

Épreuve de Physique-Chimie - 13 Mai 2024

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 cinq 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 Détermination expérimentale d'un indice optique

Une plaque de polyuréthane d'épaisseur 8 mm est posée sur un plan gradué tous les 5 mm (figure 1). On constate une déformation des graduations lorsqu'on les observe à travers la plaque : on cherche ici à utiliser ce phénomène bien connu pour mesurer l'indice optique du milieu. La prise de vue de la figure 1 est faite avec un smartphone dont l'appareil photographique est situé à 25 cm au-dessus du plan et à l'aplomb de la position 0 du plan (graduation 0 non visible sur la photographie).

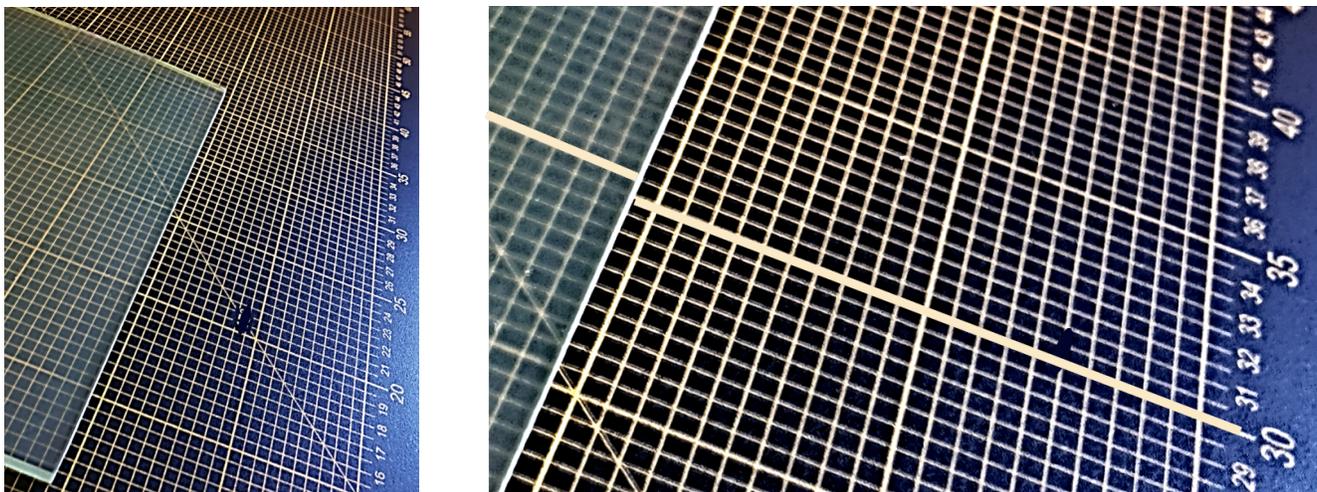
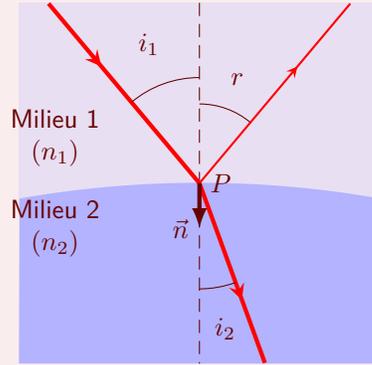


FIGURE 1 – Plaque de polyuréthane sur plan gradué. Chaque carré du plan fait 5 mm de côté. La photo est prise à 25 cm de hauteur et à l'aplomb de la position 0 du plan. L'image de droite correspond à un zoom de l'image de gauche. On observe un décalage des graduations.

1. Énoncer **la** loi permettant de rendre compte du phénomène de déviation de la lumière à la traversée d'un dioptré. Un schéma sera nécessaire pour définir les différentes grandeurs.

Un rayon lumineux traversant un dioptre est réfracté selon la loi de réfraction de Snell-Descartes. Pour le schéma ci-dessous :

$$n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$$



/1 Loi de réfraction de Snell-Descartes

/1 Schéma

/1 Formule $n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$

On observe que la graduation des 30 cm visible à travers la plaque est alignée avec celle des 30,5 cm du plan sans la plaque.

Nous pouvons en déduire que le rayon lumineux issu de la ligne des 30 cm à travers le plastique provient virtuellement de celle des 30,5 cm.

L'ébauche de schéma ci-contre, qui sera à compléter par la suite, va permettre de rendre compte de cette observation : la lumière provient (réellement ou virtuellement) des points B (30 cm) ou C (30,5 cm) avant d'être observée en A.

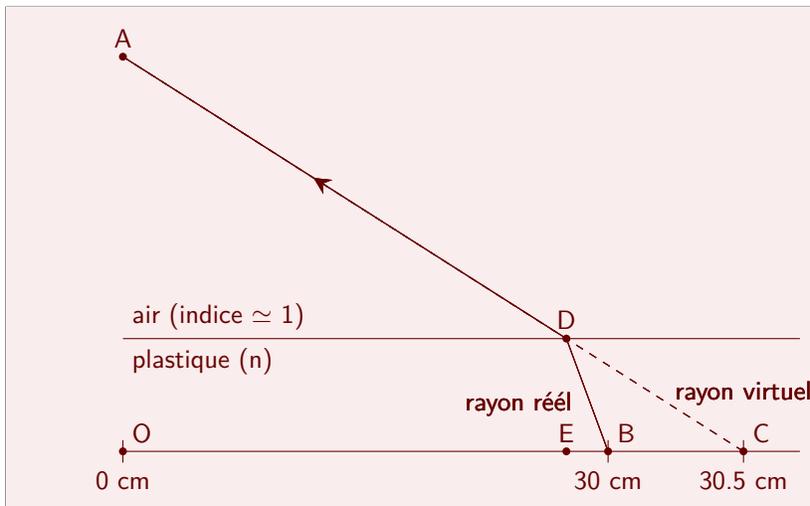
A

air (indice ≈ 1)

plastique (indice n)



2. Tracer la marche du rayon lumineux issu de B et parvenant en A à travers le plastique. On notera D le point d'intersection entre ce rayon et le dioptre, et E le projeté vertical de D sur le support.



/1 Le rayon virtuel est en ligne droite jusqu'à A.

/1 Le rayon réel est bien tracé à partir du rayon virtuel (il est confondu avec le rayon virtuel entre A et D puisque les lignes sont confondues expérimentalement.)

/1 Les points D et E sont bien placés.

/1 Les flèches sont précisées sur le RL

3. Exprimer la longueur EC à partir des longueurs AO, DE et OC.

L'appareil photographique étant à la verticale du point O et le point E étant le projeté vertical de D, les droites (OA) et (DE) sont parallèles. On utilise le

théorème de Thalès : $EC = OC \frac{DE}{AO}$

/1 Droites (OA) et (DE) parallèles.

/1 Formule.

4. À partir de la question 1, déterminer une relation entre l'indice n du plastique et les angles \widehat{EDC} et \widehat{EDB} .

Par construction l'angle que fait le rayon réel réfracté dans l'air avec la normale au dioptre en D est identique à celui fait entre le rayon virtuel et la normale au dioptre en D. En appliquant la loi de réfraction de Snell-Descartes, il vient $n \times \sin(\widehat{EDB}) = 1 \times \sin(\widehat{EDC})$.

/1 Angle réfracté = angle \widehat{EDB} .
/1 Formule.

5. Montrer que l'angle \widehat{EDB} vérifie la relation $\tan(\widehat{EDB}) = \frac{OC}{AO} - \frac{BC}{DE}$.

Par construction, EDB rectangle en E, on obtient : $\tan(\widehat{EDB}) = \frac{EB}{ED} = \frac{EC - BC}{DE}$
Or $EC = OC \frac{DE}{AO}$ d'après q.3. On obtient la formule demandée.

/1 Expression de la tangente.
/1 Utilisation de la relation issue de Thalès.

6. Déterminer, à partir des données de l'énoncé et de l'aide aux calculs, la valeur de l'indice optique n du plastique.

L'aide au calcul nous permet de calculer \widehat{EDB} en prenant $DE = 8$ mm épaisseur de la plaque, $AO = 250$ mm hauteur de l'appareil par rapport au plan, $OC = 305$ mm et $BC = 5$ mm : $\widehat{EDB} = 0,54$ rad.

/1 Identification de DE à l'épaisseur de la plaque et AO à la hauteur de l'appareil dans les applications numériques (utilisation des données de l'énoncé).

Par construction, EDC rectangle en E, on obtient : $\widehat{EDC} = \arctan\left(\frac{EC}{DE}\right) \stackrel{\text{question 3}}{=} \arctan\left(\frac{OC}{AO}\right)$. L'aide aux calculs donne $\widehat{EDC} = 0,88$ rad.

/1 Calcul de \widehat{EDB}
/1 Calcul de \widehat{EDC}
/1 Calcul de n

En utilisant la réponse à la question 4 et l'aide aux calculs, $n = \sin(0,88) / \sin(0,54) = 1,5$

7. Sur la photographie de gauche de la figure 1, les lignes ne sont pas visibles à travers la tranche du plastique. Citer brièvement une cause probable de ce phénomène.

La réponse attendue : le phénomène de réflexion totale. Le cas est similaire à ce qu'il se passe pour une fibre optique à saut d'indice, l'appareil photographique pourrait se trouver dans le "coin d'acceptance" de la plaque. Réponse valable plus pratique : le plastique n'est pas poli sur les bords.

/1 Réflexion totale ou état de surface. Réponse non acceptée : résolution de la photographie, ou "mauvais angle de vue" si la réponse n'est pas reliée à la réflexion totale.

8. Une erreur de 1 mm sur la lecture de la graduation donne un écart sur la valeur de l'indice d'environ 0,2. Commenter. Décrire en quelques lignes une méthode pour exploiter pleinement cette photographie et réduire cette incertitude.

Il n'y a pas assez de points expérimentaux pour avoir une incertitude acceptable sur le résultat, il faut soit refaire plusieurs fois l'expérience ou mieux exploiter celle qui a été faite.

Il est possible d'utiliser les autres graduations du plan visibles à travers le plastique et de les repérer par rapport aux graduations qui ne sont pas sous le plastique. Trouver d'autres coïncidences (entre la ligne à 30 cm et celle à 30,5 cm) serait une solution.

Malheureusement, le quadrillage est fait tous les 5 mm et le cas de coïncidence traité dans l'exercice est le seul visible sur la photographie. Il faut donc pour chaque graduation réfracté, estimer sa position par rapport au quadrillage de référence par une méthode d'interpolation : autrement dit, "graduer" chaque carreau du quadrillage de référence (par exemple, un demi carreau = 2,5 mm). Les incertitudes de mesure dépendent alors de la méthode d'interpolation et de l'espacement local entre chaque graduation (nombre de pixel par carreau). Aucune incertitude n'est donnée par l'énoncé sur le quadrillage de référence en lui même mais il y en a aussi forcément une à prendre en compte.

/1 Pas assez de points expérimentaux. Compté faux si une allusion est faite au nombre de chiffres significatifs insuffisants.

/1 Utiliser d'autres coïncidences (ou considérer une coïncidence à la moitié d'un carreau par exemple).

/1 Remarque valable sur le problème des coïncidences sur cette image.

Aide aux calculs :

$$\frac{30,5 \times 8}{25} = 9,76 ; \quad \arctan(305/250) \simeq \arctan(30/25) \simeq 0,88 \text{ rad} ; \quad \sin(0,88 \text{ rad}) = 0,77 ; \quad \sin(0,54 \text{ rad}) = 0,51$$

$$\arctan(305/250 - 5/8) = 0,54 \text{ rad} ; \quad \arctan(305/250 - 6/8) = 0,43 \text{ rad} ; \quad \arctan(305/250 - 4/8) = 0,62 \text{ rad}$$

$$0,77/0,51 = 1,5 ; \quad 0,88/0,54 = 1,6$$

2 Microgénérateur piézoélectrique (ccs TSI 2020)

Un élément piézoélectrique est collé à une «poutre», qui se met en mouvement sous l'effet de vibrations extérieures (figure 2). L'élément piézoélectrique transforme l'énergie récupérée en énergie électrique, ce qui constitue une source autonome de puissance.

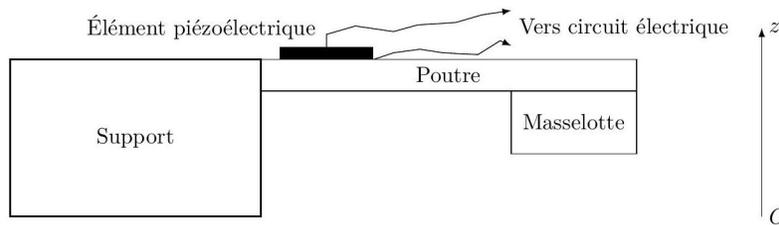


FIGURE 2 – Schéma d'un élément piézoélectrique fixé à une poutre.

On appelle \vec{F}_E la force excitatrice ambiante, supposée sinusoïdale : $\vec{F}_E = F_E \vec{u}_z = F_0 \cos(\omega t) \vec{u}_z$. On travaille dans un référentiel terrestre. On se place en régime sinusoïdal forcé.

Le déplacement vertical du centre d'inertie du système {poutre + masselotte} peut être modélisé par l'équation mécanique :

$$M \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz = F_E$$

9. Que représente le terme $\frac{d^2 z}{dt^2}$?

Le terme $\frac{d^2 z}{dt^2}$ représente l'accélération du centre d'inertie du système {poutre + masselotte}.

/1 Centre d'inertie du système mentionné, non pas la masselotte seule.

10. Indiquer à quel type de forces correspondent $-kz$ et $-\alpha \frac{dz}{dt}$. Expliquer qualitativement quelles caractéristiques de la poutre sont modélisées par ces forces.

$-kz$ représente une force de rappel : elle est liée au caractère flexible de la poutre, qui possède un module d'élasticité.
 $-\alpha \frac{dz}{dt}$ représente une force de frottement fluide modélisant l'action de l'air sur la poutre lors de ses vibrations.

/1 Force de rappel (flexibilité de la poutre).
 /1 Frottements fluides (ou dissipation dans le solide).

11. On pose $z(t) = \text{Re}(Z_m e^{j\omega t})$ avec $j^2 = -1$. Exprimer Z_m , amplitude complexe de la vibration mécanique suivant l'axe vertical (Oz).

On transforme l'équation dans le domaine complexe :

$$-M\omega^2 Z_m e^{j\omega t} + j\alpha\omega Z_m e^{j\omega t} + kZ_m e^{j\omega t} = F_0 e^{j\omega t}$$

Ainsi, $Z_m = \frac{F_0}{k + j\alpha\omega - M\omega^2}$

/1 Dériver en complexe (RSF) = $\times j\omega$.
 /1 Expression de Z_m

Dans toute la suite de cette partie on se place à la pulsation $\omega_0 = \sqrt{k/M}$.

12. Décrire les oscillations du système par rapport à la force excitatrice.

On obtient à cette pulsation : $Z_m(\omega = \omega_0) = \frac{F_0}{j\alpha\omega_0}$
 On trouve que $\arg(Z_m(\omega = \omega_0)) = -\frac{\pi}{2}$. Cela signifie que le signal $z(t)$ oscille à la même pulsation que la force \vec{F}_E , mais en quadrature de phase retard. Lorsque la force exercée est maximale vers le haut, le centre d'inertie de la poutre est à sa valeur moyenne, ce n'est qu'un quart de période plus tard qu'il atteindra sa position la plus haute.

/1 Expression de $Z_m(\omega_0)$.
 /1 Commentaire pertinent sur l'amplitude, la phase ou la fréquence : quadrature, même fréquence (normal car RSF mais compté bon quand même), amplitude importante si peu d'amortissement, etc. +1 en bonus si plusieurs arguments pertinents

13. Dédire de ce qui précède l'expression de la vitesse de déplacement vertical du centre d'inertie du système : $v_z(t) = \frac{F_0}{\alpha} \cos(\omega_0 t)$.

Mathématiquement, pour un forçage à $\omega = \omega_0$:

$$z(t) = \text{Re}\left(-j \frac{F_0}{\alpha\omega_0} e^{j\omega_0 t}\right) = \frac{F_0}{\alpha\omega_0} \sin(\omega_0 t)$$

Par dérivation, on obtient : $v_z(t) = \frac{F_0}{\alpha} \cos(\omega_0 t)$

/1 Expression de $z(t)$ (ou de $v_z(t)$)
 /1 Dérivation de $z(t)$ (ou $\text{Re}(v_z)$)

La partie électrique du dispositif peut être modélisée de la façon suivante (figure 3) : une source de courant d'intensité βv_z est disposée en parallèle avec un condensateur de capacité C_0 et une résistance d'utilisation R . Soit V la tension aux bornes de R . On veut montrer que la puissance moyenne récupérée par le dipôle d'utilisation est proportionnelle au carré de F_0 .

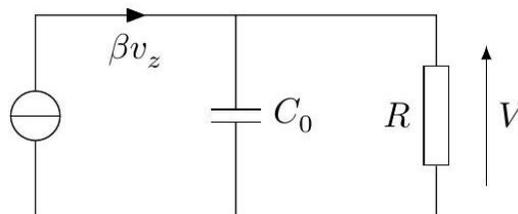


FIGURE 3

14. β est appelé facteur de force : c'est le rapport entre la force appliquée à la lame piézoélectrique et la tension aux bornes de celle-ci. Montrer que βv_z est homogène à l'intensité d'un courant électrique.

Le produit d'une force par une vitesse est une puissance. Ainsi βv_z représente une puissance par unité de tension, donc une intensité électrique.

/1 Relation $P = Fv$
/1 Relation $P = ui$

15. Exprimer \underline{V}_m , amplitude complexe de la tension aux bornes de la résistance d'utilisation en fonction de $\alpha, \beta, F_0, R, C_0$ et ω_0 .

L'équation réelle est, d'après la loi des nœuds et la relation i/u du condensateur :

$$C_0 \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} = \frac{\beta F_0}{\alpha} \cos(\omega_0 t)$$

En complexe à la pulsation ω_0 : $j\omega_0 C_0 \underline{V}_m + \frac{\underline{V}_m}{R} = \beta \frac{F_0}{\alpha}$.

Ainsi, $\underline{V}_m = \frac{R\beta F_0}{\alpha(1 + j\omega_0 RC_0)}$

/1 Expression de la loi des nœuds (avec les sens de référence des intensités) OU calcul de \underline{Z}_{eq}

/1 Relation u/i pour le condensateur OU expression de \underline{I}_m

/1 Mise sous forme complexe de l'équation à la pulsation ω_0 OU expression de \underline{v}_z

/1 Expression de \underline{V}_m

16. En déduire l'expression de la puissance moyenne récupérée P par la résistance d'utilisation.

Puissance reçue par R : $P(t) = \frac{V(t)^2}{R}$, ainsi $P = \langle P(t) \rangle = \frac{V_m^2}{2R}$ car $V(t) = V_m \cos(\omega_0 t + \phi)$.

Or, $V_m = |\underline{V}_m| = \frac{R\beta F_0}{\alpha\sqrt{1 + \omega_0^2 R^2 C_0^2}}$, donc $P = \frac{R\beta^2 F_0^2}{2\alpha^2 (1 + \omega_0^2 R^2 C_0^2)}$

/1 Def de la puissance reçue par R

/1 Expression de $\langle V^2(t) \rangle = \frac{V_m^2}{2}$

/1 Expression de $V_m = |\underline{V}_m|$

/1 Expression de $P \propto F_0^2$

3 Oscillateurs (ccs TSI 2020)

On s'intéresse ici aux dispositifs résonateurs ou oscillateurs : ils sont capables de générer des oscillations à une fréquence qui leur est propre.

Dans le circuit électrique d'oscillation est ajoutée une «contre-réaction» ; on va s'intéresser, dans un premier temps, au rôle de la contre-réaction. Le circuit étudié est représenté figure 4.

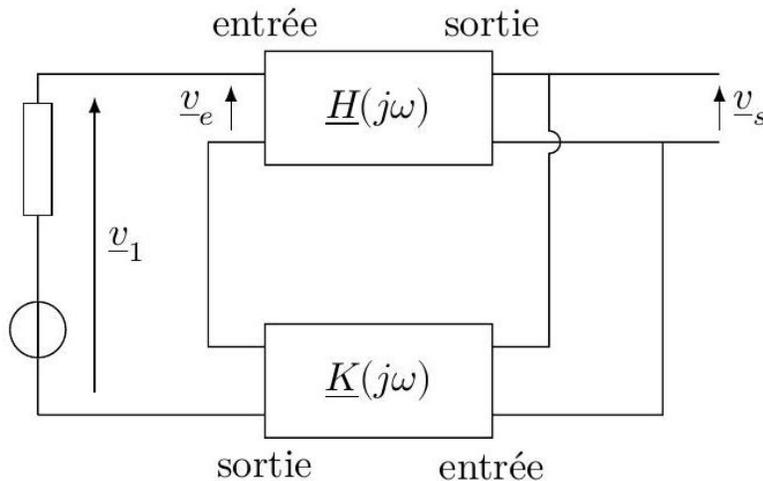


FIGURE 4

Le schéma du circuit peut prendre la forme de deux quadripôles de fonctions de transfert respectives $\underline{H}(j\omega)$ et $\underline{K}(j\omega)$ (définies comme le rapport des amplitudes complexes de la tension de sortie sur la tension d'entrée).

Donner les relations faisant intervenir les fonctions de transfert :

17. entre \underline{v}_s et \underline{v}_e ;

Par définition de la fonction de transfert : $\underline{H}(j\omega) = \frac{v_s}{v_e}$

/1 Définition de $\underline{H}(j\omega)$

18. entre v_s , v_e et v_1 .

Par ailleurs, puisque la tension d'entrée de l'autre quadripôle est v_s et si on note v'_s sa tension de sortie, alors : $\frac{v'_s}{v_s}$. Or, d'après la loi des mailles :
 $v_1 = v_e + v'_s$
 On en déduit donc la relation demandée : $v_1 = v_e + v_s K(j\omega)$

/1 Définition de $\underline{K}(j\omega)$ et de la tension de sortie v'_s

/1 Loi des mailles : $v_1 = v'_s + v_e$

/1 Expression demandée

19. En déduire la fonction de transfert globale du montage $\underline{A}(j\omega) = v_s/v_1$ en fonction de $\underline{H}(j\omega)$ et $\underline{K}(j\omega)$.

$\underline{H}(j\omega) (-\underline{K}(j\omega)v_s + v_1) = v_s$ soit $\underline{A}(j\omega) = \frac{\underline{H}(j\omega)}{1 + \underline{K}(j\omega)\underline{H}(j\omega)}$

/1 Expression de $\underline{A}(j\omega)$

On étudie maintenant le filtre de Wien de la figure 5 auquel est associée la fonction de transfert $\underline{K}(j\omega)$.
 Le filtre est constitué de deux condensateurs identiques de capacité C et de deux conducteurs ohmiques identiques de résistance R . Le circuit correspondant est représenté sur la figure 5 .

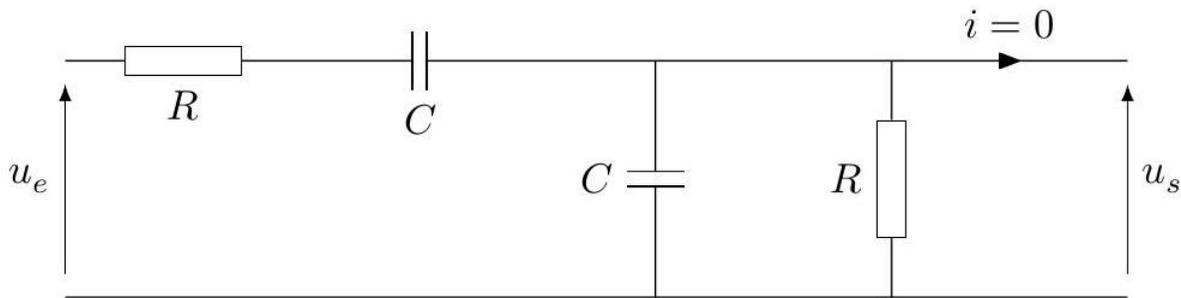


FIGURE 5 – Schéma électrique du filtre de Wien.

20. Déterminer la fonction de transfert $\underline{K}(j\omega) = u_s/u_e$ de ce filtre.

La fonction de transfert du filtre de Wien, vaut, d'après la loi des ponts diviseurs de tensions :

$$u_s = u_e \frac{Z_{R//C}}{Z_{R+C} + Z_{R//C}} = u_e \frac{1}{1 + Z_{R+C} \times \frac{1}{Z_{R//C}}}$$

/1 Loi des ponts diviseurs de tension (ou équivalent plus long...)

/1 Expression de $Z_{\text{parallèle}}$

/1 Expression de $Z_{\text{série}}$

/1 Expression de $\underline{K}(j\omega)$

Avec $Z_{R+C} = R + \frac{1}{jC\omega}$ et $\frac{1}{Z_{R//C}} = \frac{1}{R} + jC\omega$, soit :

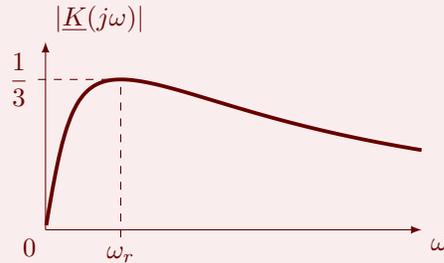
$$\underline{K}(j\omega) = \frac{1}{3 + j \left(RC\omega - \frac{1}{RC\omega} \right)}$$

21. Représenter l'allure du gain $|\underline{K}(j\omega)|$ de ce filtre en fonction de ω .

Le gain de ce filtre a pour expression : $|K(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{9 + (RC\omega - \frac{1}{RC\omega})^2}}$

Le comportement asymptotique de cette fonction de la pulsation ω est le suivant :

$\lim_{\omega \rightarrow 0} |K(j\omega)| = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |K(j\omega)| = 0$. Et puisque la fonction est continue et positive, elle passe par un maximum (on prouve son unicité par le calcul de la dérivée) lorsque le dénominateur passe par un minimum. On obtient l'allure de courbe suivante :



- /1 Expression de $|K(j\omega)|$
- /1 Étude des limites en 0 et ∞
- /1 Justification de l'existence d'un maximum
- /1 Allure de la courbe

22. Donner l'expression de la pulsation de résonance en fonction de R et de C . Que vaut $|K(j\omega)|$ à la résonance ?

La résonance correspond à l'extremum du gain, obtenue pour la valeur de pulsation ω_r qui minimise le dénominateur du gain, donc telle que :

$$RC\omega_r - \frac{1}{RC\omega_r} = 0 \Leftrightarrow \omega_r^2 = \frac{1}{(RC)^2}, \text{ soit : } \omega_r = \frac{1}{RC}$$

La valeur maximale du gain vaut alors : $|K(j\omega_r)| = \frac{1}{\sqrt{9}} = \frac{1}{3} = 0,33$

- /1 Condition de résonance
- /1 Expression de ω_r
- /1 Valeur du gain maximal

Plus fiable que les oscillateurs électriques, une lame de quartz peut être utilisée à la place du filtre de Wien. On donne fréquemment pour le quartz le modèle électrique de la figure 6 qui résume assez bien son comportement.

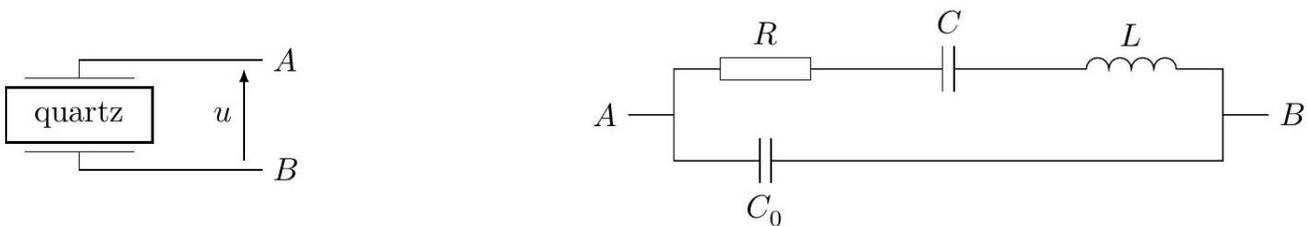


FIGURE 6 – Schéma électrique équivalent d'une lame de quartz.

23. Étudier le comportement asymptotique du modèle : il s'agit, qualitativement, de trouver une représentation simplifiée du quartz pour les cas : $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$.

Comportement asymptotique du modèle :

Lorsque $\omega \rightarrow 0$ (régime stationnaire), les condensateurs (idéaux) se comportent comme des coupe-circuits, et la bobine idéale comme un simple fil de connexion. Le quartz se comporte alors comme un coupe circuit puisque l'intensité ne peut passer dans aucune de deux branches du modèle.

Lorsque $\omega \rightarrow \infty$ (à très haute fréquence), les condensateurs (idéaux) se comportent comme de simples fils de connexion, et la bobine idéale comme un interrupteur ouvert. Le quartz se comporte alors comme un simple fil de connexion.

Remarque : On constate que le quartz se comporte asymptotiquement comme un condensateur, mais il faut poursuivre l'étude aux pulsations intermédiaires !

- /1 Comportement d'un condensateur idéal en RS / à THF
- /1 Comportement d'une bobine idéale en RS / à THF
- /1 Quartz = coupe-circuit en RS
- /1 Quartz = court-circuit à THF

La courbe de la figure 7 représente l'allure de la partie imaginaire de l'impédance équivalente du modèle électrique du quartz : $\text{Im}(\underline{Z}_{AB})$ en fonction de la fréquence lorsque la résistance R est négligeable.

24. Quelles sont les pulsations remarquables ? Commenter.

On constate sur ce graphe que la partie imaginaire de l'impédance équivalente tend vers $-\infty$ lorsque la pulsation devient très faible, ce qui est cohérent avec le comportement asymptotique du quartz en régime stationnaire (circuit).

On constate également que la partie imaginaire de l'impédance équivalente tend vers 0 lorsque $\omega \rightarrow \infty$, ce qui est cohérent avec le comportement asymptotique du quartz aux très hautes fréquences (court-circuit).

D'après les lois d'association des impédances, lorsque R est négligeable :

$$\frac{1}{Z_{AB}} = jC_0\omega + \frac{1}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} = j \left[C_0\omega - \frac{1}{L\omega - \frac{1}{C\omega}} \right]$$

Il existe donc une pulsation ω_0 telle que l'impédance s'annule (donc l'inverse de l'impédance tend vers l'infini) : $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

Il existe également une pulsation ω_1 pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance équivalente tend vers l'infini, lorsque : $C_0\omega_1 = \frac{1}{L\omega_1 - \frac{1}{C\omega_1}} \Leftrightarrow$

$$LC_0\omega_1^2 - \frac{C_0}{C} = 1, \text{ c'est-à-dire pour } \omega_1 = \sqrt{\frac{1 + \frac{C_0}{C}}{LC_0}} > \omega_0$$

/1 $\text{Im}(Z_{AB}) \rightarrow 0$ pour les BF

/1 $\text{Im}(Z_{AB}) \rightarrow 0$ pour les HF

/1 cohérence avec le modèle

/1 $\text{Im}(Z_{AB}) \rightarrow 0$ pour $\omega \rightarrow \omega_0$

/1 $\text{Im}(Z_{AB}) \rightarrow \pm\infty$ pour $\omega \rightarrow \omega_1$

/1 Expression de $\text{Im}(Z_{AB})$ simplifiée avec R négligeable (sauf cas particulier accepté $\text{Im}(Z_{AB}) = 0$)

/1 Expression de : $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

/1 Expression de : $\omega_1 = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{C_0}{C}} > \omega_0$

25. Dans quel(s) intervalle(s) peut-on dire que le comportement du quartz est capacitif ?

Le quartz possède un comportement capacitif lorsque la partie imaginaire de son impédance équivalente est négative, puisque $Z_C = \frac{-j}{C\omega}$. Les intervalles sont donc : $[0, \omega_0[$ et $]\omega_1, \infty[$.

/1 Condition : $\text{Im}(Z_{AB}) < 0$

/1 Intervalle $[0, \omega_0[$

/1 Intervalle $]\omega_1, \infty[$

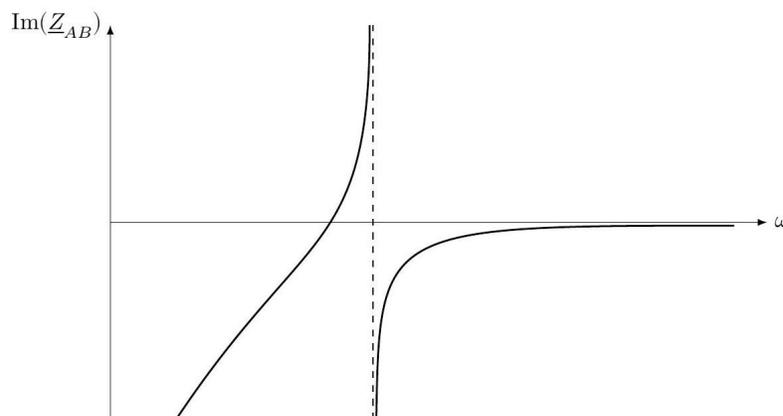


FIGURE 7

4 Étude physique d'un capteur de position (Mines-Ponts PSI 2022)

Ce problème étudie le principe physique selon lequel le capteur inductif linéaire «LVDT (Linear Variable Differential Transformer) convertit un déplacement de position en une grandeur électrique.

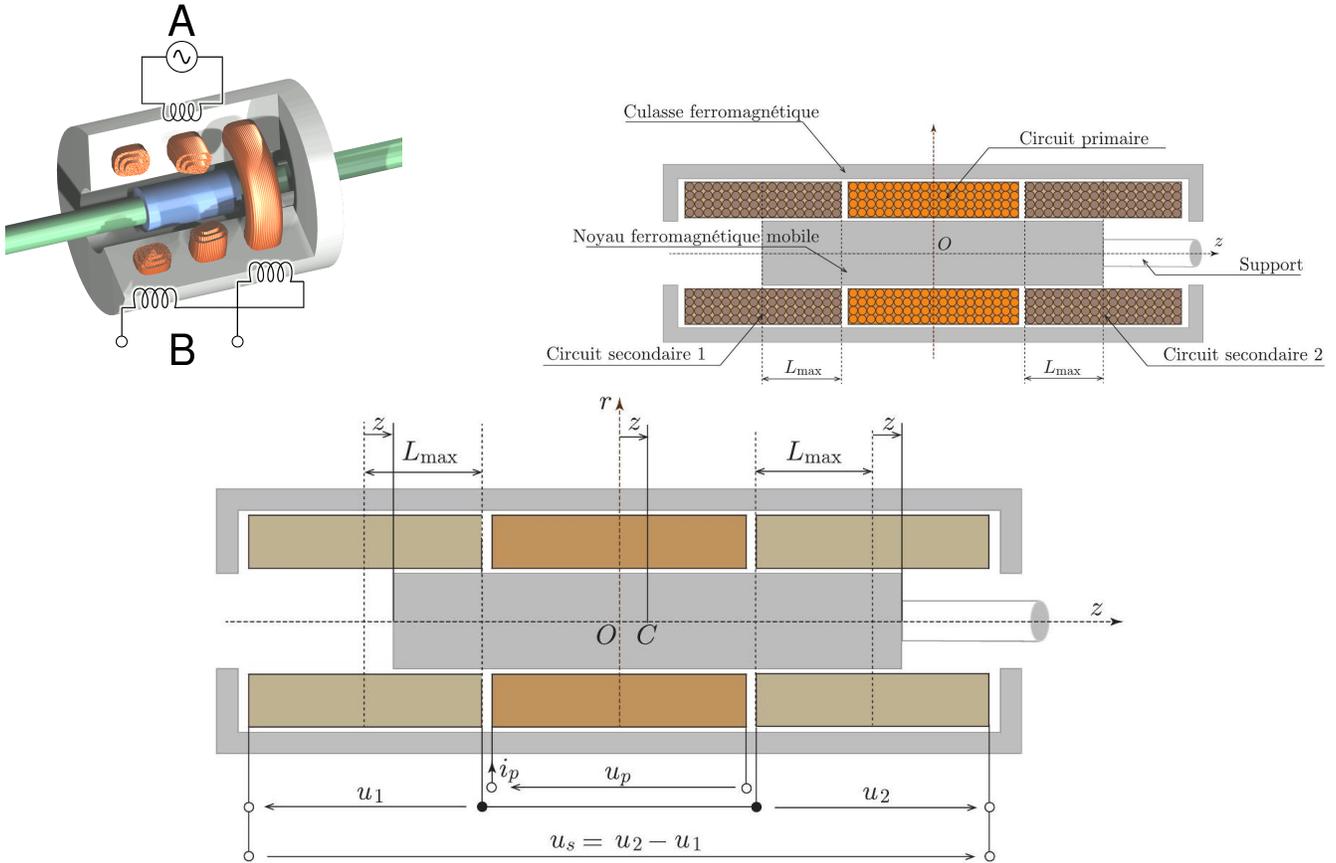


FIGURE 8 – Schémas descriptifs du LVDT et définition des paramètres. En A le circuit primaire branché à un générateur (sinusoïdal dans une condition classique d'utilisation) et en B les deux circuits secondaires branchés en série. Sur la dernière figure, $OC = z$ représente le déplacement du centre du cylindre et vérifie $|z| < L_{max}$. Ce déplacement modifie la répartition de champ magnétique au niveau des circuits secondaires : c'est cette modification qu'il est possible de détecter. Le circuit primaire est alimenté par la tension $u_p(t)$ et parcouru par le courant d'intensité $i_p(t)$. Les deux circuits secondaires sont connectés en série et la tension utile vaut $u_s = u_2 - u_1$. La tension d'excitation u_p est, dans une condition classique d'utilisation, sinusoïdale et de fréquence f variant de 20 Hz à 20 kHz, l'étude du circuit se fait dans le cadre de l'ARQS.

Le LVDT (figure 8)) comporte un circuit primaire (bobine), deux circuits secondaires (bobines à n spires par unité de longueur) et un noyau ferromagnétique cylindrique de rayon a . L'ensemble présente une symétrie de révolution autour de l'axe Oz et on repérera l'espace par le système de coordonnées cylindriques $(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$.

On notera :

- L_p , l'inductance propre du circuit primaire,
- M_1 , l'inductance mutuelle entre le circuit secondaire 1 et le circuit primaire,
- M_2 , l'inductance mutuelle entre le circuit secondaire 2 et le circuit primaire.

Un courant i_p positif dans le circuit primaire (dernier schéma de la figure 8) génère un flux magnétique selon \vec{u}_z .

Le courant dans les deux circuits secondaires est supposé nul contrairement à la tension u_s : les circuits secondaires sont électriquement ouverts.

4.1 Étude de l'état de référence

La position du noyau ferromagnétique est telle que $z = 0$ dans cette partie.

Sur la figure 9 sont représentées quelques lignes du champ magnétique dans un plan de coupe contenant l'axe Oz , pour un courant $i_p > 0$.

La figure 10 fournit, en échelles arbitraires (E.A. sur la figure) et indépendantes, les variations des composantes $B_z = \vec{B} \cdot \vec{u}_z$ et de $B_r = \vec{B} \cdot \vec{u}_r$ en fonction de z à la distance r de l'axe tel que $0 < r < a$.

26. Reproduire sommairement la figure 9 sur votre copie en y faisant apparaître l'allure de quelques lignes de champ. Après avoir orienté ces lignes, justifier le signe des composantes du champ magnétique indiqué en figure 10.

Un courant i_p positif dans le circuit primaire (dernier schéma de la figure 8) génère un flux magnétique selon \vec{u}_z , comme \vec{B} est tangent aux lignes de champ et fixe leurs orientations, les lignes de champ sont orientées de la gauche vers la droite au niveau du matériaux ferromagnétique et $B_z > 0$. Pour $-L < z < 0$, les lignes de champs se rapprochent de l'axe lorsque z augmente, donc $B_r < 0$ avec l'orientation des lignes trouvées. Pour $0 < z < L$, les lignes de champs s'éloignent de l'axe lorsque z augmente, donc $B_r > 0$. Les signes trouvés sont compatibles avec la figure 10.

- /1 Orientation des lignes de champ (utilisation de l'énoncé).
- /1 \vec{B} est tangent aux lignes de champ.
- /1 Signe de B_z .
- /1 Signe de B_r .

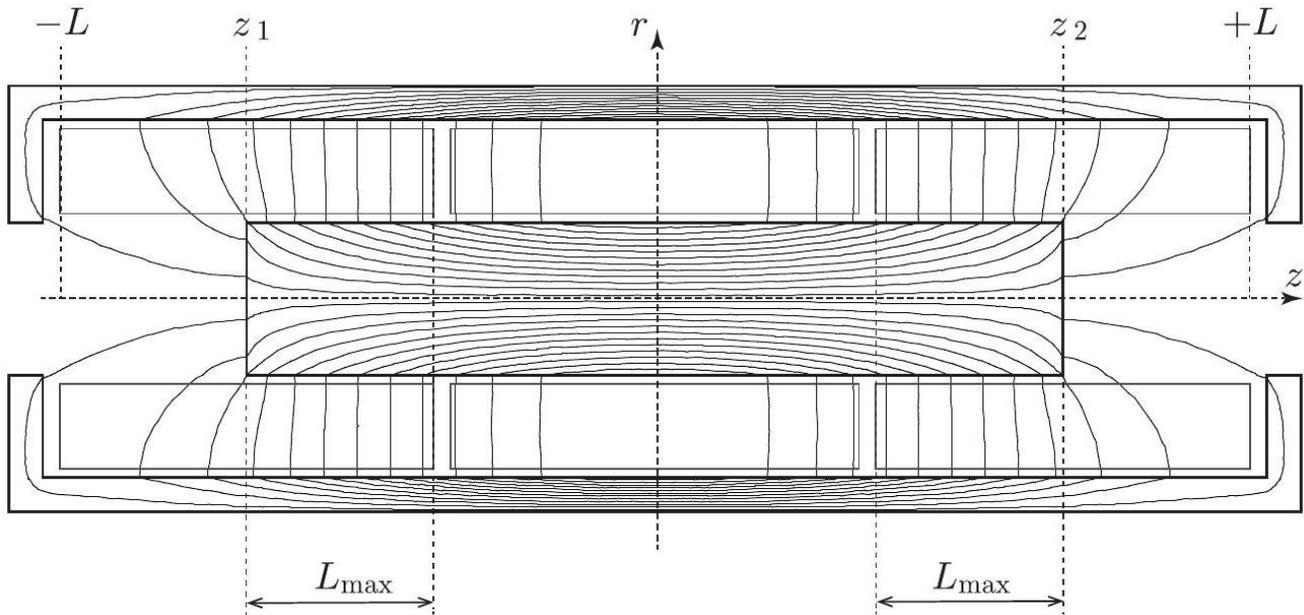


FIGURE 9 – Lignes de champ pour un noyau centré obtenues par simulation numérique.

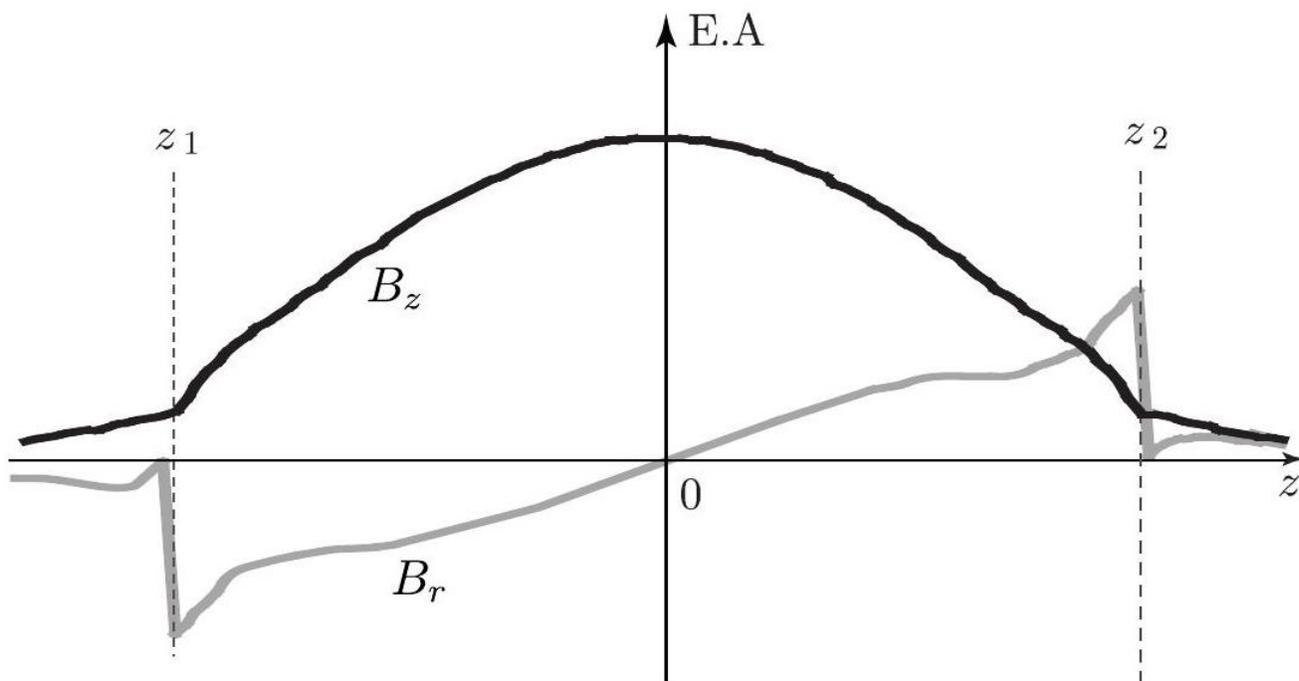


FIGURE 10 – Composantes B_r (en grisé) et B_z (en noir) en r tel que $0 < r < a$.

On constate que $|B_r|$ devient très faible sur une très courte distance juste après z_2 et juste avant z_1 .

27. Interpréter cette observation à partir des lignes de champ de la figure 9.

Les lignes de champ sont quasiment horizontales juste avant z_1 et juste après z_2 , donc la composante radiale de \vec{B} est quasiment nulle dans ces zones. La variation sur une courte distance s'explique par une rupture de pente des lignes de champ en z_2 et z_1 .

/1 horizontale $\Rightarrow B_r = 0$
/1 (en bonus) "point anguleux"
 $\Rightarrow dBr/dz$ grand \Rightarrow variation sur une courte distance.

Afin de déterminer l'expression des inductances mutuelles, on souhaite modéliser simplement le champ magnétique. Pour cela, grâce à la simulation numérique, on a représenté figure 11 en trait plein la courbe des variations de $B_z/B_{z, \max}$ évaluée en $r = 0$ en fonction de z .

28. Quels éléments observés en figures 9 et 11 permettent de justifier que l'on puisse considérer le champ magnétique comme uniforme au voisinage du centre du noyau.

Les lignes de champ sont quasiment parallèles au centre du noyau, le champ magnétique y est donc uniforme (indépendant de r et z localement). L'autre figure confirme cette interprétation : B_z atteint un maximum local, donc une variation de B_z faible, au voisinage du centre du noyau.

/1 Lignes de champ parallèles.
/1 Maximum de B_z et/ou variations de B_z faibles.

29. Quels éléments observés en figure 9 permettent d'expliquer la diminution de la composante $\vec{B} \cdot \vec{u}_z$ du champ observée en figure 11 lorsqu'on se rapproche des bords du noyau ?

Les lignes de champ s'écartent entre elles lorsque $|z|$ augmente, le champ magnétique total diminue.

/1

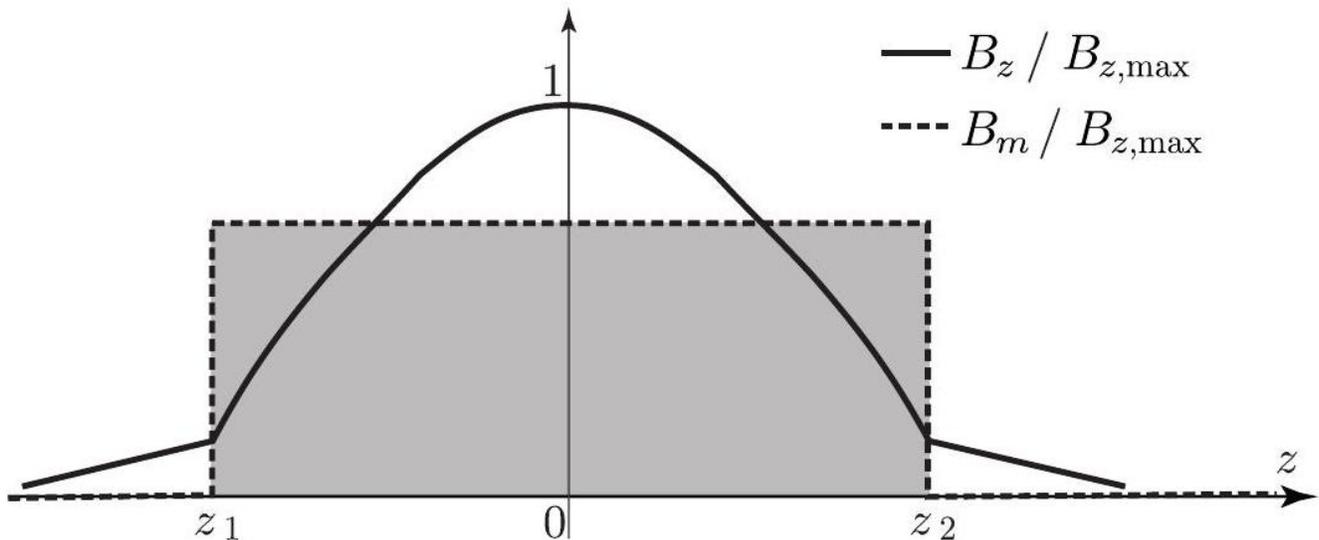


FIGURE 11 – Composante B_z sur l'axe Oz .

Dans un premier modèle, on assimile le champ magnétique axial au profil représenté en traits pointillés en figure 11. En effet, on supposera que :

- H_1 : si $z_1 < z < z_2$ et $r < a$, alors la composante $\vec{B} \cdot \vec{u}_z$ du champ magnétique est uniformément égale à B_m , sa valeur moyenne sur l'axe Oz dans le noyau. On posera $B_m = K i_p$, où K est une constante caractéristique du système ;
- H_2 : si $z < z_1$ ou $z > z_2$ alors pour tout $r < a$ on a $\vec{B} \cdot \vec{u}_z = 0$;
- H_3 : en tout point compris entre le noyau et la culasse, tels que $-L < z < L$ et $r > a$, alors $\vec{B} \cdot \vec{u}_z = 0$.

30. Dans le cadre de ces hypothèses simplificatrices, montrer que les deux inductances mutuelles M_1 et M_2 sont identiquement égales à une même grandeur, notée M_0 , à exprimer en fonction de a, K, n et L_{\max} .

Soit $\phi_{1 \leftarrow p}$ le flux de champ magnétique à travers le circuit secondaire 1 généré par le circuit primaire. Ce flux vaut N fois le flux à travers une spire du secondaire 1 généré par le circuit primaire, avec N le nombre de spires du secondaire 1 soumises au champ magnétique du primaire. Le flux à travers une spire vaut $B_m \pi a^2$ en supposant le champ magnétique uniforme et valant $\vec{B} = B_m \vec{u}_z$ (hypothèses du modèle).

La norme du champ magnétique vaut B_m entre z_1 et z_2 et est nul ailleurs (hypothèses du modèle). Les spires du secondaire 1 sont situées entre $z = z_1$ et $z = z_1 + L_{max}$ donc N vaut nL_{max} (z_1 est au centre du secondaire 1).

$$B_m = K i_p$$

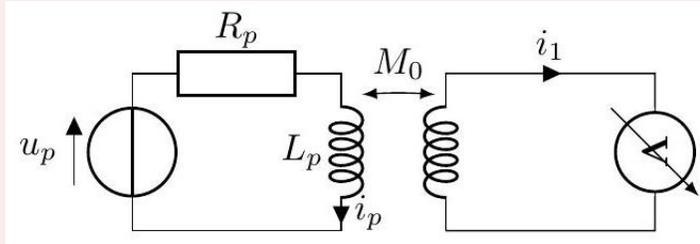
Ainsi $\phi_{1 \leftarrow p} = nL_{max} \pi a^2 B_m \stackrel{\downarrow}{=} M_1 i_p$ avec $M_1 = nL_{max} \pi a^2 K$.

Le problème étant symétrique (z_2 au centre du circuit secondaire 2 et champ nul au delà de z_2), $M_1 = M_2 = M_0 = nL_{max} \pi a^2 K$

- /1 Flux à travers une spire $B_m \pi a^2$
- /1 Nombre de spires soumises au champ magnétique du primaire = nL_{max}
- /1 Expression de M_0
- /1 Symétrie du problème

31. Application numérique : On donne la résistance du circuit primaire $R_p = 100 \Omega$ et l'inductance du circuit primaire $L_p = 6 \text{ mH}$. Le circuit primaire est alimenté par la tension $u_p = U_p \sin(\omega t)$: pour $U_p = 10 \text{ V}$, on mesure aux bornes de chacun des deux circuits secondaires une tension d'amplitude $U_s = 1,5 \text{ V}$ pour une fréquence de 5 kHz . Estimer la valeur de M_0 .

Le circuit étudié dans l'énoncé est le suivant :



- /1 Schéma du circuit équivalent
- /1 Lois de Faraday
- /1 Passage en notation complexe pour la résolution
- /1 Expression de M_0 en fonction des données
- /1 Application numérique

La loi des mailles, la loi d'Ohm et la loi de Faraday permettent d'écrire :

$$\begin{cases} u_p = R_p i_p + L_p \frac{di_p}{dt} + M_0 \frac{di_1}{dt} \\ u_1 = L_1 \frac{di_1}{dt} + M_0 \frac{di_p}{dt} \end{cases}$$

En passant en complexes, on obtient :

$$\begin{cases} \underline{U}_p = R_p \underline{I}_p + L_p j\omega \underline{I}_p + M_0 j\omega \underline{I}_1 \\ \underline{U}_1 = L_1 j\omega \underline{I}_1 + M_0 j\omega \underline{I}_p \end{cases}$$

Or, $\underline{I}_1 = 0$ (secondaire ouvert) d'après l'énoncé, et on mesure :

$$U_1 = M_0 I_p \omega = 1,5 \text{ V} \quad \text{d'après la deuxième équation}$$

On déduit de la première équation :

$$U_p = \sqrt{R_p^2 I_p^2 + L_p^2 \omega^2 I_p^2} \quad \text{soit} \quad I_p = \frac{U_p}{\sqrt{R_p^2 + L_p^2 \omega^2}}$$

$$\text{On en déduit : } M_0 = \frac{U_1 \sqrt{R_p^2 + L_p^2 \omega^2}}{U_p \omega} \quad \text{Soit : } M_0 = \frac{U_1}{U_p} \sqrt{\frac{R_p^2}{4\pi^2 f^2} + L_p^2}$$

L'application numérique donne : $M_0 \simeq 1,0 \text{ mH}$

4.2 Déplacement du noyau

On étudie désormais le LVDT dans l'état représenté en figure 8 où le centre C du cylindre est déplacé de z par rapport à l'état de référence, soit $\vec{OC} = z \vec{u}_z$.

La figure 12 représente le tracé des lignes de champ magnétique dans un plan de coupe contenant l'axe Oz pour un courant $i_p > 0$.

La cartographie des lignes de champ dans le noyau étant très semblable à celle de la figure 9, on conserve les hypothèses H_1, H_2 et H_3 correspondantes.

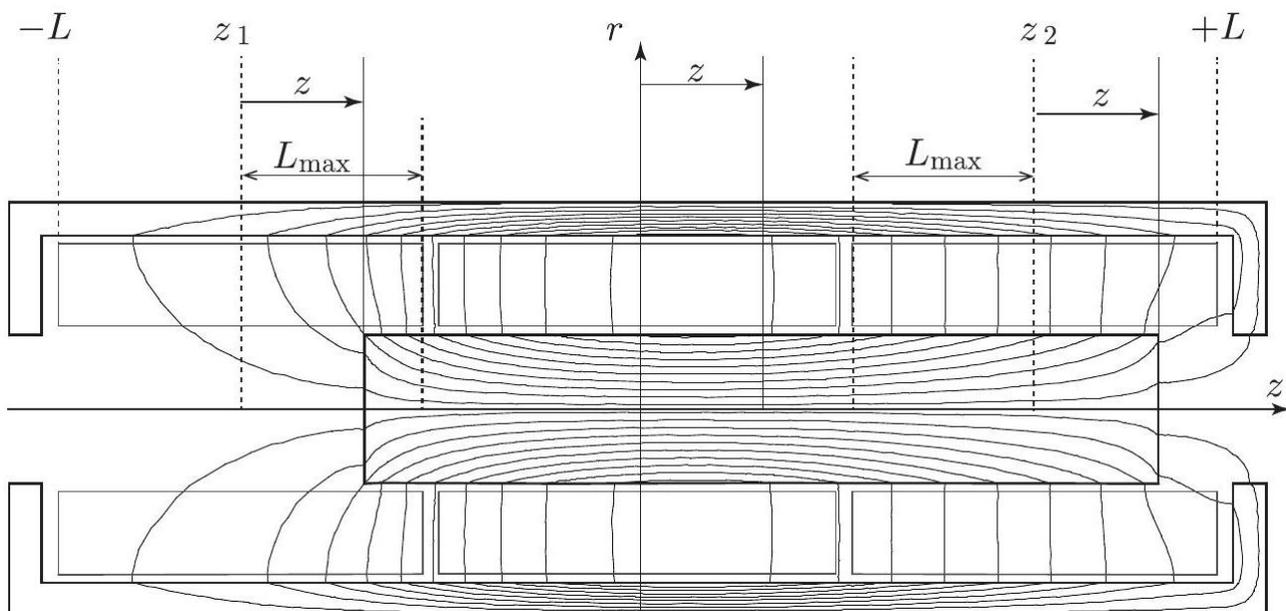


FIGURE 12 – Lignes de champ pour un noyau décentré.

32. Dans le cadre de ce modèle, montrer que si $|z| < L_{\max}$ alors L_p est indépendante de z .

On sait que L_p est définie par :

$$\Phi_{p \rightarrow p} = L_p i_p$$

Or, si $|z| < L_{\max}$, toutes les spires du primaire sont traversées par le même champ magnétique donc L_p reste identique. Le flux propre du primaire reste donc le même, tout comme i_p d'après l'énoncé. On en déduit, d'après la définition de $L_p = \text{flux} / i_p$, que L_p reste indépendant de z .

/1 même flux à travers le primaire
/1 i_p constant + définition de L_p .

33. Déterminer l'inductance mutuelle $M_1(z)$ en fonction de M_0, z et L_{\max} .

Pour le circuit secondaire 1, seules $n(L_{\max} - z) = nL_{\max} \left(1 - \frac{z}{L_{\max}}\right)$ spires sont soumises à un flux de champ magnétique, soit une modification d'un facteur $\left(1 - \frac{z}{L_{\max}}\right)$ de la valeur du nombre de spires N dans l'état de référence

(cf question 30). On en déduit : $M_1 = M_0 \left(1 - \frac{z}{L_{\max}}\right)$.

/1 Diminution du nombre de spires concernées de $-nz$.
/1 Formule pour $M_1(z)$

34. De même, déterminer l'inductance mutuelle $M_2(z)$ en fonction de M_0, z et L_{\max} .

Par un raisonnement analogue : $M_2 = M_0 \left(1 + \frac{z}{L_{\max}}\right)$

/1 Formule pour $M_2(z)$

35. Dédire des résultats précédents que la tension différentielle à vide du circuit secondaire s'écrit sous la forme $u_s = u_2 - u_1 = \lambda M_0 \frac{z}{L_{\max}} \frac{di_p}{dt}$, dans laquelle on précisera la valeur de la constante λ . En quoi cette tension permet de repérer la position du cylindre ?

L'intensité dans le circuit secondaire est nulle car il est ouvert. Le flux propre au sein de ce circuit est donc nul.

D'après la loi de Faraday, on peut écrire :

$$u_2 = M_2(z) \frac{di_p}{dt} \quad \text{et} \quad u_1 = M_1(z) \frac{di_p}{dt}$$

On en déduit :

$$u_s = [M_2(z) - M_1(z)] \frac{di_p}{dt} = \left[M_0 \left(1 + \frac{z}{L_{\max}} \right) - M_0 \left(1 + \frac{z}{L_{\max}} \right) \right] \frac{di_p}{dt}$$

soit

$$u_s = 2M_0 \frac{z}{L_{\max}} \frac{di_p}{dt}$$

La constante vaut donc $\lambda = 2$

En RSF, l'amplitude de u_s est proportionnelle à $|z|$. On pourra également obtenir le signe de z , en étudiant la phase de u_s (un changement de signe de z induit un déphasage de π de u_s).

/1 Appliquer deux fois la loi de Faraday (circuit secondaire ouvert)

/1 Utiliser l'énoncé : définition de u_s

/1 détermination de $\lambda = 2$

/1 l'amplitude de u_s est proportionnelle à z

5 Synthèse du plexiglass

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). La marque Plexiglass® a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm. Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois "verre acrylique".

Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu. La suite de l'étude concerne la cinétique de la polymérisation du PMMA.

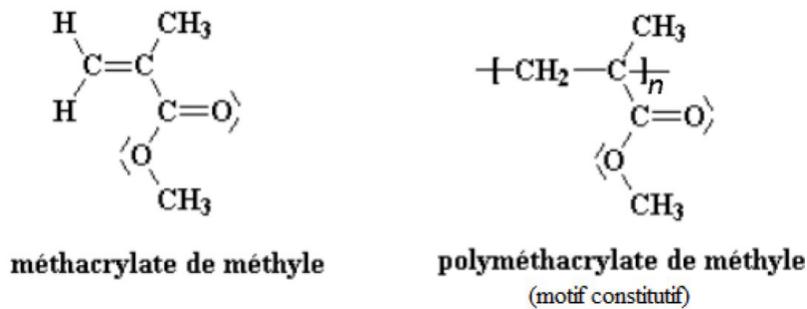


FIGURE 13 – Formules du monomère et d'un motif du polymère constitutif du plexiglass.

5.1 Synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

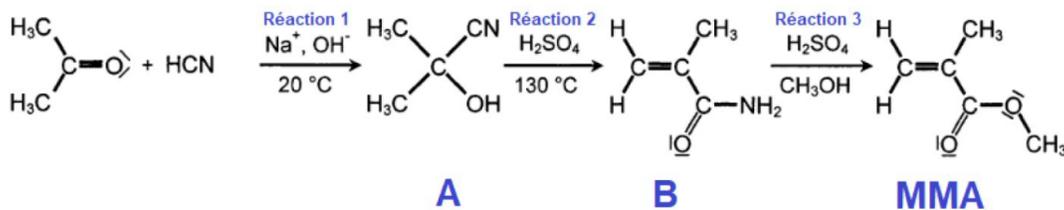


FIGURE 14 – Synthèse du MMA (monomère du PMMA).

36. Donner le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H₂O, sans oublier de faire figurer les doublets d'électrons non liants.

Schémas de Lewis :
de l'acide cyanhydrique : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}|$ et de l'eau : $\text{H}-\text{O}-\text{H}$

/1 Schéma de Lewis de HCN

/1 Schéma de Lewis de H₂O

37. Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison CN sachant que les numéros atomiques du carbone et de l'azote sont respectivement de 6 et 7.

Puisque, dans le tableau périodique, l'atome de carbone est situé sur la même ligne que l'atome d'azote, mais une colonne avant, alors il est moins électronégatif que lui. L'atome d'azote accapare donc davantage les électrons de la liaison covalente, et possède par conséquent une charge partielle négative. L'atome de carbone possède une charge partielle positive. La liaison CN est donc polarisée, et le moment dipolaire associé à cette liaison est orienté de l'atome d'azote vers celui de carbone : $\text{H}-\underset{\delta^+}{\text{C}}\equiv\underset{\delta^-}{\text{N}}|$

/1 Électronégativité de N supérieure à celle de C car N est à droite de C dans le tableau périodique

/1 Liaison CN polarisée avec une charge partielle négative sur N et positive sur C

/1 Schéma du moment dipolaire avec direction et sens

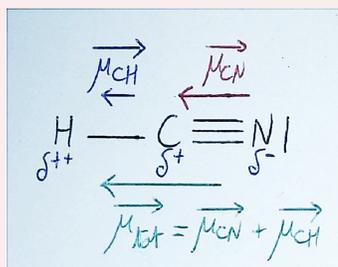
38. Justifier que la molécule HCN est polaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.

L'atome de carbone étant (légèrement) plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, la liaison CH est elle-même polarisée, avec un moment dipolaire associé orienté de l'atome de carbone vers l'atome d'hydrogène. Puisque le moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chacune des liaisons, et que les deux vecteurs sont colinéaires et de même sens, alors le cyanure d'hydrogène est polaire.

/1 Schéma du moment dipolaire de la liaison CH

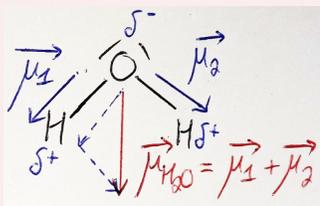
/1 Moment dipolaire global = somme vectorielle

/1 Somme non nulle => molécule polaire



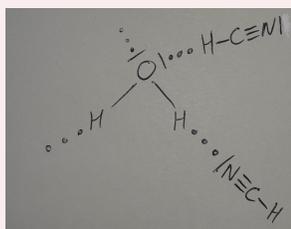
39. On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, chacune des deux liaisons OH est polarisée, avec un moment dipolaire orientée de l'oxygène vers l'hydrogène. Puisque la molécule est coudée, la somme vectorielle des moments dipolaires n'est pas nulle, ce qui prouve que l'eau est polaire (ouf!).



Les solvants polaires solvatent bien les molécules polaires, ce qui est un premier argument pour interpréter la miscibilité de HCN avec l'eau.

Un second argument correspond à l'établissement de liaisons hydrogène entre l'eau et le cyanure d'hydrogène :



Remarque : en général, les liaisons CH ne sont pas donneuses de liaison hydrogène, mais dans le cas présent, l'acidité particulière du cyanure d'hydrogène permet cette association par LH.

- /1 Eau = molécule polaire
- /1 car O est plus électronégatif que H et les moments dipolaires ne se compensent pas
- /1 Arg 1 : Un solvant polaire solvate bien une molécule polaire
- /1 Arg 2 : LH entre HCN et H₂O
- /1 Schémas

Au cours de la réaction 1 (Figure 14) il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na⁺ et HO⁻.

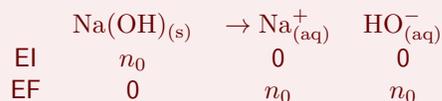
40. Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acidobasique (acide ou base, fort ou faible).

Na(OH) est la soude. Il s'agit d'une base forte.

- /1 NaOH = soude (ou hydroxyde de sodium)
- /1 Soude = base forte

41. Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau.

La réaction de dissolution (totale) de la soude dans l'eau a pour équation :



la solution finale possède donc une quantité d'ion hydroxyde $n_0 = \frac{m}{M(\text{NaOH})}$,

et donc une concentration effective $[\text{HO}^-] = \frac{n_0}{V}$

Le produit ionique de l'eau permet de remonter à la concentration en ion oxonium, puisque :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2} \Leftrightarrow \text{p}K_e = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right)$$

D'où : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{m}{c^\circ VM(\text{NaOH})}\right)$

A.N. : $\text{pH} = 14,0 + \log(2,0/(1 \times 3 \times 40,0)) = 14,0 - \log 60 = 12,2$

- /1 Équation de dissolution de la soude (totale)
- /1 Tableau d'avancement (en quantité de matière)
- /1 Expression de $n_0 = \frac{m}{M(\text{NaOH})}$
- /1 Expression de $[\text{HO}^-] = \frac{n_0}{V}$
- /1 Expression du produit ionique de l'eau
- /1 EL de $\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{m}{c^\circ VM(\text{NaOH})}\right)$
- /1 AN : pH = 12,2

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acido-basiques en figure 15.

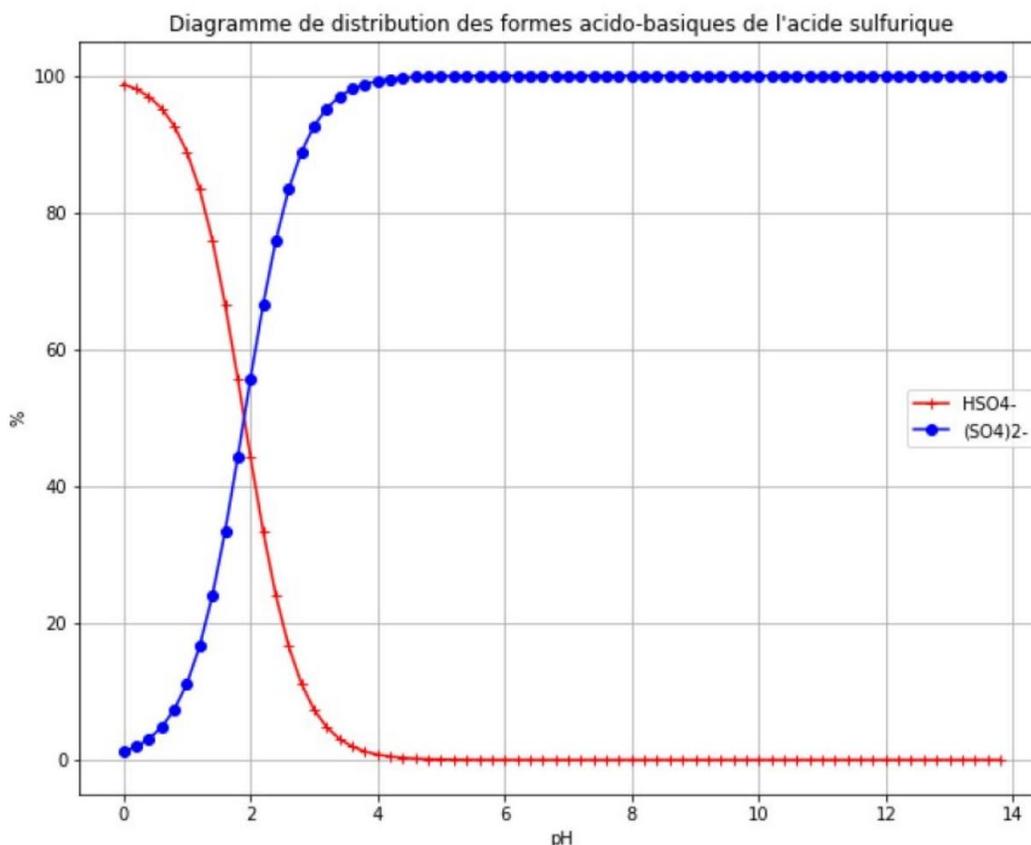


FIGURE 15 – Diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique.

42. Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.

H_2SO_4 n'intervient pas dans le diagramme de prédominance car il s'agit d'un acide fort qui réagit totalement avec l'eau. Il n'est donc jamais présent en solution aqueuse.

/1 H_2SO_4 = acide fort
/1 Réaction totale avec l'eau
=> n'existe pas dans l'eau

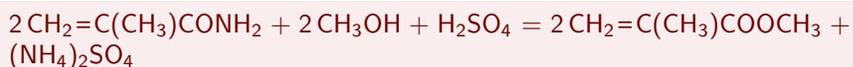
43. Déduire de ce diagramme le pK_a du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} .

Le pK_a du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} est la valeur du pH (axe des abscisses) pour lequel il y a autant de l'acide faible du couple (HSO_4^-) que de la base faible du couple (SO_4^{2-}), donc pour lequel les courbes de pourcentage se croisent.

/1 $pH = pK_a$ lorsque $[HSO_4^-] = [SO_4^{2-}]$.
/1 Lecture graphique avec la bonne précision.

On lit graphiquement : $pK_a (HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$

44. Écrire le bilan de la réaction 3 sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule $(NH_4)_2SO_4$. Le MMA pourra être noté $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$.



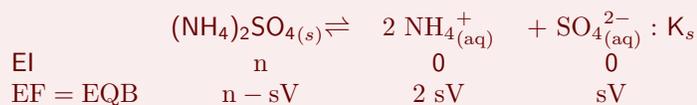
/1 Bons réactifs / produits
/1 Respect de la stœchiométrie

5.2 Étude d'un sous-produit : le sulfate d'ammonium

À l'issue de la réaction 3, on souhaite séparer les différents constituants obtenus, dont le sulfate d'ammonium que l'on cherche à faire précipiter. Nous allons nous intéresser à la solubilité du sulfate d'ammonium.

45. Sachant que $(NH_4)_2SO_4$ se dissout dans l'eau sous la forme d'ions NH_4^+ et SO_4^{2-} , déterminer sa solubilité en quantité puis en masse à $25^\circ C$ dans de l'eau pure.

Le tableau d'avancement de la réaction de dissolution du sulfate d'ammonium s'écrit, en présence d'un excès de solide, et en notant s la solubilité en quantité et V le volume de solution saturée envisagée :



La loi de l'équilibre s'écrit : $K_s = \frac{[\text{NH}_4^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}{(c^\circ)^3} = \frac{(2s)^2 s}{(c^\circ)^3}$

Soit : $s = c^\circ \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

A.N. : $s = \left(\frac{773}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 5,78 \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit la solubilité en masse : $s_m = s \times M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

A.N. : $s_m = 5,78 \times 132,1 = 764 \text{ g.L}^{-1}$

Remarque : on a négligé les propriétés basiques de l'ion sulfate, qui est une base très faible comme en témoigne le diagramme de prédominance de la figure 15. On a aussi négligé les propriétés acides de l'ion ammonium, qui est un acide très faible (son $pK_a = 9,2$ est plutôt élevé pour un acide faible).

- /1 tableau d'avancement (en quantité)
- /1 définition de s (potentiellement dans le tableau)
- /1 Écriture de la loi de l'eqb
- /1 EL de $s = c^\circ (K_s/4)^{1/3}$
- /1 AN : $s = 5,78 \text{ mol/L}$
- /1 EL de $s_m = sM$
- /1 AN : $s_m = 764 \text{ g/L}$

46. Le milieu réactionnel de la réaction 3 présente une concentration initiale élevée en ion sulfate SO_4^{2-} . Expliquer comment est modifiée la solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans une solution contenant déjà initialement l'ion sulfate SO_4^{2-} par rapport à celle calculée dans l'eau pure.

Par effet d'ion commun, la solubilité du sulfate d'ammonium dans une solution contenant déjà des ions sulfate est plus faible que celle du sulfate d'ammonium dans l'eau pure.

Un tableau d'avancement couplé à la loi de l'équilibre mènerait à la relation suivante :

$$K_s = \frac{4 s'^2 (C + s')}{(c^\circ)^3}$$

avec C la concentration en quantité d'ion sulfate initiale, et s' la solubilité en quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en présence de l'ion sulfate initialement). Puisque

$K_s = \frac{4 s^3}{(c^\circ)^3}$, il est immédiat que $s' < s$.

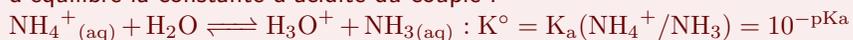
- /1 effet d'ion commun => solubilité plus faible
- /2 expression de s' avec l'effet d'ion commun

Parmi les multiples applications du sulfate d'ammonium, il y a son utilisation comme engrais pour acidifier des sols alcalins.

47. Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ . Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

La base conjuguée de l'ion ammonium NH_4^+ est l'ammoniac NH_3 .

Par définition, la réaction de l'ion ammonium avec l'eau a pour constante d'équilibre la constante d'acidité du couple :

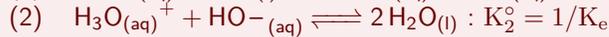


A.N. : $K^\circ = 10^{-9,2} \ll 1$: l'ion ammonium est bien un acide très faible.

- /1 Base conjuguée = NH_3 = ammoniac
- /1 Équation de réaction de l'acide sur l'eau (avec les états physiques)
- /1 Valeur de K_a

48. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^- . Proposer un adjectif pour qualifier la transformation chimique correspondante.

L'équation de réaction de l'ion ammonium avec l'ion hydroxyde est la combinaison linéaire des deux réactions suivantes :



Ainsi : $K_3^\circ = \frac{K_a}{K_e}$

A.N. : $K_3^\circ = \frac{10^{-9,2}}{10^{-14,0}} = 10^{4,8} \gg 1$. La transformation correspondante peut donc être qualifiée de (quasi-)totale, ou encore de quantitative.

/1 Équation de réaction de NH_4^+ avec HO^- (avec les états physiques)

/1 Établissement de $K^\circ = K_a/K_e$ (soit par CL de deux équations, soit par écriture de la loi de l'eqb)

/1 Caractère total de la transformation

Cinétique de la polymérisation du PMMA

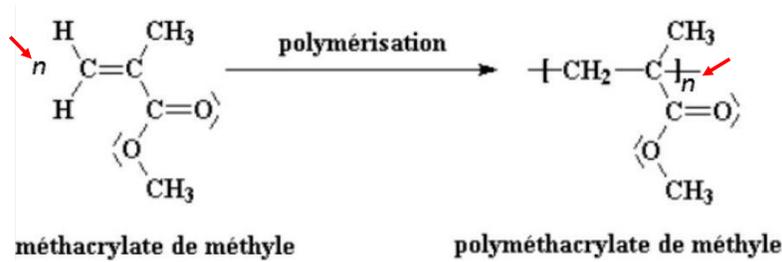


FIGURE 16 – Réaction de polymérisation du MMA en PMMA.

49. Dans un modèle simple la cinétique de réaction de polymérisation est d'ordre 1. Donner la forme de la loi de vitesse de la polymérisation de constante k en fonction de la concentration en monomère $[\text{MMA}]$. Préciser l'unité SI de k .

Si la cinétique est d'ordre 1, alors la loi de vitesse s'écrit : $v_p = k [\text{MMA}]$

La constante de vitesse k a alors la dimension de l'inverse d'un temps :

$[k] = \text{T}^{-1}$, et son USI est le s^{-1} .

/1 Loi de vitesse

$$v_p = k [\text{MMA}]$$

/1 Dimension ou USI de k

50. En déduire la loi d'évolution temporelle de la concentration en monomère MMA.

Par définition de la vitesse de polymérisation : $v_p = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{MMA}]}{dt}$

La loi de vitesse est donc équivalente à l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{1}{n} \frac{d[\text{MMA}]}{dt} = k [\text{MMA}] \Leftrightarrow \frac{d[\text{MMA}]}{dt} + nk [\text{MMA}] = 0$$

Les solutions de cette équation différentielle homogène du premier ordre à coefficients constants sont de la forme : $[\text{MMA}](t) = C \exp(-nk t)$

En tenant compte de la condition initiale, on obtient l'expression :

$$[\text{MMA}](t) = [\text{MMA}](t=0) \exp(-nk t)$$

/1 Définition de v_p

/1 Solutions de l'ED

/1 Expression après prise en compte de la condition initiale

51. Établir la relation entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse k .

Au temps de demi-réaction, on a consommé la moitié de la quantité initiale en MMA, ce qui signifie que : $[\text{MMA}](t = t_{1/2}) = \frac{[\text{MMA}](t=0)}{2} \Leftrightarrow$

$$\exp(-nk t_{1/2}) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{nk}$$

/1 Définition de $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{nk}$$

52. Citer la loi d'Arrhénius. Dans le cas où la température de polymérisation varie de 50°C à 55°C , exprimer puis calculer la variation relative de la vitesse de polymérisation.

La loi d'Arrhénius donne la variation de la constante de vitesse avec la température : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, avec A le facteur pré-exponentiel, qui est une constante.

En notant $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $\theta' = 55^\circ\text{C}$ les températures dans l'échelle Celsius, $T = 323\text{ K}$ et $T' = 328\text{ K}$ les températures correspondantes dans l'échelle absolue, alors les constantes de vitesse correspondantes sont : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ et $k' = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)$.

Pour une concentration donnée en MMA, les vitesses de polymérisation correspondantes s'écrivent : $v_p = k [\text{MMA}]$ et $v'_p = k' [\text{MMA}]$, et la variation relative de vitesse vaut donc :

$$\frac{v'_p - v_p}{v_p} = \frac{k'}{k} - 1 = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right] - 1$$

$$\text{A.N. : } \frac{v'_p - v_p}{v_p} = \exp\left[\frac{162 \cdot 10^3}{8,31}\left(\frac{1}{323} - \frac{1}{328}\right)\right] - 1 = 1,51 > 0$$

Remarque : La vitesse augmente avec la température car l'énergie d'activation est positive.

/1 Expression de la loi d'Arrhénius

/1 Définition de la variation relative de v_p

/1 Expression de la variation relative en fonction de k' et k

/1 Expression de la variation relative en fonction de E_a , R , T et T'

/1 AN : $\frac{\Delta v_p}{v_p} = 1,51$

Données :

Masse molaire de $\text{Na}(\text{OH})$: $M(\text{Na}(\text{OH})) = 40,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et du sulfate d'ammonium : $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$; pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $pK_a = 9,2$

Produit de solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans l'eau à 25°C : $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 773$

Énergie d'activation de la polymérisation du MMA : $E_a = 162\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Aide aux calculs :

$$\log(60) = 1,8 \quad ; \quad \log\left(\frac{8}{3}\right) = 0,4 \quad ; \quad \sqrt{773} = 27,8 \quad ; \quad \left(\frac{773}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 5,78 \quad ; \quad 27,8 \times 132,1 = 3,67 \cdot 10^3$$

$$\frac{27,8}{132,1} = 0,210 \quad ; \quad 5,78 \times 132,1 = 764 \quad ; \quad \frac{5,78}{132,1} = 4,38 \cdot 10^{-2}$$

$$\exp\left(\frac{162}{8,31} \times \left[\frac{1}{50} - \frac{1}{55}\right]\right) = 1,036 \quad ; \quad \exp\left(\frac{162}{8,31} \times \left[\frac{1}{323} - \frac{1}{328}\right]\right) = 1,001 \quad ; \quad \exp\left(\frac{162 \cdot 10^3}{8,31} \times \left[\frac{1}{323} - \frac{1}{328}\right]\right) = 2,51$$