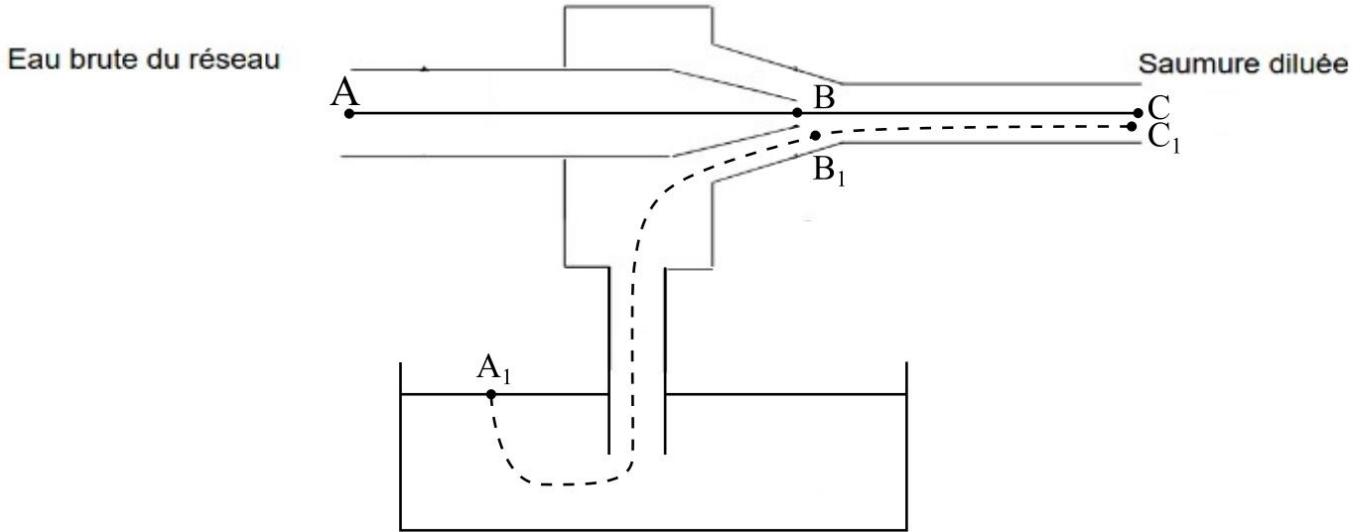


Problème n°1 : CCINP PSI 2025 PhCh (extrait) (à faire sans calculatrice, comme au concours)



Le schéma de principe ci-dessus reprend ceux de l'énoncé (en corrigeant une erreur de la figure 5 : le bac à sel est en réalité ouvert sur l'air libre, de façon à ce que la pression à la surface libre de la saumure soit bien P_{atm} , en permanence).

On peut se placer en régime d'écoulement quasi-stationnaire.

En faisant l'approximation qu'il est aussi parfait, homogène et incompressible, et utiliser la relation de Bernoulli le longe de la ligne de courant ABC : avec des notations évidentes, $P_B = P_A + \frac{1}{2}\rho_b(v_A^2 - v_B^2)$, c'est-à-dire :

$$P_B = P_{res} + \frac{1}{2}\rho_b(v_A^2 - v_B^2)$$

De même, le long de la ligne $A_1B_1C_1$, $P_{B_1} = P_{A_1} - \rho_s gh + \frac{1}{2}\rho_s(v_{A_1}^2 - v_{B_1}^2)$,

c'est-à-dire $P_{B_1} = P_{Atm} - \rho_s gh - \frac{1}{2}\rho_s v_{B_1}^2$.

Par continuité de la pression (en l'absence de membrane ou de paroi) : $P_B = P_{B_1}$, d'où :

$$P_{res} + \frac{1}{2}\rho_b(v_A^2 - v_B^2) = P_{Atm} - \rho_s gh - \frac{1}{2}\rho_s v_{B_1}^2.$$

Or, dans le cadre de l'écoulement parfait (on ne peut pas faire mieux ici, faute d'informations), le débit volumique d'eau brute est :

$$D_v = \frac{\pi D^2}{4} v_A = \frac{\pi d^2}{4} v_B$$

D'où $P_{res} - P_{Atm} + \rho_s gh + \frac{1}{2}\rho_s v_{B_1}^2 = \frac{1}{2}\rho_b \left(\frac{16D_v^2}{\pi^2 d^4} - \frac{16D_v^2}{\pi^2 D^4} \right)$

Ou encore $P_{res} - P_{Atm} + \rho_s gh + \frac{1}{2}\rho_s v_{B_1}^2 = \frac{8D_v^2}{\pi^2 d^4 D^4} \rho_b (D^4 - d^4)$.

On en déduit $D_v = \frac{\pi d^2 D^2}{\sqrt{8\rho_b(D^4 - d^4)}} \sqrt{P_{res} - P_{Atm} + \rho_s gh + \frac{1}{2}\rho_s v_{B_1}^2}$.

Et donc $D_v \geq \frac{\pi d^2 D^2}{\sqrt{8\rho_b(D^4 - d^4)}} \sqrt{P_{res} - P_{Atm} + \rho_s gh}$.

Le débit volumique minimal est donc :
$$D_{v min} = \frac{\pi d^2 D^2}{\sqrt{8\rho_b(D^4 - d^4)}} \sqrt{P_{res} - P_{Atm} + \rho_s gh}$$

Problème n°2 : e3a PSI 2025 PhCh (extrait) (à faire sans calculatrice, comme au concours)

Q24. Commençons par choisir des notations : notons N le rythme cardiaque ($N = \frac{70}{60} = 1,2 \text{ s}^{-1}$, (en pulsations par seconde).

Notons V_1 le volume de sang expulsé à chaque pulsation du cœur : $V_1 = 75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

Le débit volumique moyen du cœur est donc : $D = NV_1$, d'où $D = \frac{7 \cdot 75}{6} \cdot 10^{-6} = \frac{7 \cdot 25}{2} \cdot 10^{-6} = 7 \cdot 12,5 \cdot 10^{-6}$, soit $D = 87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$.

La « vitesse » demandée dans l'aorte semble être la vitesse débitante, donc $v_s = \frac{D}{S} = \frac{7 \cdot 12,5 \cdot 10^{-6}}{3,0 \cdot 10^{-4}} = 0,29 \text{ m.s}^{-1}$

Q25. On utilise le premier principe industriel de la thermodynamique entre l'entrée et la sortie du cœur, en indiquant avec un « e » les variables d'entrée et un « s » celles de sortie, et en notant ρ la masse volumique du sang, comme dans l'énoncé au II.2 :

$$\left(u_s + \frac{P_s}{\rho} + \frac{1}{2} v_s^2 + g z_s \right) - \left(u_e + \frac{P_e}{\rho} + \frac{1}{2} v_e^2 + g z_e \right) = w_u + q$$

Avec les hypothèses de l'énoncé, $u_s = u_e$, $q = 0$, et il est légitime de poser $z_s = z_e$.

$$\text{Il vient } w_u = \frac{P_s - P_e}{\rho} + \frac{1}{2} \left(v_s^2 - \frac{v_e^2}{4} \right).$$

$$\text{Numériquement, } w_u = \frac{1,0 \cdot 10^4}{1,1 \cdot 10^3} + \frac{3}{8} \left(7 \cdot \frac{0,125}{3} \right)^2 = \frac{100}{11} + \frac{49 \cdot \frac{1}{64}}{3 \cdot 8} \simeq 9,1 \text{ J.kg}^{-1}.$$

La puissance fournie par le cœur est donc $\wp = \rho D w_u$, d'où $\wp = \left(1,0 \cdot 10^4 + 1,1 \cdot 10^3 \cdot \frac{49 \cdot \frac{1}{64}}{3 \cdot 8} \right) * 7 \cdot 12,5 \cdot 10^{-6}$, ce qui donne, sans calculatrice, $\wp \simeq 1,0 \cdot 10^4 * 7 * 12,5 \cdot 10^{-6} \simeq 0,87 \text{ W}$.

Q26. Ecoulement laminaire pour $Re < 2 \cdot 10^3$

Q27. Puisque la pesanteur est négligée, que la pression ne dépend que de x , donc pas de θ , et vu que les conditions aux limites imposées par la conduite sont indépendantes de θ et de x , $v(r, \theta, x)$ n'est en fait une fonction que de r : $v(r)$.

La condition d'adhérence est $v(R) = 0$.

Q28. Les forces de viscosité exercées sur la portion de fluide considéré ont pour expression :

$$\vec{F}_{visc} = \eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \vec{u}_x$$

Q29. La résultante des forces de pression en amont a pour expression $\vec{F}_{am} = P_1 \pi r^2 \vec{u}_x$

La résultante des forces de pression en aval a pour expression $\vec{F}_{av} = -P_2 \pi r^2 \vec{u}_x$

Q30. La quantité de mouvement du système considéré dans l'énoncé (qui est fermé) ne varie pas au cours du temps. En effet, chaque particule de fluide qui en fait partie garde toujours la même vitesse, puisque l'écoulement est stationnaire, et en plus, chaque particule de fluide se déplace selon \vec{u}_x , donc sa coordonnée r ne varie pas, donc sa vitesse non plus.

On applique le théorème de la résultante dynamique au système de l'énoncé, dans le référentiel terrestre, considéré galiléen : $\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \vec{u}_x + (P_1 - P_2) \pi r^2 \vec{u}_x = \vec{0}$.

Après projection selon l'axe (Ox) puis simplification, on obtient : $\eta \frac{dv}{dr} 2L + (P_1 - P_2)r = 0$, ce qui donne bien la relation de l'énoncé : $\frac{dv}{dr} = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta L} r$.

On primitive : $v(r) = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta L} r^2 + K$.

En utilisant la condition d'adhérence, on obtient l'expression de la constante K , puis $v(r) = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (R^2 - r^2)$.

Q31. Le débit volumique est le flux du champ des vitesses à travers la section de la conduite :

$$D_v = \iint_{\text{section}} \vec{v}(r) \cdot r dr d\theta \overrightarrow{u_x} = \left[\int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (R^2 - r^2) r dr d\theta \right] = \pi \frac{P_1 - P_2}{2\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$$

D'où $D_v = \pi \frac{P_1 - P_2}{2\eta L} \left(\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right)$, puis finalement l'expression fournie dans l'énoncé : $D_v = \pi R^4 \frac{P_1 - P_2}{8\eta L}$.

La vitesse moyenne, c'est-à-dire la vitesse débitante est $v_m = \frac{D_v}{\pi R^2}$, d'où $v_m = R^2 \frac{P_1 - P_2}{8\eta L}$.

Q32. On calcule la vitesse débitante : $v_m = 25 \cdot 10^{-12} \times \frac{10^4}{8 \times 4 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}} = \frac{25}{32} \times 10^{-3}$.

On en déduit $Re = \frac{\rho v_m \times 2R}{\eta} = \frac{1,1 \cdot 10^3 \times \frac{25}{32} \times 10^{-3} \times 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,1 \times \frac{25}{32} \times 10^{-2}}{4}$, donc inférieur à 10^{-2} . C'est largement inférieur à 2000, l'écoulement est bien laminaire.

Q33. Notons N_c le nombre de capillaires en dérivation. On a donc $D = N_c D_v = N_c \pi R^2 v_m$.

Il vient $N_c = \frac{D}{\pi R^2 v_m} \simeq \frac{87 \cdot 10^{-6}}{\pi \times 25 \cdot 10^{-12} \times 10^{-3}} \frac{10^{-6}}{10^{-12} \times 10^{-3}}$, d'où $N_c \simeq 10^9$.

Q36. On commence par dénombrer les électrons de valence :

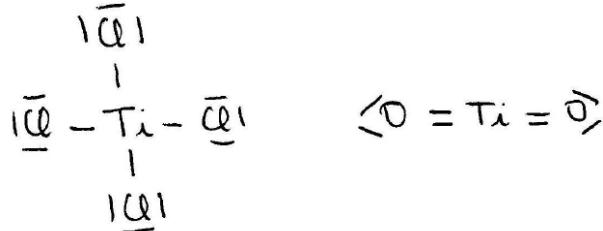
L'oxygène en compte 6 (atome bien connu, situé dans la colonne juste avant les halogènes),

le chlore 7 (c'est un halogène),

et pour le titane, comme on nous dit que la valence est la même que pour le carbone, il compte 4 électrons de valence (on peut le retrouver car on nous donne Z=22, donc la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$).

Pour TiCl_4 , le nombre d'électrons de valence est $4 + 4 \times 7 = 32$, soit 16 doublets, d'où le schéma de Lewis ci-dessous à gauche).

Pour TiO_2 , le nombre d'électrons de valence est $4 + 2 \times 6 = 16$, soit 8 doublets, d'où le schéma de Lewis ci-dessous à droite).



Q37. Avec la loi de Hess, on obtient :

$$\Delta_r H_1^0 = -\Delta_f H^0(\text{TiO}_2, s) - 2\Delta_f H^0(\text{C}, s) - 2\Delta_f H^0(\text{Cl}_2, g) + \Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, g) + 2\Delta_f H^0(\text{CO}, g)$$

D'où $\Delta_r H_1^0 = +945 - 2 \times 0 - 2 \times 0 - 763 - 2 \times 110 = -38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Puis $\Delta_r S_1^0 = -S^0(\text{TiO}_2, s) - 2S^0(\text{C}, s) - 2S^0(\text{Cl}_2, g) + S^0(\text{TiCl}_4, g) + 2S^0(\text{CO}, g)$

D'où $\Delta_r S_1^0 = -50 - 2 \times 6 - 2 \times 223 + 355 + 2 \times 198 = +243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour le carbone et le dichlore, les enthalpies standard de formation ne sont pas indiquées dans le tableau car ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.

On trouve $\Delta_r H_1^0 < 0$, donc la réaction est exothermique.

Et on trouve $\Delta_r S_1^0 > 0$, ce qui pouvait se prévoir car la somme des coefficients stœchiométriques algébriques pour les gaz est : $-2 + 1 + 2 = +1 > 0$.

Q38. La loi de Van't Hoff $\frac{d(\ln(K^0))}{dT} = \frac{\Delta_f H^0}{RT^2}$, permet d'affirmer que pour la réaction (1), la constante d'équilibre K_1^0 est une fonction décroissante de la température. Donc si on part d'un état d'équilibre et si on augmente la température, K_1^0 diminue, et devient inférieure au quotient de réaction. En conséquence, la réaction se déplace dans le sens indirect.

Inversement, si on diminue la température, K_1^0 augmente, et devient supérieure au quotient de réaction. En conséquence, la réaction se déplace dans le sens direct, qui est le sens exothermique.

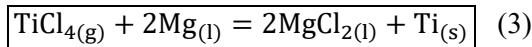
En notant n_{totgaz} le nombre total de moles de gaz, le quotient de réaction s'écrit ici : $Q_{r1} = \frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{TiCl_4}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)^2}$, ou

$$\text{encore } Q_{r1} = \frac{n_{CO}^2 n_{TiCl_4}}{n_{Cl_2}^2 n_{totgaz}} \frac{P}{P^0}.$$

Donc si on part d'un état d'équilibre et si on augmente la pression totale P , Q_{r1} augmente, et devient supérieur à K_1^0 . En conséquence, la réaction se déplace dans le sens indirect, c'est-à-dire le sens qui fait décroître le nombre total de moles de gaz.

Inversement, si on diminue la pression totale P , Q_{r1} diminue, et devient inférieur à K_1^0 . En conséquence, la réaction se déplace dans le sens direct, c'est-à-dire le sens qui fait croître le nombre total de moles de gaz.

Q39. Réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium liquide (que l'on note réaction 3) :



Q40. Pour trouver sa constante d'équilibre, on peut utiliser la réaction ci-dessous, qu'on nommera réaction 2, donnée à la fin de l'énoncé : $\text{Mg}_{(\text{l})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{MgCl}_{2(\text{l})}$ (2).

Pour cette réaction, $\Delta_r H_2^0 = -\Delta_f H^0(\text{Mg}, l) - \Delta_f H^0(\text{Cl}_2, g) + \Delta_f H^0(\text{MgCl}_2, l) = -\Delta_f H^0(\text{Mg}, l) - \Delta_f H^0(\text{MgCl}_2, l)$

et $\Delta_r S_2^0 = -S^0(\text{Mg}, l) - S^0(\text{Cl}_2, g) + S^0(\text{MgCl}_2, l)$.

Pour la réaction (3), on peut donc écrire :

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_f H^0(\text{Ti}, s) - \Delta_f H^0(\text{TiCl}_4, g) + 2\Delta_r H_2^0.$$

$$\text{Et } \Delta_r S_3^0 = S^0(\text{Ti}, s) - S^0(\text{TiCl}_4, g) + 2\Delta_r S_2^0 + 2S^0(\text{Cl}_2, g).$$

$$\text{Numériquement, } \Delta_r H_3^0 = 0 + 763 - 2 * 608 = 763 - 1216 = -453 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Et } \Delta_r S_3^0 = 31 - 355 + 2 * 132 + 2 * 223 = -324 + 264 + 446 = -324 + 710 = 386 \text{ J.K}^{-1}. \text{mol}^{-1}.$$

Ainsi, $\Delta_r G_3^0 = -453.10^3 - 386T$, donc $\Delta_r G_3^0$ toujours très négatif, à toute température,

et donc $K_3^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right)$ est toujours nettement supérieur à 1. Il n'est donc pas nécessaire d'imposer une condition sur la température pour que la réaction (3) se fasse.

$$\text{A } 1100 \text{ K, } \Delta_r G_3^0 = -453.10^3 - 424600 = -877600 \text{ J.mol}^{-1}, \text{ donc } K_3^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) \simeq \exp(10^2) \ggg 1.$$

Et $Q_{r3} = \frac{P^0}{P_{TiCl_4}} = 10$. On a donc nécessairement $Q_{r3} < K_3^0$, donc la réaction (3) se déplace dans le sens direct.

Q41.

Espèce	$\text{TiO}_{2(s)}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Ti}^{2+}_{(aq)}$	$\text{TiO}_{(s)}$	Ti
n. o. du Titane	+IV	+III	+II	+II	0

Q42. Quand on se déplace vers le haut, le nombre d'oxydation du titane augmente, et lorsqu'il y a une frontière verticale, les espèces de part et d'autre ont même nombre d'oxydation. De plus, entre $\text{Ti}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{TiO}_{(s)}$, la forme acide est $\text{Ti}^{2+}_{(aq)}$. En effet, $\text{TiO}_{(s)}$ est la forme déshydratée (avec perte d'une molécule d'eau de l'hydroxyde $\text{Ti(OH)}_{2(s)}$).

Compte tenu de tout cela, on trouve facilement que :

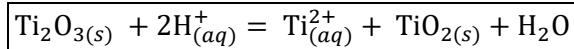
Espèce	$\text{TiO}_{2(s)}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Ti}^{2+}_{(aq)}$	$\text{TiO}_{(s)}$	Ti
Zone du diagramme	C	E	B	D	A

Q43. On rajoute les deux droites (du moins leur allure car on manque d'informations sur les échelles du tracé) de l'eau sur le diagramme potentiel-pH : voir ci-contre.

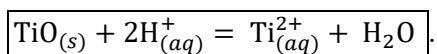
Il n'y a pas de recouvrement entre le domaine de l'eau et celui du titane, donc le titane n'est pas stable dans l'eau. Et le pH ne change quasiment rien à la question.

Q44. On voit que l'espèce E, donc $\boxed{\text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}}$, n'apparait sur le diagramme qu'à partir d'un certain pH, donc il se dismute en milieu acide, en C et B, donc en $\text{TiO}_{2(s)}$ et $\text{Ti}^{2+}_{(aq)}$.

La réaction de dismutation est :



Q45. Entre B et D :



Sur la frontière le solide $\text{TiO}_{(s)}$ est présent, mais très peu, d'où :

$$K = \frac{\frac{c_{tra} \times 1}{c^0}}{1 \times \frac{h^2}{(c^0)^2}}. Il vient h^2 = \frac{c^0 c_{tra}}{K} = \frac{10^{-3}}{10^{11}}, puis h = 10^{-7}, et donc \boxed{pH_1 = 7}.$$

