{rappel} = -k(l - l_0) \vec{e}_z = -k(z - l_0) \vec{e}_z$$

- la force de frottement visqueux de valeur :

$$\vec{F}_{frott} = -\alpha \dot{z} \vec{e}_z$$

- la force d'inertie d'entraînement de valeur :

$$\vec{F}_{ie} = -m\vec{a}_e = -m\ddot{z}_O \vec{e}_z$$

car l'appareil est en translation rectiligne selon l'axe Oz (d'où vecteur rotation nul et $\vec{a}_e = \vec{a}(O)|_R$)

Ainsi dans le référentiel de l'appareil photo, on obtient :

$$m\ddot{z} = mg - k(z - l_0) - \alpha \dot{z} - m\ddot{z}_O$$

A l'équilibre, toutes les dérivées temporelles sont nulles d'où :

$$0 = mg - k(z_{eq} - l_0) \implies mg = kz_{eq} - kl_0$$

soit

$$z_{eq} = \frac{mg}{k} + l_0$$

Q29)

On reprend l'équation établie dans le cas général précédemment :

$$m\ddot{z} = mg - k(z - l_0) - \alpha \dot{z} - m\ddot{z}_O = mg + kl_0 - kz - \alpha \dot{z} - m\ddot{z}_O = kz_{eq} - kz - \alpha \dot{z} - m\ddot{z}_O$$

d'où

$$m\ddot{z} + k(z - z_{eq}) + \alpha \dot{z} = -m\ddot{z}_O \implies \ddot{z} + \frac{\alpha}{m} \dot{z} + \frac{k}{m}(z - z_{eq}) = -\ddot{z}_O$$

et avec $z_O(t) = Z_O \cos(\omega t)$:

$$\ddot{z} + \frac{\alpha}{m} \dot{z} + \frac{k}{m} (z - z_{eq}) = \omega^2 Z_O \cos(\omega t)$$

Q30)

On pose $Z = z - z_{eq}$ alors $\dot{Z} = \dot{z}$ et $\ddot{Z} = \ddot{z}$ soit :

$$\ddot{Z} + \frac{\alpha}{m} \dot{Z} + \frac{k}{m} Z = Z_O \omega^2 \cos(\omega t)$$

de la forme désirée :

$$\ddot{Z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{Z} + \omega_0^2 Z = Z_O \omega^2 \cos(\omega t)$$

avec

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ et } Q = \frac{m\omega_0}{\alpha} = \frac{\sqrt{km}}{\alpha}$$

ω_0 s'exprime en s^{-1} et Q est sans unité.

Q31)

$Z(t)$ peut se mettre sous la forme $Z_M \cos(\omega t + \varphi)$ car on a une excitation sinusoïdale forcée du système et donc une réponse en régime sinusoïdal forcé à la même pulsation ω que le forçage. Z_M est l'amplitude de la réponse et φ le déphasage de la réponse par rapport à l'excitation.

Q32)

On passe en notation complexe :

$$Z(t) = Z_M \cos(\omega t + \varphi) \implies \underline{Z} = Z_M e^{j\omega t + j\varphi} = \underline{Z}_M e^{j\omega t}$$

avec

$$\underline{Z}_M = Z_M \cdot e^{j\varphi}$$

et

$$Z_O \cos(\omega t) \implies Z_O e^{j\omega t}$$

Alors le Principe Fondamental de la Dynamique s'écrit :

$$(j\omega)^2 \underline{Z}_M e^{j\omega t} + \frac{\omega_0}{Q} (j\omega) \underline{Z}_M e^{j\omega t} + \omega_0^2 \underline{Z}_M e^{j\omega t} = Z_O \omega^2 e^{j\omega t}$$

soit

$$(-\omega^2 + j\omega \frac{\omega_0}{Q} + \omega_0^2) \underline{Z}_M = Z_O \omega^2$$

et alors :

$$\underline{Z}_M = Z_O \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega \frac{\omega_0}{Q}}$$

soit en introduisant $x = \frac{\omega}{\omega_0}$

$$\underline{Z}_M = \frac{Z_O}{\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - 1 + j \frac{1}{Q} \frac{\omega_0}{\omega}} = \frac{Z_O}{\frac{1}{x^2} - 1 + j \frac{1}{Qx}}$$

soit en supposant $|Z_O| = Z_O$:

$$Z_M = |Z_M| = \frac{Z_O}{\sqrt{\left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{Q^2 x^2}}}$$

Quand $\omega \rightarrow 0$ alors $x \rightarrow 0$ et $Z_M \rightarrow 0$. Quand $\omega \rightarrow +\infty$ alors $x \rightarrow +\infty$ et $Z_M \rightarrow Z_O$.

Il s'agit donc d'un filtre passe haut qui ne laisse passer que les fréquences supérieures à la pulsation de coupure.

Q33)

On écrit Z_M sous la forme :

$$Z_M = \frac{Z_O}{\sqrt{f(x)}} \text{ avec } f(x) = \left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{Q^2 x^2}$$

La dérivée de f s'écrit :

$$f'(x) = 2\left(\frac{1}{x^2} - 1\right)\left(-\frac{2}{x^3}\right) - \frac{2}{Q^2 x^3}$$

Alors la résolution de $f'(x) > 0$ donne :

$$x^2 > \frac{1}{1 - \frac{1}{2Q^2}}$$

soit si $1 - \frac{1}{2Q^2} > 0 \Rightarrow Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$:

$$x > x_r = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}}$$

On a donc :

$$x_r > 1$$

| | | | |
|---------|-----------|-------------|-----------|
| x | 0 | x_r | $+\infty$ |
| $f'(x)$ | - | \emptyset | + |
| $f(x)$ | $+\infty$ | $f(x_r)$ | 1 |

La fonction racine étant croissante, elle n'inverse pas le sens de variation ce qui n'est pas le cas de la fonction inverse, on a donc le tableau de variations suivant pour $Z_M = \frac{Z_O}{\sqrt{f(x)}}$:

| | | | |
|-------|---|-----------|-----------|
| x | 0 | x_r | $+\infty$ |
| Z_M | 0 | Z_{max} | Z_O |

On voit donc que si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$, la fonction $Z_M(x)$ passe par un maximum en x_r .

Par contre, la fonction est strictement monotone croissante si $Q < \frac{1}{\sqrt{2}}$ car alors la dérivée ne peut s'annuler (l'équation précédente n'admettant pas de solution et la dérivée étant toujours de même signe, on peut le déterminer en prenant la valeur en $x = 1$ qui nous donne une dérivée négative pour $f'(x)$).

Q34)

En basse fréquence $x \rightarrow 0$, on a l'équivalence suivante :

$$Z_M(x) \approx \frac{Z_O}{\sqrt{\frac{1}{x^4}}} = Z_O \cdot x^2$$

On a donc une asymptote parabolique.

En haute fréquence, comme on l'a vu, on a une asymptote horizontale puisque $Z_M(x) \rightarrow Z_O$

De plus en réinjectant x_r dans $Z_M(x_r) = Z_{max}$ on obtient :

$$Z_{max} = \frac{2Z_O Q^2}{\sqrt{4Q^2 - 1}} \approx Q Z_O$$

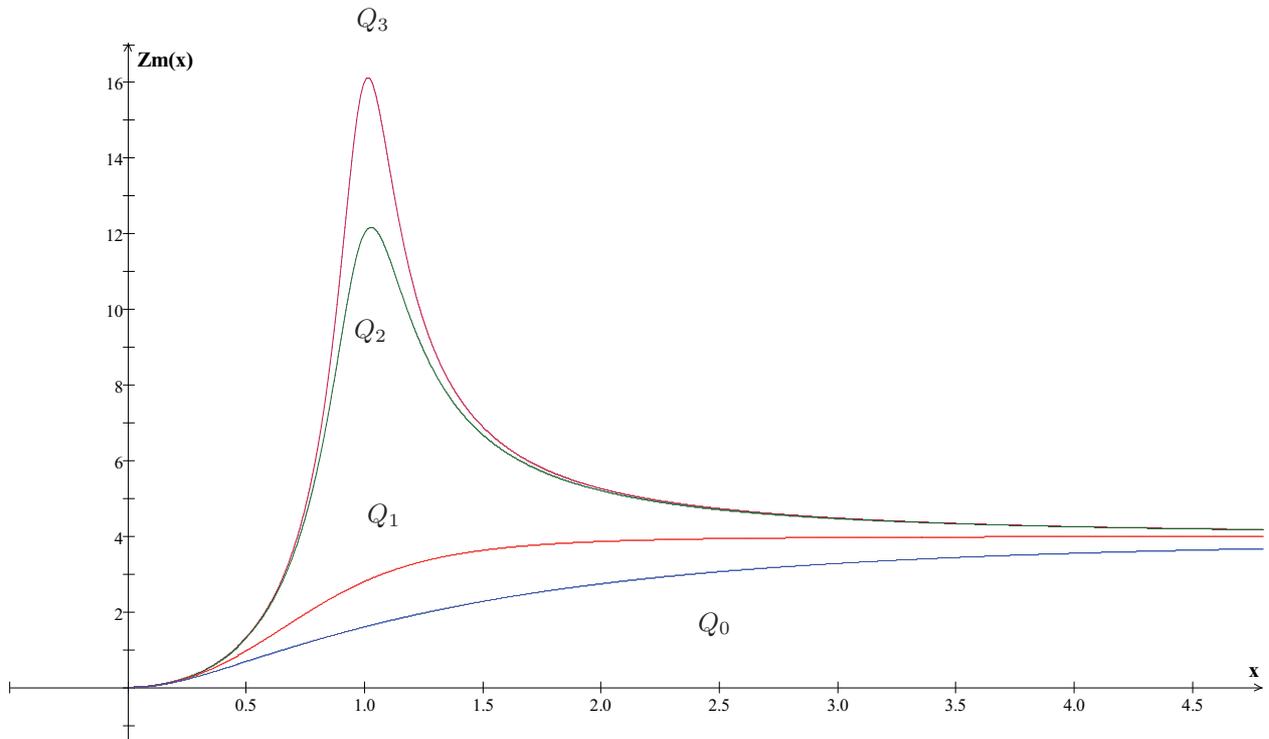
Pour $Q_1 < \frac{1}{\sqrt{2}}$, on a donc une courbe croissante qui part de 0 et atteint Z_O .

Pour $Q_2 > \frac{1}{\sqrt{2}}$, on a une résonance en $x_{r2} > 1$ et un maximum aux environs de $Q_2 Z_O$.

Pour $Q_3 > Q_2$, on a la même allure que précédemment mais le maximum est donc plus haut et $x_{r3} < x_{r2}$.

Dans tous les cas, on démarre avec une asymptote parabolique en 0 puis on tend au final vers une asymptote horizontale en Z_O . La valeur de résonance est très proche de 1 tout en étant supérieure.

Voici l'allure générale des courbes :



On a pris pour le tracé :

$$Z_O = 4 \quad Q_0 = 0,4 \quad Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad Q_2 = 3 \quad Q_3 = 4$$

Q35)

L'accéléromètre fonctionne si il détecte l'amplitude Z_O . Il fonctionne donc correctement pour $x \gg x_r$ et la résonance est ici un phénomène gênant puisqu'elle perturbe un retour rapide à l'équilibre. Il faut donc l'éviter en prenant :

$$Q < \frac{1}{\sqrt{2}}$$

De plus si on regarde la fonction $f(x) = \frac{1}{x^4} - \frac{2}{x^2} + \frac{1}{Q^2 x^2} + 1$, on voit que le retour à la valeur 1 se fera d'autant plus vite que les puissances en $\frac{1}{x}$ seront grandes. On peut alors annuler les termes en $\frac{1}{x^2}$ en prenant $Q = \frac{1}{\sqrt{2}}$ car alors $f(x) = \frac{1}{x^4} + 1$ tend le plus rapidement possible vers la valeur d'équilibre.

On prendra donc :

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

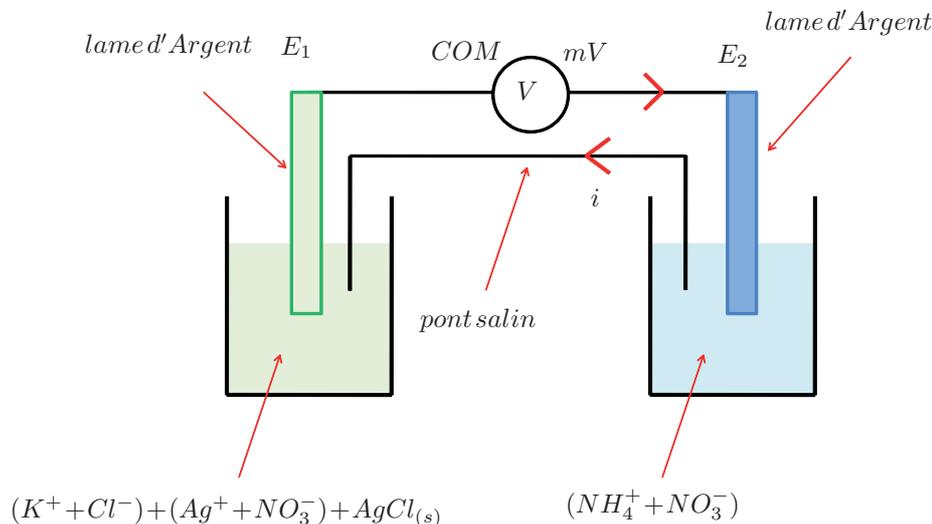
et on choisira ω_0 (proche de la valeur de résonance, la valeur où commence la montée vers l'asymptote horizontale) la plus basse possible de façon à cibler une grande gamme de fréquences en tremblement (en gros toutes les valeurs supérieures à ω_0).

PARTIE CHIMIE : Autour du chlorure d'Argent

Partie A : Autour du chlorure d'Argent

Partie A₁ : Détermination du produit de solubilité du chlorure d'Argent

Q1)



Q2)

Le pont salin permet de fermer le circuit et de conduire les électrons entre les deux demi piles. On dit aussi que c'est une jonction électrolytique puisque les deux phases séparées sont au même potentiel contrairement au circuit extérieur où l'on place le voltmètre.

L'énoncé donne le produit de solubilité de $AgBr$ qui est de $7,7 \cdot 10^{-13}$.

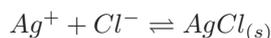
Etant donné que l'on a une concentration de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, cela signifie qu'à partir d'une concentration $[Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 7,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ ie pour une quantité infime, on forme le précipité de $AgBr$ et on coupe ainsi la circulation des électrons dans le pont salin. La pile ne fonctionnerait plus ou alors très mal.

Q3)

Le sens de déplacement des électrons se fait par définition de la borne - vers la borne +. Or ici on a $E = E_2 - E_1 = 0,36 \text{ V} > 0$ donc la borne + est E_2 et la borne - est E_1 d'où le choix de branchement du voltmètre. La borne - est l'anode (siège d'une oxydation) et la borne + la cathode (siège d'une réduction). L'intensité qui est le sens inverse de déplacement des électrons a été représenté sur le schéma précédent.

Q4)

Dans la demi-pile 1, on écrit l'équilibre de précipitation :



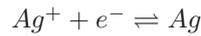
ce qui donne :

$$E_1 = E^0(Ag^+, Ag) + 0,06 \cdot \log[Ag^+]_1 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{[Cl^-]} = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{C_A}$$

soit

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{C_A}$$

On a de plus dans la demi-pile 2 :



qui nous donne la seconde expression :

$$E_2 = E^0(Ag^+, Ag) + 0,06 \cdot \log[Ag^+]_2 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log(C_B)$$

soit

$$E_2 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log(C_B)$$

Q5)

En combinant les deux relations précédentes, on a :

$$E = E_2 - E_1 = 0,06 \cdot \log \frac{C_A C_B}{K_s}$$

soit

$$K_s = C_A C_B 10^{-\frac{E}{0,06}}$$

et donc

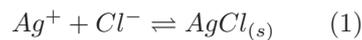
$$pK_s = -\log(K_s) = -\log(C_A C_B) + \frac{E}{0,06}$$

AN :

$$pK_s = 10$$

Q6)

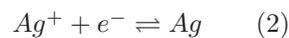
Dans la demi pile 1, on a les deux demi-équations qui sont valides :



avec

$$E = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{C_A}$$

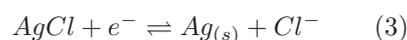
et



avec en déterminant $[Ag^+]_1$ comme précédemment à l'aide du produit de solubilité :

$$E = E_1^0 + 0,06 \cdot \log[Ag^+]_1 = E_1^0 + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{C_A}$$

soit au final, on a aussi :



avec

$$E = E^0(AgCl/Ag) + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]} = E_2^0 - 0,06 \log(C_A)$$

On a alors forcément égalité des potentiels quelle que soit la manière dont on les calcule d'où en prenant les deux demi-équations 1 et 3 par exemple :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{K_s}{C_A} = E_2^0 - 0,06 \log(C_A)$$

soit

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \log K_s$$

AN :

$$E_2^0 = 0,20 \text{ V}$$

Qualitativement, on peut comprendre pourquoi $E_2^0 < E_1^0$. En effet d'après la formule de Nernst pour un couple oxydant réducteur en solution :

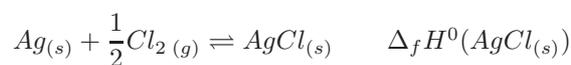
$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Si on a une réaction de complexation auquel participe l'oxydant (ici Ag^+) alors la concentration en oxydant diminue et le pouvoir oxydant de Ag^+ fait de même. Ainsi on peut s'attendre à ce que $E^0(Ox/Red) > E^0(Ox_{complexé}/Red)$.

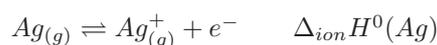
Partie A₁ : Détermination de l'énergie réticulaire du chlorure d'Argent

Q7)

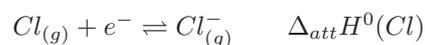
Enthalpie standard de formation du chlorure d'Argent solide à 298 K



Energie d'ionisation de l'argent

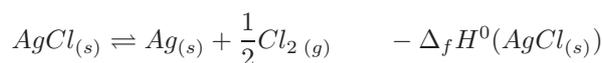


Energie d'attachement électronique du dichlore

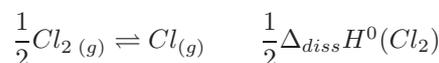


Q8)

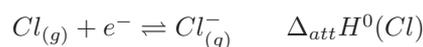
On part de $AgCl_{(s)}$ que l'on dissocie :



puis on passe de $Cl_{2(g)}$ à $Cl_{(g)}$:



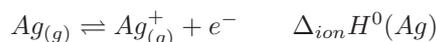
et de $Cl_{(g)}$ à $Cl_{(g)}^-$:



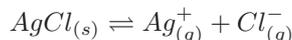
De même on transforme $Ag_{(s)}$ en $Ag_{(g)}$:



et $Ag_{(g)}$ en $Ag_{(g)}^+$:



La somme de toutes ces réactions correspond à :



ce qui correspond au calcul de l'énergie réticulaire.

On a donc :

$$\Delta_r U^0 = -\Delta_f H^0(AgCl_{(s)}) + \frac{1}{2}\Delta_{diss}H^0(Cl_2) + \Delta_{att}H^0(Cl) + \Delta_{sub}H^0(Ag) + \Delta_{ion}H^0(Ag)$$

AN :

$$\Delta_r U^0 = 910 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Partie B : Autour des indicateurs colorés acido-basiques

Partie B_1 : Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

B.1.1 : Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

Q9)

Loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).l.c$$

avec $A(\lambda)$ l'absorbance (sans unité puisque $A = \log\left(\frac{I_{entree}(\lambda)}{I_{sortie}(\lambda)}\right)$)

et $\varepsilon(\lambda)$ coefficient d'absorption molaire en $m^2.mol^{-1}$, l longueur de la cuve traversée en m et c concentration de la solution en $mol.m^{-3}$.

Q10)

La courbe représentative de A en fonction de λ est le spectre d'absorption. En se plaçant à la longueur d'onde où l'absorbance est maximale, les écarts et les variations sont beaucoup plus marqués et on a donc un meilleur contraste.

Q11)

On prend une fiole jaugée de 100 mL et on prélève 10 mL avec une pipette jaugée de la solution mère que l'on verse dans la fiole. Puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de la fiole.

Q12)

La courbe est linéaire donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée. La pente donne $\varepsilon(\lambda).l$ et comme on connaît $l = 10^{-2} m$, on connaît $\varepsilon(\lambda)$.

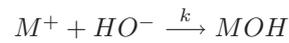
Ici la pente est de l'ordre de $0,58.10^5 L.mol^{-1}$ et donc :

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{0,58.10^5}{10^{-2}} = 5,8.10^6 \text{ m}^2.mol^{-1}$$

B.1.2 : Détermination de la loi de vitesse

Q13)

On a :



et

$$v = k \cdot [M^+]^\beta \cdot [HO^-]^\alpha$$

Q14)

$$c_1 = [M^+]_0 = \frac{0,027 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_2 = [HO^-]_0 = \frac{0,005 \cdot 10^{-1}}{0,1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme $c_2 \gg c_1$ et que la réaction consomme une mole de chaque réactif, $[HO^-] \approx [HO^-]_0 = cte$ d'où :

$$v = k \cdot [M^+]^\beta \cdot [HO^-]_0^\alpha = k_{app} \cdot [M^+]^\beta$$

avec

$$k_{app} = k \cdot [HO^-]_0^\alpha = k \cdot c_2^\alpha$$

Q15)

Si $\beta = 1$, alors :

$$v = -\frac{d[M^+]}{dt} = k_{app} \cdot [M^+] \implies [M^+] = [M^+]_0 e^{-k_{app}t} = c_1 e^{-k_{app}t}$$

soit

$$\ln\left(\frac{[M^+]}{c_1}\right) = -k_{app}t$$

Or le graphe présente bien une droite d'équation :

$$y = a \cdot t \text{ avec } a < 0$$

On a donc bien un ordre partiel $\beta = 1$ par rapport à $[M^+]$. On trouve :

$$k_{app} \approx 0,034 \text{ min}^{-1}$$

Q16)

En passant au \log la relation $k_{app} = k \cdot c_2^\alpha$, on obtient :

$$\log(k_{app}) = \log(k) + \alpha \cdot \log(c_2)$$

et donc ici :

$$\alpha = 1,004 \approx 1$$

On a aussi :

$$\log(k) = 0,84 \implies k = 10^{0,84} = 6,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

Partie B₂ : Suivi cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique

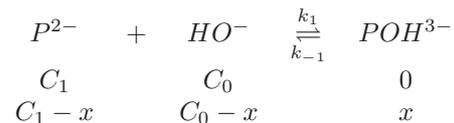
Q17)

On a $C_0 \gg C_1$ donc :

$$v_1 = k_1 \cdot [HO^-] \cdot [P^{2-}] \approx k_1 \cdot [HO^-]_0 \cdot [P^{2-}] = k_1 \cdot C_0 \cdot [P^{2-}] = k'_1 \cdot [P^{2-}]$$

Q18)

On fait un tableau d'avancement :



Alors

$$v = \frac{d[POH^{3-}]}{dt} = k_1 \cdot [HO^-] \cdot [P^{2-}] = k'_1 [P^{2-}] - k_{-1} [POH^{3-}]$$

soit

$$\frac{dx}{dt} = k'_1 (C_1 - x) - k_{-1} x \implies \frac{dx}{dt} + (k'_1 + k_{-1})x = k'_1 C_1$$

$$\frac{dx}{dt} + kx = k'_1 C_1 \text{ avec } k = k'_1 + k_{-1}$$

Q19)

La solution de l'équation différentielle est donnée par :

$$x = \frac{k'_1}{k} C_1 + A e^{-kt}$$

et comme $x(\infty) = x_\infty$:

$$x_\infty = \frac{k'_1}{k} C_1$$

et donc l'équation se réécrit sous la forme :

$$x = x_\infty + A e^{-kt}$$

Enfin la condition initiale $x(0) = 0$ conduit à $A = -x_\infty$ d'où :

$$x = x_\infty (1 - e^{-kt})$$

$$\text{avec } x_\infty = \frac{k'_1}{k} C_1$$

Q20)

Seule la forme basique P^{2-} absorbe donc :

$$A = \varepsilon(\lambda).l.[P^{2-}] = \varepsilon(\lambda).l.(C_1 - x)$$

et donc :

$$A_0 = \varepsilon(\lambda).l.C_1$$

$$A_\infty = \varepsilon(\lambda).l.(C_1 - x_\infty)$$

On en tire avec la relation de Q18) que :

$$\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \frac{\varepsilon(\lambda).l.(C_1 - x) - \varepsilon(\lambda).l.(C_1 - x_\infty)}{\varepsilon(\lambda).l.C_1 - \varepsilon(\lambda).l.(C_1 - x_\infty)} = \frac{-x + x_\infty}{x_\infty} = \frac{x_\infty e^{-kt}}{x_\infty} = e^{-kt}$$

d'où au final :

$$\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -kt$$

Q21)

On retrouve bien une droite d'équation $y = at$ avec $a = -k$ d'où :

$$k = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Q22)

La constante K d'équilibre est donnée par :

$$K = \frac{[POH^{3-}]}{[P^{2-}][HO^-]} = \frac{x_\infty}{(C_1 - x_\infty).C_0}$$

Or à l'équilibre, on a atteint le régime stationnaire soit en reprenant l'équation différentiel précédente :

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k'_1(C_1 - x_\infty) - k_{-1}x_\infty \implies \frac{x_\infty}{(C_1 - x_\infty)} = \frac{k'_1}{k_{-1}}$$

et donc la relation cherchée :

$$K = \frac{k'_1}{k_{-1}C_0}$$

Q23)

On repart de l'expression de K :

$$K = \frac{x_\infty}{(C_1 - x_\infty).C_0}$$

et on a vu grâce aux relations précédentes que :

$$x_\infty = C_1 - \frac{A_\infty}{\varepsilon(\lambda).l} \text{ ainsi que } C_1 - x_\infty = \frac{A_\infty}{\varepsilon(\lambda).l} \text{ et } C_1 = \frac{A_0}{\varepsilon(\lambda).l}$$

On a donc :

$$x_\infty = \frac{1}{\varepsilon(\lambda).l}(A_0 - A_\infty) \text{ et } C_1 - x_\infty = \frac{A_\infty}{\varepsilon(\lambda).l}$$

On forme le rapport et on obtient :

$$K = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty} = \frac{1}{C_0} \cdot \left(\frac{A_0}{A_\infty} - 1\right)$$

En égalant les deux expressions de K , on arrive à :

$$\frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty \cdot C_0} = \frac{k'_1}{k_{-1} C_0}$$

soit

$$\frac{k'_1}{k_{-1}} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty} = \frac{A_0}{A_\infty} - 1$$

Q24)

On lit les valeurs du tableau :

$$\frac{k'_1}{k_{-1}} = 3$$

On sait de plus que :

$$k = k'_1 + k_{-1} = 0,001$$

On a un système de deux équations à deux inconnues très simple qui nous donne :

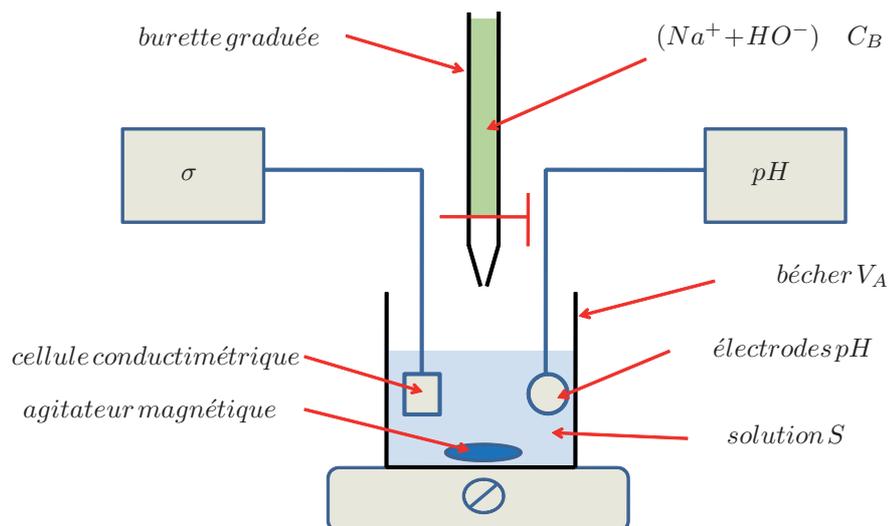
$$k'_1 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ et } k_{-1} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

De plus comme $k_1 = \frac{k'_1}{C_0} = 20k'_1$, on a aussi :

$$k_1 = 0,015 \text{ s}^{-1}$$

Partie B₃ : Application au dosage d'un mélange d'acides

Q25)

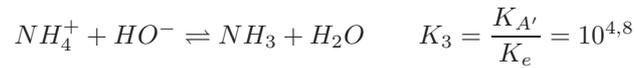
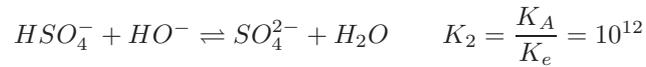
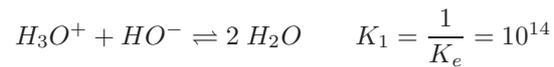


Pour les électrodes de pH-métrie, on peut utiliser une électrode de verre et comme électrode de référence une électrode au calomel. On peut aussi prendre une seule électrode combinée comme sur le schéma.

Q26)

Dans le bécher, l'acide sulfurique qui est un acide fort s'est dissocié sous la forme d'ions H_3O^+ et d'ions HSO_4^- . Mais l'ion HSO_4^- est également un acide. On a donc trois espèces acides en solution au départ : H_3O^+ , HSO_4^- et NH_4^+ susceptibles de réagir avec la soude.

Les trois réactions qui peuvent avoir lieu sont :



On va d'abord doser tout l'acide sulfurique (ie H_3O^+ et HSO_4^-) car les deux réactions ont des constantes voisines (en tout cas $\Delta pK < 4$ donc on dose tout en même temps) puis ensuite on dose NH_4^+ lors de la seconde équivalence ($\Delta pK > 4$).

Q27)

On lit sur le graphique de la courbe de pH :

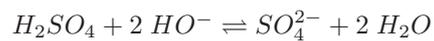
$$V_{eq1} = 10 \text{ mL}$$

On lit sur le graphique de la courbe de conductimétrie :

$$V_{eq2} = 25 \text{ mL}$$

Q28)

A la première équivalence, on a dosé tout l'acide sulfurique sous la forme H_3O^+ puis HSO_4^- donc pour une mole d'acide initiale, il a fallu déprotoner deux fois la molécule et on a donc la réaction de dosage à la première équivalence qui s'écrit :



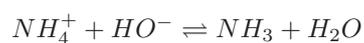
Alors

$$2 n_{H_2SO_4} = n_{HO^-} \implies 2 C_A V_A = C_B \cdot V_{eq1}$$

soit

$$C_A = C_B \frac{V_{eq1}}{2V_A} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

A la deuxième équivalence, l'équation du dosage est :



soit

$$n_{NH_4^+} = n_{HO^-} \implies C'_A V_A = C_B \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$$

d'où

$$C'_A = C_B \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{V_A} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

Q29)

On rappelle l'expression de la conductivité :

$$\sigma = \sum_{ion\ i} \lambda_i C_i$$

avec λ_i conductivité ionique molaire de l'ion i et C_i concentration de l'ion i .

Après la deuxième équivalence, on rajoute des ions HO^- et Na^+ qui ne réagissent pas. Cela fait donc augmenter la conductivité puisque auparavant les ions HO^- de forte valeur de conductivité λ_{HO^-} (7 fois plus que pour Na^+) étaient consommés ce qui n'est plus le cas à présent.

Q30)

Pour le premier point d'équivalence au saut de pH bien marqué, on aurait pu utiliser l'hélianthine qui vire entre 3,2 et 4,4, valeurs de pH comprises dans le saut à V_{eq1} . Le virage se fait donc bien au point d'équivalence. Par contre pour le second point, le saut de pH se fait lentement sur un volume mal défini. Le seul indicateur coloré que l'on pourrait utiliser est le jaune d'alizarine mais son virage commencera vers un volume de 23 mL et s'achèvera vers 28 mL, impossible donc d'avoir une valeur fiable. On ne pourra pas utiliser d'indicateur coloré et c'est pour cela qu'on fait un dosage conductimétrique.

Partie C : Synthèse d'un étheroxyde catalysée par transfert de phase

Partie C₁ : Principe de la synthèse

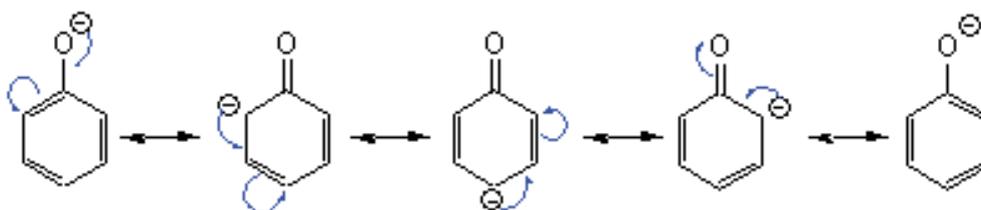
Q31)

Le chauffage lors du montage à reflux accélère la réaction en permettant d'augmenter la température qui a un rôle cinétique important notamment en chimie organique où les réactions peuvent être lentes. De plus, le montage à reflux en lui-même permet d'empêcher la perte de réactif ou de produit par évaporation puisque les vapeurs se recondensent sur le réfrigérant à boules et retombent dans le milieu. La présence d'un milieu fermé permet en outre d'éviter les projections à l'extérieur améliorant ainsi la sécurité de l'expérience.

Q32)

La base conjuguée du phénol est stabilisée par mésomérie. On la forme alors d'autant plus facilement. Un acide étant d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable, le pK_A du couple phénol/phénolate est inférieur à celui d'un couple alcool/alcoolate.

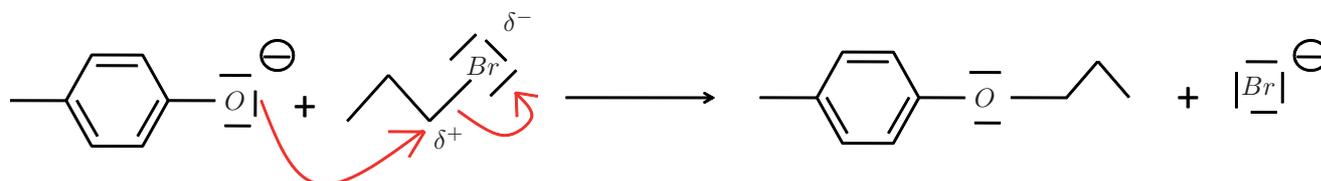
On donne ci-dessous les formes mésomères possibles de l'ion phénolate :



Pour déprotoner un alcool comme l'éthanol, on peut obtenir l'ion alcoolate par action du sodium sur l'alcool ou encore en le faisant réagir avec l'ion amidure NH_2^- en solvant non aqueux.

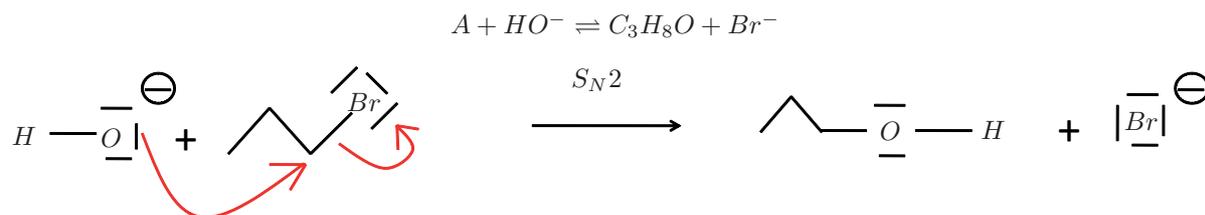
Q33)

Cette réaction est une synthèse de Williamson entre la forme phénolate de A et le réactif B. On peut proposer le schéma réactionnel suivant :

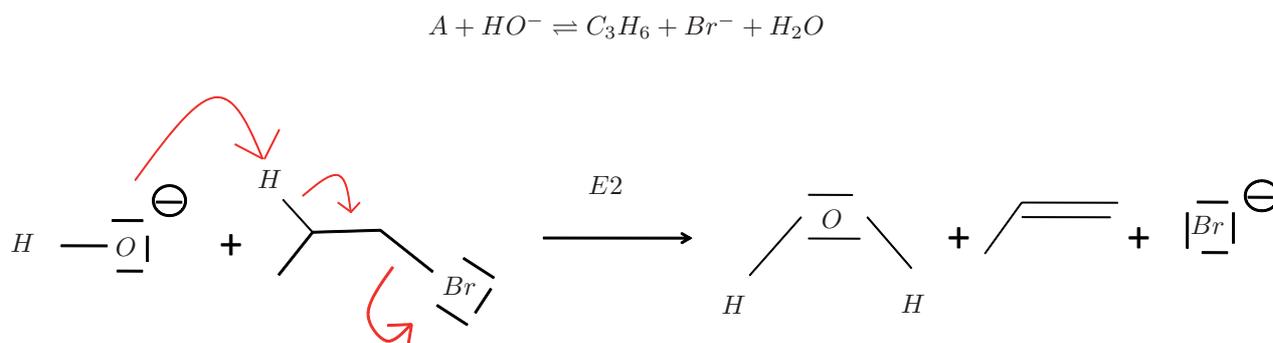


Q34)

Pour C_3H_8O , il s'agit d'une substitution nucléophile S_N2 sur un dérivé halogéné primaire pour former un alcool :



Pour C_3H_6 , il s'agit d'une élimination $E2$ anti sur un dérivé halogéné primaire pour former un alcène :



Q35)

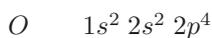
L'ajout de diéthyléther sert à réaliser le transfert de la phase organique. On lave ensuite à la soude pour transformer le phénol restant sur A en phénolate et transformer B restant en alcool par le biais de la S_N2 précédente ou plus vraisemblablement par hydratation de B par l'eau qui va redonner le même alcool. L'ion phénolate associé à A et le petit alcool formé à partir de B (soluble dans l'eau car petite chaîne carbonée) sont ensuite entraînés dans la phase aqueuse par le rinçage à l'eau distillée et on élimine ainsi les traces de A et B.

Le séchage sur sulfate de sodium anhydre sert à éliminer l'eau et l'évaporateur rotatif permet de faire évaporer l'éther (point d'ébullition le plus bas d'après le tableau) tout en gardant le produit E.

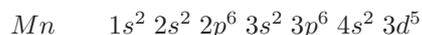
Partie C₂ : Principe de la catalyse par transfert de phase

Q36)

Oxygène : 6 électrons de valence

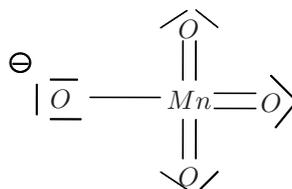


Manganèse : 7 électrons de valence



Q37)

On en déduit la formule de Lewis de MnO_4^- :



En VSEPR, il est de la forme AX_4E_0 tétraédrique. La valeur de l'angle $Mn - O$ est d'environ 109° .

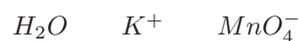
Q38)

Une liaison simple est plus courte qu'une liaison double. Or l'ion MnO_4^- présente 4 formes mésomères en permutant la place de la simple liaison. En réalité, la liaison $Mn - O$ est une moyenne statistique de ces formes, elle est donc intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double, bien plus courte qu'une liaison simple et un peu plus longue qu'une liaison double.

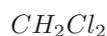
$$d_{Mn=O} < d_{MnO_4^-} < d_{Mn-O}$$

Q39)

En phase aqueuse, avant introduction du catalyseur par transfert de phase, on a :



En phase organique, on a :



Q40)

L'ion bromure peut s'échanger avec MnO_4^- .

Q41)

MnO_4^- (responsable de la couleur violette) est capté par N^+ du bromure de tétrabutylammonium D qui échange son ion bromure. Puis, la molécule est entraîné dans la phase organique qui se colore en violet tandis que l'ion bromure incolore laisse incolore la phase aqueuse. Le catalyseur par transfert de phase du fait de son affinité pour les deux phases aqueuse et organique permet d'entraîner dans un solvant des espèces insolubles telles quelles dans ce solvant.

Q42)

On peut décomposer la suite de réactions par :

♣ A est peu soluble dans l'eau et pour qu'il soit sous la forme phénolate, il faut qu'il soit en contact avec HO^- qui va être capté par D puis amené en phase organique au contact de A. On produit alors la forme phénolate de A.

♣ Cette forme phénolate peut ensuite réagir avec B dans la phase organique. On a synthèse de E qui reste en phase organique. A ce stade D peut se combiner avec l'ion bromure formé, retourner en phase aqueuse pour y refaire un échange avec l'ion HO^- et on recommence un cycle.

* * * * *