PSI2. Devoir en classe n°3. 4h. Samedi 29 novembre 2025. Proposition de solution.

Problème 1. Extrait Mines Ponts psi 2021.

Le fil du télégraphe

Q1 Les caractères à coder sont les 32 lettres, les 10 chiffres arabes et 7 symboles de ponctuation («.», «, », «; », «:», «?», «!» et « espace »), soit 49 caractères différents à coder.

Pour coder N caractères en binaires, il faut n bits avec : $2^{n-1} + 1 \le N \le 2^n$. Or, 49 est compris entre $2^5 + 1 = 33$ et $2^6 = 64$. Par conséquent, il faut coder le texte sur 6 bits.

La saisie d'un caractère sur 6 bits nécessite environ 3 secondes. Dans une page, on peut estimer le nombre de caractère à environ 3000. Il faut donc environ 9000 secondes, soit 2h30.

I.A. Transmission par une ligne bifilaire

Q2 L'examen des deux équations proposées montre que :

$$\begin{cases} \frac{[R_0]}{[\ell_0]} = V. A^{-1}. m^{-1} = \Omega. m^{-1} \\ \frac{[R_0]}{[\chi_0]} = V. A^{-1}. m^{-1}. s = \Omega. m^{-1}. s \\ [R_0][\chi_0] = V. A^{-1}. m. s^{-1} = \Omega. m. s^{-1} \end{cases}$$

On en déduit :
$$\begin{cases} [R_0] = \Omega \\ [\ell_0] = m \\ [\chi_0] = m. s^{-1} \end{cases}$$

- ond conducteur, le courant revenant par le sol. Le modèle de la ligne bifilaire reste donc
- ${f Q4}$ On dérive la première équation par rapport à z et on y injecte la seconde, ce qui donne :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{R_0}{\chi_0} \left(-\frac{1}{R_0 \chi_0} \right) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{R_0}{\ell_0} \left(\frac{1}{R_0 \chi_0} \right) \frac{\partial u}{\partial t}$$

soit:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{\chi_0^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{1}{\ell_0 \chi_0} \frac{\partial u}{\partial t}$$

 $\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{\chi_0^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{1}{\ell_0 \chi_0} \frac{\partial u}{\partial t}$ Cette équation étant linéaire, on peut en chercher des solutions en OPPH* de la forme : $\overline{u}(z,t) = U_0 \exp i(\omega t - kz)$. On en déduit :

$$k^{2} = \frac{\omega^{2}}{\chi_{0}^{2}} - i \frac{\omega}{\ell_{0} \chi_{0}} = \frac{\omega^{2}}{\chi_{0}^{2}} \left(1 - i \frac{\chi_{0}}{\ell_{0} \omega}\right)$$

 $k^2 = \frac{\omega^2}{\chi_0^2} - \mathrm{i} \frac{\omega}{\ell_0 \chi_0} = \frac{\omega^2}{\chi_0^2} \left(1 - \mathrm{i} \frac{\chi_0}{\ell_0 \omega} \right)$ **Q5** On suppose, d'après l'énoncé, que $\frac{\chi_0}{\ell_0 \omega} \ll 1$. Par conséquent :

$$k \approx \frac{\omega}{\chi_0} \left(1 - i \frac{\chi_0}{2\ell_0 \omega} \right)$$

 $k \approx \frac{\omega}{\chi_0} \bigg(1 - \mathrm{i} \frac{\chi_0}{2\ell_0 \omega} \bigg)$ La vitesse de phase vaut, par définition : $v_\phi = \frac{\omega}{\mathrm{Re}(k)}$. Par conséquent :

$$v_{\phi} = \chi$$

Il n'y a donc pas dispersion à cet ordre du développement, puisque χ_0 est une constante.

Q6 La deuxième équation couplant le courant et la tension fournit, la ligne étant supposée infinie (on n'a qu'une onde progressive):

$$\overline{i}(z,t) = \frac{U_0}{R_0 \chi_0} \frac{\omega}{k} \exp i(\omega t - kz) \approx \frac{U_0}{R_0} \frac{1}{1 - i\frac{\chi_0}{2\ell_0 \omega}} \exp i(\omega t - kz) \approx \frac{U_0}{R_0} \left(1 + i\frac{\chi_0}{2\ell_0 \omega}\right) \exp i(\omega t - kz)$$

$$\frac{R_0 \chi_0 \kappa}{2\ell_0 \omega} = \frac{R_0 (z,t)}{2\ell_0 \omega} = \frac{R_0 (z,t)}{2\ell_0 \omega}$$
On en déduit :
$$\frac{\overline{u}(z,t) = U_0 \exp i \left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0} z\right) \exp \left(-\frac{z}{2\ell_0}\right)}{\overline{i}(z,t) = \frac{U_0}{R_0} \left(1 + i \frac{\chi_0}{2\ell_0 \omega}\right) \exp i \left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0} z\right) \exp \left(-\frac{z}{2\ell_0}\right)}$$
Il faut maintenant repasser en réel (1 terme pour u, 2 pour i), faire le produit (donc 2 termes) et faire la puissance movenne.

moyenne.

$$u(z,t) = U_0 \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \exp\left(-\frac{z}{2\ell_0}\right)$$

$$i(z,t) = \frac{U_0}{R_0} \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \exp\left(-\frac{z}{2\ell_0}\right) - \frac{U_0}{R_0} \left(\frac{\chi_0}{2\ell_0\omega}\right) \sin\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \exp\left(-\frac{z}{2\ell_0}\right)$$

Vérifier:
$$\langle \cos^2\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) dt = \frac{1}{2}$$
 avec $T = \frac{2\pi}{\omega}$

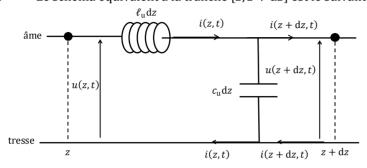
puis
$$\langle \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \sin\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) \sin\left(\omega t - \frac{\omega}{\chi_0}z\right) dt = 0$$

$$\mathcal{P}_{\mathrm{m}}(z) = \langle u.i \rangle = \frac{U_0^2}{2R_0} \exp\left(-\frac{z}{\ell_0}\right)$$

La puissance moyenne transportée par la ligne décroît donc exponentiellement sur la distance caractéristique ℓ_0 .

I.B. Câble coaxial

Q7 Le schéma équivalent à la tranche [z, z + dz] est le suivant :



La loi des mailles et la loi des nœuds donnent (question de cours) : $\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial z} = -\ell_u \frac{\partial i}{\partial t} \\ \frac{\partial i}{\partial z} = -c_u \frac{\partial u}{\partial t} \end{cases}$ On en déduit (nouvelle question

de cours):

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \ell_{\mathrm{u}} c_{\mathrm{u}} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 i}{\partial z^2} = \ell_{\mathrm{u}} c_{\mathrm{u}} \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \end{cases}$$

Les ondes de tension et de courant vérifient l'équation de d'Alembert à une dimension : **Q8**

$$\frac{\partial^2 s}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$

 $\frac{\partial^2 s}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$ La constante c, homogène à une vitesse est la célérité des ondes électriques le long du câble. Elle s'écrit

$$c = \frac{1}{\sqrt{\ell_{\mathrm{u}} c_{\mathrm{u}}}}$$

Numériquement, on obtient :

$$c = \frac{1}{\sqrt{32.10^{-8} \times 53.10^{-12}}} \approx \frac{10^{10}}{\sqrt{36 \times 49}} = \frac{10^{10}}{42} \approx \frac{10^{10}}{40} = 2,5.10^{8} \text{ m. s}^{-1}$$

Cette valeur est un peu inférieure à la célérité de la lumière dans le vide : le champ électromagnétique se propage ici dans l'isolant.

Le « délai » $\Delta t_{\rm u}$ ou retard linéique est l'inverse d'une vitesse donc on s'attend à ce que

$$c = \frac{1}{\Delta t_{\rm u}} = \frac{10^9}{4} = 2,5.10^8 \text{ m. s}^{-1}$$

C'est parfaitement cohérent.

Q9 Pour une onde progressive harmonique de tension $\overline{u}(z,t) \propto \exp i(\omega t - kz)$ et de courant $\overline{i}(z,t) \propto \exp i(\omega t - kz)$ se propageant le long du câble, la loi des mailles donne :

$$-\mathrm{i}k\overline{u}(z,t) = -\mathrm{i}\omega\ell_{\mathrm{u}}\overline{t}(z,t)$$

Par conséquent :

$$\frac{\overline{u}(z,t)}{\overline{\overline{i}}(z,t)} \underset{\text{définition}}{=} Z_0 = \frac{\omega \ell_{\text{u}}}{k} = c \ell_{\text{u}} \underset{\text{expression}}{=} \sqrt{\frac{\ell_{\text{u}}}{c_{\text{u}}}}$$

Numériquement, on trouve $Z_0 = \sqrt{\frac{32.10^{-8}}{53.10^{-12}}} \approx \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \times 100 \approx \frac{17}{22} \times 100 \approx 77 \ \Omega$

La fiche technique donne $Z_0 = 75 \Omega$. C'est cohérent.

Problème n°2.Extrait Physique CCP psi 2025.

1)
$$\vec{J}_{th} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T)$$

 \vec{J}_{th} : vecteur densité de courant thermique en W·m⁻²,

λ: conductivité thermique en W·m-1·K-1,

T: température en K.

2) Système : la tranche de paroi comprise entre x et x+dx..

$$dH = \delta Q$$
.

$$dH = \rho c dT S dx$$

$$\delta Q = j(x)Sdt - j(x + dx)Sdt$$

$$\rho cdTSdx = -\frac{\partial j}{\partial x}Sdtdx = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}Sdtdx$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$
 ou $D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$ avec $D = \frac{\lambda}{\rho c}$

3) En régime stationnaire : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. T(x) = ax + b.

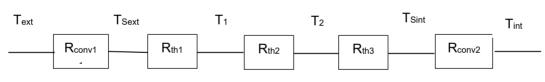
$$T(0) = T_1 = b \text{ et } T(e_0) = T_2 = ae_0 + T_1, \ a = \frac{T_2 - T_1}{e_0}$$

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{e_0} x + T_1.$$

4)
$$\Phi = \overrightarrow{J_{th}} \cdot S_0 \overrightarrow{e_x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S_0 = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{e_0} S_0$$

$$R_{th} = \frac{e_0}{\lambda S_0}$$

5)



$$R_{conv1} = \frac{1}{h_e S_f}$$
, $R_{conv2} = \frac{1}{h_i S_f}$, $R_{th1} = \frac{e}{\lambda_v S_f}$, $R_{th2} = \frac{e}{\lambda_{Ar} S_f}$, $R_{th3} = \frac{e}{\lambda_v S_f}$

- 6) λ_{Ar} << λ_v, R_{Ar} >> R_v, la différence de température entre les deux extrémités d'une couche de verre est plus faible que celle entre les deux extrémités d'une couche d'Argon. Profil b.
- 7) En régime permanent, la puissance amenée par le système de chauffage correspond exactement aux fuites thermiques.

$$P = \Phi = \frac{T_{fin} - T_{ext}}{R_1}$$
 $R_1 = \frac{T_{fin} - T_{ext}}{\Phi} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}.$

8) On applique un 1ier principe à la pièce.

$$C\frac{dT}{dt}dt = Pdt - \frac{(T - T_{ext})}{R_1}dt$$
$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{R_1C}T = \frac{P}{C} + \frac{T_{ext}}{R_1C} = \frac{T_{fin}}{R_1C}$$

$$T = Ae^{-t/\tau} + T_{fin}$$
 avec $T(0) = T_{ext}$ soit $= (T_{ext} - T_{fin})e^{-t/\tau} + T_{fin}$ $\tau = R_1C$.

9)
$$R_{pl} = \frac{e_p}{\lambda_p S_p} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}.$$

L'association mur – fenêtre est en parallèle pour former la pièce :

$$R_1 = \frac{R_{pl} * R_{mf}}{R_{pl} + R_{mf}}$$

et $R_{mf} = \frac{R_1 * R_{pl}}{R_{pl} - R_1} = 0.2 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}.$

R_{mf} > R_pI, Déperditions plus importantes par le plafond.

10)
$$R_{isol} = \frac{e_{isol}}{\lambda_{isol} S_{isol}}$$

$$R'_{pl} = R_{pl} + R_{isol}.$$

La résistance thermique de la pièce passe de 4 10⁻² K·W⁻¹ à 0,12 K·W⁻¹, soit une division des déperditions thermiques par 3.

Problème 3. Extrait centrale 09 pc.

On note \vec{u}_z le vecteur unitaire de la direction Oz.

IA1)Si T=T(z), alors son gradient est selon \vec{u}_z .

La loi de Fourier est $\vec{j}_0 = -\lambda . \overrightarrow{grad}(T)$.

Le premier terme est la puissance thermique surfacique en Wm⁻². Le gradient de T est en K.m⁻¹ et λ , conductivité thermique, est en W.m⁻¹.K⁻¹.

IA2)
$$P = \frac{U_0^2}{R_{ch}}$$
. On a alors $\vec{J}_Q(z=0) = \frac{4P}{\pi d^2} \vec{u}_z = \frac{4U_0^2}{\pi d^2 R_{ch}} \vec{u}_z$.

IA3)On note S la section droite. Faire un bilan d'énergie entre z et z+dz. La puissance entrante est $j_0(z)$ S et la puissance sortante est $j_0(z+dz)$ S. En régime stationnaire, la température de ce morceau est constante donc ne reçoit aucune énergie

$$\rightarrow j_0(z)=j_0(z+dz)$$

 $ightarrow j_Q(z)=j_Q(z+dz)$ j_Q ne dépend pas de z. On reprend la loi de Fourier qui donne : $\frac{dT}{dz}=-rac{4P}{\lambda\pi d^2}$.

IA4)On obtient une loi linéaire qui peut s'écrire : $\frac{T(z)-T(L)}{z-L} = -\frac{4U_0^2}{2\pi d^2 R}$.

AN : $\lambda = 407 \text{ W.m}^{-2}$.

IA5)On note μ la masse volumique de l'eau, c sa capacité thermique massique et ΔT sa variation de température. Le débit massique vaut μd_v et la puissance thermique reçue par l'eau est donc $\mu d_{\nu}c\Delta T$. En régime stationnaire et en négligeant les pertes, cette puissance est tout simplement la puissance électrique P. Soit donc : $\Delta T = \frac{U_0^2}{||\mathbf{r}_0|||_{\mathbf{R}}}$

IB1)
$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$
 par analyse dimensionnelle.

IB2)La résistance thermique est
$$R_{th} = \frac{L}{\lambda s'}$$

donc la résistance thermique linéique sera
$$r_{th} = \frac{R_{th}}{L} = \frac{1}{\lambda S}$$
.

La capacité du barreau est $\rho c_p LS$ donc la capacité linéique est $c_{th} = \rho S c_p$.

On obtient maintenant :
$$D = \frac{\lambda S}{\rho S c_p} = \frac{1}{r_{th} \cdot c_{th}}$$
.

IB3)L'énoncé invite à une analyse dimensionnelle. On peut donc assimiler D à $L^2/\Delta t$. On sort donc $\Delta t = L^2/D \approx 35$ *min*.

A notre échelle personnelle, le régime permanent sera long à s'installer.

- **IB4)**Cf cours, démonstration unidimensionnelle : $\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$.
- **IB5)**Le changement de variable t en –t ne laisse pas l'équation invariante (à la différence par ex de l'équation d'onde ou des lois de la mécanique). Le phénomène de diffusion thermique est irréversible.
- **IC1)** Il faut faire attention à ne pas se tromper sur les courbes, celle d'amplitude la plus élevée correspondant à la valeur de z la plus faible.

$$\theta_m(z_1) \approx 2.8$$
°C et $\theta_m(z_2) \approx 1.4$ °C.

D'autre part, la courbe supérieure est en légère avance de phase sur l'autre. Le décalage temporel entre les deux courbes est de $\tau = 40s$ et la période vaut T=400s.

On a alors
$$\varphi(z_2) - \varphi(z_1) = -2\pi \cdot \tau/T \approx -0.63 \, rad$$
.

IC2)La puissance instantanée dissipée dans la résistance $p(t)=U(t)^2/R_{ch}$.

En linéarisant, on obtient $p(t) = \frac{U_o^2}{R_{ch}} [1 + cos(2\Omega t)]$ soit donc $\omega = 2\Omega$.

La période associée à ω est de 400s, donc celle associée à Ω est de 200s et la fréquence associée est donc de 5mHz.

IC3)Linéarité de l'équation différentielle : une somme de solutions est solution. On introduit la forme proposée dans l'équation de diffusion thermique.

On obtient :
$$K^2 = -\frac{j\omega}{D} = \frac{e^{-j\pi/2}\omega}{D} = \left[\pm e^{-j\pi/4}.\sqrt{\frac{\omega}{D}}\right]^2 = \left[\varepsilon.(1-j).\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right]^2$$

D'où les deux valeurs de K avec $\delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{2\lambda}{\rho c_p \omega}} = \sqrt{\frac{2}{r_{th}.c_{th}.\omega}}$.

IC4)Si on considère la barre comme semi-infinie, il faut éviter la divergence pour z tendant vers plus l'infini. Ce qui conduit alors à prendre $\varepsilon = +1$.

La solution complexe est donc : $\underline{\theta} = \underline{A} \cdot exp \left[j \left(\omega t - \frac{z}{\delta} \right) \right] \cdot exp \left[-\frac{z}{\delta} \right]$

dont la partie réelle est : $\theta = A.\cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta} + \phi_A\right)\exp\left[-\frac{z}{\delta}\right]$

L'énoncé ne spécifie pas si il demande l'expression de φ_A qui n'est autre que $\arg(\underline{A})$. Comme cette valeur ne sert à rien pour la suite, on laisse tomber...

 $AN \rightarrow \delta = 12,3cm \approx L/4$. Au bout de la barre , l'amplitude résiduelle ne représente que 2% de l'amplitude en z=0. L'hypothèse est raisonnable.

IC5)On utilise les résultats numériques de la question IC1.

En utilisant les amplitudes : $\frac{\theta_m(z_1)}{\theta_m(z_2)} = \frac{A.ex \, p\left[-\frac{z_1}{\delta}\right]}{A.ex \, p\left[-\frac{z_2}{\delta}\right]} = ex \, p\left[\frac{z_2 - z_1}{\delta}\right]$

ce qui donne $\delta = \frac{(z_2 - z_1)}{Ln(\frac{\theta_m(z_1)}{\theta_m(z_2)})} \approx 0,115m.$

En utilisant la phase, $\varphi(z_2) - \varphi(z_1) = \frac{(z_2 - z_1)}{\delta}$ d'où $\delta \approx 0.2m$.

IC6)On est ici en présence d'une onde progressive amortie.

Problème 4.

1) $\Delta_r H^{\circ} = -393, 5 \cdot 0 \cdot 0 = -393, 5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$ $\Delta_r S^{\circ} = 213, 7 \cdot 205 \cdot 5, 7 = 3 \text{ J.mol}^{-1}. K^{-1}.$

La réaction est exothermique, l'entropie ne vaire pratiquement pas car le nombre de mol gazeuses reste identique en cours de réaction.

En utilisant l'hypothèse d'Ellingham, ces valeurs numériques sont valables à toute température.

$$Q = \frac{n(CO_2)}{1.n(O_2)} \left(\frac{P}{n_g.P^\circ}\right)^{1-1} = \frac{n(CO_2)}{n(O_2)}$$

3) Pour t<0, on est à l'équilibre et Q=K.

On crée une perturbation à t=0, K devient K', Q devient Q'. Le système réactionnel peut alors évoluer selon {0'<K' et sens direct} ou {0'>K' et sens indirect}

4a) Augmentation de température isobare.

Q ne change pas donc Q'=Q=K. D'après Van't Hoff, K décroît dont K'<K.

Donc K' < Q' sens 2.

On retrouve la loi de modération : une augmentation de température favorise les réactions endothermiques.

4b)Augmentation de pression isotherme.

K ne change pas, P augmente mais n'apparaît pas dans Q donc Q'=Q=K=K'Il ne se passe rien.

4c)On introduit dn mol He de façon isotherme isobare.

K ne change pas, n_q n'apparît pas dans Q donc Q ve varie pas.

Q'=Q=K=K'Il ne se passe rien.

4d)introduction isobare isotherme de dn mol de carbone.

Même raisonnement que précedemme, nt, il ne se passe rien.

4e)introduction isobare isotherme de dn mol de dioxygène.

K ne change pas donc K'=K. Q diminue donc Q'<Q=K=K' donc sens 1.

4f)introduction isobare isotherme de dn mol de dioxyde de carbone.

K ne change pas donc K'=K. O augmente donc O'>O=K=K' donc sens 2.

Problème 5. Extrait e3a 2025 psi.Partie III - Étude d'un matériau biocompatible

III. 1 - Propriétés du titane

Q34. Grâce au numéro atomique Z = 22 et sachant qu'il y a 2 éléments sur la première ligne de la classification, et 8 sur les 2 lignes suivantes, on en déduit que le titane est le 4 ème élément de la 4 ème ligne : il se situe donc en 4ème période et 4ème colonne, ce qui le place dans le bloc des métaux de transition.

Q35. On voit sur le schéma de la figure 6 qu'il y a un atome sur chaque sommet ainsi qu'un atome au sein de la maille d'où la population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

Remarques importantes : la racine carrée dans l'expression de c est trop grande et "englobe" le paramètre de maille a alors qu'elle devrait uniquement porter sur $\frac{2}{3}$ et il n'est précisé nulle part que les triangles composant la base sont équilatéraux, même si cela se voit sur la figure 7.

La masse volumique s'écrit :
$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume V}} = \frac{2\frac{M(\text{Ti})}{N_A}}{V} = \frac{2\frac{M(\text{Ti})}{N_A}}{V} \qquad \text{d'où}$$

$$\rho = \frac{4M(\text{Ti})}{\sqrt{3}a^2c\mathcal{N}_A} = \frac{\sqrt{2}M(\text{Ti})}{a^3\mathcal{N}_A}$$

A.N.: $\rho \simeq 4$, 2.10³ kg. m⁻³

ds26 03 sol.docx Page 7 sur 7

III. 2 - Production du titane

Q36. La valence du titane étant identique à celle du carbone, le titane est tétravalent. Le chlore possède 7 électrons de valence et l'oxygène 6.

Dans le tétrachlorure de titane, il faut donc placer 16 doublets et dans le dioxyde de titane 8 doublets. Voici ci-contre des structures de Lewis vérifiant la règle de l'octet.

Q37. On applique la loi de Hess:

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = -38 \text{ kJ/mol} < 0$$

donc la réaction est exothermique.

 $\Delta_r S^0 = \sum_i \, \nu_i S^0_{m,i} = 243 \, \text{J.} \, \text{K}^{-1}$. mol $^{-1} > 0$, ce qui est cohérent car la quantité de gaz augmente lors de la réaction, donc l'entropie augmente également.

Les enthalpies standard de formation de C(s) et de $Cl_2(g)$ ne sont pas indiquées car elles sont nulles. En effet, ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.

Pour la suite, j'ai été beaucoup plus rapide que dans le pb précédent et je ne suis pas dans l'esprit du programme. Passera? Passera pas?

Q38. D'après la loi de modération de Van't Hoff, une augmentation isobare de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique donc ici dans le sens indirect.

D'après la loi de modération de Le Châtelier, une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution de la quantité de gaz donc dans le le sens indirect.

Q39. La réaction est la suivante :

$$TiCl_4(g) + 2Mg(\ell) \rightleftharpoons 2MgCl_2(\ell) + Ti(s)$$

Remarque : l'énoncé ne précisait pas la formule du chlorure de magnésium.

Q40. Pour répondre à cette question, il faut exprimer l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{P^0}{P} \right)$$

Cependant, pour calculer $\Delta_r G^0$, il faut se rendre compte que la réaction étudiée est une combinaison de la réaction:

$$Mg(\ell) + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2(\ell)$$
 (1)

et de la réaction

$$TiCl_4(g) \rightleftharpoons Ti(s) + 2Cl_2(g)$$
 (2)

On a alors $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$.

 $\Delta_r G_1^0$ est donné dans l'énoncé

mais il faut calculer
$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 = 763 - 0,122T$$
 (en kJ/mol). Finalement, $\Delta_r G^0 = -453 - 0,386T$ (en kJ/mol).

La réaction est thermodynamiquement possible si $\Delta_r G < 0$ et cette condition dépend de la

Calculons maintenant $\Delta_r G$ à T=1100 K et P=0.10 bar : $\Delta_r G=-857$ kJ/mol donc la réaction se produit dans le sens direct.