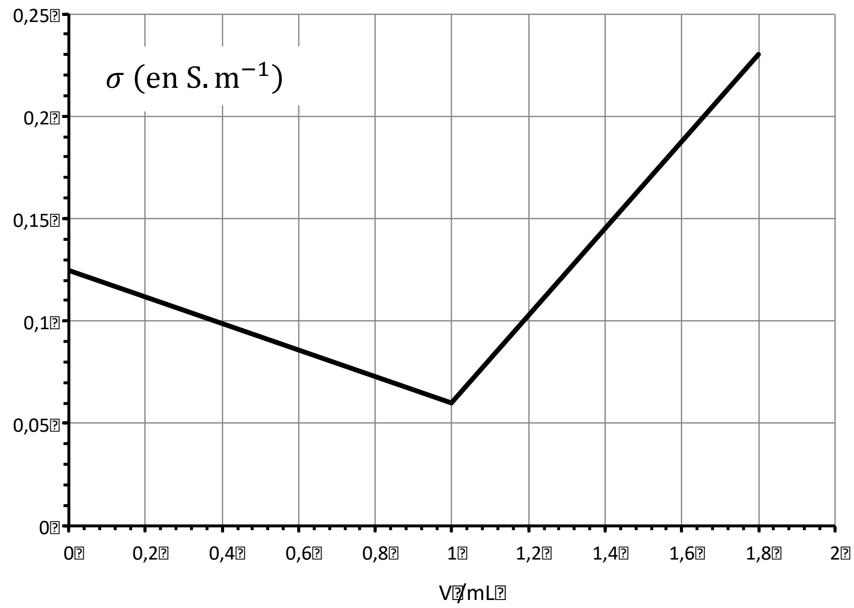
Problème n°1 : Chimie

A) Basicité et carbonatation d'un béton

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ *confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions* Ca^{2+} *et* OH^- *(compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à* $V_0=100,0$ mL*, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (*H_3O^+*,* Cl^-*) de concentration* $c=0,50$ mol.L^{-1}*. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité* σ*) de la solution titrée en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.*



Q1. Ecrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.

Q2. En exploitant le graphe ci-contre, déterminer le pH de la solution prélevée à la surface du béton, avant le début du dosage.

Q3. Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(V)$ obtenue.

Q4. Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique, préciser la valeur qu'aurait eu le pH au point équivalent.

<u>Données pour la partie A</u> :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en mS.m^2.mol^{-1})

Ion	$H^+(aq)$	$Cl^-(aq)$	$HO^-(aq)$
Λ^0	35,0	7,6	19,8

B) Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

Données :

— R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1},

— Grandeurs thermodynamiques :

Composés	C(s)	$O_{2(g)}$	CO(g)	CO_2(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	0	0	- 110,5	- 393,5
S°_m (J.mol^{-1}.K^{-1})	5,7	205,0	197,6	213,6

où $\Delta_f H^\circ$ et S°_m sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard des espèces considérées à 298 K supposées indépendantes de la température.

On se propose de déterminer les conditions de pression nécessaires pour obtenir du chrome Cr(s) ou du carbure de chrome $Cr_{23}C_{6(s)}$ à partir du sesquioxyde de chrome $Cr_2O_{3(s)}$, à 1 273 K et en présence de carbone graphite. On considère pour cela les équilibres suivants :

(1) $2\ Cr_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} = Cr_2O_{3(s)}$ $\Delta_rG°_1(T) = -\ 1\ 120\ 270 + 259{,}826\ T\ (J.mol^{-1})$

(2) $23\ Cr_{(s)} + 6\ C_{(s)} = Cr_{23}C_{6(s)}$ $\Delta_rG°_2(T) = -\ 411\ 130 - 38{,}663\ T\ (J.mol^{-1})$

Q5. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique $K°_1$ à 1 273 K de la réaction de formation du sesquioxyde de chrome $Cr_2O_{3(s)}$. En déduire la pression de dioxygène P_{O2}^{eq1} à l'équilibre.

Q6. On impose une pression partielle en dioxygène P_{O2} supérieure à la pression en dioxygène à l'équilibre (1). Quel est le signe de l'enthalpie libre de réaction associée à (1) pour ce système ? Déduire le sens d'évolution de ce dernier et préciser l'espèce chimique stable du chrome à cette température et sous cette pression.

Q7. Ecrire la réaction de formation du carbure de chrome $Cr_{23}C_{6(s)}$, notée (3), à partir du sesquioxyde de chrome $Cr_2O_{3(s)}$ et du carbone graphite C(s). On prendra un coefficient stœchiométrique de 2 pour $Cr_{23}C_{6(s)}$.

Q8. Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_rG°_3(T)$ et la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_3 à 1 273 K. En déduire la pression de dioxygène P_{O2}^{eq3} à l'équilibre.

Q9. Quelle est l'influence de la température sur la réduction du sesquioxyde de chrome $Cr_2O_{3(s)}$ par le carbone graphite $C_{(s)}$?

Q10. On impose une pression partielle en dioxygène P_{O2} supérieure à la pression en dioxygène à l'équilibre (3). Quel est le signe de l'enthalpie libre de réaction associée à (3) pour ce système ? Déduire le sens d'évolution de ce dernier et préciser l'espèce chimique stable du chrome à cette température et sous cette pression.

C) Cinétique dans un moteur thermique

La transformation suivante est une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion :

$$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$$

On souhaite étudier la cinétique de cette transformation. Dans ce but, on réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse initiale de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	*Concentration initiale en NO_2 (mol.L^{-1})*	*Concentration initiale en CO (mol.L^{-1})*	*Vitesse initiale (mol.L^{-1}.s^{-1})*
1	*0,1*	*0,1*	*0,5.10^{-2}*
2	*0,1*	*0,4*	*8,0.10^{-2}*
3	*0,2*	*0,1*	*0,5.10^{-2}*

Q11. Déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.
Donner une valeur numérique de la constante de vitesse.

PROBLEME 2 : DES CORDES

On va aborder différentes questions sur les cordes. Milieux à la fois solides, élastiques et partiellement déformables, on en verra successivement des aspects dynamiques, vibratoires et musicaux.

Une corde est un milieu unidimensionnel de section uniforme S, $\sqrt{S}$ étant faible devant la dimension longitudinale, de masse linéique μ. On paramètrera la corde par son abscisse curviligne s ou, lorsqu'elle est assez tendue, par une variable d'espace x linéaire. Ses points se succèdent sans toujours rester alignés.

On note $\vec{T}(M,t) = \vec{T}(x,t)$ la tension de la corde, exercée par le brin x^+ sur le brin x^- en un point M d'abscisse x, à l'instant t. Soit $\vec{\tau}$ le vecteur tangent à la corde dans le sens des x croissants. On a alors :

$$\vec{T}(x,t) = T(x,t)\,\vec{\tau} = T_x(x,t)\,\vec{e}_x + T_z(x,t)\,\vec{e}_z$$

où $\vec{e}_x$ et $\vec{e}_z$ sont les vecteurs unitaires respectifs des axes Ox et Oz.

Partie I : Corde tendue : équation d'onde, cordes stationnaires et cordes agitées

Dans cette partie, la corde est tendue entre deux points d'accrochage, fixes, l'un en $x = 0$, l'autre en $x = L$. À l'équilibre, elle est quasiment rectiligne (sur l'axe Ox) entre ces deux points. Lorsqu'elle est en mouvement, elle reste proche de sa position d'équilibre et faiblement inclinée par rapport à celle-ci. La pesanteur sera négligée.
Une partie de corde située à l'équilibre en $(x,0,0)$ se situera en $(x,0,z)$ hors équilibre : on ne considère que les mouvements latéraux dans le plan Oxz.

1°) Expliquer qualitativement devant quelle grandeur on néglige le poids et pourquoi on peut le faire.

2°) Dans l'approximation des petits mouvements que l'on fait, on assimile la longueur ds d'un tronçon de corde à son projeté dx sur l'axe (Ox). Quelle est la relation entre T_x et T, la norme de la tension ?

3°) En expliquant bien la méthode utilisée, montrer que T_x est le même pour tout x. Que peut-on en conclure pour T, la norme de la tension dans la corde ?

4°) Montrer que l'équation en z est une équation du type : $\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$

Donner l'expression de c en fonction des paramètres du problème et en faire une analyse dimensionnelle. Commenter la dépendance de c par rapport aux paramètres dont elle dépend.

5°) Les solutions de l'équation aux dérivées partielles précédente peuvent s'écrire :

$$z(x,t) = f\,(ct - x) + g(ct + x)$$

Interpréter le sens physique des deux termes.

6°) On va chercher les formes des réponses correspondant à un régime purement sinusoïdal.
On utilise les notations complexes :

$$\underline{z}(x,t) = \underline{A}\,exp(j\omega[t - x/c]) + \underline{B}\,exp(j\omega[t + x/c])$$

où ω est la pulsation du signal, $\underline{A}$ et $\underline{B}$ des amplitudes complexes et j est l'imaginaire pur tel que $j^2 = -1$.
a) Donner les conditions aux limites de la corde.
b) En déduire la relation entre $\underline{\mathrm{A}}$ et $\underline{\mathrm{B}}$ ainsi que les valeurs de ω permises. Pour ces dernières, on introduira un entier naturel n et on indicera les pulsations et les fréquences : ω_n et f_n. Peut-on obtenir plus de précision sur les valeurs de $\underline{\mathrm{A}}$ et de $\underline{\mathrm{B}}$? Donner une expression simple de $z(x,t)$ ne faisant plus intervenir que des réels. Comment nomme-t-on ce type d'onde et pourquoi ?
c) Comment appelle-t-on la plus petite valeur permise pour la fréquence $f_1 = \omega_1/(2\pi)$?
Comment nomme-t-on les suivantes ?
On considérera qu'un signal réel est composé d'une somme des solutions précédentes.
d) Décrire la solution correspondant à $n = 3$.

Partie II - Corde composée : conditions de passage.

On considère dans cette partie une corde composée de deux parties : l'une de masse linéique μ_1 et l'autre de masse linéique $\mu_2 \neq \mu_1$. Elles sont tendues par la même tension T et liées en O.
Les deux cordes sont suivant l'axe Ox et on ne considère pas le problème de leur point d'attache ailleurs qu'en O : elles pourront être considérées comme infinies, la première en x<0 et la seconde en x>0. On considère une onde incidente venant du milieu 1 et se dirigeant dans le sens des x croissants dont on donne la représentation complexe :

$$\underline{z_i}(x,t) = \underline{A_i}\,\exp\left(j\omega\left(t - \frac{x}{C_1}\right)\right).$$

On veut déterminer les ondes réfléchie et transmise à la séparation des deux milieux. Les célérités y seront

C_1 et C_2.

7°) Donner la représentation complexe des ondes transmise et réfléchie. On prendra $\underline{A}_t$ et $\underline{A}_r$ comme amplitudes complexes respectives de ces deux ondes. Pourquoi sont-elles de même pulsation que le signal incident ?

8°) Donner les conditions de passage à la frontière des deux milieux : quelles grandeurs sont continues et pourquoi ?

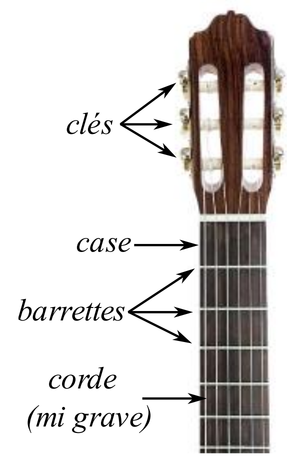
9°) Déterminer les amplitudes $\underline{A}_t$ et $\underline{A}_r$. Définir et donner l'expression des coefficients de transmission et de réflexion en fonction des deux masses linéiques, μ_1 et μ_2. Étudier trois cas particuliers liés à des valeurs remarquables ou limites de μ_2.

10°) On considère $\underline{A}_i = A$.
Dans le cas où $\mu_1 > \mu_2$, donner $z(x,t)$ pour les deux parties de la corde sous forme d'une somme d'un terme progressif et d'un terme stationnaire (l'un des termes peut être nul) dont on précisera les amplitudes.

11°) Faire l'analogie avec les ondes dans les lignes bifilaires. Peut-on, pour les cordes, définir une impédance caractéristique ?

Partie III - Application aux cordes de guitare.

On va s'intéresser dans cette partie aux vibrations produites par des cordes de guitare. On se servira des relevés faits sur la guitare photographiée ci-contre et sur laquelle figure des éléments de vocabulaire. L'acier a une densité de 7,87. On considérera que les cordes sont tendues sur L = 64,25 cm, au nombre de six. Leur diamètre varie suivant la fréquence qui leur est associée. Les trois dernières, les plus aiguës, sont en acier et de diamètre 0,70 mm, 0,50 mm et 0,30 mm.
De la plus grave à la plus aiguë, elles sont associées aux notes mi_1, la_1 ,ré_2, sol_2, si_2 et mi_3 .



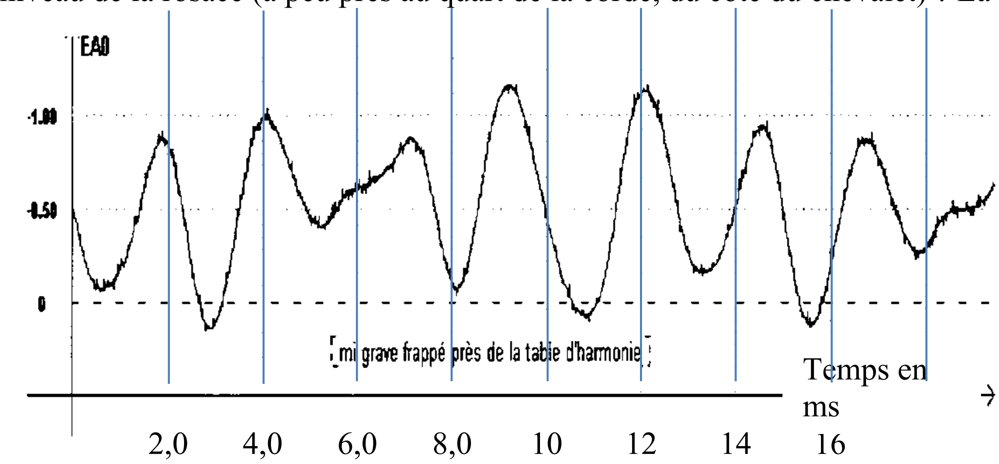
Précisons l'évolution des notes en fonction de la fréquence : les notes se répartissent sur une octave, c'est-à-dire un intervalle de fréquences entre f et 2f (fréquence double).
L'octave est divisée en une progression géométrique de 12 demi-tons. La succession des notes est : do, ré, mi, fa, sol, la, si, do. Les écarts entre deux notes successives est d'un ton (ou deux demi-tons) sauf entre mi et fa puis entre si et do où il n'y a qu'un seul demi-ton. La base de la gamme est le la_3 de fréquence 440 Hz que l'on peut obtenir sur la sixième corde de la guitare. Un dièse (#) correspond à une montée d'un demi-ton (ainsi mi# est en fait un fa).
On va se servir des solutions trouvées dans la partie I pour former les ondes qui se propagent sur ces cordes.

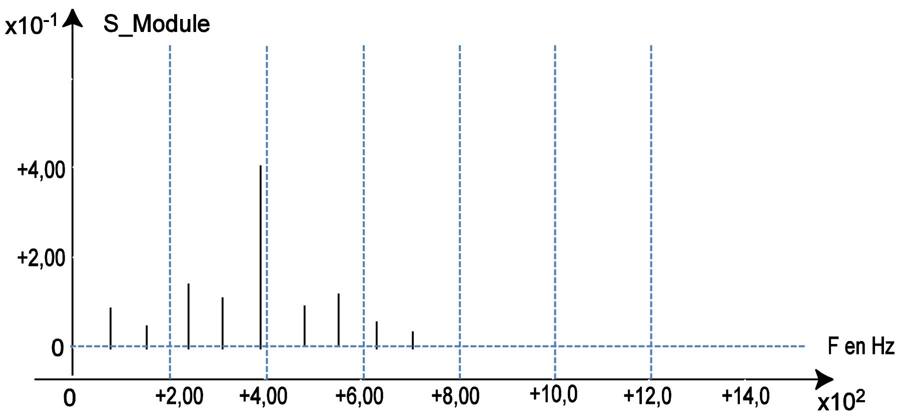
12°) Déterminer la fréquence fondamentale à vide (lorsqu'elle vibre sur toute sa longueur) et la tension de la corde la plus aiguë (en acier).

13°) Pour pouvoir changer la hauteur (fréquence) de la note jouée sur une corde, on a disposé des barrettes métalliques sur le manche (voir photo) : on peut ainsi, en appuyant la corde à l'aide du doigt sur ce support changer la longueur de la corde. En pratique, le doigt appuie dans la case (espace entre les barrettes) précédant la barrette.
a) Pourquoi les barrettes sont-elles disposées orthogonalement au manche et donc aux cordes ?
b) Sur quelle barrette doit reposer la corde de mi_3 pour obtenir le la_3 de référence de la gamme ? A quel endroit du manche est-elle placée ?

14°) Lorsque l'on frappe une corde ou qu'on la pince, elle n'acquiert pas la forme d'une des solutions trouvées dans la partie II. La solution qui se développera alors sera une somme de plusieurs de ces solutions. On procède à plusieurs enregistrements des sons produits par la guitare au moyen d'un microphone et d'un amplificateur. C'est la tension produite par l'amplificateur qui est en fait enregistrée.
a) Le son produit est-il “ harmonique ” ?
b) Le relevé 1 donné en annexe correspond à un son enregistré après avoir frappé la corde de mi_1, près du chevalet. Le relevé 2 est l'analyse de Fourier de ce signal.

Commenter ces documents. A quoi pourrait-on s'attendre pour un relevé obtenu après un coup frappé au niveau de la rosace (à peu près au quart de la corde, du côté du chevalet) ? La guitare est-elle accordée ?





relevé 2 : analyse de Fourier rapide du signal du relevé 1.

Problème n°3 :

On s'intéresse pour commencer à l'atmosphère terrestre, en l'absence de vent. On considère l'air comme un gaz parfait diatomique de masse molaire $M = 29{,}0\ \mathrm{g.mol^{-1}}$, et de température uniforme $T_0 = 280$ K.
On rappelle que la constante des gaz parfaits est $R = 8{,}31\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.
Le champ de pesanteur, $\vec{g}$, est uniforme dans toute la zone de l'atmosphère étudiée, avec $g = 9{,}81\ \mathrm{m.s^{-2}}$.
On travaille dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, et on note (Oz) l'axe vertical ascendant.
En $z = 0$, $P(0) = 1{,}00$ bar. La seule force de volume est la force de pesanteur.

1°) Énoncer la relation fondamentale de la statique des fluides sous forme vectorielle.

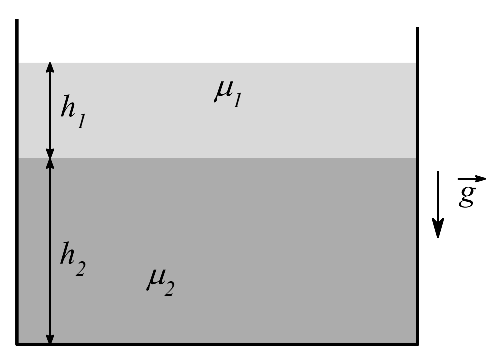
2°) Établir la relation donnant la pression P en fonction de l'altitude z ; on introduira la "hauteur d'échelle", grandeur positive que l'on notera H, et que l'on exprimera en fonction des paramètres nécessaires.
Vérifier que H est homogène à une longueur. Calculer sa valeur.

3°) Établir de même la relation donnant la masse volumique μ de l'air en fonction de l'altitude z.

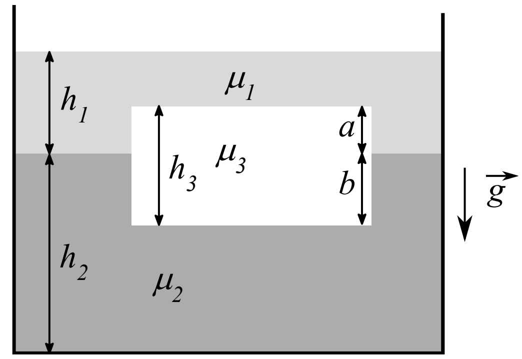
4°) On considère un ballon sonde, de masse totale $m_b = 500$g , supposé indéformable.
Son volume total, $V_b = 500$L, est donc invariable. Montrer qu'il existe une altitude d'équilibre z_{eq} pour ce ballon sonde. L'exprimer puis la calculer numériquement.

5°) Étudier qualitativement la stabilité de cet équilibre vertical.

<u>Objet solide à l'interface de deux liquides.</u>
On considère (voir figure ci-contre) un récipient contenant deux liquides homogènes, l'un (gris clair) de masse volumique μ_1, l'autre (gris foncé) de masse volumique μ_2. Comme le montre le dessin ci-contre, le liquide 1 se place à l'équilibre au-dessus du liquide 2.



6°) Lequel des deux liquides a la plus grande masse volumique ? le démontrer.



7°) On introduit dans le récipient un solide (blanc) en forme de cylindre circulaire, de hauteur h_3, de rayon R, de masse volumique μ_3. À l'équilibre, le cylindre se stabilise dans la position de la figure ci-contre : il occupe une hauteur a au sein du liquide 1, et une hauteur b au sein du liquide 2.
Établir une relation donnant la masse volumique μ_3 en fonction de μ_1, μ_2, a, b et h_3.

8°) Établir une relation d'ordre entre μ_1 et μ_3 puis entre μ_2 et μ_3.