DS 3 - Physique-chimie

Vendredi 13 janvier - 4h

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de quatre parties indépendantes

1 Equilibre en solution aqueuse

Considérons un système de volume $20\,\text{mL}$ évoluant selon la réaction d'équation bilan :

$$CH_3COOH\,(aq) + F^-(aq) = CH_3COO^-(aq) + HF\,(aq)$$

Sa constante d'équilibre à $25\,°C$ vaut $K = 10^{-1,60} = 2,5 \times 10^{-2}$.
Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initales suivantes :

Q1. $[CH_3COOH]_i = [F^-]_i = c = 0,1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_i = [HF]_i = 0$

Q2. $[CH_3COOH]_i = [F^-]_i = [CH_3COO^-]_i = [HF]_i = c = 0,1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2 Equilibre en phase gazeuse

Un récipient de volume constant $V = 3,0\,\text{L}$ contient initialement $0,75\,\text{mol}$ de $COBr_2$, qui se décompose à une température de $300\,\text{K}$ maintenue constante selon la réaction suivante :

$$COBr_2(g) \rightleftharpoons CO\,(g) + Br_2(g)$$

La constante d'équilibre à $300\,\text{K}$ vaut 10

Q3. Donner l'activité de chaque gaz en fonction du nombre de mole de celui-ci, de R, de T et de V.

Q4. Déterminer la composition finale du système à l'équilibre.

Q5. Calculer le pourcentage de $COBr_2$ décomposé.

Q6. L'équilibre précédente étant réalisé, on ajoute $0,50\,\text{mol}$ de monoxyde de carbone. Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et conclure quand à l'évolution ultérieure du système. Commenter en particulier le signe de ξ_{eq} de ce nouvel équilibre.

Q7. Déterminer la composition du système lorsqu'un nouvel état d'équilibre est observé.

3 Décomposition du peroxodisulfate

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8{}^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène gazeux en formant des ions sulfate $SO_4{}^{2-}$, ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à $25\,°C$ d'un laboratoire dans que sa concentration ne soit trop altérée.
Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxodisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8{}^{2-}$ calcule à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à $80\,°C$.

t (min)	0	50	100	150	200	250
C ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Q8. Écrire l'équation de la réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate dans l'eau. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?

Q9. Quel est l'intérêt de mener une étude expérimentale à $80\,°C$ alors que la pièce de stockage n'est qu'à $25\,°C$?

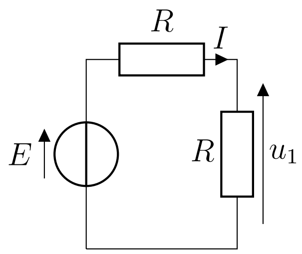
Q10. Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.

Q11. Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?

Q12. Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

4 Divisions successives d'une tension de référence

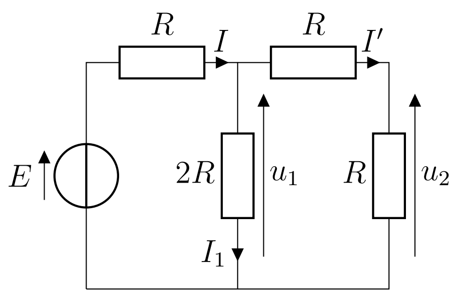
On alimente une association de deux résistances R avec une source idéale de tension de force électromotrice E (cf. schéma).



Q13. Établir l'expression de l'intensité I délivrée par le générateur et de la tension u_1 en fonction de E et de R.

Q14. Quel nom donne-t-on à ce type de montage ?

La résistance R de droite, celle sous la tension u_1, est remplacée par une association de trois résistances : une de valeur $2R$ et deux de valeur R montées comme l'indique le nouveau schéma. Ce montage est dit à deux étages.

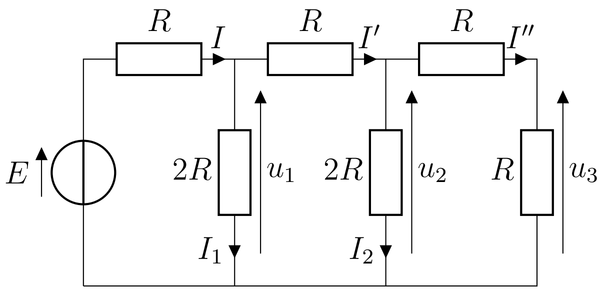


Q15. Montrer que l'intensité I délivrée par le générateur est la même que dans le montage précédent en utilisant les lois d'association de résistances.

Q16. Établir une relation entre I et I_1 en exploitant la relation de diviseur de courant, relation à démontrer au préalable.

Q17. En déduire les valeurs de I', u_1 et u_2 en fonction de E et de R.

Q18. Analyser le montage ci-dessous, montage dit à trois étages, et donner les valeurs des intensités et des tensions indiquées en fonction de E et de R.



Q19. On choisit une tension de référence telle que $E = 2{,}56\,\mathrm{V}$. Combien de résistances faut-il pour obtenir une tension de $0{,}08\,\mathrm{V}$ en bout de chaîne ?

5 Stratégies de charge d'un condensateur

Un "supercondensateur" est un condensateur de technique particulière, qui permet d'obtenir une capacité élevée pour un encombrement réduit, et donc une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaires entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques. Ils sont utilisés dans des domaines variés, dont la propulsion de bateaux, de bus ou de tramway. Leur faible résistance interne permet des courants élevés et donc des charges rapides et des puissances de sortie importantes.
Lorsqu'un condensateur est utilisé comme une batterie, la question de sa recharge se pose. L'énergie est prélevée sur le réseau électrique, et on souhaiterait que 100% de cette énergie soit transférée au condensateur. Nous allons montrer que ceci dépend de la stratégie de charge retenue.
On raisonne sur le circuit ci-dessous pour envisager deux méthodes de recharge

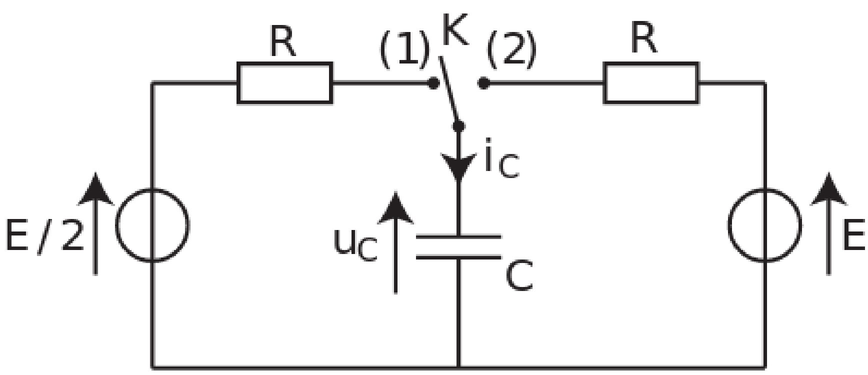


Schéma de recharge d'un condensateur.

5.1 Premier procédé de charge

L'interrupteur K est d'abord dans la position intermèdiaire où il n'établit aucun contact. Le condensateur étant initialement déchargé, on bascule l'interrupteur K dans la position (2) à $t = 0$. On peut alors ignorer la partie gauche.

Q20. Établir l'équation différentielle portant sur u_c. On la mettra sous la forme $\dfrac{\mathrm{d}u_c}{\mathrm{d}t} + \dfrac{u_c}{\tau} = \dfrac{E}{\tau}$ avec τ un paramètre dont on précisera l'expression.

Q21. Déterminer sans utiliser l'équation différence la valeur de $u_c(0^+)$ (juste après le basculement de l'interrupteur).

Q22. Résoudre l'équation différentielle obtenue ci-dessus.

Q23. Tracer l'allure de la solution.

Q24. Donner en fonction de C et R l'expression de l'énergie stockée par le condensateur à la fin de sa charge.

Q25. Démontrer que le courant i_c s'écrit pour tout $t \leq 0$: $i_c(t) = \frac{E}{R}e^{-t/\tau}$.

Q26. Calculer alors l'énergie électrique fournie par le générateur sur l'ensemble de la charge. Pour cela exprimer la puissance fournie par le générateur.

On appelle "rendement de la charge du condensateur" le rapport entre l'énergie stockée par le condensateur à l'issus de la charge et de l'énergie fournie par le générateur au cours de cette charge :

$$\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{stockée}}}{\mathcal{E}_{\text{fournie}}}$$

Q27. Quel est la valeur du rendement de la charge avec la méthode envisagée ?

5.2 Second procédé de charge

On souhaite utiliser une méthode qui permet d'améliorer le rendement de la charge. On réalise une charge en deux temps. Le condensateur est initialement déchargé. L'interrupteur K est d'abord dans la position intermédiaire où il n'établit aucun contact. Puis il est fermé en position (1) à t = 0. Lorsque le régime transitoire qui s'ensuit est achevé, l'interrupteur est basculé en position (2).

Q28. Déterminer l'expression de $u_c(t)$ pendant la première phase de la charge.

Q29. Déterminer en fonction de R et de C l'expression de l'instant t_1 pour lequel la tension u_c aux bornes du condensateur atteint 99% de sa valeur finale au cours de cette première étape.

Dans la suite on considérera que la charge est totalement achevée à cet instant t_1 (donc $u_c(t_1) \approx E/2$) et qu'on passe en phase 2 (basculement de l'interrupteur en position (2)).

Q30. Exprimer la tension $uc_(t)$ aux bornes du condensateur au cours de la deuxième phasse de charge, qui commence à t_1 en résolvant l'équation différentielle. Attention à l'expression de la condition initiale.

Q31. Tracer l'allure de $u_c(t)$ en fonction du temps au cours de l'ensemble des deux phases de charge.

Q32. Exprimer l'intensité i_c qui traverse le condensateur pendant les deux phases de charge. On distinguera les cas en fonction de t.

Q33. Déterminer l'énergie électrique fournie par les deux générateurs pendant la charge. On pourra utiliser $e^{-5} \approx 0$.

Q34. En déduire le rendement pour cette nouvelle façon de procéder. Conclure quant aux avantages et désavantages.

Peut-on envisager une méthode qui permette d'atteindre un rendement de 100% ? Avec quel désavantage ?

5.3 Résolution numérique

On souhaite tracer la courbe approchée de $u_c(t)$ obtenue par la méthode d'Euler à partir de l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}u_c}{\mathrm{d}t} + \frac{u_c}{\tau} = \frac{E}{\tau}$$

Q35. Expliquer brièvement le principe de la méthode d'Euler.

Q36. Écrire la relation de récurrence qui permet de calculer $u_c(t + dt)$ à partir de $u_c(t)$.

On donne ci-dessous un extrait de l'algorithme utilisé.

```
1  import numpy as np
2
3  R = 1e3
4  C = 1e-6
5  tau = R*C
6  E = 10
7
8
9  dt = tau/100 # Pas de temps
10 tf = 5*tau # Durée de la simulation
11 N = # Calcul du nombre d'itérations
12
13 t = np.zeros(N)
14 u = np.zeros(N)
15
16 u[0] = 0 # Condensateur initialement déchargé
17 t[0] = 0 # Temps initial
18
19 for i in range (N-1):
20     u[i+1] =
21     t[i+1] =
22
23 plt.figure (1)
24 plt.plot(...)
25 plt.xlabel(" t (s) ")
26 plt.ylabel(" u_c (V) ")
27 plt.legend()
28 plt.show()
```

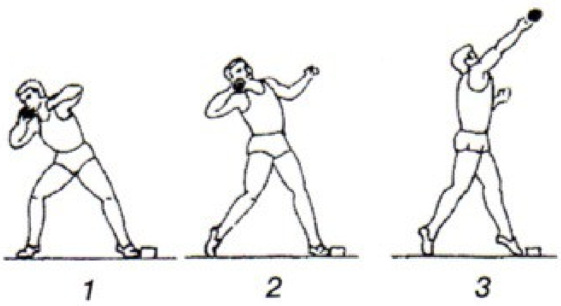
Q37. Compléter l'expression du nombre d'itérations N en fonction de dt et tf

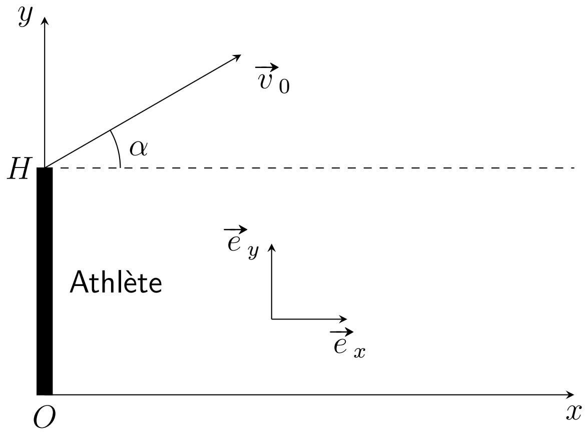
Q38. Au sein de la boucle for, écrire les deux instructions manquantes (lignes 20 et 21).

Q39. Indiquer comment compléter le contenant de la commande **plot** afin de tracer la vitesse en fonction du temps.

6 Lancer de poids

Pour éviter les confusions, nous appellerons "boulet" le projectile étudié afin de réserver le mot "poids" à la force de la pesanteur.
Un athlète, de hauteur H bras levé, lance un boulet de masse m avec une vitesse initiale v_0 située dans le plan xOy, sous l'angle α par rapport au sol (figure ci-dessous). Le but de ce problème est d'étudier la modélisation du lancer puis de déterminer les conditions du "meilleur lancer".





On suppose que le boulet n'est soumis qu'à la force de pesanteur dès qu'il a quitté la main de l'athlète. Ainsi, on est dans le cas d'un mouvement uniformément accéléré. Les conditions initiales du mouvement correspondent à l'instant et au point de l'espace où le boulet est lâché. On a :

$$\vec{a}(0) = -g\vec{e}_y$$

6.1 Équations horaires du mouvement

Q40. Déterminer l'expression du vecteur vitesse initial $\vec{v}_0$ dans la base $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$.

Q41. Déterminer l'expression du vecteur position initial.

Q42. Établir les équation horaires du mouvement $x(t)$ et $y(t)$.

Q43. Déterminer la nature du mouvement du boulet suivant l'axe Ox.

6.2 Sommet de la trajectoire

Q44. Montrer que l'expression du temps t_s nécessaire depuis le lancer pour que le boulet atteigne le sommet S de la trajectoire est :

$$t_s = \frac{v_0 \sin\alpha}{g}$$

On note (x_s, y_s) les coordonnées du sommet S de la trajectoire du boulet.

Q45. Établir l'expression de l'abscisse x_s en fonction de v_0, g et α.

Q46. Établir l'expression de la coordonnée y_s en fonction de H, v_0, g et α.

6.3 Détermination du meilleur lancer

On cherche à établir l'angle α_m qui est une valeur de l'angle α qui permet de réaliser le meilleur lancer pour une vitesse initiale v_0 fixée. On suppose α compris entre 0 et $\pi/2$.

Q47. A partir des équations horaires du mouvement $x(t)$ et $y(t)$, exprimer l'équation $y(x)$ de la trajectoire du boulet.

Q48. Établir l'équation du second ordre régissant la coordonnée x_c du point de chute du boulet sur le sol. On mettra cette équation sous la forme :

$$Ax_c^2 + Bx_c + C = 0$$

avec $A = \frac{g}{2v_0^2}$, B et C étant des paramètres ne dépendant que de H et α.
Une étude mathématique de cette équation permet d'exprimer la valeur maximale de x_c, notée x_{cm} qui correspond au meilleur lancer. On montre que :

$$x_{cm} = \frac{2H\cos(\alpha_m)\sin(\alpha_m)}{\cos^2(\alpha_m) - \sin^2(\alpha_m)} \tag{1}$$

A partir de l'équation de la trajectoire, et en imposant les conditions des valeurs de x_{cm} et α_m, on peut établir la relation

$$\tan^2(\alpha_m) = \frac{1}{1 + aH} \tag{2}$$

avec

$$a == \frac{2g}{v_0^2} \tag{3}$$

Q49. Montrer par une analyse dimensionnelle que l'expression de l'équation 3 conduit bien à une dimension correcte pour cette grandeur.

Q50. Établir l'expression $x_{cm} = \frac{v_0}{g}\sqrt{v_0^2 + 2gH}$. On pourra préalablement exprimer x_{cm} en fonction de $\tan(\alpha_m)$ à partir de l'équation 1, puis utiliser les équation 2 et 3.

Q51. Étudier qualitativement l'influence de la taille de l'athlète sur le meilleur lancer.

Q52. Application numérique : calculer x_{cm} et α_m à partir des données du problème.
Le record du monde féminin du lancer du poids est actuellement de $22{,}63$ m.