

# Épreuve de Physique-Chimie - 27 Mai 2025

Durée : 4h

Consignes :

- L'usage de la calculatrice est interdit.
- Un résultat d'application numérique **ne doit pas** contenir d'opérations ou de fonctions (fraction, racine, logarithme, etc.) et **sera compté comme faux** s'il en contient.
- Les expressions littérales seront encadrées, et les applications numériques soulignées. **Une application numérique sans unité sera considérée fautive.**
- Les quatre parties sont indépendantes.
- Si vous constatez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, indiquez-le sur votre copie. Vérifiez tout de même que l'erreur ne provient pas de vous (homogénéité, ordre de grandeur, etc.).

## 1 Soulever un voilier par une grue (extrait du concours INP TSI 2022)

Pour mettre à l'eau un voilier ou déplacer un bateau, la plupart des clubs nautiques louent des camions grues. Pour cette étude, le voilier a les caractéristiques suivantes :

- longueur 12 m ;
- largeur 3,2 m ;
- masse  $m = 3,5 \cdot 10^3$  kg.

La grue utilisée a les caractéristiques utiles suivantes pour la partie levage :

- masse du crochet :  $m_c = 5,0 \cdot 10^2$  kg ;
- treuil équipé d'une boîte de vitesse à engrenages planétaires ;
- vitesse d'enroulement maximale du câble :  $v_{\max} = 1,2 \cdot 10^2$  m.min<sup>-1</sup> ;
- tension maximale du câble :  $T_{\max} = 56$  kN ;
- longueur de la flèche<sup>1</sup> déployée : 50 m ;
- capacité de levage maximale retenue : 70 tonnes ;
- treuil : diamètre  $D$  du cylindre en une couche de câble : 500 mm , couple de sortie dynamique 23 kN.m (le couple dynamique correspond au couple maximum que le treuil peut supporter) ;
- poulie en haut de flèche : diamètre  $d_p = 0,50$  m ;

Le crochet étant une partie de la charge, sa masse doit être prise en compte lors des calculs. L'intensité du champ de pesanteur sera prise égale à  $g = 10$  m.s<sup>-2</sup>.

### 1.1 Calcul de la tension du câble à l'équilibre et en phase de levage

Pour calculer la tension du câble, on suppose que le bateau est suspendu uniformément sur deux élingues, donc que la charge est répartie équitablement sur les élingues. (L'élingue est un élément souple, de masse négligeable, permettant d'attacher le bateau au crochet).

On supposera que la liaison est parfaite entre les élingues et le crochet. Le câble est inextensible.

---

1. La flèche est l'élément qui permet à l'engin de levage d'avoir une portée et une hauteur suffisantes pour déplacer des charges à des endroits précis. Elle peut tourner autour d'un axe vertical.

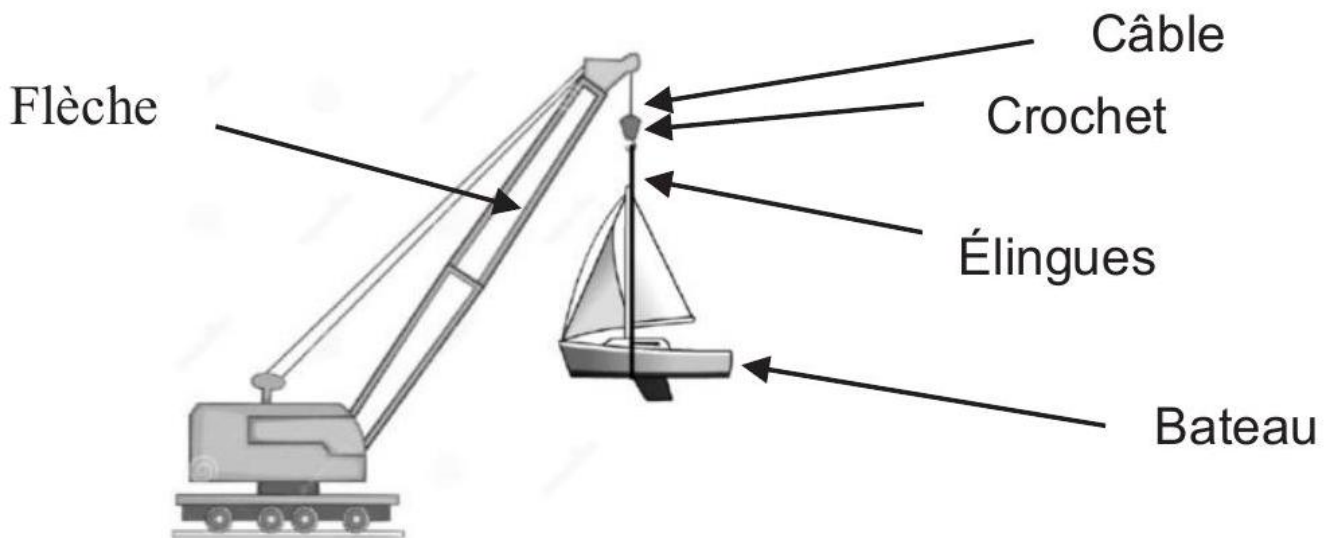


FIGURE 1 – Schématisation de la charge en haut de la flèche de grue.

1. Reproduire sommairement le schéma de la figure 1 en y faisant apparaître les forces exercées sur le crochet et calculer la tension  $T$  du câble lorsque la charge est à l'équilibre. Commenter.

Le crochet est soumis à son poids  $\vec{P}_c$ , au poids du bateau  $\vec{P}_b$  transmis par les élingues et à la tension du câble  $\vec{T}$ . À l'équilibre,  $\vec{P}_b + \vec{P}_c + \vec{T} = \vec{0}$  donc

$$T = (m + m_c)g \text{ soit numériquement : } T \approx 40 \text{ kN.}$$

Ceci est bien inférieur à 56 kN.

/1 Bilan des forces sur le crochet avec schéma.

/1 Force transmise par les élingues sur le crochet = poids du bateau.

/1 Relation à l'eqb avec hypothèse référentiel galiléen

/1 Formule

/1 AN

/1  $T < 56 \text{ kN}$ .

On veut maintenant déterminer la tension  $T'$  du câble en phase de levage accéléré. On suppose qu'on lève verticalement le bateau, initialement immobile, d'une hauteur  $H = 10 \text{ m}$  sur une durée  $t_1 = 1,0 \text{ min}$ , l'accélération du bateau, notée  $a$ , étant constante.

2. Exprimer la vitesse instantanée  $v$  du bateau en fonction de  $a$  et du temps  $t$ .

Par intégration  $v = at + cte$  et comme la vitesse initiale est nulle  $v = at$ .

/1 Primitive

/1 avec condition initiale.

3. Exprimer la hauteur d'élévation  $h$  en fonction de  $a$  et du temps  $t$ .

On intègre de nouveau et on trouve (toujours en prenant  $h(0) = 0$ )  $h = \frac{at^2}{2}$ .

/1 Primitive

/1 avec condition initiale.

4. En déduire l'expression de la vitesse instantanée  $v$  en fonction de  $h$  et du temps  $t$ .

On en déduit  $v = \frac{2h}{t}$ .

/1 Formule

5. Calculer ainsi la vitesse finale  $v_f$  en m/min, vitesse atteinte à la fin de cette phase de levage de 10 m. Commenter.

AN : pour  $h = 10 \text{ m}$  :  $v_f = \frac{2 \times 10}{1,0}$  soit  $v_f = 20 \text{ m.min}^{-1}$ .

C'est bien inférieur à  $1,2 \cdot 10^2 \text{ m.min}^{-1}$ .

/1 AN

/1 Comparaison avec la vitesse maximale de levage.

6. Appliquer le théorème de l'énergie cinétique pour déterminer l'expression de la tension  $T'$  du câble en fonction de  $v_f$ ,  $H$ ,  $g$ ,  $m$  et  $m_c$ .

D'après le théorème de l'énergie cinétique appliqué au système crochet + bateau + élingues, assimilé à un point matériel étudié dans un référentiel galiléen, la variation de son énergie cinétique correspond à la somme des travaux des forces s'appliquant sur lui :

$$\frac{1}{2}(m + m_c)v_f^2 = -(m + m_c)gH + T'H \iff T' = (m + m_c) \left( \frac{v_f^2}{2H} + g \right)$$

/1 TEC énoncé correctement, phrase ou formule avec définitions ou notations explicites.

/1 Expression du travail du poids (0 si le signe est incorrect).

/1 Expression du travail de la tension du fil (0 si le signe est incorrect).

/1 Expression de T'.

7. Montrer ainsi que  $T'$  est numériquement peu différente de  $T$ .

A.N.  $T' = (3,5 \cdot 10^3 + 5 \cdot 10^2) \left( \frac{20^2}{2 \times 10 \times 60^2} + 10 \right) = 4,10^3 \left( \frac{2}{360} + 10 \right) \approx T'$ . Le terme dû à l'énergie cinétique est négligeable devant  $g$ .

/1 Numériquement  $\frac{v_f^2}{2H} \ll g$

En utilisant les caractéristiques de la grue :

8. Déterminer, en fonction de  $T_{\max}$  (tension maximale du câble),  $m$  et de  $g$ , l'expression littérale de  $a_{\max}$ , accélération maximale supposée constante, pour ne pas dépasser cette tension maximale ;

Dans ces conditions, le PFD appliqué au système crochet + bateau + élingues, assimilé à un point matériel étudié dans un référentiel galiléen s'écrit :  $-(m + m_c)g + T_{\max} = (m + m_c)a_{\max}$ . Pour ne pas dépasser la tension maximale, on doit donc avoir :

$$a_{\max} = \frac{T_{\max}}{m + m_c} - g$$

/1 Expression de  $a_{\max}$

9. Calculer la valeur de  $a_{\max}$  ;

AN :  $a_{\max} = \frac{56 \cdot 10^3}{4 \cdot 10^3} - 10$  soit  $a_{\max} = 4 \text{ m.s}^{-2}$ .

/1 AN

10. Calculer la vitesse  $v_{\text{th,max}}$  atteinte lors de cette élévation de hauteur  $H = 10$  m avec l'accélération déterminée précédemment ;

On trouve avec les questions 3 et 4 :  $v_{\text{th,max}} = \sqrt{2a_{\max}H}$ . Numériquement, on trouve  $v_{\text{th,max}} \simeq 9 \text{ m.s}^{-1}$ .

/1 Formule

/1 AN

11. Comparer cette vitesse  $v_{\text{th,max}}$  avec la vitesse  $v_f$  calculée à la question 5 et celle donnée par le constructeur. Commenter.

On a  $v_{\text{th,max}} \gg v_f$  (27 fois plus grande). On remarque que la vitesse maximale du câble annoncée par le constructeur est près de 4,5 fois plus petite que cette vitesse théorique maximale. On peut supposer qu'il y a une certaine marge de sécurité.

/1 Conversion m/s en m/min ou l'inverse

/1  $v_{\text{th,max}} > v_{\text{constructeur}} > v_f$

/1 Marge de sécurité.

## 1.2 Puissance et couple du treuil nécessaires pour soulever le bateau

Pour soulever le bateau, le treuil de la grue doit avoir une puissance suffisante. Nous allons déterminer la puissance du treuil et la comparer à la puissance nécessaire.

Pour simplifier l'étude, nous n'allons considérer qu'une seule poulie en haut de flèche, permettant de modifier uniquement la direction du câble.

Un treuil est un dispositif mécanique permettant de commander l'enroulement et le déroulement d'un câble, d'une chaîne ou de tout autre type de filin destiné à porter ou à tracter une charge.

On formule l'hypothèse que le treuil permet d'enrouler le câble autour d'un cylindre sur une seule épaisseur, ce qui nous donne un diamètre  $D$  d'enroulement constant.

12. À partir des caractéristiques de la grue, exprimer en fonction de  $T_{\max}$  et de  $v_{\max}$  la puissance  $P_{\max}$  que peut développer le treuil pour la tension maximale  $T_{\max}$  du câble si celui-ci est enroulé à la vitesse  $v_{\max}$ . Calculer alors  $P_{\max}$ .

Par définition :  $P_{\max} = T_{\max} v_{\max}$ . Numériquement :  $P_{\max} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ kW}$ . /1 Formule  
/1 AN

13. Exprimer le couple maximal  $C_{\max}$  développé par le treuil en fonction de  $P_{\max}$ ,  $v_{\max}$  et de  $D$ . Calculer alors  $C_{\max}$ .

On peut noter  $P_{\max} = C_{\max} \omega_{\max}$  soit (pas de glissement) :  $P_{\max} = C_{\max} \frac{v_{\max}}{D/2}$  /1  $P = C \omega$   
/1 Expression de  $C_{\max}$   
/1 AN

ou encore  $C_{\max} = \frac{P_{\max} D}{2 v_{\max}}$ .  $C_{\max} = 14 \text{ kN.m}$

Pour maintenir la charge en équilibre, le treuil doit fournir un couple appelé couple de maintien,  $C_m$ . On considère que la poulie est parfaite et que le câble est inextensible.

14. Exprimer  $C_m$  en fonction de  $m$ ,  $m_c$ ,  $g$  et  $D$ . Calculer ce couple  $C_m$ .

La poulie étant parfaite et le câble inextensible, le câble transmet intégralement le poids de la charge. On peut alors exprimer à l'équilibre :

$-(m+m_c)g \frac{D}{2} + C_m = 0 \iff C_m = \frac{(m+m_c)gD}{2}$  AN :  $C_m = 10 \text{ kN.m}$

/1 Schéma avec la force exercée sur le bord de la poulie ou sur le crochet.  
/1 Explication du lien entre ces deux forces (fil inextensible, liaison parfaite pour la poulie, statique => 3ème loi de Newton)  
/1 Expression de  $C_m$   
/1 AN

15. En utilisant les caractéristiques de la grue, vérifier que le treuil pourra lever le bateau.

Le treuil peut supporter 23 kN.m, ce qui est plus grand que le couple maximal : l'opérateur pourra donc choisir n'importe quelle valeur de couple  $C$  vérifiant  $C_m < C < C_{\max}$  pour lever le bateau sans atteindre la limite d'utilisation du treuil.

/1  $C_m < C$   
/1  $C_{\max} < 23 \text{ kN.m}$

### 1.3 Puissance du treuil pour la mise à l'eau

Lors de la mise à l'eau, le bas de la quille du voilier est placée à une hauteur  $H$  de 10 m par rapport à l'eau.

16. En utilisant le théorème de l'énergie mécanique, déterminer l'expression littérale et la valeur numérique de la vitesse acquise lors de l'impact du bas de la quille avec l'eau si le treuil était débrayé (On néglige les différents frottements, le bateau se trouve ainsi en chute libre).

Si l'on néglige tous les frottements, le système est conservatif. On applique alors le théorème de l'énergie mécanique entre le point de hauteur  $H = 10$  m, vitesse nulle, et la surface de l'eau (où la vitesse vaut  $v_0$ ). On trouve :

/1 TEM correct avec notations explicites  
/1 Formule  
/1 AN

$$\frac{1}{2}mv_0^2 + 0 - 0 - mgH = 0 \iff v_0 = \sqrt{2gH} \text{ soit numériquement : } v_0 \approx 14 \text{ m.s}^{-1}$$

Cette vitesse est bien trop élevée !

17. En réalité, la mise à l'eau du bateau est faite à vitesse constante de 0,5 m/s. Quelle doit être la puissance de freinage développée par le treuil ?

Pour que la vitesse reste constante, on doit appliquer la tension  $T$  déterminée à la question 1. La puissance de freinage développée par le treuil doit donc être de  $P_f = T v$  soit numériquement  $P_f = 20 \text{ kW}$ .

/1 Expression  $P = T v$   
/1 AN

## 2 Distance focale d'une lentille divergente - méthode de Badal

La méthode de Badal permet de déterminer expérimentalement la distance focale d'une lentille divergente ( $\mathcal{L}_d$ ) de distance focale image notée  $f'_d$  à partir d'une lentille convergente ( $\mathcal{L}_c$ ) de distance focale image notée  $f'_c$ . Le protocole est le suivant :

- Faire l'image d'un objet réel situé à l'infini sur un écran avec la lentille  $\mathcal{L}_c$ .
- Mesurer la distance lentille-écran, notée  $d_1$ .
- Placer la lentille  $\mathcal{L}_d$  **devant** la lentille  $\mathcal{L}_c$  et espacé de la distance  $d_1$ . (*Note : L'image formée sur l'écran devient floue.*)
- Reculer l'écran jusqu'à obtenir une image nette. Mesurer  $d_2$  la distance de recul de l'écran par rapport à sa première position.
- Le calcul de  $\frac{d_1^2}{d_2}$  donne  $|f'_d|$ .

Les lentilles utilisées sont considérées comme des lentilles minces.

18. Rappeler ce que sont les conditions de Gauss.

Les rayons traversant les lentilles doivent être paraxiaux, c'est-à-dire être peu inclinés et peu éloignés de l'axe optique des lentilles. *Ce caractère dépend de la courbure du dioptre des lentilles et donc indirectement de la distance focale : obtenir des rayons paraxiaux sera plus contraignant pour des lentilles à fort rayons de courbure (faible distance focale).*

/2 "Rayons peu inclinés et peu éloignés" ou "rayons paraxiaux"

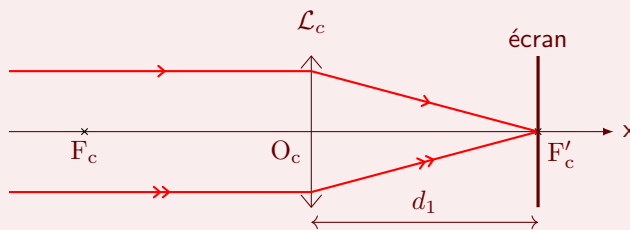
On supposera qu'elles sont vérifiées pour que les lois de l'optique géométriques s'appliquent au montage utilisé.

19. Dans quel plan est situé l'image d'un objet situé à l'infini à travers une lentille convergente ? L'image est-elle réelle ou virtuelle ?

C'est la propriété des lentilles minces dans les conditions de Gauss : l'image à travers une lentille d'un objet situé à l'infini est située dans le plan focal image de celle-ci. L'image est réelle pour une lentille convergente (située après la lentille donc observable sur un écran).

/1 "Plan focal image"  
/1 "Image réelle"

20. Faire un tracé de la situation a) du protocole en utilisant un point objet (de l'objet réel mentionné dans le protocole) sur l'axe optique. **Définir** et **repérer** les positions des points caractéristiques de la lentille, notés  $F_c, F'_c, O_c$ . Prendre 3 cm sur le schéma comme distance  $O_c F_c$  et centrer horizontalement  $O_c$  sur la page.



Les points  $F_c, F'_c, O_c$  sont respectivement le foyer objet, le foyer image et le centre optique de la lentille convergente.

/1 Rayons provenant du point objet parallèles à l'axe optique.  
/1 Lentille convergente symbolisée correctement.  
/1 Toutes les positions  $F_c, F'_c, O_c$  au bon endroit (0 si les points focaux ne sont pas équidistants du centre optique).  
/1 Toutes les définitions  $F_c, F'_c, O_c$  correctes.  
+1 S'il y a une inversion de définition entre  $F_c$  et  $F'_c$  mais compatible avec le schéma.  
/1  $F'_c$  à 3cm de  $O_c$ .  
/1  $d_1$  placé correctement.

21. Repérer sur le schéma la distance  $d_1$  mentionnée dans l'étape b) du protocole sur le schéma. À quoi correspond cette distance pour la lentille ?

cf schéma.  $d_1$  est la distance focale image  $f'_c$  de la lentille.

/1  $d_1 = f'_c$

22. Réaliser un **nouveau schéma** représentant le montage de l'étape d) du protocole. Repérer  $F_d, F'_d, O_d$ , en plus des positions précédentes de la lentilles convergente. Sur le schéma, prendre 3 cm comme distance  $O_c F_c$  et 2,5 cm comme distance  $O_d F_d$  en essayant de centrer horizontalement  $O_c$  sur votre page. Repérer clairement les distances  $d_1$  et  $d_2$  sur ce schéma.

Le rayon incident parallèle à l'axe optique est dévié par la lentille  $\mathcal{L}_d$ , le prolongement du rayon sortant en pointillé sur le schéma passe par le point focal image  $F'_d$  (situé côté objet pour une lentille divergente). Arrivé sur  $\mathcal{L}_c$ , le rayon est à nouveau dévié en passant par le point focal image secondaire  $F'_{cs}$ . Ce dernier est le point d'intersection entre le rayon de construction (tiret bleu) passant par  $O_c$  et parallèle au rayon incident et le plan focal image de  $\mathcal{L}_c$ .

Pour ne pas utiliser de foyer secondaire et trouver par un tracé la nouvelle position de l'écran, il faut considérer un **point objet réel A placé en  $F'_d$ , placer un point objet B à la verticale de A** et enfin trouver son image à travers la **lentille convergente seule** en utilisant les règles classiques de tracé de rayons (**rayon non dévié en passant par le centre optique, rayon objet parallèle à l'axe optique ressort en passant par le point focal image**). On trouve l'image de B', puis, en mentionnant que la lentille est supposée **aplanétique** dans les conditions de Gauss, on trouve A' à la verticale de B' sur l'axe optique.

- /1  $F'_d$  placé côté objet.
- /1 Schéma respectant la consigne 2,5 cm et 3 cm pour les distances focales.
- /1 Déviation du rayon incident avec rayon de construction passant par  $F'_d$ .
- /2 Tracé du rayon de construction bleu et utilisation réussie du foyer secondaire ou utilisation réussie d'un objet B hors axe avec mention de l'aplanétisme.
- /1  $d_1$  et  $d_2$  placés.

23. Utiliser la formule de conjugaison de Newton ci-dessous pour démontrer le point e) du protocole. Pour une lentille de distance focale image  $f'$ , transformant A un point objet en A' son point image conjugué :

$$-f'^2 = \overline{FA} \cdot \overline{F'A'}$$

En se basant sur le schéma, on remarque que prendre un point objet réel  $A \equiv F'_d$  avec la lentille convergente seule laisse la position de l'écran inchangée. En lui appliquant la formule de conjugaison, nous obtenons :

$$-f_c'^2 = f_d' d_2.$$

Or  $f_c'$  a été mesurée dans l'étape b) du protocole :  $f_c' = d_1$ . Nous obtenons la formule attendue en n'oubliant pas que  $f_d'$  est négatif pour une lentille divergente.

- /1 Placer A sur  $F'_d$ .
- /1  $f_c' = d_1$
- /1  $d_2 = \overline{F_c'A'}$
- /1  $f_d' = \overline{F_cA} < 0$

### 3 Formation du calcaire dans un chauffe-eau (CCP TSI 2021)

#### Données

Produit de solubilité du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  à 298 K :  $K_s = 10^{-8,4}$

La concentration effective en quantité d'une espèce chimique X dissoute à l'équilibre sera notée :  $[X]_{eq}$

Le tableau périodique des éléments chimiques est fourni sur la figure 2.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key:																			
atomic number																			
Symbol																			
name																			
relative atomic weight																			
standard atomic weight																			
1	2											13	14	15	16	17	18		
1 H hydrogen 1.00784(7)		3 Li lithium 6.941(1)	4 Be beryllium 9.01218(2)											5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.0064(4)	8 O oxygen 15.999(4)	9 F fluorine 18.998403163(6)	10 Ne neon 20.1797(6)
11 Na sodium 22.98976928(2)	12 Mg magnesium 24.304(6)											13 Al aluminum 26.9815386(8)	14 Si silicon 28.0855(8)	15 P phosphorus 30.973761998(5)	16 S sulfur 32.06(5)	17 Cl chlorine 35.446(8)	18 Ar argon 39.948(1)		
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955912(2)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938044(1)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933195(5)	28 Ni nickel 58.6934(4)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.9216(2)	34 Se selenium 78.9718(8)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.796(2)		
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.90584(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.90638(2)	42 Mo molybdenum 95.94(1)	43 Tc technetium 98.9062(1)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(1)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(1)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.757(3)	52 Te tellurium 127.603(1)	53 I iodine 126.905(5)	54 Xe xenon 131.29(4)		
55 Cs caesium 132.90545196(3)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.94788(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(4)	77 Ir iridium 192.222(1)	78 Pt platinum 195.084(1)	79 Au gold 196.966569(4)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.38(1)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.9804(1)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]	
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]	112 Cn copernicium [285]	113 Nh nihonium [286]	114 Fl flerovium [289]	115 Mc moscovium [288]	116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]	118 Og oganeson [294]	
57 La lanthanum 138.90471(3)	58 Ce cerium 140.12(1)	59 Pr praseodymium 140.90766(2)	60 Nd neodymium 144.242(1)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925(2)	66 Dy dysprosium 162.50(1)	67 Ho holmium 164.93032(2)	68 Er erbium 167.259(1)	69 Tm thulium 168.93032(2)	70 Yb ytterbium 173.05468(1)	71 Lu lutetium 174.967(1)					
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0377(4)	91 Pa protactinium 231.036888(2)	92 U uranium 238.02891(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [260]					

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

FIGURE 2 – Tableau périodique des éléments chimiques.

L'eau contient de nombreux ions dissous parmi lesquels figurent l'ion calcium en partie responsable de la formation de tartre. Lorsque l'eau est calcaire, le contact direct de la résistance chauffante avec l'eau favorise la formation de tartre qui se dépose sur la résistance et altère sa performance.

24. Préciser le nombre d'électrons de valence des atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxygène.

L'élément hydrogène est dans la première colonne du tableau périodique et possède donc **un seul électron de valence**. /1 pour  $N_V(\text{H})$ .

L'élément carbone est dans la (1)<sup>4</sup><sup>ème</sup> colonne du tableau périodique et possède donc **4 électrons de valence**. /1 pour  $N_V(\text{C})$ .

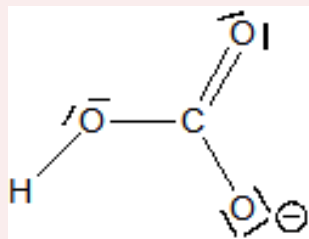
L'élément oxygène est dans la (1)<sup>6</sup><sup>ème</sup> colonne du tableau périodique et possède donc **6 électrons de valence**. /1 pour  $N_V(\text{O})$ .

25. L'ion hydrogénocarbonate a pour formule chimique  $\text{HCO}_3^-$ . Établir la représentation de Lewis de l'ion hydrogénocarbonate.

Le nombre total d'électrons de valence à placer sur le schéma est :

$$N_{V,tot} = N_V(\text{H}) + N_V(\text{C}) + N_V(\text{O}) + 1 = 1 + 4 + 6 \times 3 + 1 = 24$$

On propose donc le schéma de Lewis suivant :



L'ion hydrogénocarbonate appartient aux couples acido-basiques suivants :

- \*  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  auquel on associe la constante d'acidité  $K_{A,1}$  à 298 K ( $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ , appelé acide carbonique, représente le mélange  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ );
- \*  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  auquel on associe la constante d'acidité  $K_{A,2}$  à 298 K.

26. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  associée à un couple acido-basique  $\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})$ . En déduire le lien entre  $pK_A = -\log K_A$  et le  $pH$ .

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction :

$$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) : K^\circ = K_A$$

/1 pour l'équation de réaction  
/1 pour l'expression de  $K_A$   
/1 pour la relation  $pH/pK_A$

La loi de l'équilibre s'écrit donc :  $K_A = Q_{r,eqb} = \left( \frac{[\text{A}^-]/c^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ}{[\text{AH}]/c^\circ \times 1} \right)_{eqb}$

Soit :  $K_A = \left( \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] c^\circ} \right)_{eqb}$

En passant au logarithme :

$$\log K_A = \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)_{eqb} + \log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right)_{eqb}$$

Ou encore :  $pH = pK_A + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)_{eqb}$

On fournit le diagramme de distribution de l'acide carbonique sur la figure 3.

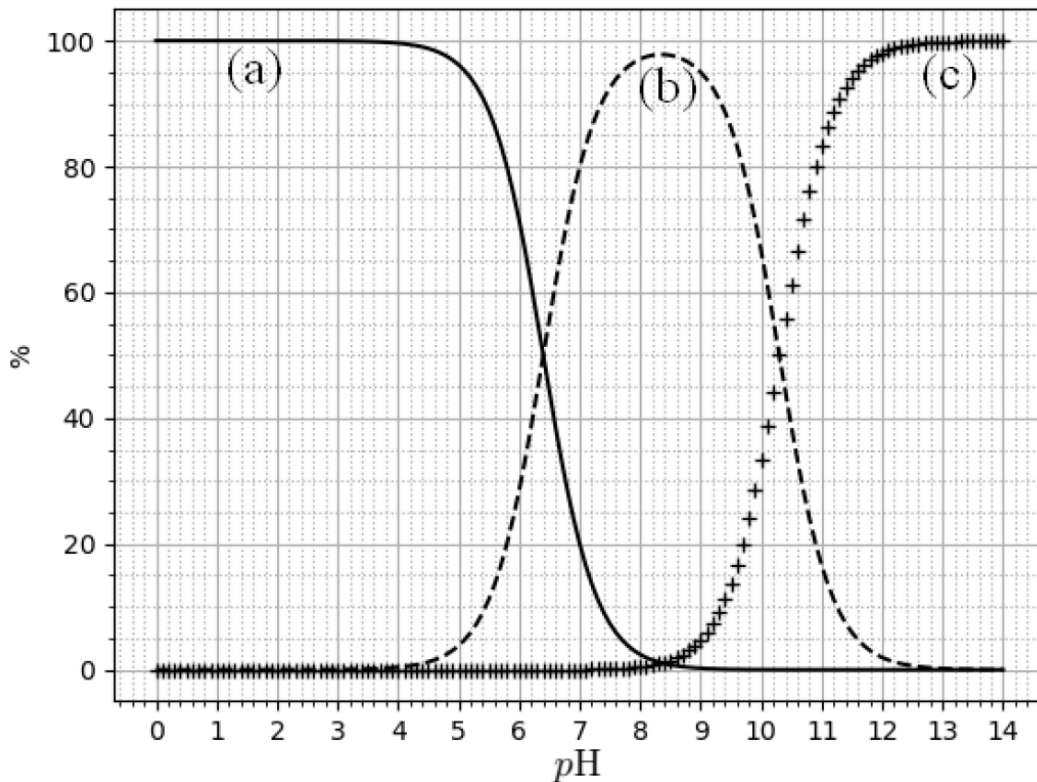


FIGURE 3 – Diagramme de distribution de l'acide carbonique.

27. En expliquant votre démarche, attribuer chaque courbe de distribution ((a),(b) et (c)) à une espèce chimique ( $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

On retrouve :

- l'espèce la plus acide, donc  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aux plus petites valeurs de  $pH$ , ce qui correspond à la courbe de distribution (a)
- l'espèce la plus basique, donc  $\text{CO}_3^{2-}$  aux plus grandes valeurs de  $pH$ , ce qui correspond à la courbe de distribution (c)
- l'espèce amphotère, donc  $\text{HCO}_3^-$  aux valeurs de  $pH$  intermédiaires, ce qui correspond à la courbe de distribution (b)

/1 pour l'attribution.  
/1 pour la justification.

28. À l'aide du diagramme de distribution de la figure 3, déterminer les valeurs de  $pK_{A,1}$  et  $pK_{A,2}$  en justifiant votre réponse.

Lorsque le  $pH$  est égal à la valeur du  $pK_A$  d'un couple, l'acide et la base du couple sont présents dans les mêmes proportions. On en déduit donc que

- $pK_{A,1}$  est l'abscisse du point d'intersection des courbes (a) et (b). Par lecture graphique :  $pK_{A,1} = 6.4$
- $pK_{A,2}$  est l'abscisse du point d'intersection des courbes (b) et (c). Par lecture graphique :  $pK_{A,2} = 10.3$

/1 pour la justification  
/1 pour la lecture de  $pK_{A,1}$   
/1 pour la lecture de  $pK_{A,2}$

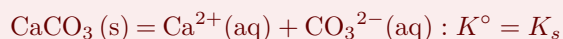
29. Quelle est l'espèce majoritaire pour  $7,4 < pH < 9,3$  ?

On constate que lorsque  $7,4 < pH < 9,3$ , alors  $\%(\text{HCO}_3^-) > 90\%$  : l'espèce amphotère  $\text{HCO}_3^-$  est alors majoritaire.

/1 pour l'identification de l'espèce  $\text{HCO}_3^-$

On s'intéresse à la solubilité  $s$  du carbonate de calcium (composé majoritaire du calcaire) dans l'eau.

30. Écrire l'équation de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau.



/1 pour l'équation  
/1 pour les états physiques

31. Donner l'expression du produit de solubilité  $K_s$  du carbonate de calcium en assimilant l'activité chimique d'un constituant en solution au rapport de sa concentration effective en quantité sur la concentration standard  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Puisque le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution, la loi de l'équilibre s'écrit :

$$K_s = Q_{r,eqb} = \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]/c^\circ [\text{CO}_3^{2-}]/c^\circ}{1} \right)_{eqb}$$

/1 pour l'activité du solide explicite  
/1 pour l'expression finale

Soit :  $K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eqb} [\text{CO}_3^{2-}]_{eqb}}{(c^\circ)^2}$

32. Justifier que, pour  $7,4 < pH < 9,3$ , la solubilité  $s$  du carbonate de calcium est telle que  $s = [\text{Ca}^{2+}]_{eqb}$  et  $s \simeq [\text{HCO}_3^-]_{eqb}$ .

La solubilité du carbonate de calcium est par définition la quantité de matière de solide qui peut être dissout par unité de volume de solution. Pour une quantité  $n$  de solide dissous dans un volume  $V_{sol}$  de solution, on introduit en solution une quantité  $n$  d'ion calcium  $Ca^{2+}$  et la même quantité d'ion carbonate, qui peut se retrouver sous les trois formes acido-basiques, donc :

$$s = \frac{n}{V_{sol}} = [Ca^{2+}]_{eqb}$$

et  $s = \frac{n}{V_{sol}} = [CO_3^{2-}]_{eqb} + [HCO_3^-]_{eqb} + [H_2CO_3]_{eqb}$ . Enfin, puisque l'espèce amphotère est majoritaire pour  $7,4 < pH < 9,3$ , on peut négliger les concentrations des deux autres espèces acido-basiques de l'ion carbonate, ce qui donne :

$$s = \frac{n}{V_{sol}} \simeq [HCO_3^-]_{eqb}$$

/1 pour la définition de la solubilité  
/1 pour justifier  $s = [Ca^{2+}]$   
/1 pour justifier  $s \simeq [HCO_3^-]$

33. En déduire l'expression de  $ps = f(pH)$  pour  $7,4 < pH < 9,3$ .

En couplant les expressions de  $K_s$  et de  $K_{A,2}$ , on obtient, à l'équilibre (donc en présence du solide) :

$$\frac{K_s}{K_{A,2}} = \left( \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} c^\circ} (c^\circ)^2} \right)_{eqb} \simeq \frac{s^2}{[H_3O^+]_{eqb} c^\circ}$$

/1 pour l'expression de  $K_{A,2}$   
/1 pour l'idée de substituer  $[CO_3^{2-}]$   
/1 pour l'expression finale de  $ps$

En passant au cologarithme, on obtient :  $pK_s - pK_{A,2} = 2ps - pH$ , soit :

$$ps = \frac{1}{2}(pH + pK_s - pK_{A,2})$$

On fournit les graphes suivants :

\* le graphe du cologarithme décimal de la solubilité  $ps = -\log(s/c^\circ)$  du carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$  en fonction du  $pH$  à 298 K (figure 4) ;

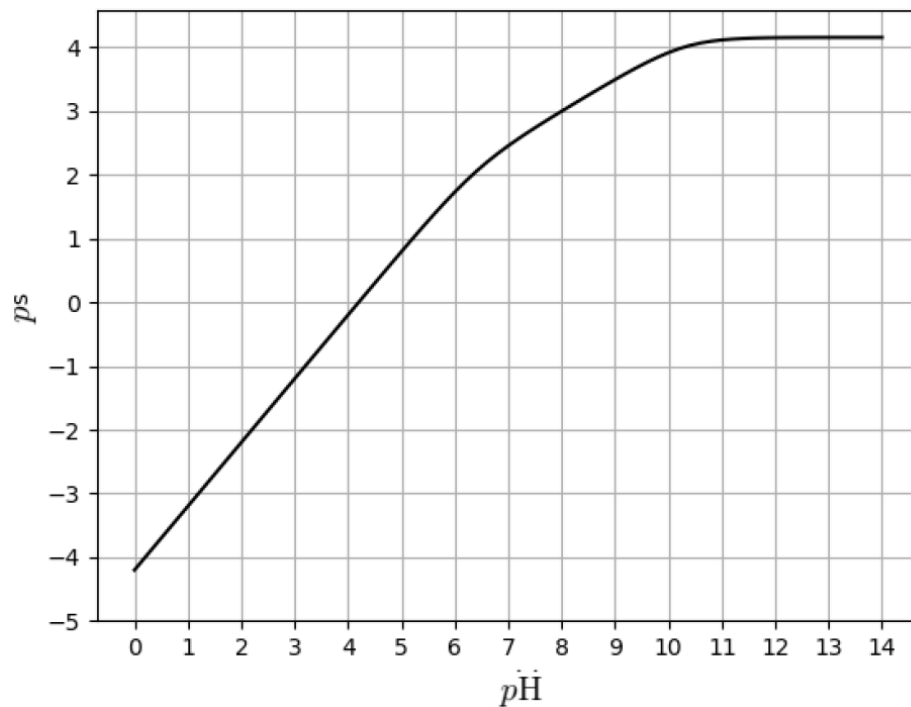


FIGURE 4 – Évolution du  $ps$  de  $CaCO_3$  en fonction du  $pH$  à  $T = 298$  K.

\* le graphe du cologarithme décimal de la solubilité  $ps$  du carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$  en fonction du  $pH$  pour différentes températures (figure 5) ;

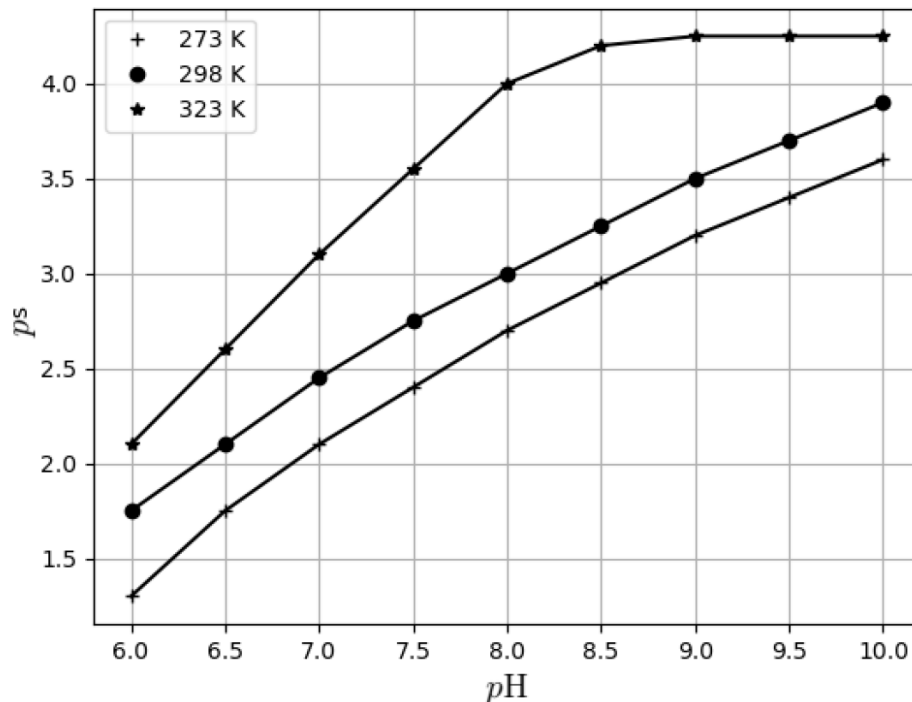


FIGURE 5 – Évolution du  $ps$  de  $\text{CaCO}_3$  en fonction du  $pH$  pour différentes températures.

34. Vérifier la cohérence du résultat précédent avec le graphe fourni sur la figure 4.

On constate que pour  $7,4 < pH < 9,3$ , la courbe représentant l'évolution de  $ps$  en fonction de  $pH$  peut être assimilée à une droite de pente  $\frac{3,5-3,0}{9,0-8,0} = +0,5$  et d'ordonnée à l'origine proche de  $-0,8$ . Ceci est tout à fait cohérent avec l'expression trouvée à la question précédente, puisque  $\frac{pK_s - pK_{A2}}{2} = \frac{8,7-10,3}{2} = -0,8$

/1 pour la visualisation de la droite  
/1 pour la valeur de la pente  
/1 pour la valeur de l'ordonnée à l'origine

35. Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque le  $pH$  augmente ? Justifier.

On constate que si le  $pH$  augmente dans la cuve,  $ps$  augmente et donc la solubilité du carbonate de calcium diminue, ce qui correspond à une **augmentation du dépôt calcaire**.

/1 pour l'analyse

36. Pour nettoyer le dépôt de calcaire sur la résistance électrique chauffante d'un chauffe-eau, faut-il utiliser une solution acide ou basique ? Justifier.

Pour nettoyer le dépôt calcaire, il faut utiliser une **solution acide**, puisque la solubilité augmente lorsque le  $pH$  diminue, donc lorsque  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  augmente.

/1 pour l'analyse

37. Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque la température augmente ? Justifier.

D'après la figure 4, on constate que, pour une valeur fixée de  $pH$  (quelle qu'elle soit),  $ps$  est toujours plus grand lorsque la température augmente, ce qui correspond à une plus faible solubilité du carbonate de calcaire, et donc à un dépôt calcaire plus important.

/1 pour l'analyse  
/1 pour la référence à la figure 5

## 4 Les états physiques de l'ammoniac

Données générales : Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Conversion entre échelles de température :  $\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273$

Pression atmosphérique :  $P_{\text{atm}} = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Données relatives à l'ammoniac :

Masse molaire :  $M = 17 \text{ g.mol}^{-1}$

Température du point triple :  $T_{\text{III}} = 195 \text{ K}$

Pression du point triple :  $P_{\text{III}} = 0,061 \text{ bar}$

Température du point critique :  $T_{\text{C}} = 405 \text{ K}$

Pression du point critique :  $P_{\text{C}} = 113 \text{ bar}$

Masse volumique critique :  $\rho_{\text{C}} = 225 \text{ kg.m}^{-3}$

Données relatives à l'ammoniac sous  $P_{\text{atm}}$  :

Température de fusion :  $\theta_{\text{fus}} = -77,7^{\circ}\text{C}$

Température d'ébullition :  $\theta_{\text{eb}} = -33,3^{\circ}\text{C}$

Masse volumique du liquide :  $\rho_{\text{liq}} = 0,67 \text{ kg.L}^{-1}$

Masse volumique du gaz à  $\theta_{\text{eb}}$  :  $\rho_{\text{gaz}, \theta_{\text{eb}}} = 0,89 \text{ kg.m}^{-3}$

Masse volumique du gaz à  $\theta_0 = 15^{\circ}\text{C}$  :  $\rho_{\text{g}, \theta_0} = 0,73 \text{ kg.m}^{-3}$

### Aide aux calculs :

On fournit les valeurs numériques suivantes :

$$\frac{8,3 \times 20}{17} = 9,8 \quad ; \quad \frac{8,3 \times 29}{17} = 14 \quad ; \quad \frac{17}{8,3 \times 29} = 0,071 \quad ; \quad \frac{8,3 \times 405}{113 \times 17} = 1,7 \quad ; \quad \frac{1}{0,225} = 4,4$$

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un corps pur de grande importance industrielle. Il est utilisé comme fluide frigorigène, c'est-à-dire chargé de transporter la chaleur dans certaines machines frigorifiques. Sous forme liquide, il sert de solvant pour certaines réactions de chimie organique. Il permet en particulier la réalisation de réductions, car il est possible de former des solutions d'électrons dissous dans l'ammoniac liquide. Le but de ce problème est de s'intéresser au changement d'état permettant de former de l'ammoniac liquide à partir d'ammoniac vapeur. Dans l'ensemble du problème, on étudie des systèmes constitués exclusivement d'ammoniac ; en particulier, les phases vapeur ne contiennent que de l'ammoniac (et pas d'air par exemple). Le diagramme de la figure 6, en échelle semi-logarithmique, précise la dépendance de la pression de vapeur saturante de l'ammoniac en fonction de la température.

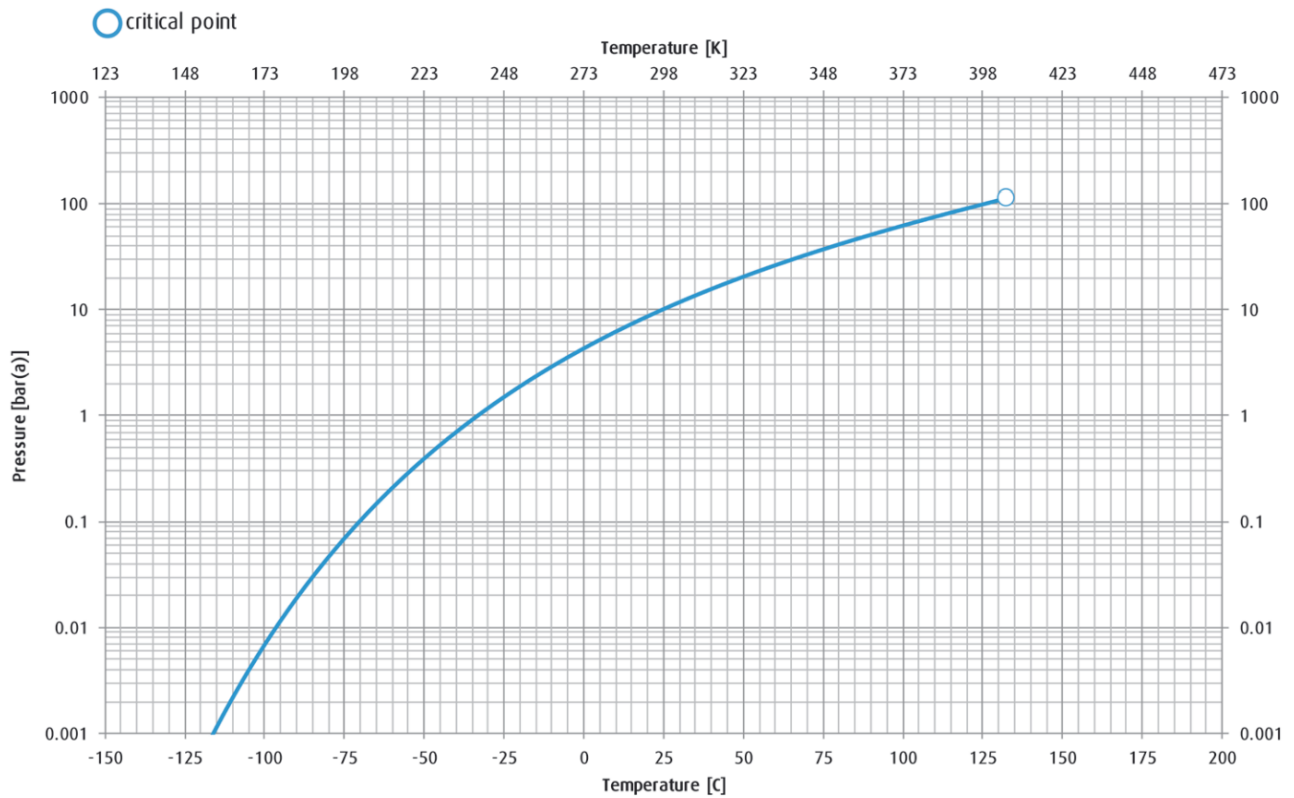
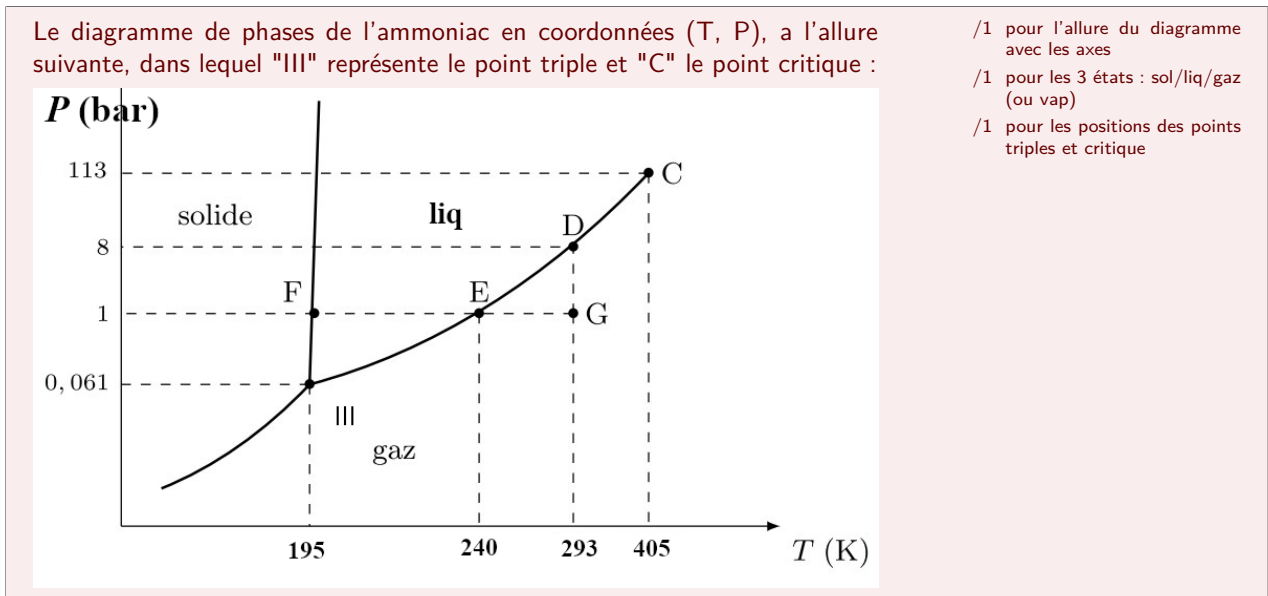


FIGURE 6 – Évolution de la pression de vapeur saturante de l'ammoniac en fonction de la température.

#### 4.1 Diagramme de phases de l'ammoniac

38. Tracer en grand (sur toute la largeur de la copie) l'allure du diagramme de phases complet de l'ammoniac en coordonnées (T, P), en précisant le domaine de chacune des phases, et en reportant les coordonnées des points particuliers.



39. À quelle partie de ce diagramme de phases la courbe de la figure 6 correspond-elle ?

La courbe de vaporisation, située entre le point triple et le point critique correspond à la pression maximale que peut avoir la vapeur à une température donnée, autrement dit à la pression de vapeur saturante en fonction de la température ; c'est donc la courbe correspondant à la figure 6.

**Remarque :** la courbure des courbes semble différente car l'un des diagrammes possède une échelle logarithmique pour l'ordonnée et pas l'autre.

/1 pour l'identification de l'équilibre liq = vap

40. Sous la pression atmosphérique, à quelle température observe-t-on l'ébullition de l'ammoniac ? la fusion de l'ammoniac ? Placer qualitativement (mais logiquement par rapport aux valeurs déjà précisées) ces deux points sur le diagramme de phases.

D'après les données, on observe l'ébullition de l'ammoniac sous  $P_{atm} = 1,0 \text{ bar}$  à  $\theta_{eb} = -33 \text{ °C}$  soit  $T_{eb} = 240 \text{ K}$ . Cette pression et cette température sont comprises entre celles du point triple et celles du point critique ; il existe donc bien un point de la courbe d'ébullition qui corresponde à ces conditions (point "E" sur le diagramme de phases).

La fusion de l'ammoniac sous  $P_{atm}$  correspond au point "F", à une température  $\theta_{fus} = -78 \text{ °C}$  correspondant à  $T_{fus} = 195 \text{ K}$ , quasiment égale (avec la précision fournie) à la température du point triple, ce qui correspond à une courbe de fusion quasiment verticale : la température de fusion de l'ammoniac dépend très peu de la pression.

/1 pour les infos :  $\theta_{fus} = -78 \text{ °C}$  et  $\theta_{eb} = -33 \text{ °C}$  sous  $P_{atm}$

/1 pour le report sur le diagramme

41. En déduire sous quel état physique se trouve l'ammoniac sous pression atmosphérique et à  $20 \text{ °C}$ , et placer le point correspondant sur le diagramme de phases.

Les conditions ambiantes correspondent à la même pression qu'en "E", mais à une température supérieure à celle de "E" ( $\theta_{amb} = 20 \text{ °C}$  correspond à  $T_{amb} = 293 \text{ K}$ ), tout en étant inférieure à celle du point critique. Les conditions ambiantes sont donc représentées par le point "G" situé dans le domaine du gaz : l'ammoniac est gazeux dans les CATP.

/1 pour la position du point (juste à droite du précédent)

/1 pour la conclusion sur l'état gazeux

42. Peut-on avoir de l'ammoniac liquide à  $20 \text{ °C}$  ? Si oui, à quelle condition sur la pression ? Justifier.

Comme la température ambiante est comprise entre la température du point triple et la température critique, il existe une pression telle qu'on soit sur la courbe d'ébullition à cette température : c'est le point "D". En conséquence, il est possible d'avoir de l'ammoniac liquide à  $20 \text{ °C}$  à condition de se trouver au-dessus de ce point, donc à des pressions supérieures à  $P_{sat}(\theta_{amb} = 20 \text{ °C}) \simeq 8 \text{ bar}$ , valeur relevée sur la courbe de la figure 6.

/1 pour l'encadrement :  $\theta_{III} < \theta = 20 \text{ °C} < \theta_C$

/1 pour estimation de  $P = 8 \text{ bar}$  par lecture graphique

43. Peut-on observer l'ébullition de l'ammoniac sous  $120 \text{ bar}$  ? Si oui, à quelle condition sur la température ? Justifier.

Il est impossible d'observer l'ébullition de l'ammoniac sous  $120 \text{ bar}$ . En effet, cette pression est supérieure à la pression critique, et il n'existe donc aucune valeur de la température telle qu'on soit sur la courbe d'ébullition à cette pression. Augmenter la température d'ammoniac liquide sous cette pression n'aurait pour effet que de former du fluide supercritique, sans visualiser de changement d'état au cours du processus.

/1 pour  $P = 120 \text{ bar} > P_C$

/1 pour la conclusion

## 4.2 Ammoniac liquide et ammoniac vapeur

44. Le volume massique de l'ammoniac liquide dépend-il beaucoup de la température ? Justifier, et estimer sa valeur en USI.

Le volume massique d'un liquide est quasiment indépendant de la température, car un liquide est très peu dilatable. On peut donc écrire que, à toute température :  $v_{\text{liq}} = \frac{1}{\rho_{\text{liq}}} = \frac{1}{0,67 \text{ kg.L}^{-1}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

/1 pour la faible dilatabilité d'un liquide  
/1 pour la relation  $v_{\text{liq}} = \frac{1}{\rho_{\text{liq}}}$   
/1 pour la valeur numérique

45. En assimilant la vapeur d'ammoniac à un gaz parfait, estimer, en USI, la valeur de son volume massique sous pression atmosphérique et à  $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$ . Comparer à la valeur expérimentale et conclure.

D'après la définition du volume massique du gaz et la loi des gaz parfaits, on en déduit (en notant respectivement «n» et «m» la quantité de matière et la masse d'ammoniac gazeux contenue dans un volume «V» donné) :

$$v_{\text{GP}} = \frac{V}{m} = \frac{RT}{PM} \quad \text{A.N. : } v_{\text{GP}}(T_0, P_{\text{atm}}) = \frac{8,3 \times 288}{1,0 \cdot 10^5 \times 17 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

À partir de la masse volumique fournie dans les mêmes conditions de T et P, on peut calculer la valeur expérimentale correspondante :

$$v_{\text{gaz}}(\theta_0, P_{\text{atm}}) = \frac{1}{\rho_{\text{gaz}}(\theta_0, P_{\text{atm}})} = \frac{1}{0,73} = 1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On constate donc une excellente validité du modèle du gaz parfait dans ces conditions.

/1 pour l'expression de  $v(T, P)$  pour un GP  
/1 pour la valeur numérique de  $v(\theta_0, P_{\text{atm}})$   
/1 pour la comparaison à la donnée  $v = \frac{1}{\rho_{\text{gaz}}(\theta_0, P_{\text{atm}})}$   
/1 pour la conclusion

46. En assimilant la vapeur d'ammoniac à un gaz parfait, calculer son volume massique sous 113 bar et à  $132^\circ\text{C}$ . Comparer à la valeur expérimentale et conclure.

Dans les conditions de température et de pression du point triple, l'application numérique pour le volume massique du fluide devient, avec le modèle du gaz parfait :

$$v_{\text{GP}}(T_C, P_C) = \frac{8,3 \times 405}{113 \cdot 10^5 \times 17 \cdot 10^{-3}} = 0,017 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

À partir de la masse volumique fournie dans les mêmes conditions de T et P, on peut calculer la valeur expérimentale correspondante :

$$v_C = \frac{1}{\rho_C} = \frac{1}{225} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Le très grand écart observé s'interprète par une très mauvaise validité du modèle du gaz parfait pour décrire un fluide supercritique : on pouvait s'en douter étant donné la très grande densité d'un tel état (par rapport à celle d'un gaz), ainsi que la grande pression à laquelle il est soumis.

/1 pour la valeur numérique de  $v(\theta_C, P_C)$   
/1 pour la comparaison à la donnée  $v = \frac{1}{\rho_C}$   
/1 pour la conclusion

47. On liquéfie totalement un échantillon de volume  $V_0 = 1,0 \text{ m}^3$  d'ammoniac vapeur initialement sous  $P_{\text{atm}}$  et à  $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$ . Calculer le volume final  $V_f$  de l'échantillon.

Par conservation de la masse de l'échantillon liquéfié, on a :

$$\rho_{\text{gaz}}(\theta_0, P_{\text{atm}}) \times V_0 = \rho_{\text{liq}} \times V_f \text{ soit : } V_f = V_0 \frac{\rho_{\text{gaz}}(\theta_0, P_{\text{atm}})}{\rho_{\text{liq}}}$$

$$\text{A.N. : } V_f = 1,0 \times \frac{0,73}{0,67 \cdot 10^3} = 1,1 \text{ L}$$

/1 pour la conservation de la masse  
/1 pour l'EL  
/1 pour l'AN