

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES PSI

PHYSIQUE 2

PROBLÈME DE PHYSIQUE

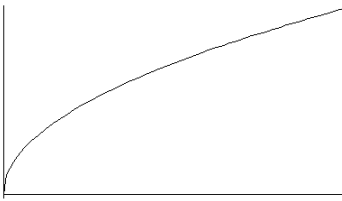
PREMIÈRE PARTIE: ÉTUDE D'UNE RÉGULATION DE NIVEAU

1.1.1-a) Le fluide est parfait et incompressible. L'écoulement est stationnaire. Le théorème de Bernoulli s'écrit, entre un point A de la surface libre et un point B à la sortie:

$$p_A + \frac{1}{2} \rho v_A^2 + \rho g z_A = p_B + \frac{1}{2} \rho v_B^2 + \rho g z_B$$

En A , $v_A = 0$ car h est supposé constant. Par ailleurs, $p_A = p_B = p_0$. Comme $h = z_A - z_B$ et v_B est noté v , il reste $v = \sqrt{2gh}$ (formule de Torricelli).

b) L'écoulement est unidimensionnel donc $D_s = v \cdot S$ d'où $D_s = S \sqrt{2gh}$.



c) g et S étant constants, la courbe $D_s = f(h)$ est un morceau de parabole. (L'analyse précédente négligeant la variation de h devant h , elle n'est pas valide pour h trop petit).

1.1.2-a) La masse volumique du fluide étant la même partout, la conservation du débit massique entraîne la conservation du débit volumique donc $D_{E0} = D_{S0} = \sqrt{2gh_0} S$.

b) Le volume d'eau contenu dans la cuve est $V = S' \cdot h$. Entre t et $t + dt$, il varie de $dV = S' \frac{dh}{dt} dt$. Cette variation de volume est due au débit entrant $D_E dt$ et au débit sortant $D_S dt$ soit le bilan $S' \frac{dh}{dt} = D_E - D_S$. L'expression établie en 1.1.1.b restant la même, soit $D_S = S \sqrt{2gh}$, on peut écrire $\frac{dh}{dt} + \frac{S}{S'} \sqrt{2gh} = \frac{D_E}{S'}$ qui est bien de la forme annoncée avec $\beta = \frac{S}{S'} \sqrt{2g}$ et $\delta = \frac{D_E}{S'}$.

1.1.3. L'équation précédente s'écrit $\frac{d}{dt} (h_0 + z(t)) + \beta (h_0 + z(t))^{1/2} = \frac{D_{E0} + e(t)}{S'}$.

$$(h_0 + z(t))^{1/2} = h_0^{1/2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{z(t)}{h_0} + \dots \right)$$

On fait le développement limité au premier ordre:

et il reste $\frac{dz(t)}{dt} + \frac{\beta}{2h_0^{1/2}} z(t) = \frac{e(t)}{S'}$ car $\beta h_0^{1/2} = \frac{S}{S'} \sqrt{2gh_0} = \frac{D_{E0}}{S'}$. On a bien la forme demandée

avec $\tau = 2 \frac{h_0^{1/2}}{\beta}$ soit $\tau = 2 \frac{S'}{S} \sqrt{\frac{h_0}{2g}}$.

Le rapport $\frac{z(t)}{\tau}$ doit être homogène à $\frac{dz}{dt}$ c'est-à-dire une longueur divisée par un temps. Donc τ a la dimension d'un temps. Son unité S.I. est la seconde.

1.1.4. L'équation différentielle $\frac{dz(t)}{dt} + \frac{z(t)}{\tau} = \frac{e(t)}{S'}$ devient en notation de Laplace $p.z(p) + \frac{z(p)}{\tau} = \frac{e(p)}{S'}$ soit $z(p) \left(p + \frac{1}{\tau} \right) = \frac{e(p)}{S'}$. La fonction de transfert de la cuve est donc $H(p) = \frac{z(p)}{e(p)} = \frac{1}{S' \left(p + \frac{1}{\tau} \right)} = \frac{\tau}{S'(1 + \tau p)}$ de la forme $\frac{H(0)}{1 + \tau p}$ avec $H(0) = \frac{\tau}{S'}$. Compte tenu des dimensions de τ (temps) et de S' (surface), l'unité de $H(0)$ est $\frac{\text{m}}{\text{s}} = \text{s.m}^{-2}$.

1.2.1. On a, d'après 1.2.2.2., $\Delta V_s(t) = [k_C] z(t)$ qui devient $\Delta V_s(p) = [k_C] z(p)$ en notation de Laplace puis, d'après 1.1.4., $\Delta V_s(p) = [k_C] H(p) e(p)$.

Or $e(p) = K_v \frac{\Delta V_A(p)}{p}$ d'après 1.2.2.1. où $\Delta V_A(p) = A E(p)$ car A est une constante. Il vient donc $\Delta V_s(p) = [k_C] H(p) K_v \frac{A \cdot E(p)}{p}$.

On en déduit la fonction de transfert $T(p) = \frac{\Delta V_s(p)}{E(p)} = [k_C] \cdot K_v \cdot \frac{A}{p} \cdot \frac{\tau}{S'(1 + \tau p)}$ qui est bien de la forme $T(p) = \frac{K}{p(1 + \tau p)}$ avec $K = \frac{k_C \cdot K_v \cdot A \cdot \tau}{S'}$.

Le bloc $T(p)$ est donc constitué de l'amplificateur de tension de gain A , de la vanne EV et du capteur de niveau CN.

$T(p)$ est sans dimension puisque c'est le rapport de deux tensions; le facteur $(1 + \tau p)$ étant également sans dimension, K est homogène à p , c'est-à-dire à l'inverse d'un temps (comme ω). L'unité de K est donc s^{-1} .

1.2.2. En boucle fermée, on a $E(p) = \Delta V_R(p) - \Delta V_s(p)$ donc, d'après l'expression obtenue ci-dessus, $\frac{\Delta V_s(p)}{T(p)} = \Delta V_R(p) - \Delta V_s(p)$

$$\text{d'où } \Delta V_s(p) (1 + T(p)) = T(p) \Delta V_R(p) \text{ puis } W(p) = \frac{\Delta V_s(p)}{\Delta V_R(p)} = \frac{T(p)}{1 + T(p)} =$$

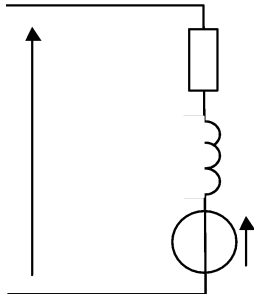
$$\frac{K}{p(1 + \tau p) \left[1 + \frac{K}{p(1 + \tau p)} \right]} = \frac{K}{p(1 + \tau p) + K} = \frac{1}{1 + \frac{p}{K} + \frac{\tau}{K} p^2} \text{ qui est de la forme}$$

$$W(p) = \frac{1}{\frac{p^2}{\omega_0^2} + 2z \frac{p}{\omega_0} + 1} \text{ avec } \frac{1}{\omega_0^2} = \frac{\tau}{K} \text{ et } \frac{2z}{\omega_0} = \frac{1}{K} \text{ donc } \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\tau}} \text{ et } z = \frac{1}{2\sqrt{K\tau}}$$

1.2.3. La relation précédente peut s'écrire $\Delta V_s \left(1 + \frac{p}{K} + \frac{\tau}{K} p^2 \right) = \Delta V_R$ c'est-à-dire en notation différentielle $\frac{\tau}{K} \frac{d^2 \Delta V_s(t)}{dt^2} + \frac{1}{K} \frac{d \Delta V_s(t)}{dt} + \Delta V_s(t) = \Delta V_R(t)$.

Pour $t > 0$, on a $\Delta V_R = U_0$. L'expression de ΔV_s en régime permanent correspond à la solution particulière qui est ici constante. On a donc $\underline{V_s(\infty)} = \underline{U_0}$.

1.2.4. Comme on l'a vu en 1.2.1., on a $\Delta V_s(p) = [k_c] H(p) e(p) = [k_c] \frac{H(0)}{(1 + \tau p)} e(p)$ ce qui conduit à l'équation différentielle $\tau \frac{d \Delta V_s(t)}{dt} + V_s(t) = [k_c] H(0) e(t)$. En régime permanent, $V_s(\infty) = U_0$ donc on obtient $e(\infty) = \frac{U_0}{[k_c] H(0)} = \frac{S'}{[k_c] \tau} U_0$. Comme $z(t)$ est lié à $e(t)$ par une équation différentielle du premier ordre (voir 1.1.3.), on obtient, en régime permanent, $z(\infty) = \frac{\tau}{S'} e(\infty)$. En régime permanent, la perturbation de hauteur est proportionnelle à la perturbation du débit. Comme τ est en $\sqrt{h_0}$ d'après 1.1.3., le coefficient de proportionnalité augmente avec h_0 . La régulation du niveau sera d'autant mieux réalisée que le niveau sera faible.



1.3.1. Le schéma électrique équivalent du moteur est le suivant. Avec $R_M = 0$ et une inductance L_M négligeable, il reste $V_A(t) = E(t) = k_M \Omega(t)$. Comme $\Omega(t) = \frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [\alpha_0 + \Delta\alpha(t)]$ et $V_A(t) = V_{A0} + \Delta V_A(t)$ avec $V_{A0} = 0$, il reste $\Delta V_A(t) = k_M \frac{d}{dt} [\Delta\alpha(t)]$. Puisque on a $\Delta D_E(t) = \lambda \Delta\alpha(t)$, il

vient $\Delta V_A(t) = \frac{k_M}{\lambda} \frac{d[\Delta D_E(t)]}{dt}$. En prenant $\Delta D_E(0) = 0$, on peut écrire $\Delta D_E(t) = \frac{\lambda}{k_M} \int_0^t \Delta V_A(s) ds$ qui est bien l'équation 1.2.2.1.

DEUXIÈME PARTIE:

ÉTUDE D'UN CAPTEUR DE NIVEAU

2.1. Le modèle proposé suggère d'utiliser la relation donnant le champ magnétique créée par un solénoïde infini, de longueur $2y$. En notant I le courant parcourant les N spires, on a $B = \frac{N}{2y} \mu_0 I$ à l'intérieur de la bobine. Ce champ étant considéré comme uniforme, son flux à travers une spire de surface s est $\Phi_s = B s$. Donc le flux total à travers la bobine est $\Phi = N \frac{N}{2y} \mu_0 I s$. Comme on peut écrire $\Phi = L.I$, il reste

$$L = \frac{1}{2} N^2 \mu_0 \frac{s}{y}.$$

On a bien $L = \lambda/y$ avec $\lambda = \frac{1}{2} N^2 \mu_0 s$. L'unité de λ est le H.m.

2.2. Avec les notations indiquées, il vient $L_0 + \Delta L = \frac{\lambda}{y_0 + \Delta y} = \frac{\lambda}{y_0} (1 - \frac{\Delta y}{y_0} + \dots)$ au premier ordre en $\frac{\Delta y}{y_0}$. En identifiant, on obtient $L_0 = \frac{\lambda}{y_0}$ et $\Delta L = -\frac{\lambda \cdot \Delta y}{y_0^2} = -L_0 \cdot \frac{\Delta y}{y_0}$.

2.3. La pulsation propre d'un circuit LC est $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}}$.

2.4. Pour l'association parallèle, on peut écrire

$$\frac{1}{Z} = jC\omega + \frac{1}{jL\omega} + \frac{1}{R} = \frac{1 + jR \left(C\omega - \frac{1}{L\omega} \right)}{R}$$

$$= \frac{1}{R} \left(1 + jQ \left(x - \frac{1}{x} \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \right) \right) = \frac{1}{R} \left(1 + jQ \left(x - \frac{1}{x} + \frac{\Delta L}{L_0 x} \right) \right)$$

Il vient donc

$$Z = \frac{R}{\left(1 - jQ \left(\frac{\mu}{x} - x \right) \right)} \quad \text{avec } \mu = 1 - \frac{\Delta L}{L_0} \text{ soit,}$$

d'après 2.2.,

$$\mu = 1 - \frac{\Delta y}{y_0}.$$

2.5.a. On peut écrire $\underline{V}_C = \underline{Z} \underline{I}$. Donc le déphasage Φ de $V_C(t)$ par rapport à $I(t)$ est tel que $\text{tg} \Phi = Q \left(\frac{\mu}{x} - x \right)$.

b. On se place en $\omega = \omega_0$ donc $x = 1$. Alors $\text{tg} \Phi = Q(\mu - 1) = Q \left(-\frac{\Delta L}{L_0} \right)$. Pour $L = L_0$, c'est-à-dire $\Delta L = 0$, on a $\text{tg} \Phi = 0$; on peut choisir $\Phi(0) = 0$. Alors, puisque $\Delta L \ll L_0$ et Q reste faible, on a $\Phi = \Phi(0) + \Delta\Phi = \Delta\Phi \approx 0$ donc on peut faire le développement limité au premier ordre $\text{tg} \Delta\Phi = \Delta\Phi + \dots$ d'où finalement

$$\Delta\Phi = -Q \frac{\Delta L}{L_0}$$

2.6. La pulsation est fixée à ω_0 donc on est dans les conditions de la question précédente. On peut donc écrire $\Delta V_s(t) = [K_\Phi] \Delta\Phi(t) = -[K_\Phi] Q \frac{\Delta L}{L_0} = [K_\Phi] Q \frac{\Delta y}{y_0}$. La sensibilité du capteur est donc

$$k_c = [K_\Phi] \frac{Q}{y_0}$$

TROISIÈME PARTIE

ÉQUATIONS DE PROPAGATION D'UNE ONDE PLANE DANS UN FLUIDE UNIDIMENSIONNEL

3.1.1. Conservation de la masse: $\frac{\partial \rho(M, t)}{\partial t} + \text{div}(\rho(M, t) \cdot \vec{V}(M, t)) = 0$.

3.1.2. En négligeant l'effet de la pesanteur, l'équation d'Euler se réduit à:

$$\rho(M, t) \frac{\partial \vec{V}(M, t)}{\partial t} + \rho(M, t) \left(\vec{V}(M, t) \cdot \text{grad} \right) \vec{V}(M, t) = - \text{grad} P(M, t)$$

3.1.3. Dans le cas d'une onde plane se propageant le long de l'axe Ox , les champs ne dépendent plus, spatialement, que de la variable x . Par ailleurs, $\vec{V}(x, t)$ n'a de composante que le long

de Ox . On a donc on a $\text{div}(\rho(M, t) \cdot \vec{V}(M, t)) = \frac{\partial}{\partial x} (\rho(x, t) \cdot V(x, t))$,
 $\left(\vec{V}(M, t) \cdot \text{grad} \right) \vec{V}(M, t) = V(x, t) \frac{\partial V(x, t)}{\partial x}$ et

. Les équations 3.1.1. et 3.1.2. s'écrivent alors

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho(x, t) \cdot V(x, t)) = 0 \quad \text{et} \quad \rho(x, t) \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} + \rho(x, t) V(x, t) \frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = - \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}$$

3.2. Avec $\rho(x, t) = \rho_0 + \mu(x, t)$, on a $\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \mu(x, t)}{\partial t}$; Comme $V_0 = 0$, le produit $\rho(x, t)V(x, t)$ se réduit, au premier ordre, à $\rho_0.v(x, t)$ et $V(x, t)\frac{\partial V(x, t)}{\partial x}$ est un terme du deuxième ordre que l'on néglige. Il reste donc $\frac{\partial \mu(x, t)}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial v(x, t)}{\partial x} = 0$ et $\rho_0 \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial p(x, t)}{\partial x}$.

3.3.1. p est une pression donc sa dimension est $F.L^{-2}$ soit $[p] = M.L.T^{-2}.L^{-2} = M.L^{-1}.T^{-2}$; μ est une masse volumique donc sa dimension est $[\mu] = M.L^{-3}$. La dimension de c^2 est donc $L^2.T^{-2}$; on en déduit que la dimension de c est $L.T^{-1}$ c'est-à-dire celle d'une vitesse. Son unité S.I. sera le m.s⁻¹.

3.3.2. On dérive la première équation par rapport à t et la deuxième par rapport à x . On obtient $\frac{\partial^2 \mu(x, t)}{\partial x \partial t} + \rho_0 \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} = 0$ et $\rho_0 \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial t \partial x} = -c^2 \frac{\partial^2 \mu(x, t)}{\partial t \partial x}$. Les dérivées secondes croisées de $\mu(x, t)$ sont égales donc il reste

$$\frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial t^2} = 0$$

3.3.3. On pose $u(x, t) = t - \frac{x}{c}$ et $w(x, t) = t + \frac{x}{c}$. On peut écrire:

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial v(u, w)}{\partial u} \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial v(u, w)}{\partial w} \frac{\partial w(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial v(u, w)}{\partial u} \left(-\frac{1}{c}\right) + \frac{\partial v(u, w)}{\partial w} \left(\frac{1}{c}\right)$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{1}{c} \left(-\frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u^2} \left(-\frac{1}{c}\right) - \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u \partial w} \left(\frac{1}{c}\right) + \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial w \partial u} \left(-\frac{1}{c}\right) + \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial w^2} \left(\frac{1}{c}\right) \right) \\ &= \left(\frac{1}{c^2} \right) \left(\frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u^2} - 2 \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial w \partial u} + \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial w^2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{De même } \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial v(u, w)}{\partial u} \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial v(u, w)}{\partial w} \frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial v(u, w)}{\partial u} (1) + \frac{\partial v(u, w)}{\partial w} (1)$$

$$\text{d'où } \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u^2} + 2 \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u \partial w} + \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial w^2} \right)$$

$$4 \frac{\partial^2 v(u, w)}{\partial u \partial w} = 0$$

L'équation de Laplace obtenue en 3.3.2. devient alors

$$\frac{\partial v(u, w)}{\partial u} = g(u)$$

On intègre en u puis $v(u, w) = F(u) + f(w)$ où F est une primitive de g . En

$$\text{revenant aux variables } x \text{ et } t, \text{ on obtient } v(x, t) = F\left(t - \frac{x}{c}\right) + f\left(t + \frac{x}{c}\right)$$

L'équation
$$\frac{\partial \mu(x,t)}{\partial t} = -\rho_0 \frac{\partial v(x,t)}{\partial x}$$
 conduit à

$$\frac{\partial \mu(x,t)}{\partial t} = -\rho_0 \left[\left(-\frac{1}{c} \right) F' \left(t - \frac{x}{c} \right) + \left(\frac{1}{c} \right) f' \left(t + \frac{x}{c} \right) \right]$$

$$\mu(x,t) = \left(\frac{\rho_0}{c} \right) \left[F \left(t - \frac{x}{c} \right) - f \left(t + \frac{x}{c} \right) \right]$$

que l'on peut intégrer en
(on note ici une erreur de signe dans l'énoncé.)

PROBLÈME DE CHIMIE

ÉLABORATION ET USAGES DU CUIVRE

- Q1: Les applications du cuivre proviennent de sa conductivité électrique élevée, sa malléabilité, sa résistance à la corrosion et son aptitude au soudage. Il est donc utilisé comme conducteur électrique (production, transformation, transport et utilisation de l'électricité), dans les canalisations (eau et gaz), hélices de bateaux, toitures de bâtiments, Il se rencontre également dans de nombreux alliages (laitons, bronzes, ...).
- Q2: Le fer (7×10^8 tonnes.an⁻¹) et l'aluminium ($1,5 \times 10^7$ tonnes.an⁻¹) sont produits en plus grande quantité que le cuivre (7×10^6 tonnes.an⁻¹).
- Q3. Il y a 8 atomes aux sommets du cube qui participe pour 1/8^{ème} à la maille et 6 atomes sur chaque face qui participent pour 1/2. Le nombre d'atome appartenant à la maille est donc $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = \underline{4 \text{ atomes.}}$

Q4. On a $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N a^3}$.

$$\rho = \frac{4,63,5.10^{-3}}{6,023.10^{23} (361,5.10^{-12})^3} = \underline{8,92 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}}.$$

Application numérique

- Q5. Cu₂S: no(S) = —II; no(Cu) = +I; CuS: no(S) = —II; no(Cu) = +II;
 Cu₂O: no(O) = —II; no(Cu) = +I; CuO: no(O) = —II; no(Cu) = +II;
 CuFeS₂: no(S) = —II donc no(Cu) + no(Fe) = +IV ce qui autorise deux possibilités:
 no(Fe) = +III et no(Cu) = +I ou bien no(Fe) = +II et no(Cu) = +II;
 Cu₂(OH)₂CO₃: charge de OH: —1; charge de CO₃: —2 donc no(Cu) = +II.

Q6: On constate que l'état du cuivre ne peut pas être déterminé dans le cas de la chalcopryrite CuFeS₂.

Q7. Le bilan indiqué est celui de l'oxydation de la chalcopryrite par le dioxygène. Dans SO₂, le soufre est à l'état +VI. FeS garde la même structure que dans CuFeS₂ donc Fe reste à l'état +II. On peut en conclure que Cu est à l'état +II dans CuFeS₂.

Q8. Dans chaque atome de O₂, l'élément oxygène est à l'état 0; il passe à l'état —II dans SO₂: il est donc réduit, ce qui met en jeu $2 \times 2 = 4$ électrons.

Il y a 4 atomes de soufre à l'état —II dans 2(CuFeS₂). On en retrouve 3 dans le même état dans Cu₂S et 2(FeS). Mais l'atome présent dans SO₂ est à l'état +IV. Il a été oxydé, ce qui met en jeu 6 électrons.

Les deux atomes de l'élément Cu de 2(CuFeS₂) passent de l'état +II à l'état +I. L'élément Cu est donc réduit, ce qui met en jeu $2 \times 1 = 2$ électrons.

Q9. S'il n'y avait pas d'ions Cu^+ , les ions O^{2-} seraient en contact le long de la diagonale du cube. En notant d la longueur de la demi-diagonale du cube, on a $(2d)^2 = 3 \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2$ soit $d = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{Cu}_2\text{O}}$. Numériquement, on trouve $d = 369,8 \text{ pm}$ or on donne pour le rayon de l'ion O^{2-} $r_{\text{O}} = 140 \text{ pm} < d/2$. On en conclut que les ions O^{2-} ne sont pas en contact: la structure n'est donc pas compacte.

Q10. Le volume de la maille est $V = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^3$. Les ions Cu^+ et O^{2-} étant en contact le long d'un quart d'une diagonale du cube, on a $\frac{d}{2} = r_{\text{Cu}} + r_{\text{O}}$ donc $r_{\text{Cu}} = \frac{369,8}{2} - 140 = 44,9 \text{ pm}$. Les 4 ions Cu^+ appartiennent en propre à la maille mais on n'a que $8 \times 1/8 + 1 = 2$ ions O^{2-} dans la maille (ce qui est conforme à la stoechiométrie). Le volume total

des atomes de la maille est donc $V_{\text{ATOME}} = \frac{4}{3} \pi (4 \cdot r_{\text{Cu}}^3 + 2 \cdot r_{\text{O}}^3)$. La compacité de la

$$c = \frac{\frac{4}{3} \pi (4 \cdot r_{\text{Cu}}^3 + 2 \cdot r_{\text{O}}^3)}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^3}$$

structure est alors . Numériquement on trouve $c = 0,315$.

Q11. Chaque ion O^{2-} possède 4 plus proches voisins cuivre. Il est au centre d'un tétraèdre dont chaque sommet est occupé par un ion Cu^+ .

Q12. Les facteurs intensifs d'équilibre d'un système sont *a priori* la température T , la pression totale p_{TOTAL} et les fractions molaires des différentes espèces. Il n'y a qu'une seule espèce dans la phase gazeuse (SO_2) donc $p(\text{SO}_2) = p_{\text{TOTAL}}$ et sa fraction molaire vaut 1. Les autres espèces sont solides donc elles sont seules dans leur phase. Les facteurs d'équilibre du système sont donc la pression totale p_{TOTAL} et la température T . Comme on observe que l'état d'équilibre du système avec toutes les espèces présentes produit une pression totale déterminée par la température, il n'y a qu'un seul facteur d'équilibre indépendant: la variance du système vaut donc 1.

Q13. Le tableau montre que la pression de SO_2 obtenue à l'équilibre augmente avec la température du système. Donc une élévation de température favorise le sens direct du bilan. D'après la loi de Van't Hoff, ce sens (direct) est le sens endothermique.

Q14. On sait que, en supposant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température (approximation d'Ellingham), on a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. D'autre part $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

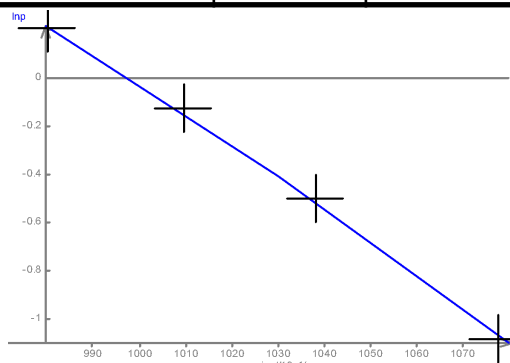
par définition de $K^\circ(T)$. On peut donc écrire $\ln K^\circ(T) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$. Comme la $p_{\text{EQ}}(\text{SO}_2)$

condition d'équilibre du système s'écrit $K^\circ(T) = \frac{p_{\text{EQ}}(\text{SO}_2)}{p_0}$, on trace la courbe de $\ln$

$\left(\frac{p_{\text{EQ}}(\text{SO}_2)}{p_0} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On a le tableau de valeurs:

T (en K)	923	973	1023	1073
$1/T$ (en K^{-1})	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$0,98 \times 10^{-3}$	$0,93 \times 10^{-3}$
$p(\text{SO}_2)$ (en bar)	0,33	0,66	1,23	2,16

$\ln \left(\frac{p_{\text{EQ}}(\text{SO}_2)}{p_0} \right)$	-1,11	-0,42	0,21	0,77
---	-------	-------	------	------



On obtient la courbe suivante dont la pente est $p = -1,25 \times 10^4$; or $\Delta_r H^\circ = -p.R$ donc numériquement: on a

$$\Delta_r H^\circ = 104 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

L'ordonnée à l'origine est $y_0 = 12,39$ et $\Delta_r S^\circ = y_0.R$ donc numériquement on a

$$\Delta_r S^\circ = 103 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Q15. On peut écrire:

$$\Delta_r S^\circ = [S^\circ(\text{SO}_2) + 6 \times S^\circ(\text{Cu})] - [2 \times S^\circ(\text{Cu}_2\text{S}) + S^\circ(\text{Cu}_2\text{O})].$$

La seule espèce gazeuse est SO_2 : son entropie standard est la plus élevée car elle présente le plus grand nombre d'états microscopiques. A l'inverse, parmi les trois espèces solides, Cu possède l'entropie standard la plus faible car il est constitué d'un seul type d'atomes.

Q16. Avec les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ trouvées ci-dessus, on obtient, à $T = 733^\circ\text{C}$,

$\Delta_r G^\circ = 104 - (1006) \times 103 \times 10^{-3} = 0$. La température $T_i = 733^\circ\text{C}$ est donc la température d'inversion du système. Se placer à une température supérieure favorise le sens direct du bilan, c'est-à-dire la production de cuivre. Cette considération thermodynamique se traduit-elle aussi par une augmentation de vitesse ?

Q17: La température $1083^\circ\text{C} = 1356 \text{ K}$ est la température de fusion du cuivre. En se plaçant à une température supérieure, on obtient du cuivre à l'état liquide ce qui le rend plus facile à séparer des autres réactifs et à couler en lingots.

$$K_3^0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Q18. La condition d'équilibre s'écrit la frontière entre les domaines de Cu^{2+} et CuO correspond au début de précipitation de CuO c'est-à-dire que l'on a $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On lit qu'alors $\text{pH} = 4,8$ donc

$$K_3^0 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{(10^{-4,8})^2} = 3,98 \times 10^2.$$

Q19. La limite de précipitation d'une solution cuivrique de concentration 5 mol.L^{-1}

correspond à un pH tel que $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{5}{3,98 \cdot 10^7}$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ et $\text{pH} = 3,4$.
Pour avoir une solution de Cu^{2+} à 5 mol.L^{-1} entièrement dissous, il faut donc se placer à $\text{pH} < 3,4$.

Q20. Notons C la concentration de l'acide sulfurique et ξ l'avancement de réaction par unité de volume vis-à-vis du bilan $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ considéré comme réaction prépondérante (après la dissociation complète de H_2SO_4 en HSO_4^- et H_3O^+).

A l'équilibre du système, on a $[\text{HSO}_4^-] = C - \xi$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = C + \xi$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = \xi$.

En notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut écrire autrement $[\text{HSO}_4^-] = 2C - h$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = h - C$. Or la

condition d'équilibre est $K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$. h vérifie donc l'équation
 $K_2 = \frac{h(h - C)}{(2C - h)}$ soit $h^2 + (K_2 - C)h - 2K_2 C = 0$ dont la racine positive est, numériquement, $h = 2,02$ d'où $\text{pH} = 0,3$.

Q21. La quantité de CuO introduite dans 1L de la solution est $n(\text{CuO}) = \frac{89,3 \cdot 10^{-3}}{(63,5 + 16)} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. C'est donc le réactif limitant et la réaction ne consomme pratiquement pas de H_3O^+ .

Q22. La vitesse molaire spécifique de disparition s'écrit par définition $v = - \frac{1}{S} \frac{dn(\text{CuO})}{dt}$ où S est l'aire totale des particules d'oxyde. L'étape limitant est supposée du premier

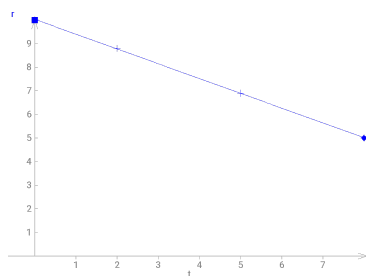
ordre par rapport à C donc on peut écrire $\frac{1}{S} \frac{dn(\text{CuO})}{dt} = k C$.

Q23. On a $n(\text{CuO}) = \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} = \frac{N \cdot m}{M(\text{CuO})}$ où m est la masse d'une particule. En notant r le rayon d'une particule, on a $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho$ et $S = 4\pi r^2$. L'expression de la vitesse

devient $\frac{1}{4\pi r^2} \frac{N \rho}{M(\text{CuO})} \frac{d\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{dt} = \frac{N \rho}{M(\text{CuO})} \frac{dr(t)}{dt}$. L'équation différentielle
 $\frac{dr(t)}{dt} = -k \frac{M(\text{CuO})}{N \rho} C$
vérifiée par $r(t)$ est donc

Q24. Comme on a vu que C reste pratiquement constant, on intègre l'équation précédente en

$$r(t) = r(0) - k \frac{M(\text{CuO})}{N \rho} C \cdot t$$



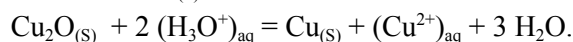
Q25. Avec les données du tableau 2, on trace la courbe de r en fonction de t . On obtient une droite ce qui confirme le modèle précédent. La pente est $p = -0,625$ (pour r en μm et

$$t \text{ en min}). \text{ On en déduit } k = \frac{0,625 \cdot 10^{-6}}{60} \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{79,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^3} = 2,56 \cdot 10^{16} \text{ m.s}^{-1}.$$

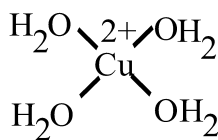
On notera que C doit être exprimée en mol.m^{-3} .

Q26. Lorsque les solutions sont très concentrées, le coefficient d'activité des espèces solubilisées n'est plus voisin de 1. On ne peut plus remplacer les activités par les concentrations dans les relations thermodynamiques.

Q27. L'oxyde cuivreux n'est pas stable à $\text{pH} = 0$ d'après le diagramme potentiel-pH. Il est oxydé en Cu^{2+} et réduit en $\text{Cu}_{(s)}$ suivant le bilan:



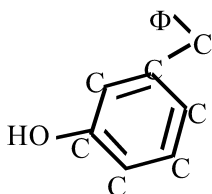
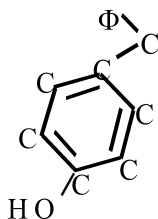
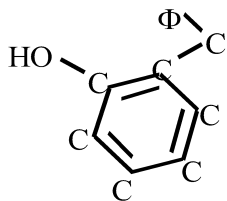
Q28. L'élément Cu de Cu_2O est oxydé et réduit: il subit une dismutation.



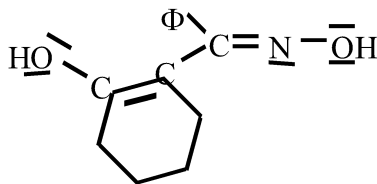
Q29. Le tétraaquocuivre(II) possède 4 molécules d'eau comme ligand. Sa formule est donc $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Q30. La formule développée plane de ce complexe est la suivante:

Q31. On trouve $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

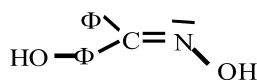
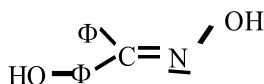


Q32. Les isomères correspondent aux différentes positions du groupe OH sur le cycle Φ , soit:

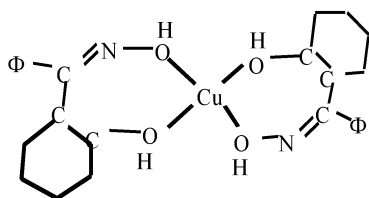


Q33. Les atomes d'oxygène portent deux doublets libres; et celui d'azote un seul:

Q34. Le doublet libre de l'azote occupe la position d'une liaison simple dans le plan de la double liaison C=C. Il y a donc isomérisation Z-E pour cette double liaison.



Q35. Ces deux isomères peuvent se représenter

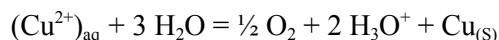


Q36. L'hydroxybenzophénime est un ligand bidentate par les doublets libres des oxygènes. En tenant compte de l'encombrement stérique des différents groupes, on peut envisager la formule développée plane suivante:

Q37. A l'anode se produit l'oxydation. La seule espèce susceptible d'être oxydée dans la solution est H_2O . On a donc $3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^-$;

A la cathode se produit la réduction. Les espèces susceptibles d'être réduites sont Cu^{2+} , SO_4^{2-} et H_2O . Il est vraisemblable qu'il se produise $(\text{Cu}^{2+})_{\text{aq}} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$.

Q38. Le bilan global de la réaction mise en jeu dans l'électrolyseur est donc



Q39. Par définition, l'affinité thermodynamique est

$$A = -\Delta G^\circ - RT \ln \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (p(\text{O}_2))^{1/2}}{[\text{Cu}^{2+}]} \right).$$

Initialement, $p(\text{O}_2) = 0$ donc $\ln \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (p(\text{O}_2))^{1/2}}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = -\infty$ et $A(0) > 0$.

Q40 Pour déposer 1 mole de $\text{Cu}_{(\text{s})}$, il faut mettre en jeu 2 mole d'électrons soit une charge $2 F$.

Or, en une journée circulaire la charge $Q = I.t$ donc il est produit $n(\text{Cu}) = \frac{I.t}{2F}$ mole de cuivre par jour soit la masse $m = \frac{I.t}{2F} M(\text{Cu})$.

$$\text{Application numérique: } m = \frac{4000 \cdot 86400}{2 \cdot 96500} \cdot 63,5 \times 10^{-3} = \underline{\underline{114 \text{ kg.jour}^{-1}}}$$