DS n° 2 — Solution

Partie I — Modulation — EA3 PC 2012

1 Modulation d'amplitude

1. En sortie du multiplieur, on a

$$v_{s1}(t) = kU_0U_m\cos(\omega_m t)\cos(\omega_p t).$$

En sortie de l'additionneur, on a

$$v_s(t) = kU_0U_m\cos(\omega_m t)\cos(\omega_p t) + U_0\cos(\omega_p t)$$
$$U_0\cos(\omega_p t)\,[1 + kU_m\cos(\omega_m t)]\,,$$

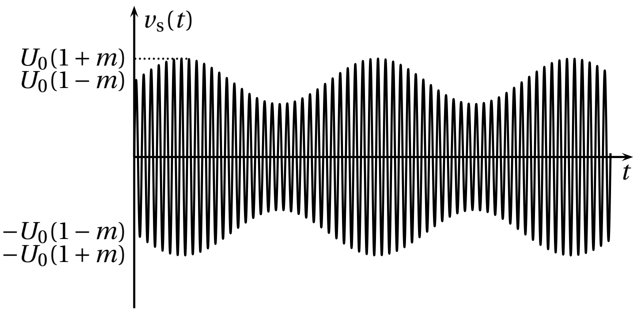
expression de la forme

$$v_s = U_0\cos(\omega_p t)\,[1 + m\cos(\omega_m t)]$$

avec

$$\boxed{m = kU_m}\,.$$

2. Allure de la tension $v_s(t)$:



2 Modulation de phase — Méthode d'Armstrong

3. En utilisant la formule trigonométrique

$$\cos(a+b) = \cos a\cos b - \sin a\sin b$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} v_p(t) &= U_0\cos\left[\omega_p t + m\cos(\omega_m t)\right] \\ &= U_0\cos(\omega_p t)\cos[m\cos(\omega_m t)] \\ &\quad - U_0\sin(\omega_p t)\sin[m\cos(\omega_m t)] \end{aligned}$$

Comme $m \ll 1$, on a

$$\cos[m\cos(\omega_m t)] \approx 1$$

et on peut linéariser

$$\sin[m\cos(\omega_m t)] \approx m\cos(\omega_m t)\,,$$

d'où

$$v_p(t) \approx U_0\cos(\omega_p t) - mU_0\cos(\omega_m t)\cos(\omega_p t)\,.$$

On a donc

$$\boxed{v_p(t) \approx U_0\cos(\omega_p t) + f(t)\sin(\omega_p t)}$$

avec

$$\boxed{f(t) = -mU_0\cos(\omega_m t)}\,.$$

4. Comme $u_2(t) = U_0\cos(\omega_p t)$, on peut écrire en remplaçant m par son expression (question 1)

$$v_p(t) = u_2(t) - kU_mU_0\cos(\omega_m t)\sin(\omega_p t)\,,$$

soit

$$v_p(t) = u_2(t) - ku_1(t)U_0\sin(\omega_p t)\,.$$

D'après le schéma du modulateur, on a

$$v_p(t) = u_2(t) + ku_1(t)u_2'(t)\,.$$

L'opérateur « Dp », qui reçoit en entrée la tension

$$u_2(t) = U_0\cos(\omega_p t)$$

doit donc fournir en sortie la tension

$$\boxed{u_2'(t) = -U_0\sin(\omega_p t)}$$

soit

$$u_2'(t) = U_0\cos(\omega_p t + \pi/2) = u_2(t + \pi/2)\,.$$

L'opérateur « Dp » introduit donc un déphasage de $+\pi/2$.

3 Réalisation de l'opérateur « Dp »

5. L'ALI fonctionnant en régime linéaire, on a

$$\underline{V}_- = \underline{V}_+ = 0\,.$$

La loi des nœuds en terme de potentiel à l'entrée inverseuse s'écrit

$$\frac{\underline{u}_e - \underline{V}_-}{R_1} + \frac{\underline{u}_s - \underline{V}_-}{R_1} = 0$$

soit $\underline{u}_e + \underline{u}_s = 0$.
On a donc $\boxed{\underline{u}_s = -\underline{u}_e}$.
L'ensemble formé de l'ALI 1 et les deux résistances identiques de valeur R_1 est donc un **inverseur**.

6. Par la formule du pont diviseur de tension, on peut écrire pour l'ALI 2

$$\underline{V}_+ = \frac{\frac{1}{jC\omega}}{R + \frac{1}{jC\omega}}\underline{u}_1 = \frac{1}{1 + jRC\omega}\underline{u}_1\,.$$

La loi des nœuds en terme de potentiel appliquée à l'entrée inverseur de l'ALI 2 donne

$$\frac{\underline{u}_1 - \underline{V}_-}{R} + \frac{\underline{u}_s - \underline{V}_-}{R} = 0\,,$$

d'où comme l'ALI est en régime linéaire

$$\underline{V}_+ = \underline{V}_- = \frac{\underline{u}_1 + \underline{u}_\mathrm{s}}{2}\,.$$

On a donc

$$\frac{\underline{u}_1 + \underline{u}_\mathrm{s}}{2} = \frac{1}{1+\mathrm{j}RC\omega}\underline{u}_1$$

soit

$$\underline{u}_\mathrm{s} + \mathrm{j}RC\omega\underline{u}_\mathrm{s} = \underline{u}_1 - \mathrm{j}RC\omega\underline{u}_1$$

d'où

$$\boxed{\underline{H}_1(\mathrm{j}\omega) = \frac{\underline{u}_\mathrm{s}}{\underline{u}_1} = \frac{1-\mathrm{j}RC\omega}{1+\mathrm{j}RC\omega}}\,.$$

La fonction globale du montage est donc

$$\boxed{\underline{H}(\mathrm{j}\omega) = -\frac{1-\mathrm{j}RC\omega}{1+\mathrm{j}RC\omega}}\,.$$

7. On a $\left|\underline{H}(\mathrm{j}\omega)\right| = 1$: le montage ne modifie pas l'amplitude du signal d'entrée ; c'est un **passe-tout déphaseur**.
Le déphasage entre l'entrée et la sortie est donné par

$$\varphi_\mathrm{D} = \arg\left(\underline{H}(\mathrm{j}\omega)\right) = \arg(-1)+\arg(1-\mathrm{j}RC\omega)-\arg(1+\mathrm{j}RC\omega)$$

soit

$$\boxed{\varphi_\mathrm{D} = \pi - 2\arctan(RC\omega)}\,.$$

8. On veut que le montage introduise un déphasage

$$\varphi_\mathrm{D} = \frac{\pi}{2} = \pi - 2\arctan(RC\omega_\mathrm{p})$$

soit

$$\arctan(RC\omega_\mathrm{p}) = \frac{\pi}{4}\,.$$

Il faut donc choisir $RC\omega_\mathrm{p} = 1$, soit

$$\boxed{RC = \frac{1}{\omega_\mathrm{p}}}\,.$$

Partie II — Utilisation de panneaux solaires : conversion de puissance

1 Préliminaires

1. L'association série de V_s et de la bobine se comporte comme une **source de courant** (la bobine impose la continuité du courant).
L'association parallèle de R et du condensateur se comporte comme une **source de tension** (le condensateur impose la continuité de la tension).

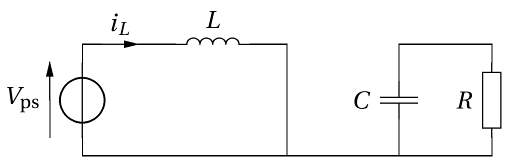
2. Si les deux interrupteurs sont fermés, le condensateur est en court-circuit, ce qui revient à court-circuiter une source de tension : c'est interdit.
Si les deux interrupteurs sont ouverts, la bobine est en circuit ouvert, ce qui revient à mettre une source de courant en circuit ouvert : c'est interdit.

2 Phase active $0 \leqslant t < \alpha T$

3. Le transistor étant fermé, on a $v_{T_r} = 0$. La loi des mailles conduit donc à $v_\mathrm{s} + v_D = 0$, d'où

$$v_D = -v_\mathrm{s} < 0\,.$$

Comme $v_D < 0$, **la diode est bloquée**.
Le schéma électrique équivalent est donc



4. La loi des mailles (mailles du générateur) s'écrit

$$V_\mathrm{ps} = L\frac{\mathrm{d}i_L}{\mathrm{d}t}\,,$$

d'où comme $i_L(t=0) = i_{L,\mathrm{min}}$

$$\boxed{i_L(t) = \frac{V_\mathrm{ps}}{L}t + i_{L,\mathrm{min}}}\,. \qquad (1)$$

5. Le temps caractéristique associé à l'ensemble résistance-condensateur est

$$\boxed{\tau = RC}\,.$$

La tension v_s, qui varie avec le temps caractéristique τ, doit très peu varier pendant les phases de fonctionnement du montage, soit

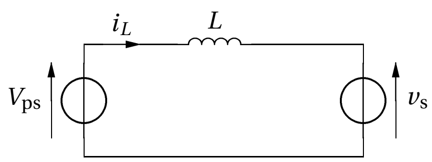
$$\tau \gg T\,.$$

On en déduit la condition

$$\boxed{C \gg \frac{T}{R}}\,.$$

3 Phase de roue libre $\alpha T \leqslant t < T$

6. Durant la phase de roue libre, la diode est passante et le transistor bloqué ; le schéma équivalent au circuit est donc



7. La loi des mailles s'écrit

$$v_\mathrm{s} + L\frac{\mathrm{d}i_L}{\mathrm{d}t} - V_\mathrm{ps} = 0\,.$$

Avec $i_L(t=\alpha T) = i_{L,\max}$, on en déduit

$$\boxed{i_L(t) = \frac{V_{ps} - v_s}{L}(t - \alpha T) + i_{L,\max}}. \tag{2}$$

4 Valeurs moyennes sur une période

8. Écrivons que $i_L(t=\alpha T) = i_{L,\max}$ à partir de l'équation (1) :

$$i_{L,\max} = \frac{V_{ps}}{L}\alpha T + i_{L,\min},$$

d'où

$$\boxed{i_{L,\max} - i_{L,\min} = \frac{V_{ps}}{L}\alpha T}. \tag{3}$$

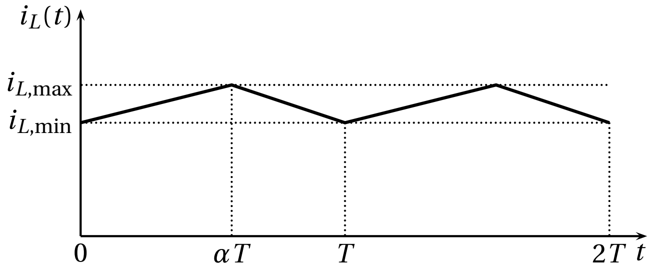
En régime périodique établi, on a $i_L(t=0) = i_{L,\min}$, d'où $i_L(t=T) = i_{L,\min}$ à partir de l'équation (2) :

$$i_{L,\min} = \frac{V_{ps} - v_s}{L}(1-\alpha)T + i_{L,\max},$$

d'où

$$\boxed{i_{L,\max} - i_{L,\min} = \frac{v_s - V_{ps}}{L}(1-\alpha)T}. \tag{4}$$

9. L'intensité $i_L(t)$ est affine par morceaux, croissante pendant la phase active et décroissante pendant la phase de roue libre, d'où



10. On a $v_L(t) = L\frac{di_L(t)}{dt}$, d'où $\langle v_L(t)\rangle = L\langle\frac{di_L(t)}{dt}\rangle$.
Comme $i_L(t)$ est périodique, on a

$$\langle\frac{di_L(t)}{dt}\rangle = 0$$

d'où

$$\boxed{\langle v_L(t)\rangle = 0}.$$

Comme on néglige l'ondulation de tension, on a $\langle v_s\rangle = v_s$.
D'après (3) et (4), on a

$$\frac{V_{ps}}{L}\alpha T = \frac{v_s - V_{ps}}{L}(1-\alpha)T$$

soit $\alpha V_{ps} = (1-\alpha)v_s - (1-\alpha)V_{ps}$. On en déduit

$$\boxed{\langle v_s\rangle = \frac{V_{ps}}{1-\alpha}}.$$

11. Comme $0 < \alpha < 1$, on a $\boxed{v_s > V_{ps}}$, d'où le nom de **hacheur-survolteur**.
Le rapport cyclique est donné par $\alpha = 1 - \frac{V_{ps}}{v_s}$.
Avec $V_{ps} = 72$ V et $v_s = 350$ V, on obtient

$$\boxed{\alpha = 0{,}79}.$$

5 Point de vue énergétique

12. La puissance instantanée reçue par la bobine est

$$P_L(t) = u_L(t)i_L(t) = L\frac{di_L}{dt}i_L(t) = \frac{L}{2}\frac{d(i_L^2)}{dt}.$$

Sa valeur moyenne est

$$\langle P_L\rangle = \frac{L}{2}\left\langle\frac{d(i_L^2)}{dt}\right\rangle.$$

Le courant $I_L(t)$ étant une fonction périodique du temps, il en est de même pour $i_L^2(t)$. La valeur moyenne de la dérivée temporelle d'une fonction périodique étant nulle, on en déduit

$$\boxed{\langle P_L\rangle = 0}.$$

Dans la phase active, le courant est croissant dans la bobine ; la bobine accumule donc de l'énergie lors de cette phase.
Dans la phase de roue libre, le courant dans la bobine est décroissant ; elle cède donc l'énergie accumulée à la charge.
La bobine joue le rôle d'accumulateur d'énergie.

➤ Lors de la phase de roue libre, l'énergie cédée par la bobine s'ajoute à celle fournie par le générateur (effet survolteur).

13. La puissance moyenne délivrée par le générateur vaut

$$\langle P\rangle = \frac{1}{T}\int_0^T V_{ps}i_L(t)\,dt = \frac{V_{ps}}{T}\int_0^T i_L(t)\,dt.$$

L'intégrale se calcule géométriquement : l'aire sous la courbe est

$$\int_0^T i_L(t)\,dt = i_{L,\min}T + \frac{i_{L,\max} - i_{L,\min}}{2}T = \frac{i_{L,\min} + i_{L,\max}}{2}T$$

d'où

$$\boxed{\langle P\rangle = \frac{i_{L,\min} + i_{L,\max}}{2}V_{ps}}.$$

14. Le résultat de la question précédente et la question 8 permettent d'écrire

$$\begin{aligned} i_{L,\max} + i_{L,\min} &= \frac{2P}{V_{ps}} \\ i_{L,\max} - i_{L,\min} &= \frac{V_{ps}\alpha T}{L} \end{aligned}$$

On en déduit

$$i_{L,\min} = \frac{P}{V_{ps}} - \frac{V_{ps}\alpha T}{2L}.$$

Le convertisseur fonctionne en régime continue si $i_{L,\min} > 0$, soit si

$$\boxed{\langle P\rangle > P_{\min} = \frac{\alpha T V_{ps}^2}{2L}}.$$

➤ Pour un rapport cyclique donné, la puissance minimum sera d'autant plus faible que la période de hachage T est faible et que l'inductance L de la bobine est élevée.

Partie III — Les explosions nucléaires

1 Diffusion de neutrons

1. Dans un kilogramme de U^{235}, il y a $\mathcal{N}_A \frac{1000}{235}$ noyaux, qui produisent une énergie de

$$6{,}02 \times 10^{23} \times \frac{1000}{235} \times (170 \times 10^6) \times (1{,}6 \times 10^{-19})$$

soit $\boxed{7{,}0 \times 10^{13}\ \mathrm{J}}$.

2. Cette énergie serait produite par une masse de TNT donnée par $\frac{7{,}0\times10^{13}}{4{,}2\times10^{9}}$, soit $\boxed{1{,}7 \times 10^4 \text{ tonnes de TNT}}$.
L'uranium possède une énergie très concentrée : une faible masse peut libérer une grande quantité d'énergie. L'énergie mise en jeu dans la fission de l'uranium est d'origine nucléaire, tandis que celle mise en jeu dans l'explosion du TNT est d'origine chimique.

3.a) Le terme $-\operatorname{div}\vec{J}\,\mathrm{d}\tau$ correspond à la quantité de neutrons reçus par unité de temps dans un volume $\mathrm{d}\tau$.
Le terme $\left(\frac{\nu-1}{\tau}\right) N(x,y,z,t)$ correspond au nombre de neutrons produits par unité de temps et par unité de volume dans le milieu.
3.b) La constante τ décrit un temps caractéristique pour la réaction nucléaire.
3.c) On a ν neutrons créés pour un neutron « consommé » par la réaction de fission ; le bilan total de neutrons créés est donc $\nu - 1$.

2 Masse critique

4. Avec la loi de Fick $\vec{J} = -D\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,N$, la relation de la neutronique s'écrit

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\Delta N + \left(\frac{\nu-1}{\tau}\right) N.$$

Avec $N(r,t) = N_1(r)\,\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}$, on a d'une part

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\nu'}{\tau} N_1(r)\,\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}.$$

D'autre part

$$\begin{aligned}\Delta N &= \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}r}\right)\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}\\ &= \frac{1}{r^2}\left(2r\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}r} + r^2\frac{\mathrm{d}^2N_1}{\mathrm{d}r^2}\right)\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}\\ &= \left(\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}r} + \frac{\mathrm{d}^2N_1}{\mathrm{d}r^2}\right)\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}.\end{aligned}$$

Après simplification par $\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}$, on obtient

$$\frac{\nu'}{\tau}N_1(r) = D\left(\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}r} + \frac{\mathrm{d}^2N_1}{\mathrm{d}r^2}\right) + \left(\frac{\nu-1}{\tau}\right)N_1(r)$$

soit

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2N_1(r)}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}N_1(r)}{\mathrm{d}r} + \frac{\nu-1-\nu'}{D\tau}N_1(r) = 0}.$$

5. En posant $g(r) = rN_1(r)$, on a

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{r}g'(r) - \frac{g(r)}{r}$$

et

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2N_1}{\mathrm{d}r^2} &= \frac{g''r}{r} - \frac{g'(r)}{r^2} - \frac{g'(r)}{r^2} + \frac{2g(r)}{r^3}\\ &= \frac{g''r}{r} - \frac{2}{r^2}g'(r) - \frac{g'(r)}{r^2} + \frac{2g(r)}{r^3}.\end{aligned}$$

L'équation différentielle s'écrit alors

$$\frac{g''(r)}{r} - \frac{2}{r^2}g'(r) + \frac{2}{r^3}g(r) + \frac{2}{r^2}g'(r) - \frac{2}{r^3}g(r) + \frac{\nu-1-\nu'}{D\tau}g(r) = 0$$

soit

$$\boxed{g''(r) + \frac{\nu-1-\nu'}{D\tau}g(r) = 0}. \qquad (5)$$

6. Avec $N_1(r) = \dfrac{g(r)}{r}$:

- la condition $N_1(R) = 0$ revient à $\boxed{g(R)=0}$;
- la condition $N_1(r)$ reste finie pour $r \to 0$ revient à $\boxed{g(0)=0}$;
- la condition $N_1(r)$ se s'annule pas sur $]0,R[$ est identique pour $g(r)$.

La solution de (5) dépend du signe de $\nu - 1 - \nu'$.
Cas $\nu - 1 - \nu' < 0$.
On pose $\alpha^2 = -(\nu-1-\nu')$ et (5) s'écrit

$$g''(r) - \alpha^2 g(r) = 0.$$

La solution générale s'écrit

$$g(r) = A\,\mathrm{e}^{\alpha r} + B\,\mathrm{e}^{-\alpha r}.$$

On peut avoir $g(0) = 0$ pour $B = -A$, mais la condition $g(R) = 0$ ne peut alors pas être vérifiée. Ce cas est à rejeter.
Cas $\nu - 1 - \nu' = 0$.
La solution de (5) est $g(r) = Ar + B$. La condition $g(0) = 0$ donne $B0$, mais la condition $g(R) = 0$ ne peut alors pas être vérifiée. Ce cas est à rejeter.
Cas $\nu - 1 - \nu' > 0$.
On pose $\alpha^2 = (\nu-1-\nu')$ et (5) s'écrit

$$g''(r) + \alpha^2 g(r) = 0.$$

La solution générale s'écrit [1]

$$g(r) = A\sin(\alpha r) + B\cos(\alpha r)\,.$$

On a $g(0) = B$, d'où $B = 0$. La condition $g(R) = 0$ s'écrit alors

$$A\sin(\alpha R) = 0\,.$$

On ne peur retenir $A = 0$ (on aurait $g(r) = 0$, $\forall r$), d'où $\sin(\alpha R) = 0$. Il faut donc

$$\alpha R = k\pi \quad \text{avec} \quad k \in \mathbf{Z}^*\,,$$

soit

$$N_1(r) = \frac{A}{r}\sin\left(\frac{k\pi}{R}r\right).$$

Si $k > 1$, la grandeur $N_1(r)$ s'annule dans l'intervalle $]0, R[$, ce qui n'est pas permis. Seul le cas $k = 1$ est à retenir : $\alpha R = \pi$, d'où $\alpha^2 R^2 = \pi^2$ soit

$$\frac{\nu - 1 - \nu'}{D\tau} = \frac{\pi^2}{R^2}\,.$$

On a donc $\dfrac{\pi^2 D\tau}{R^2} = \nu - 1 - \nu'$, d'où

$$\boxed{\nu' = (\nu - 1) - \frac{\pi^2 D\tau}{R^2}}\,.$$

7. Si R croît, la masse d'uranium augmente ; le fait que ν' augmente indique que $N(r,t) = N_1(r)\,\mathrm{e}^{\nu' t/\tau}$ varie plus vite au cours du temps du fait de la réaction en chaîne.

8. Dans le cas $\nu' > 0$, on a $\lim\limits_{t\to\infty} N(r,t) = +\infty$: **la réaction en chaîne s'emballe**.

Dans le cas $\nu' < 0$, on a $\lim\limits_{t\to\infty} N(r,t) = 0$: **la réaction s'arrête**.

9. On aura une réaction en chaîne si $\nu' > 0$, soit pour

$$\nu - 1 - \frac{\pi^2 D\tau}{R^2} > 0\,,$$

donc

$$\frac{\pi^2 D\tau}{R^2} < \nu - 1\,.$$

Il faut donc

$$\boxed{R > R_\mathrm{c} \quad \text{avec} \quad R_\mathrm{c} = \sqrt{\frac{\pi^2 D\tau}{\nu - 1}}}\,.$$

10. On calcule $R_\mathrm{c} = \sqrt{\frac{2{,}2\times 10^{-2}}{2{,}5-1}}$ soit $\boxed{R_\mathrm{c} = 0{,}12\ \mathrm{m}}$.

On donne pour U_{92}^{235} de masse volumique $\rho = 19\times 10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$:

$$\pi^2 D\tau = 2{,}2\times 10^{-2}\ \mathrm{m}^2 \quad \text{et} \quad \nu = 2{,}5\,.$$

La masse critique est alors donnée par $M_\mathrm{c} = \frac{4}{3}\pi R_\mathrm{c}^3\rho$, soit $\boxed{M_\mathrm{c} = 1{,}4\times 10^2\ \mathrm{kg}}$.

11. Une arme nucléaire doit être constituée d'une masse d'uranium supérieure à la masse critique M_c. Pour conditionner l'arme, il faut séparer cette masse en morceaux de masse inférieure à M_c. Il faut ensuite regrouper ces morceaux pour déclencher l'explosion.

Une méthode utilisée consiste à séparer la matière fissible en deux morceaux : un bloc cylindrique et un bloc creux. On réalise ensuite un assemblage par insertion : à l'aide d'un explosif, le bloc cylindrique est rapidement projeté dans le creux de l'autre bloc.

Partie IV — Chimie

1 — Thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice SiO_2(s) selon la réaction

$$4\,\mathrm{PH_3(g)} = \mathrm{P_4(s)} + 6\,\mathrm{H_2(g)}\,.$$

On suppose que les enthalpies et les entropies standard de réaction sont indépendantes de la température.

1. Si « $\Delta_\mathrm{f} H^\circ(\mathrm{P_4(s)}) = 0$ », cela signifie que l'espèce P_4(s) est l'**état standard de référence** du phosphore dans les conditions de température données.

2. On calcule $\Delta_\mathrm{r} H^\circ = -4\Delta_\mathrm{f} H^\circ(\mathrm{PH_3(g)})$ soit

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r} H^\circ = -22{,}4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}\,.$$

On a $\Delta_\mathrm{r} H^\circ < 0$: la réaction est **exothermique**.

3. La réaction s'accompagnant d'une augmentation de la quantité de gaz, on a $\boxed{\Delta_\mathrm{r} S^\circ > 0}$.

4. De la relation

$$\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT\ln K^\circ$$

on calcule

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r} G^\circ(800\ \mathrm{K}) = -103\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}\,.$$

5. On a

$$\Delta_\mathrm{r} G^\circ(T) = \Delta_\mathrm{r} H^\circ - T\Delta_\mathrm{r} S^\circ$$

d'où

$$\Delta_\mathrm{r} S^\circ = \frac{\Delta_\mathrm{r} H^\circ - \Delta_\mathrm{r} G^\circ(T)}{T}\,.$$

1. On aura reconnu l'équation de l'oscillateur harmonique.

Avec les données à 800 K, on calcule

$$\boxed{\Delta_r S^\circ = 128\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\,.$$

On a bien $\Delta_r S^\circ > 0$ comme prévu à la question 3.

2 — Mesure de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl, est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^-.

6. La réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée s'écrit

$$\boxed{\mathrm{NH_4Cl\,(s) = NH_4^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)}}\,.$$

7. Le calorimètre étant calorifugé, la variation d'enthalpie de l'ensemble {solution + calorimètre} est $\Delta H = 0$ pour l'évolution entre :

état initial : réactif à la température θ_1 ;

état final : produits à la température θ_2.

Considérons l'état intermédiaire fictifs où les produits sont à la température θ_1.

La première étape entre l'état initial et cet état intermédiaire est une réaction isotherme, au cours de laquelle la variation d'enthalpie du système est

$$\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ\,.$$

L'avancement final est égal à la quantité initiale de chlorure d'ammonium, soit

$$\xi_f = \frac{m}{M_{\mathrm{NH_4Cl}}}$$

avec $m = 20$ g.

La seconde étape, de l'état intermédiaire à l'état final, consiste en la variation de température des produits, de la solution et du calorimètre. La variation d'enthalpie vaut donc

$$\Delta H_2 = (m_e c_e + C)(\theta_2 - \theta_1)\,.$$

L'enthalpie étant une **fonction d'état**, on peut écrire

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2\,,$$

soit

$$\frac{m}{M_{\mathrm{NH_4Cl}}}\Delta_r H^\circ + (m_e c_e + C)(\theta_2 - \theta_1) = 0\,,$$

d'où

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = \frac{M_{\mathrm{NH_4Cl}}}{m}(m_e c_e + C)(\theta_1 - \theta_2)}\,.$$

On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \frac{53{,}5}{20}(200\times 4{,}2 + 80)\times(21-15)$$

soit $\boxed{\Delta_r H^\circ = 14{,}8\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$.

➤ On a $\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est endothermique, ce qui était attendu car le température du milieu diminue au cours de la réaction.