
DM N°1
Révisions générales de PTSI

Lycée LANGEVIN - WALLON

22 juin 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 14 pages numérotées 1/14, 2/14, ... 14/14.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Le sujet comporte :

- 5 exercices d'annales de physique.
- 4 exercices d'annales de chimie.

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numérotter les questions.

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.

LE PHOTO-COPILLAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

1.1 Optique géométrique

1.1.1 Modèle simplifié de l'œil pour la vision de loin

Pour simplifier l'étude de l'œil, on peut assimiler celui-ci à une lentille (L) plan-convexe d'indice n plongée dans l'air d'indice 1. La lentille (L) possède une face d'entrée plane et une face de sortie sphérique. On se place dans le cas de la vision de loin quand l'œil n'accorde pas. Un rayon parallèle à l'axe optique, situé à la distance h de celui-ci, est issu d'un point objet A_∞ à l'infini sur l'axe optique (figure 1.1). Il pénètre par la face d'entrée plane de la lentille pour arriver au point I de la face concave où il se réfracte en passant du milieu, d'indice $n = 1,33$, à l'air, d'indice 1. Le rayon émergent intercepte l'axe optique au point image A_i .

C est le centre de courbure de la face de sortie de la lentille et R_C son rayon de courbure. On note i l'angle d'incidence et r l'angle réfracté par rapport à la normale CI . Dans un premier temps, les rayons ne seront pas considérés paraxiaux.

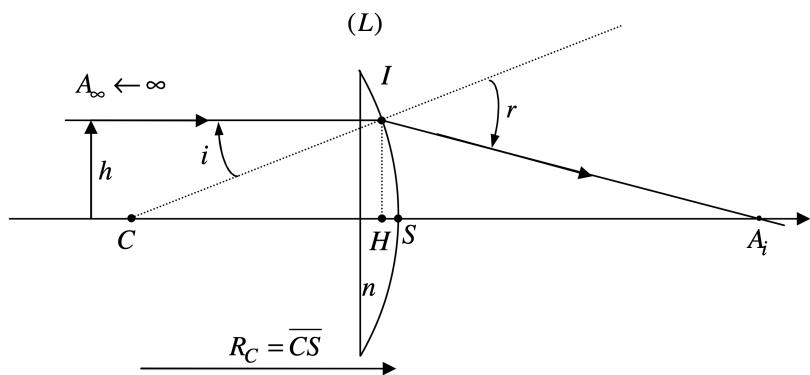


Fig. 1.1 – Modèle simplifié de l'œil pour la vision de loin

1. Exprimer la relation entre les angles i et r à l'aide de la loi de SNELL-DESCARTES.
2. Soit H , le projeté de I sur l'axe optique. Exprimer les distances algébriques \overline{CH} et \overline{HA} en fonction de i , r et R_C .
3. En déduire l'expression de la distance algébrique $\overline{CA_i}$ en fonction de i , r et R_C .
4. L'œil regarde un objet en plein soleil de sorte que sa pupille est fermée. Dans ce cas, $h = HI$ est très inférieur à R_C et les rayons lumineux peuvent être considérés comme étant paraxiaux.
 - (a) Montrer, dans ces conditions, que la position du point A_i ne dépend pas de i et donc de h .
 - (b) Dans ces conditions, H est confondu avec S (voir figure 1.1) et A_i est le foyer image F de la lentille. On appelle $f_i = \overline{SF_i}$ sa distance focale image. Déterminer f_i en fonction de n et R_C .
 - (c) La vergence de l'œil normal, quand il n'accorde pas, est $V = 60 \delta$. Calculer f_i et R_C .
5. L'œil regarde toujours un objet à l'infini, mais cette fois-ci, à la nuit tombante, de sorte que sa pupille est grande ouverte. Les rayons lumineux ne peuvent plus être considérés paraxiaux.
 - (a) Montrer que $\overline{CA_i}$ s'exprime en fonction de i , R_C et n par la relation :

$$\overline{CA_i} = \frac{nR_C}{n \cos i - \sqrt{1 - n^2 \sin^2 i}}$$

- (b) On cherche à exprimer la position du point A_i en fonction de la hauteur h du rayon par rapport à l'axe optique. On considère pour cela que $\frac{h}{R_C} \ll 1$ de sorte que l'on peut faire

les développements limités de $\cos i$ et $\sin i$ au second ordre. Donner l'expression de $\overline{CA_i}$ en fonction de n , R_C et h .

- (c) En déduire en fonction de n , R_C et h l'étalement relatif η du point de focalisation d'un rayon issu de l'infini :

$$\eta = \left| \frac{\overline{CA_i}(h) - \overline{CA_i}(h \rightarrow 0)}{\overline{CA_i}(h \rightarrow 0)} \right|$$

- (d) Pour l'œil, on peut considérer que le diamètre maximal d'ouverture de la pupille est de l'ordre de grandeur du rayon de courbure R_C . Calculer η .
- (e) Expliquer pourquoi la vision de loin est moins nette quand l'éclairement est faible et pourquoi on a le réflexe de plisser les yeux pour voir plus net au loin.

1.1.2 Modèle simplifié de l'œil pour la vision de près

Pour la vision de près, on peut assimiler l'œil à une lentille mince (L) biconvexe, convergente, plongée dans l'air d'indice 1. Tous les rayons lumineux seront considérés comme étant paraxiaux. S est le centre optique de la lentille, F_0 son foyer principal objet, F_i son foyer principal image, V sa vergence et f_i sa distance focale image. La rétine, centrée au point R , est située à une distance du cristallin anatomiquement invariable : la distance $SR = 16,7$ mm reste fixe quelle que soit l'accommodation.

L'œil normal (emmétrope) permet de voir des objets situés devant lui depuis la distance $d_{\min} = 25$ cm (distance minimale de vision distincte) jusqu'à la distance d_{\max} infinie (distance maximale de vision distincte). Pour cela, l'œil accommode, c'est-à-dire que les rayons de courbure de la lentille biconvexe se modifient sous l'effet des muscles ciliaires.

On se place dans le cas de la vision de près quand l'œil accommode au maximum. Si l'image se forme sur la rétine au niveau de la fovéa, l'œil peut distinguer deux points proches suffisamment contrastés si leur distance angulaire est supérieure à $\varepsilon = 4 \times 10^{-4}$ rad. Cette limite de résolution augmente fortement en vision périphérique.

6. On note $p_0 = \overline{SA_0}$ la mesure algébrique repérant la position d'un objet lumineux A_0B_0 perpendiculaire à l'axe optique et dont l'image se forme sur la rétine. La position de l'image est repérée par la grandeur algébrique $p_i = \overline{SA_i}$.

- (a) Donner la relation entre p_0 , p_i et la vergence V de la lentille (L). Quel nom porte cette relation ?
Donner la dimension de la vergence V et son unité en fonction des unités de base du Système International.
- (b) Calculer la valeur V_{\max} de V quand l'œil emmétrope regarde un objet situé à la distance minimale de vision distincte d_{\min} .
- (c) Calculer la valeur V_{\min} de V dans le cas où ce même œil emmétrope regarde un objet placé cette fois à la distance maximale de vision distincte d_{\max} .
- (d) La variation de la vergence de l'œil $A = V_{\max} - V_{\min}$ est appelée l'amplitude d'accommodation.
Calculer A dans le cas de l'œil emmétrope.

7. Avec l'âge, l'amplitude d'accommodation se réduit. Cette diminution physiologique porte le nom de presbytie. En pratique, un individu devient presbyte quand il doit éloigner son journal de plus de 35 cm de son œil pour lire. Dans ce cas, la distance minimale de vision distincte augmente ($d'_{\min} = 35$ cm) et $d'_{\max} = d_{\max}$ reste inchangé.

- (a) Déterminer l'amplitude d'accommodation de l'œil emmétrope d'un individu devenu presbyte.
- (b) Quelle est la taille A_0B_0 minimale des caractères du journal placé à $d'_{\min} = 35$ cm, que peut lire cet individu devenu presbyte ?
- (c) Quelle serait la taille A_0B_0 minimale des caractères si la presbytie de l'individu augmentait de telle façon qu'il doive placer le journal à 1 m de son œil ? Conclure.

8. Une personne voit nettement un point à l'infini sans accommoder mais ne peut voir un point situé à moins de 1 m en accommodant au maximum. Pour pouvoir lire confortablement un journal placé à 25 cm devant lui, il porte des lunettes dont chaque verre (assimilé à une lentille mince convergente (L_L) de vergence V_L et de centre optique S_L) est placé 2 cm devant le centre optique de l'œil (figure 1.2). Dans ces conditions, il n'accommode pas.

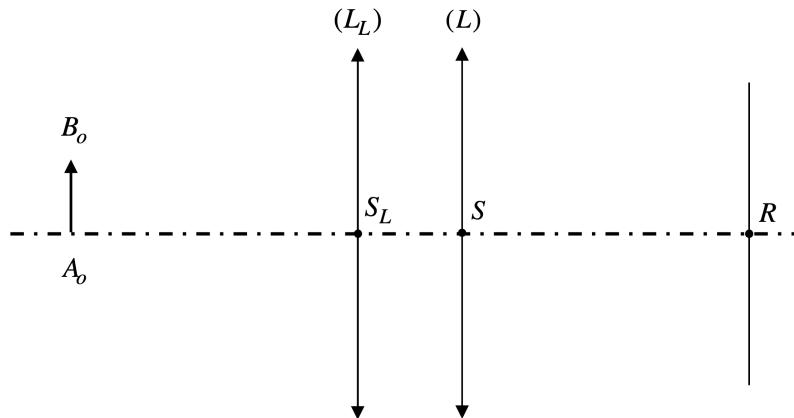


Fig. 1.2 – Lentille correctrice placée devant l'œil pour la vision de près

- Calculer la vergence V_L de chacun des verres des lunettes.
- En reprenant le schéma de la figure 1.2, représenter deux rayons issus de B_o qui atteignent la rétine. Les échelles peuvent ne pas être respectées mais vous justifierez votre construction géométrique.
- En conservant ses lunettes, l'individu presbyte peut-il voir des objets situés à moins de 25 cm de ses yeux ? Si oui, jusqu'à quelle distance de ses yeux ?
- L'individu presbyte peut-il regarder de loin avec ses lunettes ? En conclusion, quel type de lunettes doit-il porter pour pouvoir facilement passer de la vision de près à la vision de loin ?

1.2 Mécanique

On étudie dans la suite le mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome ${}^1\text{H}$. La force électrostatique subie par l'électron est dirigée selon la droite proton-électron.

- L'interaction électrostatique F_e est-elle toujours attractive ?
- Exprimer l'intensité de l'interaction gravitationnelle F_g subie par l'électron de la part du noyau. On notera \mathcal{G} la constante gravitationnelle. Cette interaction est-elle toujours attractive ?
- Calculer un ordre de grandeur du rapport F_g/F_e . En déduire que l'on peut négliger l'interaction gravitationnelle devant l'interaction électrostatique.
- Placer sur un schéma, représentant le système mécanique étudié, la force électrostatique qui s'exerce sur l'électron et la base mobile adaptée à l'étude de son mouvement.

Pour décrire l'atome d'hydrogène, RUTHERFORD a utilisé un modèle planétaire dans le cadre de la mécanique newtonienne : l'électron a un mouvement circulaire, de rayon r , autour du noyau supposé fixe. Par la suite, on considérera le proton comme immobile dans un référentiel galiléen.

- À partir de la relation fondamentale de la dynamique, montrer que le mouvement de l'électron est uniforme.
- En déduire l'expression de la vitesse de l'électron v en fonction de ε_0 , e , r , m_e .
- Exprimer l'énergie cinétique de l'électron \mathcal{E}_c en fonction de ε_0 , e , r .

16. Déterminer l'expression de l'énergie potentielle \mathcal{E}_p associée à l'interaction électrostatique (on choisira \mathcal{E}_p telle que $\mathcal{E}_p(r \rightarrow +\infty) = 0$).
17. Montrer que l'énergie mécanique \mathcal{E}_m de l'électron s'exprime sous la forme : $\mathcal{E}_m = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ et commenter le signe.

Lors de l'étude de l'atome d'hydrogène, différents faits expérimentaux ont conduit NIELS BOHR à formuler l'hypothèse suivante : l'électron ne peut se déplacer que sur certains cercles dont les rayons r_n obéissent à la loi (quantification du moment cinétique) : $L = n\hbar$ où :

- L : moment cinétique de l'électron ;
- \hbar : constante de PLANCK réduite $\hbar = h/2$;
- n : nombre entier ≥ 1 .

18. Exprimer la norme du moment cinétique L en fonction de m_e , r_n et de sa vitesse v_n sur le cercle de rayon r_n .
19. En déduire l'expression de r_n en fonction des constantes ϵ_0 , e , \hbar , m_e , n puis en fonction de r_1 , n .
20. Déterminer l'expression de \mathcal{E}_n , énergie mécanique de l'électron sur le cercle de rayon r_n , en fonction de ϵ_0 , e , \hbar , m_e , n . En déduire que \mathcal{E}_n est de la forme : $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_1/n^2$. On exprimera \mathcal{E}_1 en fonction de ϵ_0 , e , r_1 .
21. Calculer r_1 , puis calculer \mathcal{E}_1 en joule et en électronvolt ($1\text{eV} \simeq 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Données :

- $m_p = 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante de PLANCK $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,
- constante gravitationnelle $\mathcal{G} = 6,7 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}^2$,
- permittivité diélectrique du vide $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$,
- nombre d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1.3 Électrocinétique

Le circuit de la figure 1.3 est alimenté par un générateur continu de force électromotrice E . À l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur K .

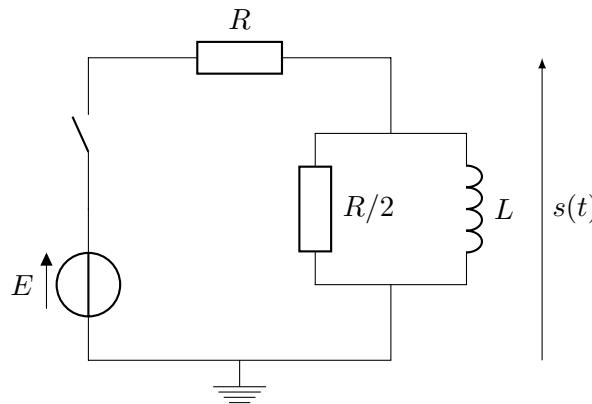


Fig. 1.3

22. Y a-t-il continuité de la tension $s(t)$ en $t = 0$? Y a-t-il continuité du courant dans la résistance R en $t = 0$? Commenter physiquement les réponses. En déduire le comportement de $s(t)$ au voisinage de $t = 0^+$. Déterminer également le comportement asymptotique de $s(t)$ lorsque $t \rightarrow +\infty$.

23. Peut-on a priori affirmer la continuité de certaines grandeurs autres que celles étudiées à la question précédente en $t = 0$? On justifier physiquement la réponse.
24. Établir l'équation différentielle vérifiée par $s(t)$. En déduire $s(t)$ et tracer son allure.
25. Exprimer en fonction de L et R le temps t_0 au bout duquel $s(t_0) = \frac{s(t=0^+)}{10}$.
26. On mesure expérimentalement : $t_0 = 3,0 \mu\text{s}$. On donne : $R = 1000 \Omega$. En déduire L .
27. On remplace le générateur continu par un générateur délivrant un signal périodique en créneaux. Quel doit être l'ordre de grandeur de la fréquence du générateur pour qu'on puisse effectivement mesurer t_0 à l'oscilloscope?

On remplace le générateur précédent par un générateur sinusoïdal de fréquence f et de tension efficace E , l'interrupteur étant fermé. On associe à la grandeur $u(t) = U \cos(\omega t + \varphi)$, la grandeur complexe, $\underline{u} = U e^{j(\omega t + \varphi)}$ avec $j^2 = -1$ et $\omega = 2\pi f$.

28. Comment se comporte le circuit en hautes et basses fréquences? Quelle est la nature du filtre que constitue ce circuit?
29. Établir la fonction de transfert en notation complexe, $H = s/e$. Mettre ce résultat sous la forme

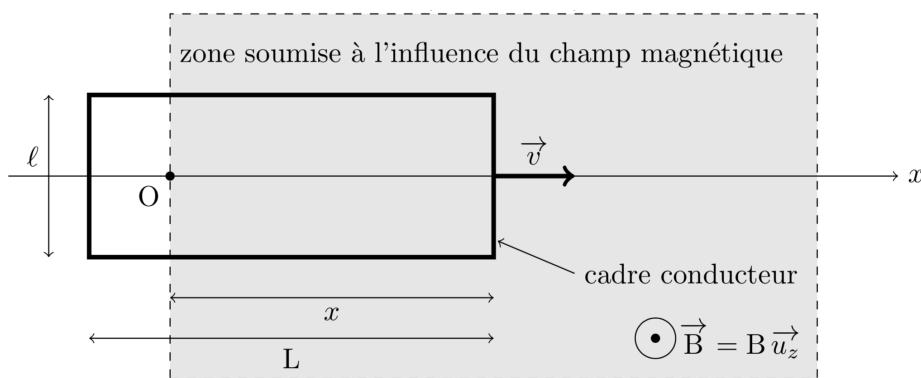
$$\frac{H_0}{1 + \frac{f_0}{jf}}$$

Exprimer H_0 et f_0 en fonction de L , R .

30. En déduire la fréquence de coupure du filtre à -3 dB , qu'on notera f_c .
31. Tracer l'allure du diagramme de BODE asymptotique de ce filtre.

1.4 Champs magnétiques & induction

On cherche à freiner une luge par induction. On fixe sous la luge de masse $m = 100 \text{ kg}$ un cadre métallique rigide, conducteur, rectangulaire, de résistance totale $R_c = 1 \times 10^{-3} \Omega$ et de côtés $\ell \times L$ ($\ell = 50,0 \text{ cm}$ et $L = 100 \text{ cm}$). La piste de freinage est horizontale et le long de l'axe Ox , dont l'origine O est fixée sur la ligne d'arrivée, avant la zone de freinage. L'origine des temps est également fixée au passage de la ligne d'arrivée. L'axe Oz désigne la verticale ascendante.



Cadre conducteur entrant dans la zone magnétique

Un dispositif crée un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{u}_z$ ($B = 1,00 \text{ T}$) sur toute la piste de décélération et la luge arrive dans la piste de freinage avec une vitesse $v_a = 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

32. Décrire sans calcul les différentes phases du mouvement de la luge depuis la ligne d'arrivée jusqu'à ce qu'elle est franchi complètement la zone soumise au champ magnétique, supposée ici d'une longueur supérieure à L .
33. Le champ magnétique a une valeur de 1 T . Est-ce élevé? Quel dispositif pourrait, par exemple,

créer un champ de cette intensité ? Quel est l'ordre de grandeur du champ magnétique terrestre ?

Dans la suite, on s'intéresse au mouvement du cadre lorsqu'il n'a pas entièrement pénétré dans la zone soumise à l'influence du champ magnétique \vec{B} .

34. Exprimer la surface S du cadre soumise au champ magnétique en fonction de ℓ , x . En déduire l'expression du flux magnétique ϕ qui traverse le cadre dans le sens $(+\vec{u}_z)$ lorsqu'il pénètre dans la zone magnétique.
35. En utilisant la loi de LENZ-FARADAY, exprimer la force électromotrice e qui apparaît dans le cadre en fonction de la vitesse v du cadre, de sa largeur ℓ et du champ magnétique B .
36. Le circuit électrique équivalent au cadre rectangulaire est constitué de la force électromotrice e et de la résistance R_c . On néglige l'inductance propre du cadre. Exprimer l'intensité i induite dans le cadre en fonction de B , ℓ , R_c et v .
37. Exprimer la force de LAPLACE élémentaire $d\vec{F}_L$, qui s'exerce sur un élément de cadre de longueur $d\ell$, parcouru par l'intensité i .
38. En déduire la résultante de la force de Laplace \vec{F}_L qui s'exerce sur le cadre, en fonction de l'intensité i , ℓ , B et d'un vecteur unitaire puis en fonction de R_c , v , ℓ , B et d'un vecteur unitaire. Commenter le sens de cette force.
39. Par application du principe fondamental de la dynamique en projection sur l'axe Ox , donner l'équation différentielle qui porte sur la vitesse v de la luge.
40. Établir la solution de cette équation différentielle en fonction de $v_a = v(t = 0)$ et d'un temps caractéristique τ que vous exprimerez en fonction de B , m , ℓ et R_c . Faire l'application numérique.
41. Exprimer la position $x(t)$ de la luge en fonction de t , τ et v_a .
42. Calculer la durée T que met le cadre de longueur L pour pénétrer entièrement dans la zone magnétique.
43. En déduire l'expression de $v(T)$.
44. Quelle est la vitesse de la luge une fois que le cadre est entièrement dans la zone soumise au champ magnétique ? Justifier ? En déduire la longueur idéale de la zone soumise au champ magnétique.

1.5 Thermodynamique

Ce moteur, connu sous sa dénomination commerciale « 1,2 Puretech », équipe en particulier les Peugeot 108, 208 et 2008, les Citroën C1, C3, C4 Cactus ainsi que la DS3.

Compte tenu de la faible proportion d'essence dans le mélange air-essence, celui-ci sera assimilé uniquement à l'air qu'il contient, lui-même considéré comme un gaz parfait diatomique.

45. Déterminer, à l'aide de la cylindrée et du rapport volumétrique de compression, les valeurs numériques exprimées en cm^3 des volumes V_1 et V_2 correspondant respectivement au point mort haut et au point mort bas.

46. Tracer dans un diagramme de WATT (pression en ordonnées, volume d'un des trois cylindres en abscisses) l'allure du cycle idéalisé, appelé cycle de BEAU DE ROCHAS et décrit dans le document. On veillera à faire figurer les points A , B , C , D et E .

Le cycle réel est un peu différent du cycle idéalisé. Expliquer, par une argumentation phrasée de moins de 50 mots, en quoi le cycle réel diffère du cycle idéal.

Dans la suite du problème, le modèle adopté est celui du cycle idéal décrit à pleine puissance par le moteur EB2 et synthétisé dans le tableau 1.

Point	A	B	C	D	E
P (bar)	1	1	P_C	P_D	4
V (cm ³)	40	440	40	40	440
T (K)	300	300	T_C	2820	1193

Tab. 1.1 – Cycle thermique du moteur EB2

47. Déterminer les valeurs manquantes : P_C , P_D , T_C .
48. Déterminer la valeur numérique du travail W_{BC} reçu par le gaz au cours de la compression BC .
49. Déterminer le transfert thermique Q_{CD} reçu par le gaz au cours de l'explosion CD .
50. On donne : $|W_{DE}| = 596$ J et $\|Q_{EB}\| = 328$ J. Déterminer la valeur numérique du rendement R_{dt} du cycle¹.
51. Reconstruire l'expression du rendement d'un cycle de CARNOT dont les températures extrémales sont : T_{fr} pour la source froide et T_{ch} pour la source chaude. Comparer le rendement R_{dt} trouvé précédemment avec celui d'un cycle de CARNOT pour lequel $T_{fr} = 300$ K et $T_{ch} = 2820$ K. Conclure.
52. Ce cycle est-il compatible avec la puissance maximale de 82 ch à 5750 tr/min annoncée par le constructeur. On remarquera qu'il faut deux tours de vilebrequin pour effectuer un cycle thermodynamique.
53. On supposera que ce cycle correspond aussi à celui décrit par une Peugeot 108 lors d'une utilisation autoroutière effectuée à la vitesse stabilisée de 130 km · h⁻¹, le moteur tournant alors au régime de 3600 tr/min.
54. Évaluer dans ces conditions d'utilisation la consommation d'essence exprimée en L/100 km, ainsi que le rejet de CO₂ exprimé en g · km⁻¹. Commenter.

Données :

- Caractéristiques techniques du moteur PSA EB2 :
 - Architecture : 3 cylindres en ligne.
 - Puissance maximale : 82 ch à 5750 tr/min.
 - Rapport volumétrique de compression $\delta = \frac{V_{PMB}}{V_{PMH}} = \frac{V_2}{V_1} = 11$.
 - On rappelle que la cylindrée d'un moteur à combustion interne correspond au volume d'air aspiré par l'ensemble des cylindres du moteur lors un cycle.
- Caractéristiques d'une Peugeot 108 équipée du moteur EB2
 - Consommation mixte :
 - * Donnée constructeur : 4,3 L/100 km.
 - * Essai Autoplus N°1450 : 5,7 L/100 km.
 - Rejet moyen de CO₂ donné par le constructeur : 99 g · km⁻¹.
- Conversion d'unité, masse volumique et viscosité du carburant essence SP98
 - 1 bar = 1×10^5 Pa.
 - 1 ch = 735,4 W.
 - $\rho = 720$ kg/m³.
 - Viscosité du carburant essence SP98 : $\eta = 0,65 \times 10^{-3}$ Pa · s.

1. On remarquera qu'il s'agit d'un rendement purement thermodynamique pour un cycle idéal. Il ne tient pas compte des considérations mécaniques. En pratique, le rendement global est moins bon et dépend fortement du point de fonctionnement (couple-vitesse) considéré. Ce résultat permet néanmoins de comparer des cycles et de poser des limites

2 Chimie

2.1 Architecture de la matière

Le platine est considéré comme un métal précieux. C'est un métal rare et couteux, apprécié pour certaines de ces propriétés qui le rendent unique. Un des isotopes de l'élément platine a pour représentation : $^{195}_{78}\text{Pt}$.

1. Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Pt.
2. Après avoir rappelé les règles de remplissage des orbitales atomiques, indiquer la structure électronique de l'atome de platine (on rappelle qu'à partir de $n = 4$, les orbitales f sont à prendre en compte).

Le platine possède plusieurs isotopes naturels, qui sont indiqués dans les données numériques.

3. Rappeler le contenu de la notion d'isotopie.
4. Déterminer la masse molaire du platine, à partir des abondances relatives de chacun des isotopes.

Le platine cristallise dans le système cubique à face centrée (c.f.c.).

5. Représenter la maille élémentaire du platine.
6. Déterminer la coordinence des atomes de platine, ainsi que la distance minimale séparant deux atomes de platine voisins.

On suppose que les atomes de platine sont des sphères indéformables, et que la structure est compacte.

7. Calculer le rayon de l'atome de platine. En déduire la compacité C de la structure après l'avoir définie ; commenter.

Une impureté, notée X, vient se glisser dans les sites tétraédriques du réseau.

8. Indiquer le nombre et la position de ces sites dans la maille du platine. Déduire la formule du composé obtenu dans le cas où tous les sites sont occupés.
9. Exprimer en fonction de R_{Pt} , le rayon maximum R_X des atomes d'impureté susceptibles d'occuper ces sites. Déterminer sa valeur numérique.

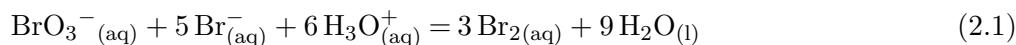
Données :

- Isotopes du platine : $^{190}_{78}\text{Pt} : 0,13\%$; $^{192}_{78}\text{Pt} : 0,78\%$; $^{194}_{78}\text{Pt} : 32,9\%$; $^{195}_{78}\text{Pt} : 33,8\%$; $^{196}_{78}\text{Pt} : 25,2\%$; $^{198}_{78}\text{Pt} : 7,19\%$;
- Paramètre de la maille du platine : $a = 0,38\text{ nm}$;
- Nombre d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2.2 Cinétique chimique

À température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun-orangé très volatil dégageant des vapeurs toxiques de même couleur. Le sujet s'intéresse successivement à la caractéristique cinétique d'une réaction permettant la synthèse de dibrome en laboratoire.

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



2.2.1 Étude cinétique de la réaction (2.1)

L'étude cinétique de la réaction (2.1) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^{-\text{(aq)}}$, $\text{Br}^{-\text{(aq)}}$ et $\text{H}_3\text{O}^{\text{+(aq)}}$, et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

10. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[\text{BrO}_3^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}^-] = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la figure 2.1.

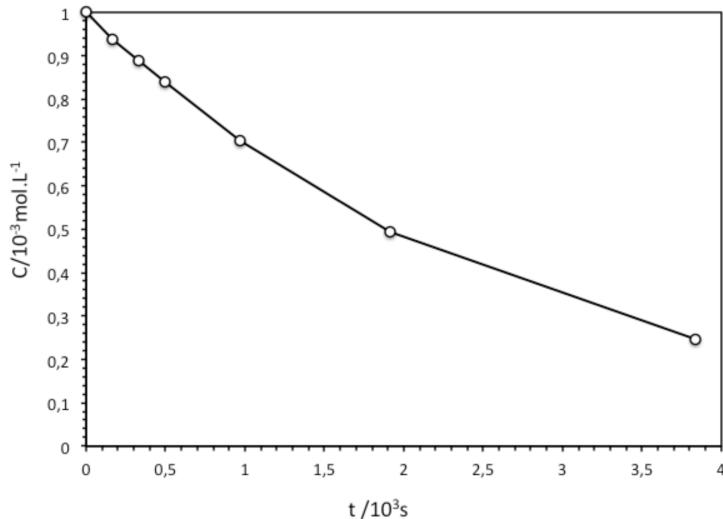


Fig. 2.1 – Évolution de la concentration en ions bromate ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction du temps (10^3 s)

11. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
12. Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
13. Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

14. En vous servant des figures 2.2 et 2.3 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

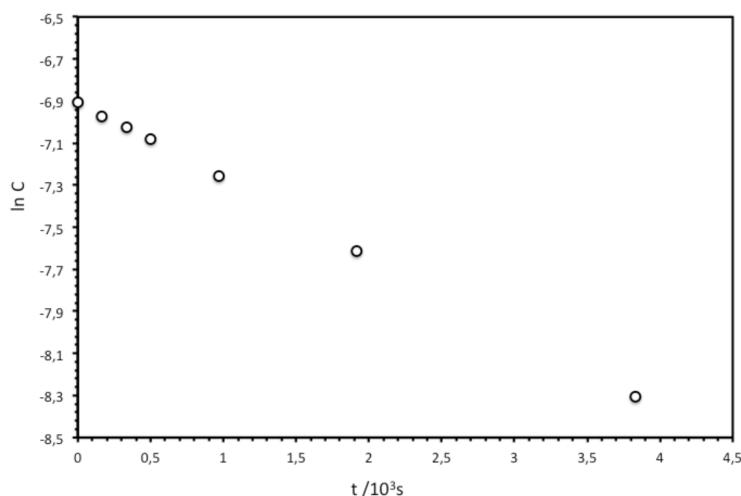


Fig. 2.2 – Évolution du logarithme de la concentration en ions bromate ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction du temps (10^3 s)

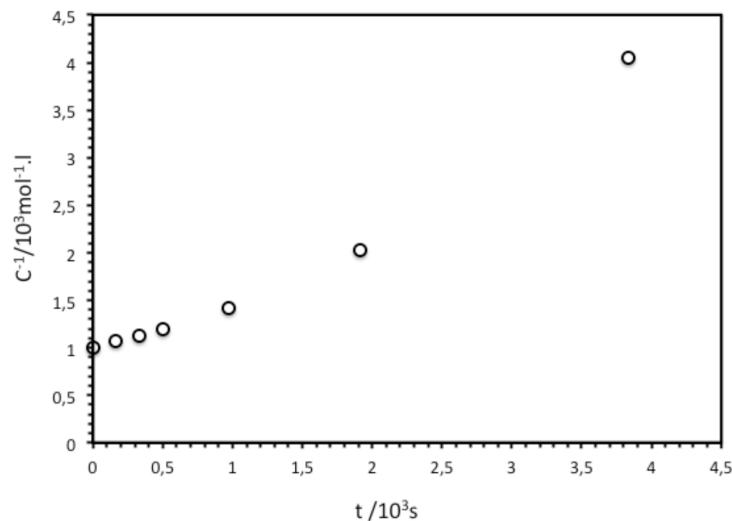


Fig. 2.3 – Évolution de l'inverse de la concentration en ions bromate ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction du temps (10^3 s)

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0 °C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
N° 1	0,10	0,10	$4,1.10^{-5}$
N° 2	0,15	0,10	$6,2.10^{-5}$
N° 3	0,10	0,20	$16,4.10^{-5}$

15. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .
 16. Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

2.3 Chimie des solutions

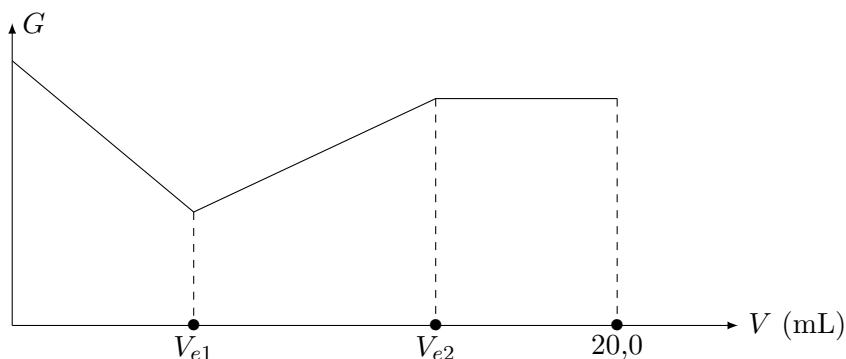
2.3.1 Étude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanoïque CH_3COOH

Processus opératoire

- Prélever $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de soude (Na^+, HO^-) à doser (concentration molaire c_1).
- Ajouter $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à doser (concentration molaire c_2).
- Ajouter enfin 50 mL d'eau déminéralisée. Après agitation, on obtient ainsi le mélange M (volume V_0).
- Tremper la cellule conductimétrique dans le mélange M et ajouter progressivement la solution titrante d'acide éthanoïque, symbolisée par AcOH (volume V , concentration $c = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par fraction de $0,5 \text{ mL}$, en relevant la conductance G jusqu'à $V = 20 \text{ mL}$.

Résultats

L'allure de la courbe de conductance G en fonction du volume V d'acide éthanoïque versé, est donnée ci-dessous. On y repère 2 volumes équivalents $V_{e1} = 6,0 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 14,0 \text{ mL}$.



Observations expérimentales

On observe que le mélange M à doser renferme un précipité vert pâle d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (espèce très peu soluble dans les conditions initiales du dosage). Celui-ci se dissout progressivement lors de l'addition de l'acide éthanoïque. Pour la valeur V_{e2} du volume versé le mélange est limpide. Dans toute la suite, on suppose que les ions en solution SO_4^{2-} et Ni^{2+} sont indifférents sur le plan acido-basique.

- Justifier que la simple observation de la courbe conductimétrique permet d'affirmer (connaissant les valeurs des conductivités équivalentes limites, données enfin de cet énoncé) que le mélange M contient, initialement, un excès de soude.
- (a) Écrire l'équation de titrage pour $0 < V < V_{e1}$.
Justifier qualitativement mais précisément le signe de la pente de la « droite » correspondante (l'effet de dilution étant faible).
- (b) Écrire l'équation de titrage pour $V_{e1} < V < V_{e2}$.
Justifier comme précédemment le signe de la pente de la « droite » correspondante, puis la pente du tracé pour $V > V_{e2}$.
- Les deux réactions de titrage étant supposées quantitatives, établir les expressions littérales de c_1 et c_2 , en fonction de c , V_1 , V_2 , V_{e1} et V_{e2} . Calculer numériquement c_1 et c_2 .

20. Calculer la concentration molaire en ion nickel Ni^{2+} lorsque $V = 12,0 \text{ mL}$. L'étude pH-métrique montre qu'en ce point le pH est égal à 7,90. En déduire le produit de solubilité K_s de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Commenter le résultat.
21. Lorsque $V = 20 \text{ mL}$, on mesure $\text{pH} = 5,10$. En déduire le $\text{p}K_a$ du couple $\text{AcOH} / \text{AcO}^-$.
22. Déduire des résultats précédents les valeurs numériques des constantes d'équilibre des deux réactions de titrage. Conclure.

Données numériques

Conductivités équivalentes limites :

	Na^+	Ni^{2+}	HO^-	SO_4^{2-}	CH_3CO_2^-
λ_{lim}	50	44	198	80	40

2.4 Diagramme E-pH

Dans le domaine de l'astronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme carburant. Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergol lorsqu'un composé est employé seul et propergol lorsque l'association d'ergols permet la réaction chimique. Pour la propulsion de Rosetta, la monométhylhydrazine est utilisée en association avec le peroxyde d'azote. La monométhylhydrazine est un dérivé de l'hydrazine, de formule brute N_2H_4 .

23. Rappeler le numéro atomique et la configuration électronique de l'atome d'azote.
24. Dénombrer les électrons de valence de l'hydrazine. Établir son schéma de LEWIS.
25. Écrire les réactions d'équilibres acido-basiques entre l'hydrazine N_2H_4 et l'ion N_2H_5^+ d'une part, et entre N_2H_5^+ et $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ d'autre part. Placer les domaines de prédominance des trois espèces sur une échelle de pH. Comment peut-on qualifier l'ion hydrazinium N_2H_5^+ ?
26. Déterminer le degré d'oxydation des atomes d'azote dans les espèces N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ et N_2 . Quel type d'équilibre peut-il s'établir entre l'hydrazine et ses acides d'une part, et le diazote d'autre part ? Quel rôle joue alors ce dernier ?
27. Associer aux domaines A , B , C et D du diagramme $E - \text{pH}$ (figure 2.4) les espèces N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ et N_2 .
28. Justifier le tracé des frontières des domaines de prédominance de N_2H_4 , N_2H_5^+ et $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. En déduire numériquement les constantes d'acidité $\text{p}K_{a_1}$ et $\text{p}K_{a_2}$ (avec $\text{p}K_{a_1} < \text{p}K_{a_2}$).
29. Écrire les demi-équations électroniques des couples $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+$ et $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$.
30. Déterminer la pente de la frontière entre les espèces N_2 et N_2H_4 . Par analogie, donner sans calcul excessif les pentes des frontières $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+$ et $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$.
31. Le diagramme $E - \text{pH}$ est représenté avec la convention $P_{\text{N}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Déterminer la convention retenue pour la concentration des espèces en solution.
32. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_4$.

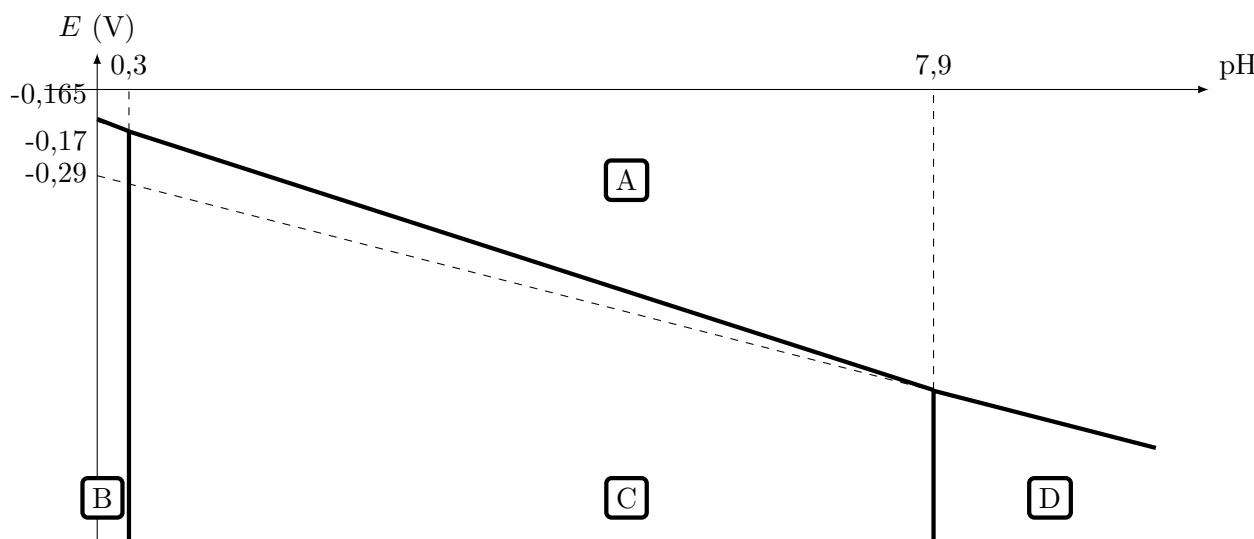


Fig. 2.4 – Diagramme potentiel–pH de l'hydrazine à $T = 298\text{ K}$

La monométhylhydrazine CH_6N_2 et la diméthylhydrazine asymétrique $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, molécules dérivées de l'hydrazine, sont des propergols pour fusées utilisés notamment par le programme spatial européen Ariane en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 qui est le comburant. Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par sa combustion pour un gramme de mélange stœchiométrique propergol / comburant.

33. Sachant que la réaction de N_2O_4 avec chacune des hydrazines CH_6N_2 et $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire les équations bilan des réactions correspondantes (avec un coefficient stœchiométrique unité pour la molécule dérivée de l'hydrazine).
34. Déterminer littéralement la quantité de matière n_1 de monométhylhydrazine contenue dans $m_0 = 1\text{ g}$ de mélange stœchiométrique monométhylhydrazine / peroxyde d'azote. Effectuer l'application numérique.
35. En déduire la quantité de matière $n_{1, \text{gaz}}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme de ce mélange.
36. Déterminer de même la quantité de matière $n_{2, \text{gaz}}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme du mélange diméthylhydrazine asymétrique / peroxyde d'azote
37. Déduire du rapport $\frac{n_{1, \text{gaz}}}{n_{2, \text{gaz}}}$ le meilleur propergol.

Données :

- Potentiel standard $E_{\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+}^\circ = -0,20\text{ V}$ (extrapolé à $\text{pH} = 0$) ;
- Masse volumique : $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0\text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Masse molaire : $M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 32\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{CH}_6\text{N}_2} = 46\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2} = 60\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 92\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.