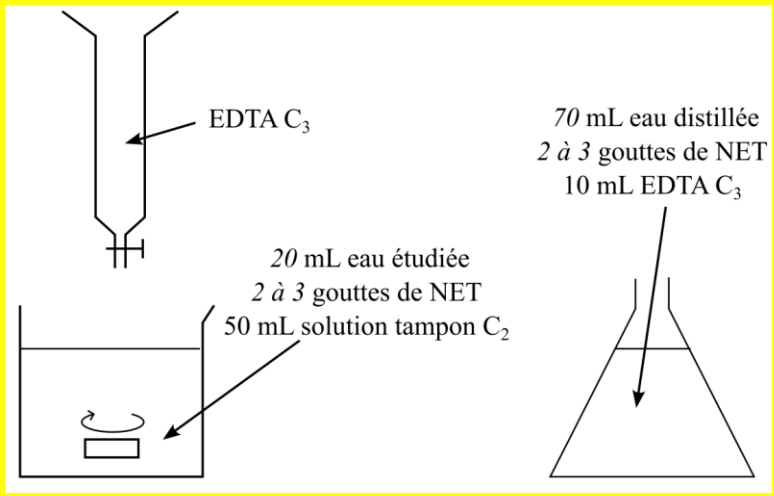
Problème n°1 : Dureté d'une eau CCINP PSI 2025 PhCh

Q25. Les constantes d'équilibres des deux réactions sont bien plus grandes que 10^2, donc les réactions peuvent bien être considérées quasi-totales.

Q26. Pour le dosage, on transvase plutôt la solution à doser dans un bécher.



Q27. Les ions Y^{4-} de l'EDTA, qui ont une nature basique, peuvent réagir avec des éventuels acides présents dans l'eau étudiée pour former HY^{3-}, selon une réaction acido-basique. La solution tampon permet de neutraliser ces réactions acido-basiques. Les ions Y^{4-} ne pourront alors réagir qu'avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (réactions de complexation), ce qui permettra de doser ces ions.

Q28. Dans l'eau distillée, il n'y a pas d'ions Ca^{2+} ni Mg^{2+}, donc conformément à ce que dit l'énoncé, la solution témoin est bleue.

Cette solution témoin sert à repérer le virage, le changement de couleur. On doit alors obtenir la couleur de la solution témoin puisqu'à la fin du dosage, il n'y a plus de Ca^{2+} ni Mg^{2+}.

Q29. Ce n'est pas clairement dit, mais il semblerait que la concentration de l'EDTA dans la burette soit C_3, comme pour l'EDTA introduit dans la solution témoin.

Le changement de couleur, donc l'équivalence, sera obtenu lorsque le nombre de moles de Ca^{2+}initialement présentes dans l'eau étudiée, plus le nombre de moles de Mg^{2+}initialement présentes également, sera égal au nombre de moles de Y^{4-} versées depuis la burette.

On peut donc écrire : $V_1([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) = C_3 V_{éq}$, d'où $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = \frac{V_{éq}}{V_1} C_3$.

Et puisqu'un degré hydrotimétrique correspond à une concentration en ions calcium et magnésium de 0,1 mol par m^3, c'est-à-dire 10^{-4} mol par litre, le degré hydrotimétrique de la solution étudiée est donc, vu que C_3 est en mol par litres : $d = \frac{V_{éq}}{V_1} C_3 \times 10^4$

Remarque : la réaction de l'EDTA avec la solution tampon sera une réaction secondaire par rapport à la réaction prépondérante entre l'EDTA et les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (cf Q25). Elle ne se fera donc qu'après l'équivalence.

Q30. On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H_3^0 = -\Delta_f H^0(CaCO_3, s) + \Delta_f H^0(Ca^{2+}, aq) + \Delta_f H^0(CO_3^{2-}, aq)$$

D'où $\Delta_r H_3^0 = 1207{,}6 - 542{,}83 - 677{,}14 = -12{,}37\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

D'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d(\ln(K^0))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$, donc la constante K^0 est une fonction décroissante de la température. En conséquence, la réaction se déplace moins dans le sens direct à haute température, c'est-à-dire que le calcaire se dissout moins à haute température, donc il se dépose plus sur les canalisations.

Q31. Le diagramme de prédominance des différentes espèces est donné ci-dessous en fonction du pH.

En présence de vinaigre blanc, donc d'acide acétique CH_3COOH, il y a une vive réaction entre cette espèce CH_3COOH et les ions carbonate CO_3^{2-}, puisque leurs domaines dont disjoints. Ainsi, les ions CO_3^{2-} sont consommés et ne peuvent plus s'associer aux ions Ca^{2+} pour former du calcaire $CaCO_3(s)$. Et si on ajoute beaucoup de vinaigre, le pH sera acide et c'est la forme $H_2CO_3(aq)$ qui prédominera :

$$CaCO_3(s) + 2CH_3COOH\,(aq) = Ca^{2+}(aq) + 2CH_3COO^-(aq) + H_2CO_3(aq)$$

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_3COOH & 4{,}7 & CH_3COO^- & 6{,}4 & CH_3COO^- & 10{,}3 & CH_3COO^- & & \\ H_2CO_3 & | & H_2CO_3 & | & HCO_3^- & | & CO_3^{2-} & \longrightarrow & pH \end{array}$$

Pb n°2 : réaction chimique

1 – $P_{4,s} + 3\ O_{2,g} = P_4O_{6,g}$ $\boxed{\Delta_rH° = \Delta_{sub}H°(P_4) + 6\ \Delta_{diss}H°(P\text{-}P) + 3\ \Delta_{diss}H°(O\text{=}O) - 12\ \Delta_{diss}H°(P\text{-}O)}$

en négligeant l'enthalpie de sublimation de P_4 on obtient $\boxed{\Delta_rH° = -\ 1317\ kJ.mol^{-1}}$

2 – A l'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'écrit : $Kp = \dfrac{P_{Cl_2}P_{PCl_3}}{P°P_{PCl_5}}$

Initialement 1 mol de PCl_5 donc on a à l'équilibre :

$n(PCl_5) = 1 - \xi$ $n(PCl_3) = n(Cl_2) = \xi$ $n_{total\ gaz} = 1 + \xi$

$Kp = \dfrac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)}\cdot\dfrac{Ptot}{P°} = \dfrac{2\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)}$ $\boxed{f_1(\xi) = \dfrac{2\xi^2}{(1-\xi)\ (1+\xi)}}$

3 – On calcule le volume grâce aux conditions initiales et à l'équation d'état des gaz parfaits : $V = \dfrac{RT}{P_{init}}$.

A l'équilibre, la loi des gaz parfaits donne $V = \dfrac{(1+\xi)RT}{P_{tot}}$.

En combinant les deux, il vient $P_{tot} = P_{init}(1+\xi)$.

La loi d'action des masses à l'équilibre s'écrit $Kp = \dfrac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)}\cdot\dfrac{P_{tot}}{P°} = \dfrac{P_{init}\,\xi^2}{(1-\xi)P°}$ $f_2(\xi) = \dfrac{2\xi^2}{(1-\xi)}$.

4 – idem question 2 avec $n_{total\ gaz} = 2 + \xi$: $Kp = \dfrac{\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)}\cdot\dfrac{P_{tot}}{P°}$ $f_3(\xi) = \dfrac{2\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)}$.

Problème n°3 : Ondes transversales dans une corde sans raideur

1°) En appliquant le théorème de la résultante dynamique à une tranche dx de corde dans le référentiel du laboratoire, et en projetant sur l'axe (Ox), on montre en approximant $\cos(\alpha)$ à 1 que la norme de la tension est bien la même tout le long.

2°) En projetant cette fois sur l'axe (Oz), on obtient (cf cours) : $\boxed{\dfrac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \dfrac{\mu_0}{T_0}\dfrac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0}$.

3°) La célérité c de l'onde est donc $\boxed{c = \sqrt{\dfrac{T_0}{\mu_0}}}$.

4°) On s'intéresse aux solutions de la forme $z(x,t) = Z_0 \sin(kx+\varphi)\cos(\omega t+\psi)$, Z_0, φ et ψ étant des constantes.

a) On remplace dans l'équation de d'Alembert, et comme ceci est valable pour tout x et pour tout t, cela conduit à

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}.$$

b) La condition aux limites $z(0,t) = 0$ conduit à $\varphi = 0$ (par exemple). Puis $z(L,t) = 0$ à $kL = p\pi$, d'où $\dfrac{2\pi L\nu_p}{c} = p\pi$, puis $\nu_p = p\,\nu_0$, où $p \in \mathbb{N}^*$, avec $\nu_0 = \dfrac{c}{2L}$ qui représente la $\boxed{\text{fréquence du mode propre fondamental}}$.

c) Application numérique : $\boxed{c = 2L\nu_0 = 69\ m.s^{-1}}$ et $\boxed{T_0 = \dfrac{\mu\pi d^2}{4}c^2 = 39\ N}$, car $\mu_0 = \mu S = \dfrac{\mu\pi d^2}{4}$, en notant d le diamètre et μ la masse volumique.

5°)

a) Une onde stationnaire est une $\boxed{\text{onde qui ne se propage pas}}$; les dépendances de z par rapport à x et à t sont découplées ; $z(x,t)$ se met sous la forme d'un produit d'une fonction de x seul par une fonction de t seul.

b) On remplace dans l'équation de d'Alembert : $f''(x)\cos(\Omega t) - \dfrac{-\Omega^2}{c^2}f(x)\cos(\Omega t) = 0$. Et puisque ceci doit être vrai pour tout t, cela conduit à $f''(x) + \dfrac{\Omega^2}{c^2}f(x) = 0$.

c) La solution est $f(x) = B\cos\left(\dfrac{\Omega}{c}x + \beta\right)$, et $f(L) = 0$ conduit par exemple à $\beta = -\dfrac{\Omega L}{c} + \dfrac{\pi}{2}$, d'où $z(x,t) = B\sin\left(\dfrac{\Omega(L-x)}{c}\right)\cos(\Omega t)$.

Puis $z(0,t) = A\cos(\Omega t)$ entraîne $B = \dfrac{A}{\sin\left(\frac{\Omega L}{c}\right)}$, et finalement, $f(x) = A\dfrac{\sin\left(\frac{\Omega(L-x)}{c}\right)}{\sin\left(\frac{\Omega L}{c}\right)}$.

d) Les nœuds de vibration correspondent à $f(x) = 0$, d'où $x_N = L - p\dfrac{\pi c}{\Omega} = L - p\dfrac{\lambda}{2}$., avec p entier. Ainsi, deux nœuds consécutifs sont distants de $\dfrac{\lambda}{2}$.

e) Les ventres sont les points de la corde où l'amplitude du mouvement est maximale. Ils correspondent aux valeurs x_V de x telles que $\sin\left(\frac{\Omega(L-x_V)}{c}\right) = \pm 1$, d'où $x_V = L - \frac{\pi c}{2\Omega} - p\frac{\pi c}{\Omega} = L - \frac{\lambda}{4} - m\frac{\lambda}{2}$; m entier :

Ils sont décalés de $\frac{\lambda}{4}$ par rapport aux nœuds.

f) Il y a résonance quand l'amplitude des vibrations devient très grande, donc ici pour $\sin\left(\frac{\Omega L}{c}\right) = 0$, ce qui veut dire que $\Omega = \frac{p\pi c}{L}$, donc Ω est une pulsation propre. Pour ces pulsations, l'amplitude de vibration de la corde au niveau d'un ventre est infinie avec le modèle utilisé.

On voit là les limites du modèle, qui ne prend pas en compte les défauts de la corde et les frottements.

Problème n°4 : Centrale TSI 2025 PhCh2

Q1. Dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :

$$\overrightarrow{grad}P = \rho_0\,\vec{g} = -\rho_0 g\,\overrightarrow{e_z}$$

On la projette selon (Ox) et (Oy), et on obtient que P ne dépend pas de x ni de y, donc n'est fonction que de z.
Enfin, on projette selon (Oz) et on obtient la relation donnée dans l'énoncé : $\frac{dP}{dz} = -\rho_0 g$.

Q2. On intègre l'équation différentielle, en supposant ici ρ_0 constante : $P(z) = -\rho_0 g z + P$, soit encore :

$$P(z) = -\rho_0 g z + P_{atm}.$$

Numériquement, $P(-4000) = -1025 \times 9{,}81 \times (-4000) + 1{,}01.10^5 = 403.10^5$ Pa.

Q3. Nouvelle équation différentielle : $\frac{dP}{dz} = -\rho_0(1 - \chi_e P_{atm} + \chi_e P)g$.
On peut séparer les variables : $\frac{dP}{1-\chi_e P_{atm}+\chi_e P} = -\rho_0\, g\, dz$, ou encore $\frac{\chi_e\, dP}{1-\chi_e P_{atm}+\chi_e P} = -\rho_0\, g\, \chi_e\, dz$
On intègre entre 0 et z : $\ln\left(\frac{1+\chi_e\, P(z) - \chi_e\, P_{atm}}{1}\right) = -\rho_0\, g\, \chi_e\, z$, d'où $1 + \chi_e(P(z) - P_{atm}) = \exp(-\rho_0\, g\, \chi_e\, z)$,
que l'on peut encore écrire : $P(z) = P_{atm} + \frac{\exp(-\rho_0\, g\, \chi_e\, z)-1}{\chi_e}$.
A une altitude de $z_{min} = -4000$m on obtient $P(-4000) = 1{,}01 \cdot 10^5 + \frac{\exp(1025\times 9{,}81\times 4{,}5\cdot 10^{-10}\times 4000)-1}{4{,}5\cdot 10^{-10}} = 407.10^5$ Pa.
Conclusion : on trouve bien une pression un peu plus importante en prenant en compte la légère compressibilité de l'eau, car celle-ci se tasse un peu plus et à -4000 m de profondeur, on a un peu plus de masse d'eau que prévu au-dessus de nous. Mais l'écart n'est pas énorme.

Q4. En remplaçant le $P(z)$par son expression obtenue dans Q3, la formule donnant la masse volumique de l'eau devient $\rho_e(z) = \rho_0\ \exp(-\rho_0\, g\, \chi_e\, z)$. Donc, numériquement,
$\rho_e(z_{min}) = \rho_e(-4000) = 1025 \times \exp(1025 \times 9{,}81 \times 4{,}5 \cdot 10^{-10} \times 4000)$, qui fait bien 1044 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Q5. On applique le théorème de la résultante dynamique à l'équilibre (appelé théorème de la résultante statique en, S2I) au flotteur, dans le référentiel terrestre, supposé galiléen : en notant $\overrightarrow{\pi_A}$ la poussée d'Archimède :

$$\overrightarrow{\pi_A}(z_{min}) + m_f\,\vec{g} = \vec{0}$$

D'où, en projetant sur l'axe vertical ascendant : $m_f g = \rho_e(z_{min})V_0 g$, puis $V_0 = \frac{m_f}{\rho_e(z_{min})}$.
Numériquement, $V_0 = \frac{26{,}0}{1044} = 24{,}9$ L .Ou 0,0249 m^3.

Q6. Notons α la fraction émergée cherchée. On néglige la masse volumique de l'air devant celle de l'eau.
La même démarche qu'à la question Q5 conduit cette fois à $m_f = \rho_e(0)(V_0(1-\alpha) + V_{p,max})$,
d'où $V_{p,max} = \frac{m_f}{\rho_e(0)} - V_0(1-\alpha) = \frac{m_f}{\rho_0} - V_0(1-\alpha) = \frac{m_f}{\rho_0} - \frac{m_f}{\rho_e(z_{min})}(1-\alpha)$.
Numériquement, $V_{p,max} = \frac{26{,}0}{1025} - \frac{26}{1044} \times (0{,}98) = 0{,}960$ L

Q7. Tout d'abord, une remarque : on ne nous dit pas si la réserve d'huile dans le flotteur est pressurisée ou non : l'intérieur du flotteur est-il à la pression atmosphérique ou bien à la pression ambiante ? Cela change pas mal de choses pour la question qui vient. Vues la question posée, il semblerait que ce soit la première hypothèse.
Lorsque le vérin doit envoyer de l'huile dans la vessie, il doit la faire sortir à la pression ambiante, et le travail élémentaire fourni par le vérin est alors (méthode du volume balayé) : $\delta W = +(P(z) - P_{atm})dV_p$.

La question est alors : comment choisir l'évolution de V_p en fonction de z ? Le résultat du calcul en dépend.

La solution la plus simple pour les calculs est d'imaginer qu'on gonfle la vessie très rapidement, de sorte qu'elle soit gonflée avant même que le flotteur ne commence à remonter.
Le travail du vérin est alors $W_1 = (P(z_{min}) - P_{atm})V_{p,max}$. Numériquement, $W_1 = 39$ kJ.

Mais ce premier calcul n'est pas très satisfaisant. En effet, expulser toute l'huile là où la pression est la plus élevée coûte cher en énergie. Et ce n'est pas nécessaire, on arrivera à faire remonter le flotteur en gonflant la vessie au fur et à mesure, en profitant du fait que la pression sera de plus en plus faible, donc le coût énergétique sera moindre.

Pour y voir plus clair, on isole le flotteur avec sa vessie et on lui applique le théorème de la résultante dynamique dans le référentiel terrestre, supposé galiléen :

$$\overrightarrow{\pi_A} + m_f\,\vec{g} = m_f\vec{a},$$

$$\text{c'est-à-dire } \rho_e(z)\left(V_0 + V_p(z)\right) g\,\overrightarrow{e_z} - m_f g\,\overrightarrow{e_z} = m_f\,\vec{a}$$

Le flotteur pourra remonter à la surface, si l'accélération est en permanence verticale ascendante, c'est-à-dire si pour tout z, $\rho_e(z)\left(V_0 + V_p(z)\right) \geq m_f$.

On peut donc se fixer, par exemple, que pour tout z, $\rho_e(z)\left(V_0 + V_p(z)\right) = \beta m_f$, avec $\beta > 1$.

Cela conduit à $V_p(z) = \frac{\beta m_f}{\rho_0 \exp(-\rho_0\, g\, \chi_e\, z)} - V_0$, c'est-à-dire $V_p(z) = \frac{\beta m_f}{\rho_0}\exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z) - V_0$.

En appelant $V_{p,min}$ la valeur de V_p que donne cette relation pour $z = z_{min}$, il y a donc un premier travail à fournir par le vérin, pour expulser dans la vessie le volume d'huile $V_{p,min}$, sous une pression $P(z_{min})$:

$$W_{2a} = (P(z_{min}) - P_{atm})V_{p,min} = (P(z_{min}) - P_{atm})\left(\frac{\beta m_f}{\rho_0}\exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z_{min}) - V_0\right)$$

Puis, quand l'altitude (qui est négative) passe de z à $z + dz$, avec $dz > 0$, le volume de la vessie doit varier de :
$dV_p = \rho_0\, g\, \chi_e \frac{\beta m_f}{\rho_0}\exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z)\ dz$, soit $dV_p = g\, \chi_e \beta m_f \exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z)\ dz$

D'où $\delta W = g\, \chi_e \beta m_f \exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z)\left(\frac{\exp(-\rho_0\, g\, \chi_e\, z) - 1}{\chi_e}\right) dz$. Ou encore $\delta W = g\, \beta m_f (1 - \exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z))\, dz$.

Il ne reste plus qu'à intégrer ceci de $z_{min} = -4000$ m à $z_{max} = 0$, pour trouver la seconde partie du travail :

$$W_{2b} = g\, \beta m_f\left(z_{max} - z_{min} + \frac{-1 + \exp(\rho_0\, g\, \chi_e\, z_{min})}{\rho_0\, g\, \chi_e}\right)$$

Il reste à choisir la valeur de β. On peut la choisir en lien avec le coefficient α de la question Q6, c'est-à-dire pour que la relation $\rho_e(z)\left(V_0 + V_p(z)\right) = \beta m_f$ soit encore vérifiée à la fin quand le flotteur est en surface :

$$\rho_e(0)\left(V_0 + V_{p,max}\right) = \beta m_f = \beta \rho_e(0)(V_0(1-\alpha) + V_{p,max})$$

D'où $\left(V_0 + V_{p,max}\right) = \beta(V_0(1-\alpha) + V_{p,max})$, ou encore $V_0\left(1 - \beta(1-\alpha)\right) = (\beta - 1)V_{p,max}$, et donc

$V_0\left(1 - \beta(1-\alpha)\right) = (\beta - 1)\left(\frac{m_f}{\rho_0} - V_0(1-\alpha)\right)$, c'est-à-dire $1 - \beta(1-\alpha) = (\beta - 1)\left(\frac{m_f}{\rho_0 V_0} - 1 + \alpha\right)$

Ou encore $\beta(-1+\alpha) = \beta\left(\frac{m_f}{\rho_0 V_0} - 1 + \alpha\right) - \frac{m_f}{\rho_0 V_0} - \alpha$, soit $\beta\frac{m_f}{\rho_0 V_0} = \frac{m_f}{\rho_0 V_0} + \alpha$

$$\beta = 1 + \alpha\frac{\rho_0 V_0}{m_f} = 1 + 0{,}02 \times \frac{1025 * 26}{26 \times 1044} = 1{,}020$$

On peut alors faire l'application numérique : $W_2 = W_{2a} + W_{2b} = 29{,}5$ kJ. (20,1+9,4).

C'est mieux que la première solution, mais on pourrait certainement faire encore mieux. La première partie du travail (W_{2a}) est la plus coûteuse. Il faudrait expulser moins d'huile au début, lorsque la pression est très élevée.

On pourrait se contenter de prendre par exemple $\beta = 1{,}001$, puis finir de gonfler la vessie une fois en surface, ce qui aura un coût énergétique quasi-nul.

On obtiendrait alors $W_3 = W_{3a} + W_{3b} = 10{,}5$ kJ. (1,3+9,2). C'est bien mieux !