Devoir Surveillé n°1

Durée : 4 heures

Les calculatrices personnelles sont interdites.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les quatre problèmes sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Physique :

Problème 1 (1,5 h) : Extrait CCP 2013

Problème 2 (1 h) : Extrait CCP 2004

Chimie :

Problème 3 (1 h) : Extrait CCP 2012

Problème 4 (0,5 h) : Extrait Centrale 2013

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

PHYSIQUE

Durée : 4 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont interdites

Ce sujet comporte deux problèmes indépendants qui portent sur des thèmes différents.
Chaque problème comporte plusieurs parties qui sont le plus souvent indépendantes les unes des autres.

Premier problème : modélisation d'une suspension de véhicule

Sur un véhicule, les suspensions ont de multiples fonctions. Elles servent notamment :

- à améliorer le confort des occupants ;
- à améliorer la tenue de route en maintenant le contact entre les roues et le sol malgré ses irrégularités (amélioration de la sécurité) ;
- à diminuer l'effet, sur l'ensemble des organes mécaniques, des vibrations et impacts dus aux irrégularités de la route (diminution de l'usure et du risque de rupture).

Il existe différents types de suspensions et, dans ce problème, nous nous intéresserons à un type très répandu : les suspensions à ressorts. De manière simplifiée, ces suspensions se composent d'un ressort qui assure la liaison entre les roues (masses non suspendues) et la caisse (masse suspendue) et d'un système d'amortissement.

Le but de ce problème est d'étudier certaines caractéristiques des suspensions à ressort. En particulier, nous étudierons les mouvements verticaux du véhicule dans différentes situations : véhicule non amorti, véhicule amorti en régime libre, véhicule se déplaçant sur un sol non plat…
Pour l'ensemble du problème, le référentiel d'étude est le référentiel terrestre considéré comme galiléen.
Le véhicule est soumis au champ de pesanteur terrestre $\vec{g}$.

Données :
champ de pesanteur : $g = 10$ m.s^{-2}.

Hypothèses :
tout au long du problème, on considèrera que :
- l'extrémité supérieure du ressort est en contact avec le véhicule et l'extrémité inférieure du ressort est reliée à une roue qui se trouve en contact avec le sol ;
- la roue reste en contact avec le sol à tout instant ;
- les dimensions de la roue sont telles qu'on la suppose ponctuelle de sorte qu'elle suit parfaitement le profil de la route, y compris lorsque le sol n'est pas plat.

Notations :

dérivées temporelles :

pour une fonction $x(t)$ les dérivées temporelles seront notées :

$$\dot{x}(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad \text{et} \quad \ddot{x}(t) = \frac{d^2x(t)}{dt^2} \ ;$$

fonctions complexes :

pour une fonction $x(t) = X_m \cos(\omega t + \varphi)$.

On notera $\underline{x}(t) = X_m \exp[j(\omega t + \varphi)] = X_m e^{j\varphi} e^{j\omega t} = \underline{X_m} e^{j\omega t}$,

où $x(t) = Re(\underline{x})$ et $\underline{X_m} = X_m e^{j\varphi}$ ($\underline{X_m}$ représente l'amplitude complexe de x).

On a donc $X_m = |\underline{X_m}|$ et $\varphi = \arg(\underline{X_m})$.

Première partie : suspension sans amortissement

Le véhicule à vide (masse suspendue) est assimilé à une masse m = 1,0 x 10^3 kg.
La suspension est constituée d'un ressort de masse négligeable, de raideur k = 1,0 x 10^5 N.m^{-1} et de longueur au repos l_0.

Dans cette première partie, on néglige tout amortissement. On ne s'intéresse qu'au mouvement de translation verticale du véhicule.
La position du véhicule est repérée par sa coordonnée $z(t)$, l'axe Oz étant vertical, orienté vers le haut et muni d'un vecteur unitaire $\vec{u_z}$ (figure 1).
$z(t)$ représente la coordonnée de l'extrémité supérieure du ressort.
A l'équilibre, en l'absence de tout mouvement vertical, la position du véhicule est repérée par sa coordonnée z_e.

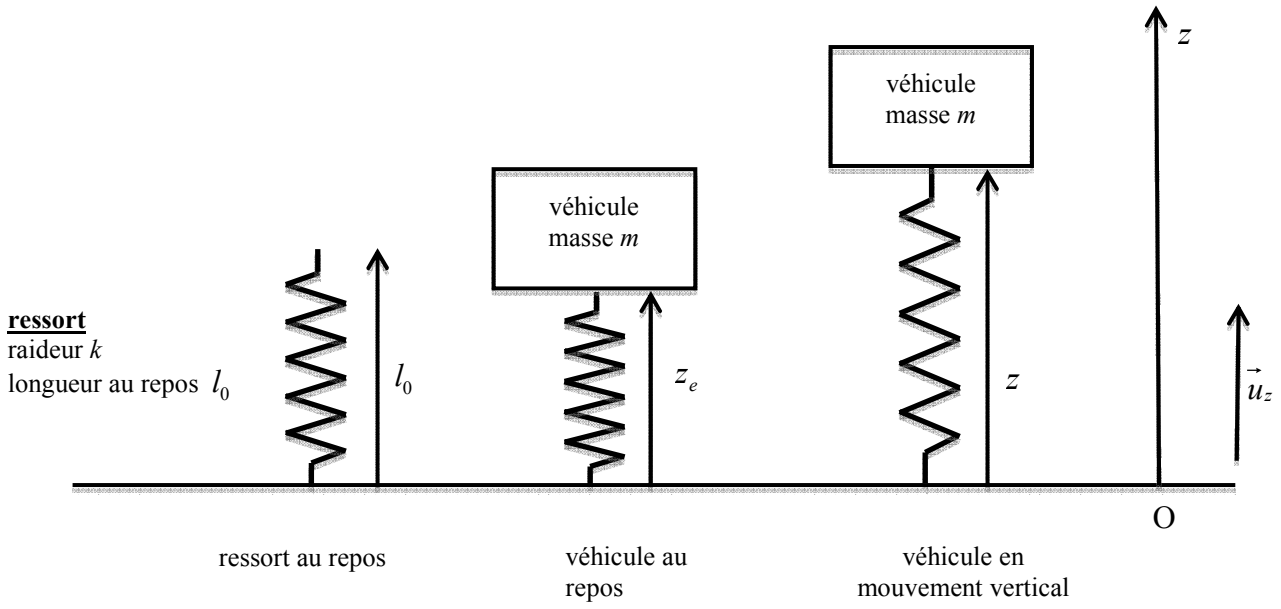


Figure 1 : suspension sans amortissement

1 – Faire le bilan des forces auxquelles le véhicule est soumis lorsqu'il est hors d'équilibre. On détaillera clairement chaque force en indiquant sa direction, son sens et sa norme.

2 – En appliquant le principe d'inertie (première loi de Newton), écrire la relation (équation (1)) entre ces différentes forces lorsque le véhicule est à l'équilibre. En déduire l'expression de la cote z_e à l'équilibre en fonction de m, g, k et l_0.

3 – En appliquant le principe fondamental de la dynamique (deuxième loi de Newton) au véhicule lorsqu'il est hors d'équilibre, déterminer l'équation différentielle (équation (2)) vérifiée par $z(t)$. L'équation (2) reliera les différentes grandeurs z_e, k, m, $z(t)$ et ses dérivées temporelles.

4 – Donner la solution générale de l'équation (2). Déterminer les expressions littérales de la pulsation propre ω_0 et de la période propre T_0 de la suspension en fonction de k et m. Déterminer les valeurs numériques de ω_0 et T_0.

5 – On suppose qu'un opérateur appuie sur le véhicule et l'amène dans une position repérée par la cote z_0 avec $z_0 < z_e$. A un instant $t = 0$, choisi comme origine du temps, le véhicule est lâché sans vitesse initiale. Déterminer la solution $z(t)$ de l'équation (2) en prenant en compte les conditions initiales précédentes. Exprimer $z(t)$ en fonction de t, z_e, ω_0 et z_0.

6 – Tracer l'allure de $z(t)$ et faire apparaître sur le graphique les cotes minimale z_{min}, maximale z_{max} et moyenne z_{moy} ainsi que la période propre T_0.
Donner les expressions des cotes minimale z_{min}, maximale z_{max} et moyenne z_{moy} en fonction de z_e et z_0.

Deuxième partie : suspension avec amortissement

On suppose dans cette partie que la suspension décrite dans la partie précédente comporte maintenant un dispositif qui exerce, sur le véhicule de masse m, une force d'amortissement visqueux donnée par $\vec{F} = -h\vec{v}$ où $\vec{v}$ représente la vitesse verticale du véhicule par rapport à la roue et h un coefficient appelé coefficient de frottement fluide (figure 2).

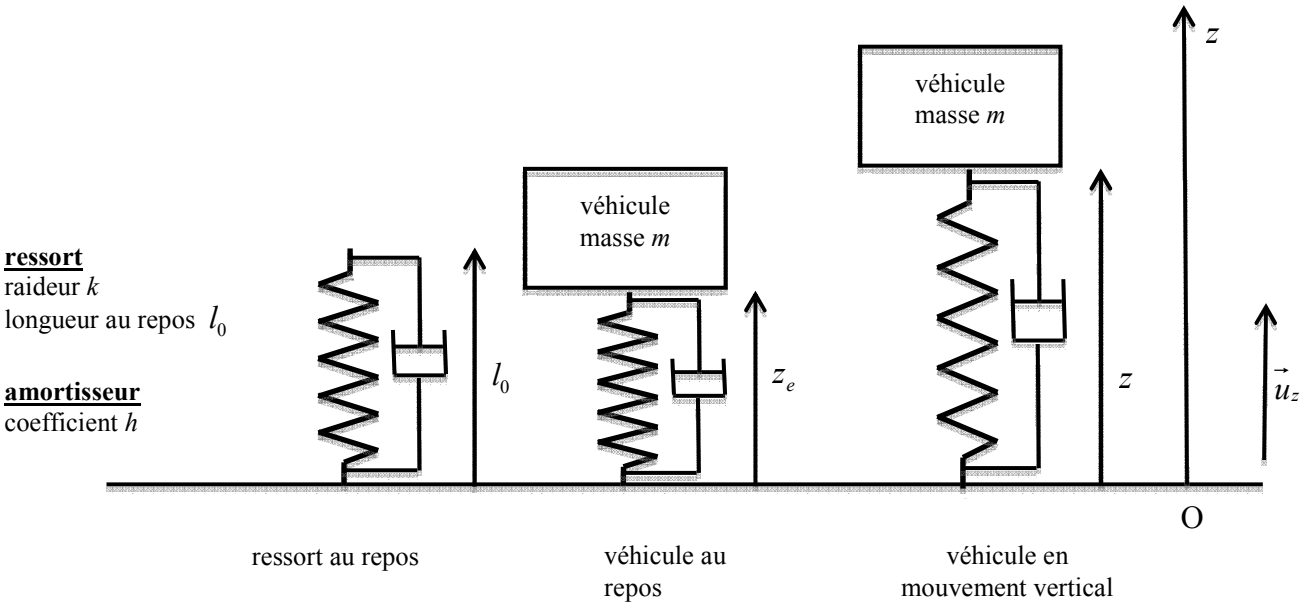


Figure 2 : suspension avec amortissement

7 – Quelle est l'unité de h dans le système international ?
8 – Faire le bilan des forces appliquées au véhicule hors d'équilibre. On détaillera clairement chaque force en indiquant sa direction, son sens et sa norme. Ecrire la relation entre ces différentes forces lorsque le véhicule est à l'équilibre.
9 – En appliquant le principe fondamental de la dynamique (deuxième loi de Newton) au véhicule hors d'équilibre, déterminer l'équation différentielle vérifiée par la coordonnée $z(t)$ au cours du temps. L'équation reliera les différentes grandeurs z_e, k, h, m, $z(t)$ et ses dérivées temporelles.
10 – Ecrire les conditions portant sur les paramètres m, k et h pour que la suspension se trouve respectivement dans les régimes pseudopériodique, critique et apériodique.

11 – Véhicule en charge et vieillissement de la suspension.

11.1 – Si l'amortissement est tel que la suspension se trouve en régime critique lorsque le véhicule est à vide, dans quel régime se trouve-t-il lorsque le véhicule est en charge ? Justifier qualitativement la réponse.
11.2 – Dès lors, comment choisir la valeur de l'amortissement pour que le véhicule ne soit pas en régime pseudopériodique même lorsqu'il est en charge ? Justifier qualitativement la réponse.

Le véhicule se déplace maintenant sur un sol non plat. La position verticale du point bas de la suspension (roue) est repérée par la variable $z_s(t)$ (figure 3). Il est rappelé que, par hypothèse, la roue est considérée comme ponctuelle et reste à tout instant en contact avec le sol.

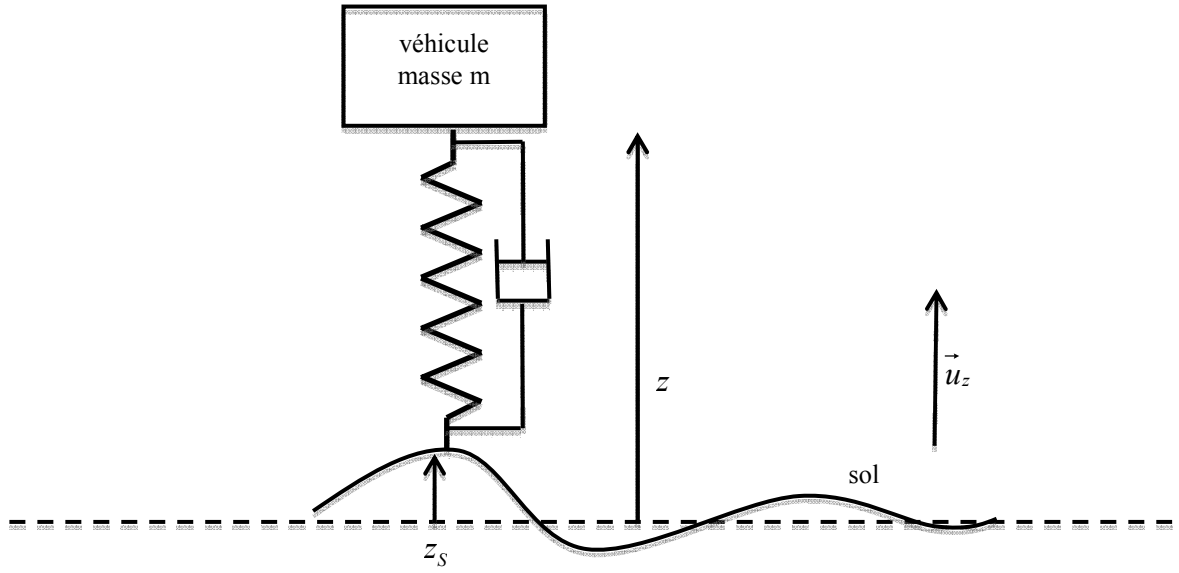


Figure 3 : véhicule sur un sol non plat de profil quelconque

12 – Nous nous placerons pour cette question dans le cas particulier où le véhicule se déplace sur une route telle que :

- pour $t < t_1$; $z_s(t) = z_1$ où z_1 est une constante positive et $t_1 > 0$;
- pour $t > t_1$; $z_s(t) = 0$.

Pour illustrer la situation, on pourra imaginer qu'à l'instant t_1 le véhicule descend d'un trottoir de hauteur z_1 et rejoint une route plane et horizontale de cote nulle.

On considère que, pour $t < t_1$, la cote $z(t)$ du véhicule est constante, c'est-à-dire que le véhicule se déplace en régime permanent.

12.1 – Donner l'allure de $z(t)$ pour t variant entre 0 et $t >> t_1$ lorsque la suspension est en régime pseudopériodique.
12.2 – Donner l'allure de $z(t)$ pour t variant entre 0 et $t >> t_1$ lorsque la suspension est en régime apériodique.
On précisera clairement sur chaque graphique la valeur de z pour $0 < t < t_1$ et la valeur de z pour t tendant vers l'infini.

Troisième partie : régime forcé

Dans cette partie, le véhicule se déplace horizontalement avec une vitesse constante v_1.
Il est rappelé que, par hypothèse, la roue est considérée comme ponctuelle et reste à tout instant en contact avec le sol.
Ici encore la position verticale du point bas de la suspension (roue) est repérée par la variable $z_s(t)$ (figure 4).
Dans cette partie, le véhicule se déplace sur un sol ondulé horizontal sinusoïdal.
On a donc $z_s(t) = z_{s0}\cos(\omega t)$.

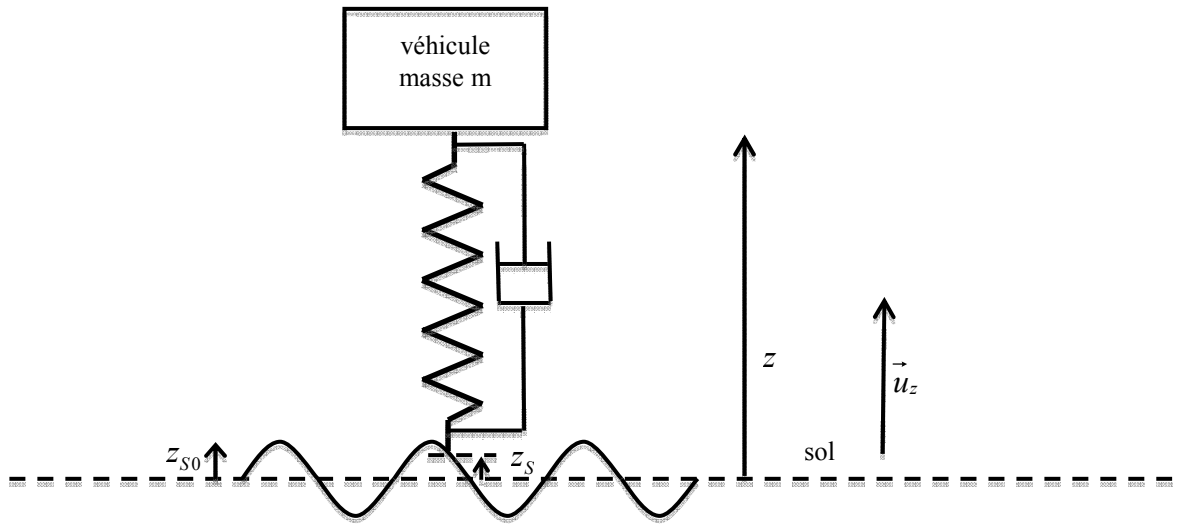


Figure 4 : régime forcé

La suspension comporte un dispositif d'amortissement visqueux ; son action sur le véhicule est modélisée par la force $\vec{F} = -h\vec{v}$ où $\vec{v}$ représente la vitesse relative des deux extrémités de l'amortisseur et h le coefficient de frottement fluide.
On a donc $\vec{F} = -h(\dot{z} - \dot{z}_s)\vec{u}_z$.

13 – Déterminer l'expression de la force exercée par le ressort de la suspension sur la masse m en fonction de k, z, z_s, l_0 et du vecteur unitaire $\vec{u}_z$.
14 – En appliquant la relation fondamentale de la dynamique, déterminer l'équation différentielle reliant les fonctions $z(t)$ et $z_s(t)$ et leurs dérivées temporelles ainsi que les paramètres h, m, k et z_e (où z_e représente la longueur du ressort à l'équilibre statique calculée à la question **2**).

Voulant étudier les oscillations de la masse m autour de sa position d'équilibre z_e, on posera $z' = z - z_e$.

15 – Montrer que l'équation différentielle précédente peut se mettre sous la forme : $m\ddot{z}' + h\dot{z}' + kz' = Y(t)$.
Déterminer l'expression de $Y(t)$ en fonction de z_s, $\dot{z}_s$, k et h.

Dans la suite de cette partie, on utilisera les notations complexes rappelées au début de l'énoncé.

16 – Pour simplifier les notations, on posera :

$$\omega_0{}^2 = \frac{k}{m} \text{ et } 2\lambda = \frac{h}{m}.$$

Déterminer l'expression de la réponse complexe $\frac{\underline{Z'}}{\underline{Z_s}}$ de la suspension en fonction de ω, ω_0 et λ.

Montrer que le module de la réponse complexe est donné par l'expression :

$$H = \left|\frac{\underline{Z_m}'}{\underline{Z_{sm}}}\right| = \sqrt{\frac{\omega_0^4 + 4\lambda^2\omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + 4\lambda^2\omega^2}}\ .$$

Par la suite, les candidats pourront utiliser l'expression précédente du module de la réponse complexe, même s'ils ne sont pas parvenus à la démontrer.

17 – Etude de la réponse complexe.

17.1 – Déterminer la valeur vers laquelle tend *H* lorsque la pulsation ω tend vers 0. Décrire dans ce cas le comportement de la masse *m* par rapport au sol.

17.2 – Déterminer la valeur vers laquelle tend *H* lorsque la pulsation ω tend vers l'infini. Décrire dans ce cas le comportement de la masse *m* par rapport au sol.

17.3 – On considère pour simplifier :

- que la valeur maximale de *H* est atteinte pour une pulsation ω_r non nulle telle que le dénominateur de l'expression précédente est minimal ;
- que l'on se trouve dans le cas où $\omega_0^2 > 2\lambda^2$.

Déterminer l'expression de ω_r en fonction de ω_0 et λ. A quoi correspond physiquement le cas où la pulsation est égale à ω_r ?

Remarque : en réalité, la détermination de la pulsation qui correspond à la valeur maximale de *H* aurait dû prendre en compte le fait que le numérateur de *H* dépend également de la pulsation. Le calcul complet conduit à des résultats sensiblement équivalents.

18 – Donner l'allure de la courbe représentant $H = \left|\frac{\underline{Z'}}{\underline{Z_s}}\right|$ en fonction de ω. On fera apparaître les valeurs particulières déterminées dans la question précédente.

Problème n°2 : Thermodynamique
Transformations réversibles et irréversibles

Les parties 2 et 3 sont indépendantes.

1. Questions de cours

1.1. Donner la définition d'un système fermé.
Pour un système thermodynamique fermé, énoncer le second principe de la thermodynamique. On rappellera notamment le bilan entropique liant la variation d'entropie ΔS du système fermé à l'entropie reçue S^r et la production d'entropie S^p.
Toute équation devra être accompagnée d'une explication.

1.2. Bilans entropiques particuliers

1.2.1. Donner la définition d'un système isolé.
Que devient le bilan entropique du 1.1. dans le cas d'un système isolé ?

1.2.2. Donner la définition d'un système stationnaire.
Que devient le bilan entropique dans le cas d'un système stationnaire ?

1.3. Donner deux exemples de causes d'irréversibilité.

1.4. Dans les questions suivantes, on notera n la quantité de matière de gaz parfait, R la constante des gaz parfaits, C_p la capacité thermique à pression constante des n moles de gaz, C_v la capacité thermique à volume constant des n moles de gaz, et γ le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants. On supposera que C_v et C_p sont indépendants de la température T. On s'attachera à soigner les explications.

1.4.1. Exprimer la variation d'énergie interne d'un gaz parfait en fonction de la variation de la température.

1.4.2. Exprimer la variation d'entropie d'un gaz parfait en fonction des variations de température et de volume.

1.4.3. Dans le cas d'un gaz parfait, donner la relation entre C_p, C_v, R et n. Quel est le nom donné à cette relation ?

1.4.4. Exprimer C_p et C_v en fonction de n, R et γ.

2. Compression d'un gaz parfait

Un cylindre circulaire d'axe vertical et de section S est fermé par un piston de masse M. Pour traiter l'aspect thermodynamique de ce problème, on négligera les frottements du piston sur le cylindre (NB : ces frottements existent néanmoins et permettent d'atteindre l'état d'équilibre mécanique). On introduit dans le cylindre à température ambiante T une quantité d'azote n telle que le plan inférieur du piston soit, à l'équilibre, à une distance a_1 du fond *(fig.1)*.
On notera P_0 la pression atmosphérique et on assimilera l'azote à un gaz parfait diatomique.

2.1. En étudiant l'équilibre du piston, donner l'expression de la pression P_1 à l'intérieur du cylindre en fonction de P_0, M, S, et l'accélération de la pesanteur g.

On ajoute dorénavant une surcharge de masse m sur le piston *(fig.2)*.

2.2. On suppose dans cette question que le nouvel équilibre mécanique est atteint avant que tout échange de chaleur n'ait eu lieu avec l'extérieur.

2.2.1. Exprimer la pression P_2 dans le cylindre en fonction de P_0, M, m, S et g.

2.2.2. Déterminer le travail des forces de pression atmosphérique exercées sur le piston et transmises intégralement au gaz en fonction de P_0 et de la variation de volume du gaz dans le cylindre.

2.2.3. Déterminer le travail de pesanteur de l'ensemble {piston + surcharge} en fonction de M, m, S et g et de la variation de volume du gaz dans le cylindre.

2.2.4. En appelant T_2 la température juste après l'équilibre mécanique et avant tout échange thermique, appliquer le premier principe de la thermodynamique au système fermé du gaz parfait et exprimer la nouvelle hauteur du piston a_2 en fonction de a_1, C_v, T_2, T, P_2 et S.

2.2.5. En déduire alors a_2 en fonction de a_1, γ, P_1 et P_2.

2.3. On suppose maintenant que l'équilibre thermique s'est établi avec l'extérieur.
Exprimer la pression P_3 à l'intérieur du cylindre en fonction de P_0, M, m, S et g.
Exprimer ensuite la nouvelle position d'équilibre du piston a_3 en fonction de a_1, P_1 et P_3, puis en fonction de a_1, P_0, M, m, S et g.

2.4. Quelle est la relation entre la quantité de chaleur Q et le travail W mis en jeu lors de l'ensemble de la transformation subie par le gaz ?
Donner l'expression du travail W. En déduire l'expression de la quantité de chaleur Q en fonction de P_3, a_3, a_1 et S, puis en fonction de n, R, T, P_0, M, m, S et g, toujours sur l'ensemble de la transformation.

2.5. On souhaite ici calculer les variations d'entropie sur l'ensemble de la transformation.

2.5.1. L'atmosphère extérieure ayant en permanence une température égale à T, quel nom peut-on lui donner ? En déduire l'expression de l'entropie reçue par l'extérieur. Exprimer la variation d'entropie de l'extérieur ΔS_{ext} en fonction de n, R, M, m, g, P_0 et S.

2.5.2. Quelle est l'entropie reçue par le gaz parfait dans le cylindre ? En utilisant la question 1.4.2, exprimer la variation d'entropie totale du gaz parfait dans le cylindre ΔS_{gaz} en fonction de n, R, M, m, g, P_0 et S.

2.5.3. En déduire la variation d'entropie de l'univers $\Delta S = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{ext}$.

En posant $x(m) = \dfrac{mg}{Mg + P_0 S}$, montrer que $\Delta S = nR\left(x - \ln\left(1 + x\right)\right)$.

2.5.4. La transformation est-elle réversible ? Justifier la réponse.

2.6. On veut rendre cette fois-ci la transformation quasi statique, en ajoutant la surcharge de masse m progressivement : on dépose successivement p masses identiques μ très petites, en attendant à chaque fois que les équilibres thermique et mécanique s'établissent avant d'ajouter la petite masse suivante. On passe ainsi par une suite d'états d'équilibre thermodynamique.

Lorsqu'on dépose la $j^{\text{ième}}$ masse μ, $j-1$ masses μ sont déjà sur le piston. On posera $x_j(\mu) = \dfrac{\mu g}{\left(M + \left(j-1\right)\mu\right)g + P_0 S}$, et on notera que si p est grand, $x_j(\mu) \ll 1$.

Tournez la page S.V.P.

2.6.1. Exprimer la variation d'entropie de l'univers ΔS_j correspondant à l'ajout de la $j^{ième}$ petite masse μ, alors que *j-1* masses sont déjà posées. Faire un développement limité au second ordre de ΔS_j sur la variable $x_j(\mu)$.

2.6.2. Exprimer sous la forme d'une somme la variation d'entropie de l'univers correspondant à l'ajout de toutes les petites masses.

En remarquant que $x_j(\mu) \leq x(\mu)$, montrer que l'on peut majorer la variation totale d'entropie de l'univers par $\frac{nR}{2} x(m)\, x(\mu)$.

2.6.3. Que devient la variation d'entropie lorsque *p* tend vers l'infini ? A-t-on rendu la transformation réversible en travaillant de façon quasi statique?

3. Irréversibilité de la détente de Joule-Gay Lussac

3.1. Détente de Joule-Gay Lussac

On considère un récipient ayant des parois rigides et adiabatiques. Il est composé de deux compartiments de volume V_1 et V_2 séparés par une cloison. On introduit *n* moles de gaz parfait à la température *T* dans un des deux compartiments. Le deuxième compartiment est vide *(fig.3)*.
Lorsqu'on enlève la cloison séparant les deux compartiments, le gaz se répand dans tout le volume. On supposera que le travail fourni pour enlever la cloison est négligeable.

3.1.1. Quel est le travail reçu par le gaz parfait au cours de la détente ?

3.1.2. Montrer que l'énergie interne du gaz est constante au cours de la détente.

3.1.3. En déduire que la température du gaz ne change pas au cours de la détente.

3.1.4. En utilisant la question 1.4.2., calculer la variation d'entropie du gaz au cours de la détente en fonction de *n*, *R*, V_1 et V_2.

3.1.5. Que vaut l'entropie reçue par le gaz S^r ? Que vaut l'entropie produite par le gaz S^p ? La transformation subie par le gaz est-elle réversible ?

3.2. On opère cette fois-ci de façon quasi statique à l'aide d'un récipient comportant *p+1* compartiments, *p* étant très grand devant *1*. Le premier compartiment contenant initialement le gaz a toujours le même volume V_1. Le reste du récipient de volume V_2 est subdivisé en *p* petits compartiments de volumes δV séparés par des cloisons *(fig.4)*.
On souhaite procéder en augmentant le volume occupé par le gaz par petites quantités δV. On enlève pour cela une à une les cloisons séparant les compartiments. On attend à chaque fois le retour à l'équilibre avant d'enlever une nouvelle cloison : le gaz est alors à chaque instant dans un état infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique.

3.2.1. Exprimer la variation d'entropie ΔS_j correspondant à la suppression de la cloison *j* en fonction de *n*, *R*, δV et le volume v_j occupé par le gaz avant d'enlever la cloison *j*.

3.2.2. Exprimer la variation d'entropie du gaz correspondant à la suppression de toutes les cloisons en fonction de *n*, *R*, V_1 *et* V_2.

3.2.3. Comparer les résultats des questions 3.1.4. et 3.2.2.
En procédant de façon quasi statique, a-t-on rendu la transformation réversible ?

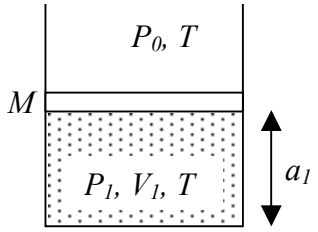


Fig.1 : cylindre et piston dans la configuration initiale

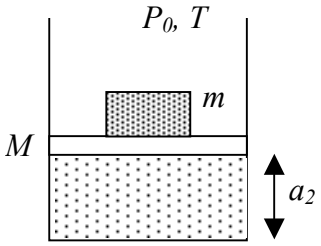


Fig.2 : Ajout de la masse m

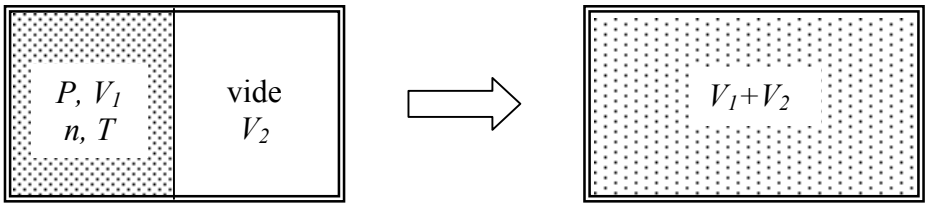


Fig.3 : détente de Joule Gay-Lussac simple

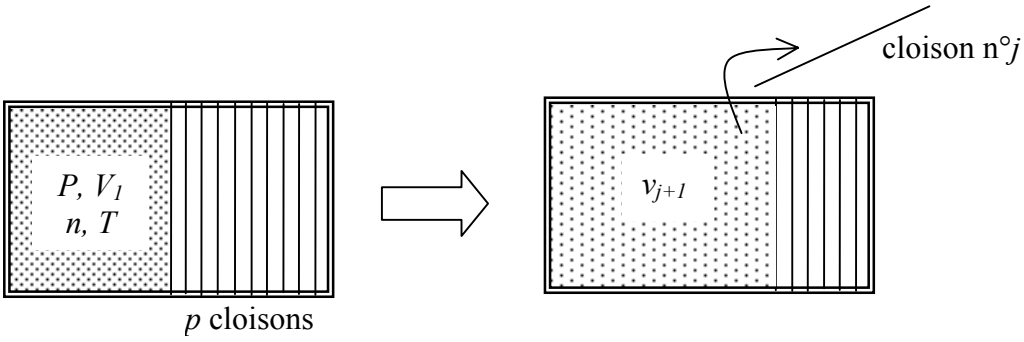


Fig.4 : détente de Joule Gay-Lussac réalisée de façon quasi statique

Fin de l'énoncé

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales

Le sujet comporte une feuille recto-verso comprenant deux documents-réponse qui sera rendue avec la copie.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Le sujet se compose de quatre parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des questions devra cependant être respectée.

Toutes les réponses doivent être clairement justifiées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les données nécessaires à la réalisation de cette composition sont regroupées en début d'énoncé.

Notation : A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase liquide est noté $A_{(l)}$ et A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl

Données

Numéros atomiques Z :
Cl : Z = 17 ; H : Z = 1 ; O : Z = 8

Masses molaires atomiques :
$M_H = 1,0\ g.mol^{-1}$
$M_{Cl} = 35,5\ g.mol^{-1}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K :

$E_1°(HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}) = 1,60\ V$

$E_2°(Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}) = 1,39\ V$

$E_3°(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}) = 0,62\ V$

$E_4°(S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}) = 0,09\ V$

$\frac{RT\ln(x)}{F} = 0,06\log(x)\ V$ où T = 298 K.

Produit ionique de l'eau à 298 K :
$K_e = 10^{-14}$

Masse volumique de l'eau à 298 K :
$\rho = 1\ g.cm^{-3}$

$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$1\ bar = 10^5\ Pa$

Enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G°$ à 298 K.

Corps pur	$O_{2(g)}$	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$
$\Delta_f G°(kJ.mol^{-1})$	0	- 95,3	- 228,6	0

Partie I - Autour de l'élément chlore

I.1- Déterminer la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental. Combien l'atome possède-t-il d'électrons de valence ? Justifier.
I.2- Expliquer quel anion monoatomique le chlore peut former.
I.3- L'élément chlore est présent dans le chlorure d'hydrogène HCl et l'ion hypochlorite ClO^-.
Proposer un schéma de Lewis pour :

a- la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.
b- l'ion hypochlorite ClO^-.

Partie II - La solution commerciale d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire.
Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à P = 23 % en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

La densité de la solution commerciale est d = 1,15.

<u>Détermination de la composition de la solution commerciale à partir de la donnée de l'étiquette.</u>

II.4- Déterminer la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissous dans 1L de solution commerciale.

II.5- Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort et réagit totalement avec l'eau pour former cette solution aqueuse, appelée acide chlorhydrique.

a- Ecrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.
b- Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique.

II.6- En déduire la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

<u>Dosage de la solution commerciale par suivi colorimétrique.</u>

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0.
Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume V_0 = 10,0 mL de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé V_{beq} = 16,2 mL. (Deux dosages cohérents ont été effectués).

II.7- Ecrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.

Tournez la page S.V.P.

II.8- **a-** Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

b- Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage.

- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3,1 à 4,4
- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6,0 à 7,6
- Phénolphtaleïne : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0

<u>Dosage de la solution commerciale suivi par pH-métrie.</u>

Un dosage colorimétrique étant peu précis, on souhaite améliorer la détermination du volume équivalent en effectuant un dosage suivi par pH-métrie. Un volume V_0 de la solution S_0 de concentration C_0 est placé dans un bécher, dans lequel sont plongées les électrodes reliées à un pH-mètre. Le pH est relevé après introduction, mL par mL, d'une solution de soude étalon.

Dans le document réponse 1, figure la courbe de dosage du dosage de $V_0 = 10,0$ mL de la solution S_0 par de la soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire $C_b = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Cette courbe sera à rendre avec la copie.

Pour trouver le point équivalent par une autre méthode que la méthode des tangentes, il est possible d'utiliser la méthode de Gran.

II.9- A l'aide d'un tableau d'avancement, établir, avant l'équivalence, c'est-à-dire pour $V_b < V_{beq}$, l'expression littérale de la concentration molaire $[H_3O^+]$ en fonction de C_0, C_b, V_0, V_b.

II.10- En utilisant la relation à l'équivalence reliant C_0, V_0, C_b et V_{beq}, donner l'expression littérale donnant $[H_3O^+]$ avant l'équivalence en fonction de C_b, V_0, V_b, V_{beq}.

II.11- Soit $F(V_b) = 10^{-pH}(V_0 + V_b)$, grandeur calculée grâce aux mesures expérimentales. $F(V_b)$ peut aussi s'écrire $F(V_b) = [H_3O^+](V_0 + V_b)$.

a- Montrer que $F(V_b) = C_b(V_{beq} - V_b)$.

b- Déduire de cette expression la forme de la courbe représentant la fonction $F(V_b)$ en fonction de V_b.

c- Expliquer comment le tracé de cette courbe permet d'obtenir le volume équivalent V_{beq}.

II.12- La courbe précédente est tracée sur le document réponse 1 pour des volumes V_b variant de 0 à 14,0 mL.
En déduire V_{beq} avec trois chiffres significatifs.

II.13- Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium H_3O^+ dans la solution S_0.

II.14- En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.

II.15- Déterminer la masse de chlorure d'hydrogène dissous dans 1L de la solution commerciale dosée.

II.16- En déduire le pourcentage massique de chlorure d'hydrogène dissous dans la solution commerciale dosée. L'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

II.B.5) Certains prototypes de pogo 2 exploitent une quille dite « pendulaire ». Celle-ci peut s'incliner d'un certain angle autour de l'axe Oz. Expliquer succinctement les avantages et inconvénients de ce système.

II.B.6) Expliquez qualitativement comment la carène (partie immergée de la coque) intervient dans l'équilibre face au chavirage lorsque le bateau gite. Le choix d'une coque très large est-il de nature à produire un important moment de redressement (qui s'oppose au moment du vent sur les voiles) ?

Quel est le moment par rapport à l'axe Oz développé lorsqu'un volume $V = 500$ L d'eau est déplacé par la carène, volume d'eau placé à une distance moyenne de 1,0 m de l'axe de rotation, avec un angle de gite valant $\alpha = 30°$?

Conclure.

II.C – Efforts à échelle humaine

Les actions mécaniques que le marin peut effectuer amènent à utiliser d'une part des winchs (utilisation de trains épicycloïdaux) et d'autre part des palans. Le principe du palan est ancien, mais les matériaux nouveaux permettent aux poulies qui les composent d'être bien modélisées par des poulies idéales ce qui change réellement les efforts humains à développer et le poids de l'accastillage. Les poulies seront donc supposées idéales, c'est-à-dire de masse négligeable, de moment d'inertie négligeable et sans frottement interne. De même, on néglige les masses des cordages utilisés ainsi que le glissement des cordages par rapport aux gorges des poulies.

II.C.1) En considérant qu'un marin en bonne condition physique est capable de monter en haut de son mât de 10 m en une minute, estimer l'ordre de grandeur de la puissance moyenne qu'il peut dépenser sur une telle période.

II.C.2) Si le marin disposait d'une machine capable de convertir, avec un rendement égal à 1, sa puissance mécanique (déterminée à la question précédente) en puissance thermique, combien de temps cela prendrait-il à cette machine pour faire fondre un kilogramme de glace ? On donne la chaleur latente de fusion de l'eau $L_{\text{fus}} = 334\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, on attend seulement un ordre de grandeur.

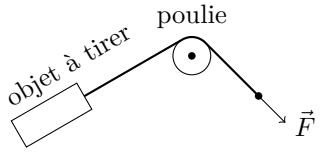


Figure 4 Poulie de renvoi

II.C.3) On considère le schéma de la **figure 4** dans un plan horizontal (sur le pont). L'axe de la poulie est fixe par rapport au pont. Quel effort sur l'objet à tirer l'opérateur exerce-t-il lorsqu'il tire avec une force de norme F sur son brin ? Quel intérêt présente une telle poulie ?

II.C.4) On considère le schéma du palan simple (**figure 5** à gauche), dans un plan vertical. L'axe de la poulie supérieure est relié au solide S (typiquement la bôme) sur lequel on cherche à exercer un effort. En raisonnant sur la poulie, déterminer successivement la force exercée sur le pont par le brin de gauche et la force exercée sur le solide S par le cordage qui le relie à la poulie en fonction de $\vec{F}$.

Figure 5 Palan simple et palan double

II.C.5) À quelle vitesse descend le solide S en fonction de la vitesse à laquelle le marin tire sur son brin ? Conclure sur la transmission de puissance effectuée par la poulie.

II.C.6) Adapter et reprendre ces questions pour le schéma du palan double (**figure 5** à droite).

II.C.7) Dans le cas du palan double, est-il pertinent de choisir des dimensions différentes pour les deux poulies et les différents cordages ? On argumentera la réponse.

III Piles au lithium

Beaucoup d'appareils embarqués portables fonctionnent avec des piles au lithium. Elles peuvent être de forme bouton ou cylindriques. Le but de cette partie est de comprendre l'intérêt du choix du lithium dans leur conception et d'aborder quelques points du recyclage de ces piles.

III.A – Le lithium et ses propriétés

III.A.1) Élément lithium

L'isotope le plus abondant (92,5%) sur terre est $^{7}_{3}\text{Li}$.

a) Donner la composition d'un atome de lithium.

BY-NC-SA

b) Donner un ordre de grandeur de la masse molaire atomique du lithium.

c) Rappeler la définition d'un isotope.

III.A.2) Le lithium dans la classification périodique.

a) Où se trouve le lithium dans la classification périodique ? À quelle famille appartient-il ? Citez un autre élément de la même famille.

b) Donner sa configuration électronique.

c) Quel ion peut-il former ? On n'oubliera pas de justifier la stabilité de cet ion.

d) Comment évolue dans la classification périodique le caractère réducteur d'un élément ? Que dire alors du lithium ?

III.A.3) Structure cristalline

À une température ordinaire, le lithium cristallise dans un système cubique centré.

a) Représenter une maille de ce système.

b) Combien d'atomes sont présents en propre dans une maille ?

c) En travaillant sur une diagonale du cube et en considérant que les atomes sont en contact sur cette diagonale, exprimer la relation entre le rayon r d'un atome et l'arête a de la maille. Sachant que $a = 0{,}35$ nm, calculer numériquement le rayon d'un atome de lithium.

III.B – Le choix du lithium pour les piles

Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici. Une des électrodes est constituée de lithium Li(s), l'autre est une électrode liquide qui joue en même temps le rôle d'électrolyte.

III.B.1) Électrode de lithium

À 25°C, on donne $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}\ln 10 \approx 0{,}06$ V et $E^\circ(\mathrm{Li^+/Li}) = -3{,}03$ V.

a) Écrire la demi-équation électronique pour ce couple.

b) Exprimer le potentiel de cette électrode noté E_{Li} en présence d'ions $\mathrm{Li^+}$ et faire l'application numérique avec une concentration $[\mathrm{Li^+}] = 0{,}01\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

c) Afin de justifier le choix du lithium, on envisage une autre électrode, au zinc.

Sachant que $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76$ V, calculer le potentiel rédox de cette électrode en présence d'ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ avec une concentration $[\mathrm{Zn^{2+}}] = 0{,}01\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

d) Comparer les deux valeurs précédentes. Que dire du caractère réducteur du lithium ?

e) L'électrode de lithium joue-t-elle alors le rôle de cathode ou d'anode ?

III.B.2) Électrode liquide au chlorure de thionyle ($\mathrm{SOCl_2}$)

Elle est constituée d'une électrode de carbone poreux remplie de chlorure de thionyle. Ce dernier est à la fois le solvant et l'électrolyte. La demi-équation est :

$$2\mathrm{SOCl_2} \ + \ 4\mathrm{e^-} \ = \ \mathrm{S} \ + \ \mathrm{SO_2} \ + \ 4\mathrm{Cl^-}$$

a) Déterminer les nombres d'oxydation des différents éléments dans les 4 composés de la demi-équation précédente.

b) Le chlorure de thionyle subit-il une oxydation ou une réduction ?

c) L'électrode liquide joue-t-elle alors le rôle de cathode ou d'anode ?

Une mesure du potentiel d'oxydoréduction donne $E = 0{,}65$ V par rapport l'électrode standard à hydrogène.

III.B.3) Bilan de la pile

a) Faire une représentation schématique de la pile en précisant bien la nature de chaque électrode et la polarité de la pile.

b) Écrire l'équation bilan qui traduit le fonctionnement de cette pile.

c) Exprimer la f.é.m de cette pile en fonction de E et E_{Li}. La calculer numériquement.

d) Que pensez-vous de la valeur trouvée par rapport aux valeurs connues pour une pile alcaline classique ?

e) Le lithium réagissant vivement avec l'eau et le chlorure de thionyle présentant également des risques, quel conseil peut-on donner à un utilisateur ayant une pile usagée ?

III.C – Quelques propriétés du chlorure de thionyle

III.C.1) Structure

On donne les numéros atomiques suivants : $Z(\mathrm{O}) = 8$; $Z(\mathrm{Cl}) = 17$; $Z(\mathrm{S}) = 16$.

Proposer une formule de Lewis pour le chlorure de thionyle $\mathrm{SOCl_2}$ l'atome de soufre étant central. En déduire la géométrie de la molécule.

BY-NC-SA

DANS CE CADRE

Académie : Session :

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option* : **FILIERE TSI** Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve : **CHIMIE**

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

NE RIEN ÉCRIRE

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option : **FILIERE TSI**

Repère de l'épreuve : **CHIMIE**

Épreuve/sous-épreuve :

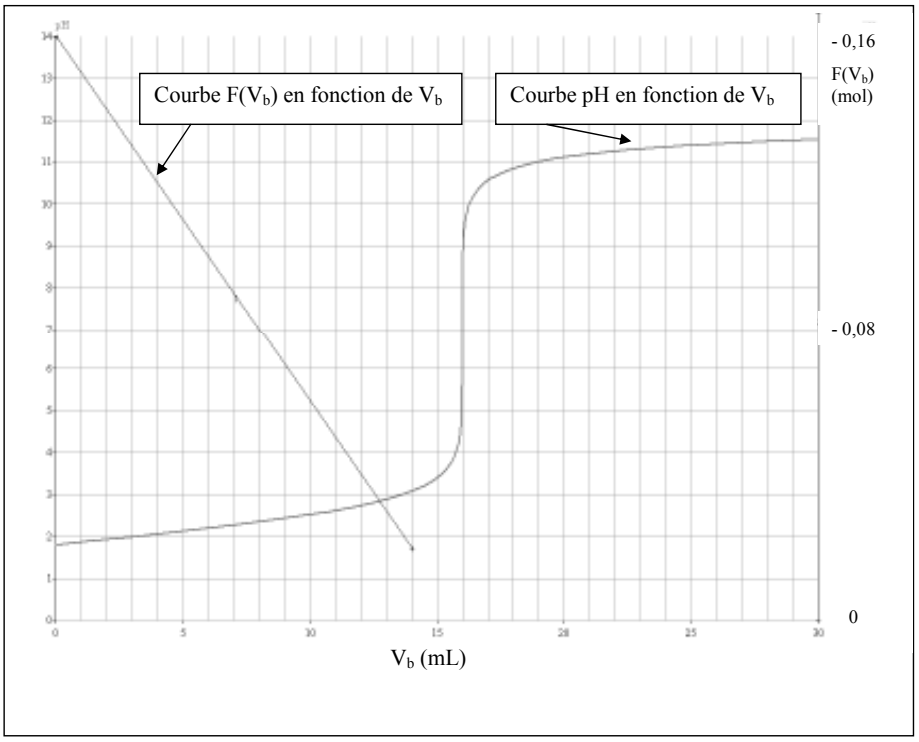
(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Si votre composition comporte plusieurs feuilles, numérotez-les et placez les intercalaires dans le bon sens.

Note : /20

Appréciation du correcteur :*

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Document réponse 1

Dosage de $V_0 = 10{,}0$ mL de la solution S_0 d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ à $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}