

Epreuve de Physique-Chimie , ccp psi 2012.

Partie A.

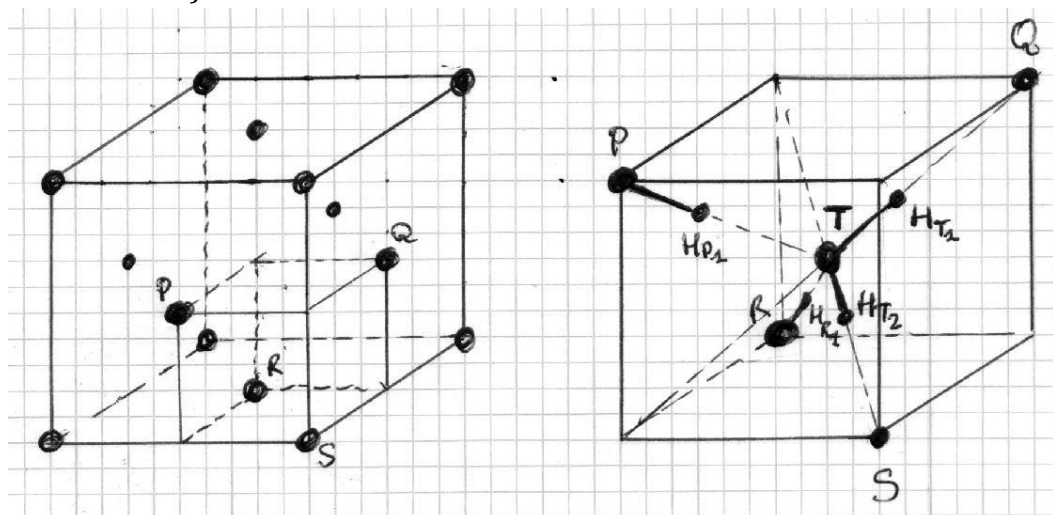
- 1) H : période I, colonne 1, structure $1s$
C : période II, colonne 14, structure $1s^2 2s^2 2p^2$
O : période II, colonne 16, structure $1s^2 2s^2 2p^4$.

2 et 3) H_2O : coudée à 109° , forme tétraédrique en comptant les deux doublets non liants. Les deux liaisons OH sont polarisées symétriquement et le moment dipolaire résultant est non nul.
 CO_2 : molécule linéaire, avec C au centre, non polarisée car symétrique par rapport à C.

Partie B.

4) Allotropie : possibilité, pour une molécule donnée, d'exister sous plusieurs formes cristallines.

5a et b)



6) Cette glace a la même structure cristalline que le diamant, qui sert ici de référence.

7) $(8 \cdot 1/8) + (6 \cdot 1/2) + 4 = 8$ atomes O et 16 atomes H par maille de côté a.

8) $d_1 + d_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. AN : $d_2 \approx 178 \text{ pm}$.

9) Pour d_1 , on a la liaison intramoléculaire OH. Pour d_2 , il s'agit liaison par pont hydrogène, entre deux molécules d'eau différentes.

Partie C.

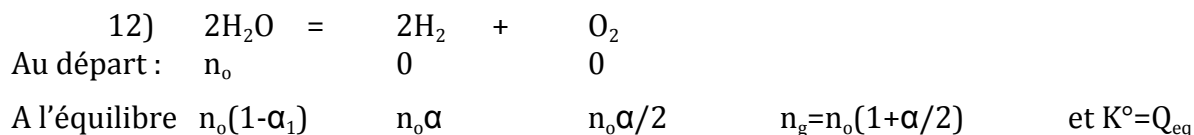
10) $\Delta_r H^\circ(298K) = 483,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, réaction endoénergétique.

$\Delta_r S^\circ(298K) = 89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$, signe attendu car le nombre de moles gazeuses augmente dans le sens direct.

11) En supposant les grandeurs calculées à la question précédente indépendante de la température, on peut maintenant calculer $\Delta_r G^\circ(400K) = 448 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

ce qui permet d'obtenir $K^\circ(400K) = \exp[-\Delta_r G^\circ(400K)] = 3 \cdot 10^{-59} < 1$

La réaction peut être considérée comme quasi-nulle.



On obtient alors : $K^\circ = \frac{\alpha_1^3}{2(1-\alpha_1)^2(1+\alpha_1/2)} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$

On peut supposer $\alpha < 1$, ce qui donne finalement $\alpha_1 = \left(\frac{2KP^\circ}{P} \right)^{1/3} = 4 \cdot 10^{-20}$ ici.

13) La réaction est endoénergétique donc favorisée à haute température. Comme le nombre de moles gazeuses augmente dans le sens direct, elle est aussi favorisée à basse pression.

14) Ce résultat est conforme aux informations qualitatives de la question précédente. Si on augmente la température et baisse la pression, le coefficient de dissociation de l'eau augmente.

15) Il est beaucoup plus simple de raisonner avec le quotient de réaction.

Avant la perturbation, on a : $K^\circ = Q_{eq} = \frac{n(\text{O}_2) \cdot n(\text{H}_2)^2}{n(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot n_g} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$

Juste après la perturbation, les seules grandeurs qui ont varié sont $n(\text{H}_2)$ et n_g qui ont toutes les deux variées de $dn(\text{H}_2)$. La différentielle logarithmique donne alors :

$\frac{dQ}{Q} = 2 \frac{dn(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2)} - \frac{dn(\text{H}_2)}{n_g} > 0$ car $n_g > n(\text{H}_2)$.

Q augmente alors que K° reste constante, donc $Q > Q_{eq}$ donc évolution ultérieure dans le sens indirect ou 2.

16) Diagramme habituel, sauf que la pente de l'équilibre solide=liquide est négative. Cela indique, via la relation de Clapeyron, que la masse volumique de la glace est plus faible que celle de l'eau liquide : un glaçon flotte sur l'eau.

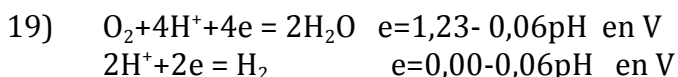
17) a) b) Au vu de l'étude précédente, la formation de l'eau est plutôt favorisée à basse température. Cependant, il ne faut pas oublier l'aspect cinétique : à basse température, la réaction de formation de l'eau sera très lente.

c) Pour observer l'eau sous forme liquide, il faut typiquement une température entre 0°C et 100°C. La lecture des données fournies indique que les autres planètes du système solaire sont ou trop chaudes ou trop froides.

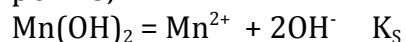
18) I et IV : degré d'oxydation +III, resp Mn^{3+} et $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

II et V : degré d'oxydation +II, resp Mn^{2+} et $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

III : degré d'oxydation 0, Mn métal.



20) On s'intéresse d'abord à la frontière verticale séparant Mn^{2+} et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ pour $\text{pH} = 8,6$ ou $\text{pOH} = 5,4$.



A la frontière, on a $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$, ce qui permet de calculer $K_s = 10^{-2}(10^{-5,4})^2 = 10^{-12,8}$ soit $\text{p}K_s = 12,8$.

Pour évaluer le potentiel demandé, il faut s'intéresser à la frontière horizontale séparant Mn et Mn^{2+} , mais l'imprécision sur sa position conduit à affirmer seulement $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) \approx -1,25$ à $-1,3\text{V}$.

21a) Mn réducteur puissant attaque l'eau pour former H_2 et Mn^{2+} .

21b) En milieu basique, l'attaque formera $Mn(OH)_2$ solide qui pourrait protéger Mn solide. L'attaque s'arrête.

22) Si la concentration de travail change, les frontières vont bouger mais très faiblement, donc ce diagramme est encore utilisable avec une concentration double.

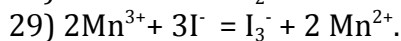
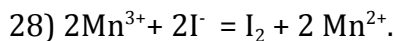
23) On souhaite doser le dioxygène dissous dans l'eau. Il faut donc éviter tout contact avec celui présent dans l'atmosphère.

24) Comme on a ajouté de la soude, on est en milieu basique et il va y avoir précipité de dioxyde de manganèse selon : $Mn + 2OH^- = Mn(OH)_2$.
Le composé formé est solide.

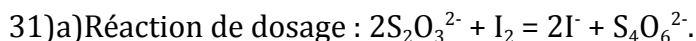
25) Si on regarde le diagramme potentiel-pH fourni, on voit que Mn^{2+} va réagir très faiblement avec O_2 . L'augmentation de pH provoque la formation de $Mn(OH)_2$ beaucoup plus réducteur que Mn^{2+} . Les zones de prédominance des deux espèces O_2 et $Mn(II)$ sont alors nettement séparées et la réaction est totale selon : $O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O = 4Mn(OH)_3$.

26) La réaction précédente est une réaction entre une espèce dissoute et une espèce solide, et a lieu à la surface de contact entre la phase solide et la phase aqueuse. On peut donc supposer que c'est une réaction lente. L'acide sulfurique concentré est un réactif très dangereux à utiliser, risque de brûlures graves.

27) L'addition d'acide sulfurique entraîne une baisse importante du pH, et donc $Mn(OH)_3$, qui est une base, est consommé pour former Mn^{3+} , oxydant puissant.



30) Pour mesurer le prélèvement, on peut utiliser une fiole jaugée ou une éprouvette graduée.



b) A l'équivalence, on a donc versé CV_{eq} mol de thiosulfate qui ont donc consommé $CV_{eq}/2$ mol de I_2 , qui elle-mêmes correspondent à CV_{eq} mol de Mn^{3+} formées, venant elle-mêmes de la consommation de $CV_{eq}/4$ mol de O_2 .

On calcule donc $[O_2] = \frac{CV_{eq}}{4V_o} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ à 3% près.

32) Pour consommer le dioxygène dissous de la solution à doser, il faut au minimum 0,57mmol de $MnCl_2$. Or, au départ, il y en a 10mmol.

Pour KI, la quantité versée est 6mmol, et il en faut au minimum $3 \cdot 0,57/2 = 0,86$ mmol.

Donc, pour les deux espèces, on est en fort excès.

33) L'ordre de grandeur des deux dosages est le même. Au printemps, la concentration est plus faible, compatible avec une température de l'eau plus élevée. La solubilité des gaz diminue quand la température augmente.

PARTIE F.

34) L'écoulement est selon l'axe Oz et le problème est à symétrie cylindrique d'axe Oz. On prend donc la forme proposée.

35) L'équation de conservation de la masse est $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$. Comme la masse volumique est constante, la divergence de la vitesse est donc nulle. Le formulaire fourni donne $\frac{\partial v}{\partial z} = 0$ donc $v = v(r)$.

36a) On peut remarquer qu'une particule de fluide avance à vitesse constante donc que l'accélération particulaire est nulle. On prend alors la composante radiale de NS qui donne $\frac{\partial p}{\partial r} = 0$. La pression ne dépend pas de r .

36b) On prend maintenant la composante selon z de NS qui donne $\frac{\eta}{r} \left[\frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \right] = \frac{\partial p}{\partial z}$. Le premier membre ne dépend pas de z d'après sa formulation, et dépend uniquement de r d'après le second membre. Les deux termes sont donc constants et on appelle K la constante.

37) On intègre une première fois la relation précédente qui donne : $\frac{dv}{dr} = \frac{Kr}{2\eta} + \frac{K_1}{r}$. On intègre alors à nouveau $v = \frac{Kr^2}{4\eta} + K_1 \cdot \ln(r) + K_2$.

La seule façon d'éviter une divergence en $r=0$ est de prendre $K_1=0$. K_2 est obtenu par la CL $v(D/2)=0$. On obtient finalement : $v = \frac{K}{4\eta} \left(r^2 - \frac{D^2}{4} \right)$.

Comme le terme entre parenthèse est toujours négatif ou nul, $v > 0$ entraîne $K < 0$. Le mouvement de matière se fait dans le sens des pressions décroissantes.

$$38) \text{ On calcule : } Q_v = \int_0^{D/2} 2\pi r v(r) dr = - \frac{K\pi D^4}{128\eta}.$$

$$39) \text{ La vitesse est maximale en } r=0 \text{ et } v_o = - \frac{KD^2}{16\eta} = \frac{8Q_v}{\pi D^2}.$$

40) R_e compare le transfert de quantité de mouvement par transport de matière au transfert de quantité de mouvement par viscosité, et est le rapport en norme de l'accélération convective sur la force massique de viscosité. On obtient $R_e = \frac{\rho U D}{\eta} = \frac{4\rho Q_v}{\pi \eta D}$.

41) Pour un écoulement laminaire, il faut $R_e < 2300$, ce qui donne $Q_{v\max} = 0,15 \text{ L.s}^{-1}$ ou environ 550 L/h et $v_{o\max} = 16 \text{ m.s}^{-1}$. Pour le débit usuel, on peut considérer l'écoulement laminaire, ce qui ne sera pas le cas pour le débit maximum.

Partie G.

42) Le fluide étant incompressible, le resserrement des lignes de champs est lié à une augmentation de vitesse. $v(J) > v(C) > v(A) > v(K)$

$$43) \text{ On calcule } Q_v = v(A) h L_1 = 0.125 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Comme les lignes de courant paraissent parallèles au niveau de C et D, la vitesse doit être uniforme sur une section droite. La conservation du débit volumique entraîne $v(C) = 1,5 \text{ m.s}^{-1}$.

44) Dans le cadre d'un écoulement permanent irrotationnel d'un fluide parfait incompressible dans le champ de pesanteur terrestre, on obtient dans tout le fluide $P + \rho v^2 / 2 + \rho g z = \text{Cte}$ où l'axe Oz est la verticale ascendante.

45) Le point M est un point d'arrêt, donc de vitesse nulle. Si on suppose valide la relation précédente, si on néglige l'influence de la variation d'altitude, si on suppose que la vitesse au point N est proche de U, l'application de la relation en M et N donne : $U = \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}$.

46) En appliquant la loi de l'hydrostatique au fluide dense, on obtient $\delta P = \rho_a g h$

47) On remplace et on obtient : $U = \sqrt{\frac{2\rho_a g h}{\rho}}$.

48) On calcule $Re \approx 10^5 \gg 2300$, donc on peut considérer valide le modèle du fluide parfait pour calculer la vitesse au point A.

Partie H.

Pour l'application de la RFD dans R', l'accélération d'entraînement s'écrit $\vec{a}_e(M) = -\Omega^2 \vec{OM}$ et l'accélération de Coriolis est $\vec{a}_c(M) = 2\vec{\Omega} \wedge \vec{v}'$.

49) On est ici en statique, l'accélération de Coriolis est nulle et l'application de la RFD donne :

$$\vec{R}_1 = -m\vec{g} - m\Omega^2 \vec{OM}$$

50) Maintenant, il faut de tenir compte Coriolis, l'accélération dans R' est nulle et on obtient :

$$\vec{R}_2 = -m\vec{g} - m\Omega^2 \vec{OM} + 2m\vec{\Omega} \wedge \vec{v}'$$

51) La masse du système $dm = \mu dx$. Au premier ordre en α , $\cos(\alpha) = 1$ et $\sin(\alpha) = \alpha$

En négligeant le poids, la RFD s'écrit : $\mu dx \vec{a} = \vec{T}_g + \vec{T}_d$

On projette sur l'axe Ox en supposant le mouvement vertical. Au premier ordre en α , on obtient :

$0 = -T(x, t) + T(x + dx, t)$ donc T ne dépend pas de x

C'est beaucoup moins clair pour la dépendance temporelle. En supposant la perturbation faible, on pourrait obtenir $T \approx T_0$.

La projection sur l'axe Oy donne maintenant :

$$\mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T_0 (\alpha(x + dx) - \alpha(x)) \text{ soit encore } \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T_0 \frac{\partial \alpha}{\partial x}.$$

52) On a $\frac{\partial y}{\partial x} = \tan \alpha \approx \alpha$. On obtient alors l'équation d'onde avec $c = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}}$.

53) AN : $c = 36,5 \text{ m.s}^{-1}$.

54a) Onde longitudinale : la perturbation est dans la même direction que la direction de propagation, ondes sonores par exemple.

Onde transversale : la perturbation est dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation : ondes sur une corde, ondes électromagnétiques.

54b) Une onde progressive se meut sans se déformer dans une direction et un sens déterminés. Une onde stationnaire peut être considérée comme la somme de deux ondes identiques se propageant dans la même direction, mais de sens opposés, il y a alors découplage des variables d'espace et de temps ; la puissance moyenne transportée par une onde stationnaire est nulle.

55a) On doit avoir $y_n(0, t) = y_n(L, t) = 0$. La première relation est vérifiée, la seconde impose $\sin(k_n L) = 0$ soit $k_n L = n\pi$. $k_n = 2\pi/\lambda_n$ donne $\lambda_n = 2L/n$.

55b) $k_n = \omega_n / c$ donne $\omega_n = n\pi c / L$.

56) Les amplitudes a_n et b_n dépendent des conditions initiales.

57) $f_1 = \frac{c}{2L} = 91,25 \text{ Hz}$

58) Le plus simple est d'utiliser un PDT qui donne $\underline{H} = \frac{R_o}{R_o + j(L_o \omega - 1/C_o \omega)}$.

59) $G_o = 1$; $Q = \frac{1}{R_o} \sqrt{\frac{L_o}{C_o}}$ et $\omega_o = \frac{1}{\sqrt{L_o C_o}}$.

Il s'agit d'un filtre passe-bande du second ordre.

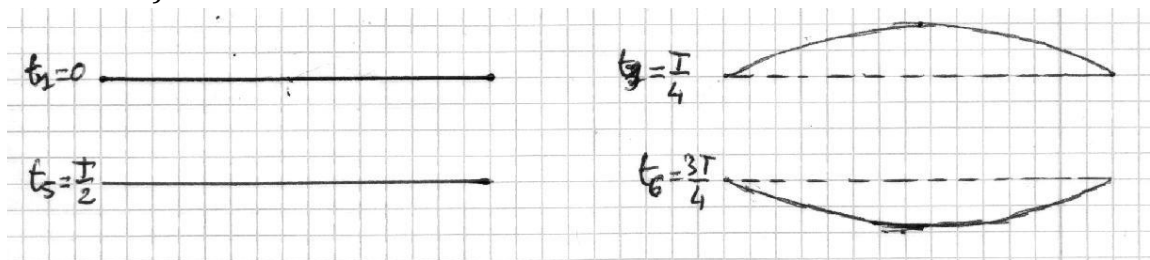
60a) On calcule $C_o \approx 22,3 \mu\text{F}$.

60b) On rappelle $\Delta f = f_o / Q$ avec $f_o = f_1$. Une analyse simplifiée donne $f_3 - f_1 = 2f_1 > \Delta f / 2$

Ce qui donne $R_{omax} = 4 \sqrt{\frac{L_o}{C_o}}$.

61a) On a donc $y_1(x,t) = y_{1max} \cdot \sin(k_1 x) \sin(\omega_1 t)$.

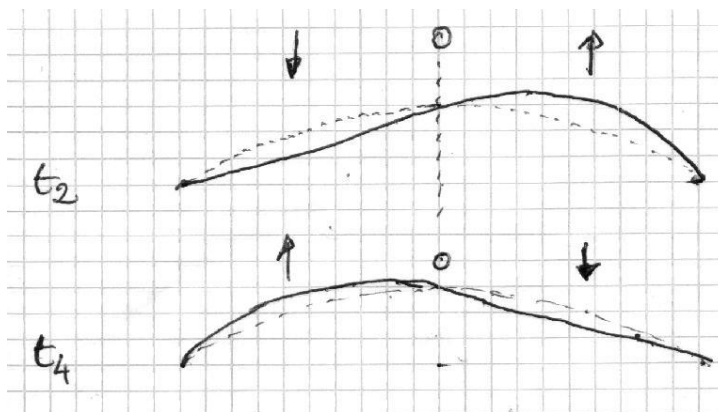
61b)



62) Ce terme est l'équivalent du vecteur rotation instantannée.

En supposant alors que la solution est faiblement altérée par la présence de la nouvelle force, on calcule : $d\vec{F}_{ic} = -2\mu dx \cdot \cos(\omega_1 t) \cdot \cos(k_1 x) v' \vec{n}$.

63) En supposant que la perturbation ait des effets instantannés, il ne se passe rien en t_3 et t_6 car le cos temporel est nul. Par contre, la perturbation a des effets dissymétriques de part et d'autre du centre du tube.



64) Il s'agit d'un étalonnage, utilisée par exemple avec une sonde de Hall pour mesurer un champ magnétique.

