



RECUEIL DE TD

RÉVISIONS DE PREMIÈRE ANNÉE

- Le niveau de difficulté des exercices se mesure en piment(s) :

🌶️ *Pas de difficultés particulières, raisonnement simple.*

🌶️🌶️ *Nécessite une réflexion plus poussée et une bonne maîtrise du cours.*

🌶️🌶️🌶️ *La modélisation, la mise en équation ou les techniques de résolution demandent une approche particulière.*

- Le type d'exercice est indiqué avec une mise en forme spécifique :

Exercice classique 📄

Ces exercices se retrouvent sous une forme très proche aux oraux des concours, ou font l'objet de quelques questions dans les sujets d'écrits. Ils doivent être connus et maîtrisés car un élève d'une classe étoilée doit savoir les résoudre en peu de temps. Il faut les travailler plusieurs fois pendant l'année, et au moment des révisions pour les écrits et les oraux. Ce travail s'apparente à « faire ses gammes » pour un musicien.

Exercice spécifique

Ces exercices permettent d'aller plus loin que le cours, de traiter des modélisations plus pointues, des cas particuliers, etc. Ils permettent de se tester dans des situations nouvelles, idéalement après avoir traité les exercices classiques sur le même thème, et constituent donc un entraînement pour les écrits et les oraux des concours, où l'on cherche souvent à sortir l'étudiant de sa « zone de confort ».

- Enfin, le symbole 🖥️ indique que l'exercice utilise un fichier python (fourni) pour résoudre une partie de l'exercice, comme c'est le cas lors de certains oraux de concours.

On doit souvent changer des valeurs numériques, ou lire des informations sur une courbe affichée, quelquefois écrire ou adapter quelques lignes de code. La résolution de cet exercice permet également de s'entraîner à répondre aux questions de sujets d'écrit qui portent sur un code python, et d'affirmer ses « capacités numériques ».



TD de révisions : MÉCANIQUE

• Dynamique du point matériel

1. Plateau oscillant 📐 🦋

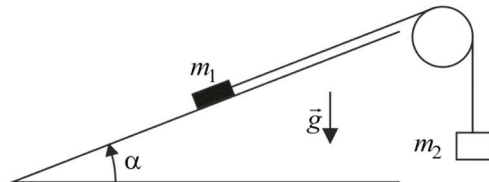
On pose un objet sur un plateau horizontal que l'on fait osciller verticalement de façon sinusoïdale avec une pulsation ω et une amplitude a .

1) Déterminer la condition pour laquelle l'objet décolle du plateau au cours du mouvement. On note g l'intensité du champ de pesanteur.

réponses : 1) $\omega > \sqrt{g/a}$

2. Accélération d'un palet sur un plan incliné 🦋 🦋

Un palet de masse m_1 est posé sur un plan incliné d'un angle α par rapport à l'horizontale. Il est lié à un solide de masse m_2 en translation verticale, par l'intermédiaire d'un fil parfait qui passe sur une poulie idéale. On lâche le système sans vitesse initiale, le fil étant tendu. On tient compte de frottements solides entre le palet et le plan incliné, avec un facteur de frottement μ .



1) Calculer dans l'hypothèse du glissement l'accélération du palet en fonction de m_1 et m_2 , α , μ et de l'intensité g du champ de pesanteur. À quelle condition sur m_2 / m_1 le palet remonte-t-il la pente ? descend-il le long de la pente ?

2) À quelle condition sur m_2 / m_1 le système reste-t-il en équilibre ? A.N : $\alpha = 30^\circ$, $\mu = 0,4$.

3) Étudier le cas où il n'y a pas de frottements.

réponses : 1) $\ddot{x} = \frac{[m_2 - m_1(\sin \alpha \pm \mu \cos \alpha)]g}{m_1 + m_2}$; remontée si $\sin \alpha + \mu \cos \alpha \leq \frac{m_2}{m_1}$ et descente si $\frac{m_2}{m_1} \leq \sin \alpha - \mu \cos \alpha$

2) équilibre si $\sin \alpha - \mu \cos \alpha \leq m_2 / m_1 \leq \sin \alpha + \mu \cos \alpha$, soit $0,154 m_1 \leq m_2 \leq 0,846 m_1$

3. Équilibre d'un fil pesant 📐 🦋 🦋

On considère un fil pesant homogène, inextensible, de masse linéique μ , suspendu par ses deux extrémités A et B symétriques par rapport à un axe Oz vertical ascendant. Le point O origine du repère associé au référentiel terrestre est choisi comme le point le plus bas du fil. Le plan contenant le fil est confondu avec le plan xOz . On note T_0 la tension du fil en O et g l'intensité de pesanteur, supposée uniforme.

1) En écrivant la condition d'équilibre d'un élément de fil MM' de longueur ds , montrer que l'on obtient deux équations dont l'une permet de calculer la norme T de la tension en M en fonction de l'angle θ que fait la tangente au fil en M avec l'horizontale.

2) Montrer, en éliminant θ entre les deux équations, que l'on aboutit à l'équation différentielle $\frac{du}{\sqrt{1+u^2}} = \frac{dx}{a}$, où l'on a posé

$$u = \frac{dz}{dx} \text{ et } a = \frac{T_0}{\mu g}.$$

3) Pour résoudre cette équation, on pose $u = \sinh v$. Montrer que l'on a $z = a \left(\cosh \frac{x}{a} - 1 \right)$.

4) Calculer la longueur ℓ_0 du fil en fonction de la distance ℓ , appelée portée, entre les points A et B ($\ell < \ell_0$), et de a . Calculer la flèche du fil : $h = z_A = z_B$ en fonction de ℓ et de a . Calculer enfin la tension $T(x)$ en tout point du fil.

A.N : La distance entre deux pylônes supportant des câbles à haute tension (400 kV) est $\ell = 500 \text{ m}$. Calculer la longueur ℓ_0 de câble à dérouler entre les deux pylônes de manière à respecter les normes de sécurité : T_0 doit être égale à 10^5 N (cette valeur permet de limiter la flèche de manière à ce que le câble ne soit pas trop sensible aux effets du vent, sans que le câble soit trop tendu car il pourrait alors se rompre en présence de surcharges, comme le givre). Calculer la flèche h et la tension T du câble aux points d'attache. On donne $\mu = 4,80 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$ et $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

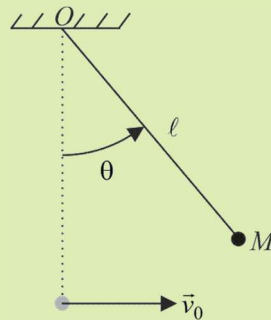
réponses : 1) $T = \frac{T_0}{\cos \theta}$ 4) $\ell_0 = 2a \operatorname{sh} \frac{\ell}{2a}$, $h = a \left(\operatorname{ch} \frac{\ell}{2a} - 1 \right) \approx \frac{\ell^2}{8a}$, $T(x) = T_0 \operatorname{ch} \frac{x}{a}$

● Énergie du point matériel / Oscillateurs mécaniques

4. Mouvements d'un pendule simple 📖 🐼 🐼

Un point matériel est relié à O par l'intermédiaire d'un fil inextensible de longueur ℓ . On lui communique une vitesse v_0 alors qu'il se trouve dans la position $\theta = 0$.

1) Étudier tous les mouvements possibles du point matériel (discuter en fonction de la valeur de v_0).



réponse : Pour $v_0 > \sqrt{5g\ell}$ le pendule effectue indéfiniment des révolutions autour de O . Pour $\sqrt{2g\ell} < v_0 < \sqrt{5g\ell}$, le fil n'est plus tendu pour un angle θ_d tel que $\cos \theta_d = \frac{2}{3} - \frac{v_0^2}{3g\ell}$: le point matériel amorce alors un mouvement parabolique. Pour $v_0 < \sqrt{2g\ell}$, le pendule oscille autour de sa position d'équilibre $\theta = 0$.

5. Pendule simple amorti 📖 🐼 🐼

On considère un pendule simple constitué par une petite boule ponctuelle M de masse m et d'une tige rigide de longueur ℓ de masse négligeable devant m . On enregistre expérimentalement l'évolution de l'angle θ que fait le pendule avec la verticale et on constate que l'amplitude de θ diminue lentement. On interprète ce résultat par la présence de frottements que l'on modélise par une force $\vec{f} = -\lambda \vec{v}$ où $\vec{v}$ désigne la vitesse de M .

1) Établir l'équation différentielle du mouvement vérifiée par θ . On posera $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{\ell}}$.

En se limitant aux petits angles ($\theta < 20^\circ$), on peut écrire l'équation sous la forme $\ddot{\theta} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{\theta} + \omega_0^2 \theta = 0$, avec θ en radian.

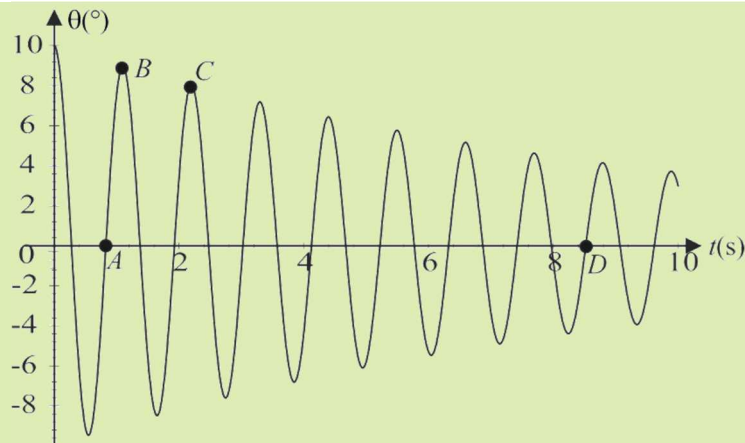
Exprimer Q en fonction de m , λ , g et ℓ .

À quelle condition sur Q obtient-on un régime pseudo-périodique ?

2) On se place à partir de maintenant dans le cadre d'un régime pseudo-périodique, calculer $\theta(t)$ et exprimer la pseudo-pulsation ω et la pseudo-période T , en fonction de ω_0 et Q .

On appelle décrément logarithmique Λ la quantité $\ln \left[\frac{\theta(t)}{\theta(t+T)} \right]$. Exprimer Λ en fonction de Q .

3) La figure ci-dessous représente les variations de θ avec le temps.



On précise les coordonnées de quatre points particuliers :

$A(0.83 \text{ s} ; 0^\circ)$; $B(1.10 \text{ s} ; 8.96^\circ)$; $C(2.20 \text{ s} ; 8.03^\circ)$; $D(8.52 \text{ s} ; 0^\circ)$.

Calculer numériquement à partir des valeurs expérimentales :

— la pseudo-période T ;

— le décrément logarithmique Λ ;

On ne se place plus par la suite dans l'approximation des petits angles.

4) Tracer l'énergie potentielle du pendule E_p en fonction de θ .

Calculer en fonction de ω_0 la valeur limite de $\dot{\theta}(0)$ supposé positif permettant en l'absence de frottement au pendule d'effectuer des tours complets à partir de la position $\theta(0) = 0$ (mouvement révolatif).

5) En s'aidant de la courbe E_p

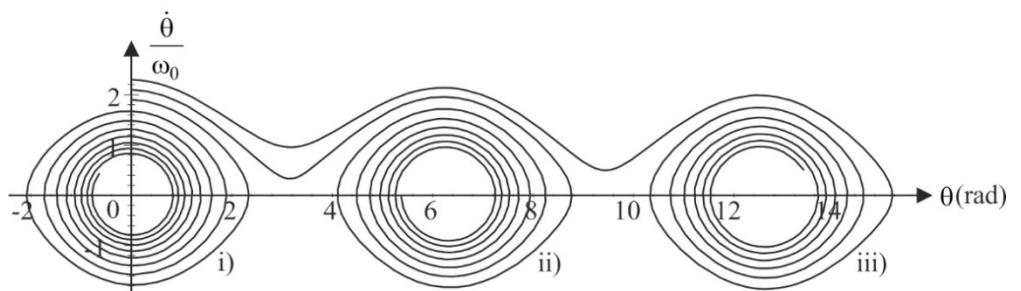
(θ), interpréter le portrait de phase du pendule étudié ci-contre avec les conditions initiales fournies.

Quels sont les mouvements correspondant du pendule ?

i) $\theta(0) = 0$ et $\dot{\theta}(0) = 1.9\omega_0$;

ii) $\theta(0) = 0$ et $\dot{\theta}(0) = 2.1\omega_0$;

iii) $\theta(0) = 0$ et $\dot{\theta}(0) = 2.3\omega_0$.



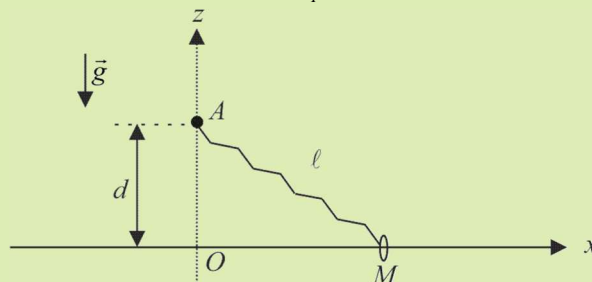
réponses : 2) $T = \frac{2\pi}{\omega_0} / \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$; $\Lambda = \pi / \sqrt{Q^2 - \frac{1}{4}}$ 3) $T \approx 1.10 \text{ s}$; $\Lambda \approx 0.110$

6. Bifurcation

Un point matériel M de masse m se déplace sans frottement selon l'axe horizontal Ox . Il est lié par l'intermédiaire d'un ressort de longueur $\ell = AM$, de longueur à vide ℓ_0 et de raideur k , à un point fixe A situé à la verticale de O tel que $OA = d$.

1) Tracer l'énergie potentielle du point matériel $E_p(x)$ dans les cas $d \geq \ell_0$ et $d < \ell_0$. En déduire les positions d'équilibre x_{eq} et leur stabilité.

2) Représenter x_{eq} en fonction de d . Analyser physiquement ce qu'il se passe lorsque l'on fait décroître d à partir d'une valeur supérieure à ℓ_0 . Tracer les courbes des positions d'équilibre x_{eq} en fonction de d .

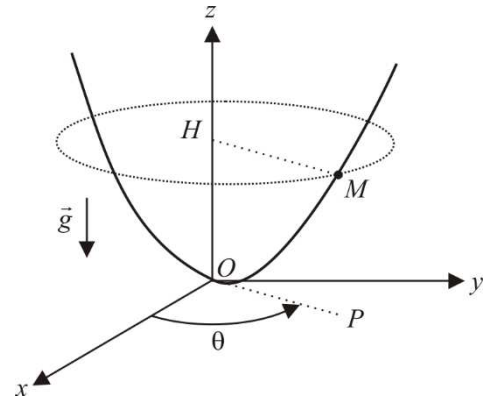


réponses : 1) $x_{eq} = \pm \sqrt{\ell_0^2 - d^2}$ (stable) ou $x = 0$ (instable) si $d < \ell_0$ et seulement $x = 0$ (stable) sinon

7. Mouvement d'un point matériel dans une cavité paraboloidale

(fichier mouvement_point_materiel.py)

On étudie le mouvement d'un point matériel M de masse m sous l'action du champ de pesanteur $\vec{g}$, à l'intérieur d'une cavité, dans le référentiel terrestre galiléen. La surface de cette cavité est un paraboloïde de révolution, d'axe vertical ascendant Oz dont l'équation en coordonnées cylindriques est $r^2 = az$. Le point M glisse sans frottement sur cette surface. On repère M à l'aide des coordonnées cylindriques (r, θ, z) et on définit le point P par $\vec{OP} = r\vec{e}_r$.



1) Exprimer L_{Oz} projection sur Oz du moment cinétique $\vec{L}_O$ du point M . Démontrer que L_{Oz} se conserve au cours du mouvement.

2) Exprimer en fonction des coordonnées et de leurs dérivées, l'énergie mécanique E_m du point M dans le champ de pesanteur. Quelle propriété possède-t-elle ?

3) Dédurre de ce qui précède une équation différentielle en $r(t)$, de la forme :

$$\frac{1}{2} m \dot{r}^2 G(r) + E_{p, \text{eff}}(r) = E_m. \text{ Expliciter } G(r) \text{ et l'énergie potentielle efficace } E_{p, \text{eff}}(r).$$

4) Le fichier python `mouvement_point_materiel.py` trace $E_{p, \text{eff}}(r)$ en bleu. Discuter la nature du mouvement selon les conditions initiales. Montrer que la trajectoire de M dans la cavité est nécessairement tracée sur une région limitée par deux cercles définis par les constantes du mouvement et les données du problème.

5) On se place dans le cas où on communique initialement au point M une énergie mécanique égale à la valeur minimale de l'énergie potentielle efficace $E_{p, \text{eff}}(r)$ notée $E_{p, \text{eff min}}$.

— Donner, dans le cadre du modèle étudié, toutes les caractéristiques du mouvement du point.

— On admet que si les frottements sont suffisamment faibles, les résultats précédents (type de trajectoire, etc.) se conservent sur une durée brève devant un temps caractéristique τ . Cependant, L_{Oz} et E_m varient lentement. Le fichier python présente une animation de $E_{p, \text{eff}}(r)$ et E_m au cours du temps. Lancer l'animation et commenter.

Déterminer τ , temps de décroissance caractéristique de L_{Oz} en modélisant la force de frottement par $\vec{f} = -\lambda \vec{v}$.

réponses : 3) $G(r) = 1 + 4r^2 / a^2$ et $E_{p, \text{eff}}(r) = mgr^2 / a + L_{Oz}^2 / (2mr^2)$ 5) $L_{Oz}(t) = L_{Oz}(t=0)e^{-t/\tau}$ avec $\tau = m / \lambda$

● Mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique stationnaire

8. Mouvements d'électrons dans un condensateur cylindrique

Des électrons (masse m , charge $-e$) sont émis dans le vide, sans vitesse initiale, en un point A de l'armature centrale d'un condensateur cylindrique d'axe Oz soumis à une tension constante U (l'armature centrale, de rayon a , est à la masse, l'armature externe, de rayon b , est portée au potentiel U). On néglige les effets de bord : le champ électrique s'écrit $\vec{E} = E(r)\vec{e}_r$.

Les électrons sont également soumis à un champ magnétique $\vec{B}$ uniforme et constant, porté par l'axe du condensateur.

On repère la position d'un électron grâce aux coordonnées cylindriques (r, θ, z) d'axe Oz .

1) Déterminer qualitativement la trajectoire d'un électron.

2) Montrer que $\dot{\theta}$ est relié à r par $mr^2\dot{\theta} = eB(r^2 - a^2) / 2$.

3) On veut éviter que le condensateur soit parcouru par un courant : aucun électron ne doit atteindre l'armature externe. En appliquant le théorème de l'énergie cinétique à l'électron dans le cas limite où il parvient à atteindre l'armature externe, montrer qu'il existe une tension critique U_c à ne pas dépasser. On exprimera U_c en fonction de e , m , a , b , et B .

réponses : 3) $U_c = eB^2(b^2 - a^2)^2 / (8mb^2)$

9. Piège de Penning

Un électron (masse m , charge $-e$), dont le mouvement est décrit dans un système de coordonnées cartésiennes, se trouve dans un champ de potentiel électrostatique : $V(x, y, z) = \lambda(x^2 + y^2 - 2z^2)$, avec $\lambda > 0$.

1) Calculer la force s'exerçant sur l'électron et déterminer les équations différentielles régissant $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$. Quelles sont les positions d'équilibre ? Étudier leur stabilité. Retrouver ces résultats par un raisonnement énergétique.

2) On superpose un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$ uniforme et constant. Quelles sont les nouvelles positions d'équilibre ? Reprendre les équations différentielles du mouvement : montrer que l'on obtient :

$$\ddot{x} + \omega_c \dot{y} - \frac{\omega_z^2}{2} x = 0 \quad (1); \quad \ddot{y} - \omega_c \dot{x} - \frac{\omega_z^2}{2} y = 0 \quad (2); \quad \ddot{z} + \omega_z^2 z = 0, \text{ et expliciter } \omega_c \text{ et } \omega_z \text{ en fonction de } e, B, m \text{ et } \lambda.$$

3) Les deux premières équations différentielles de ce système sont couplées. On pose alors $\underline{X} = x + iy$. Montrer en effectuant (1) + i(2) que l'on obtient une équation différentielle à coefficients complexes de la variable complexe $\underline{X}$.

En déduire que l'électron reste au voisinage du point O origine du système de coordonnées cartésiennes, si et seulement si $\omega_c > \sqrt{2} \omega_z$. En déduire une condition sur le champ magnétique B . L'étude de l'énergie potentielle $E_p(x, y, z)$ permettrait-elle de prévoir une telle stabilité ?

4) Résoudre l'équation différentielle précédente dans le cas $\omega_c > \sqrt{2} \omega_z$, avec pour conditions initiales $\begin{cases} x(0) = x_0, \dot{x}(0) = 0 \\ y(0) = 0, \dot{y}(0) = 0 \\ z(0) = z_0, \dot{z}(0) = 0 \end{cases}$.

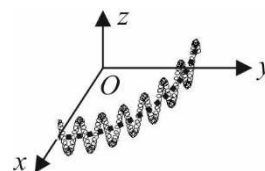
$$\text{On pose } \alpha = \frac{\omega_z}{\omega_c} < \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \omega_1 = \frac{\omega_c}{2} \left[1 - \sqrt{1 - 2\alpha^2} \right] \text{ et } \omega_2 = \frac{\omega_c}{2} \left[1 + \sqrt{1 - 2\alpha^2} \right].$$

Exprimer $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$ en fonction de x_0 , z_0 , ω_1 , ω_2 et ω_z .

5) Pour se représenter le mouvement de l'électron, on le décompose en trois mouvements simples sinusoïdaux, ne faisant intervenir qu'une des trois pulsations ω_1 , ω_2 et ω_z (ces mouvements, appelés modes propres peuvent être obtenus avec certaines conditions initiales). Quels sont ces modes propres ? En déduire le mouvement de l'électron avec les conditions initiales du 4) et dans le cas $\alpha \ll 1$.

réponses : 2) $\omega_c = \frac{eB}{m}$, $\omega_z = 2\sqrt{\frac{e\lambda}{m}}$ 4) $x = \frac{x_0}{\omega_2 - \omega_1} (\omega_2 \cos \omega_1 t - \omega_1 \cos \omega_2 t);$

$$y = \frac{x_0}{\omega_2 - \omega_1} (\omega_2 \sin \omega_1 t - \omega_1 \sin \omega_2 t) ; z = z_0 \cos \omega_z t \quad 5) \text{ cf. ci-contre}$$



Interactions newtoniennes

10. Satellite géostationnaire / transfert d'orbites circulaires 📡 🚀 🌍

1) Caractériser la trajectoire d'un satellite géostationnaire : plan ? rayon r_2 ? sens de parcours ? On donne le rayon de la Terre $R_T = 6400 \text{ km}$, la période de rotation de la Terre autour de l'axe des pôles : $T_2 = 23 \text{ h } 56 \text{ min}$, et l'intensité du champ de gravitation $g_0 = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$ à la surface de la Terre. Faire l'A.N pour r_2 .

2) Quelles sont les zones couvertes par un tel satellite ? Combien faut-il au minimum de satellites géostationnaires pour que toutes les zones susceptibles d'être couvertes le soient effectivement ?

3) Avant d'être positionné sur sa trajectoire géostationnaire, le satellite est placé sur une orbite circulaire basse coplanaire avec l'orbite géostationnaire ($r_1 \approx R_T$). Donner sa vitesse v_1 et sa période de révolution T_1 en fonction du champ de gravitation $g_0 = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$ à la surface de la Terre et de R_T . Faire l'A.N.

4) On pose $x = r_2 / r_1 = r_2 / R_T$. Déterminer la vitesse v_2 sur l'orbite géostationnaire en fonction de v_1 et de x . Faire l'A.N.

5) Calculer en fonction de x et de l'énergie cinétique E_{c1} sur l'orbite basse, le travail W à fournir pour passer de l'orbite basse à l'orbite géostationnaire.

6) La transfert entre les deux orbites se fait en deux étapes :

— une impulsion pour que la vitesse passe au point A_1 de v_1 à v'_1 sans changement de direction ;

— une nouvelle impulsion à l'arrivée sur l'orbite géostationnaire au point A_2 afin que la vitesse passe de v'_2 à v_2 sans changement de direction.

Entre A_1 et A_2 , le satellite n'est soumis qu'à l'attraction terrestre (phase balistique) et décrit une orbite de transfert.

Calculer v'_1 et v'_2 en fonction de v_1 et de x ainsi que les travaux W_1 et W_2 à fournir en A_1 et A_2 . Retrouver l'expression de W . Faire l'A.N pour v'_1 et v'_2 .

7) Calculer la durée du transfert entre les deux orbites. Faire l'A.N.

réponses : 1) $r_2 = \left[\frac{g_0 R_T^2 T_2^2}{4\pi^2} \right]^{1/3} = 42300 \text{ km}$ 2) latitudes couvertes : $-81,3^\circ < \lambda < 81,3^\circ$; il faut au moins 3 satellites

4) $v_2 = \frac{v_1}{\sqrt{x}}$ 5) $W = E_{c1} \frac{x-1}{x}$ 6) $v'_1 = v_1 \sqrt{\frac{2x}{1+x}}$, $v'_2 = v_1 \sqrt{\frac{2}{x(1+x)}}$ 7) $\tau = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[\frac{1+x}{x} \right]^{3/2} T_2 \approx 5 \text{ h}$

11. Étude d'un satellite 🦋 🦋

Un satellite terrestre de masse $m = 1000 \text{ kg}$ passe à une distance minimale $r_{\min} = 6800 \text{ km}$ du centre O de la Terre, et sa période orbitale est $T = 6000 \text{ s}$. On donne le rayon de la Terre $R_T = 6400 \text{ km}$ et le champ de gravitation au sol $g_0 = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$.

- 1) Calculer le demi-grand axe a de sa trajectoire.
- 2) Calculer la distance $r_{\max}$ entre le centre de la Terre et l'apogée de la trajectoire du satellite.
- 3) Quelle est la valeur v_A de la vitesse du satellite à l'apogée A de sa trajectoire ?
- 4) Pour rendre circulaire cette trajectoire, on effectue avec les moteurs une poussée constante et tangente à la trajectoire à l'apogée A , pendant une durée suffisamment courte $\tau = 5,00 \text{ s}$ pour pouvoir négliger le déplacement du satellite. Quelle doit être la valeur v'_A de la vitesse après la poussée pour que la trajectoire du satellite soit un cercle de rayon $r_{\max}$?
- 5) En déduire la valeur de la force de poussée F en fonction de m , τ , v_A et v'_A . On négligera durant cette phase la force gravitationnelle exercée par la Terre sur le satellite devant F .
- 6) Pour le satellite précédent de trajectoire circulaire, un carré situé sur la Terre et dont chaque côté est de longueur L est vu sous un angle de 5° , l'image transmise à la Terre étant composée de $16 \cdot 10^6$ pixels. Quelle est la résolution ΔL du système optique embarqué (distance minimale séparant deux points sur la Terre pour qu'ils ne soient pas confondus dans le même pixel). Quelle est la résolution pour un satellite militaire contenant le même système optique mais gravitant à une altitude $h = 180 \text{ km}$?

réponses : 1) $a = 7150 \text{ km}$ 2) $r_{\min} = 2a - r_{\max} = 7500 \text{ km}$ 3) $v_A = 7135 \text{ m.s}^{-1}$ 5) $F = 36200 \text{ N}$ 6) $\Delta L = 34,0 \text{ m}$

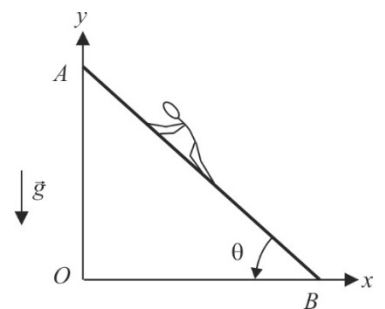
• Solide en rotation autour d'un axe fixe

12. Équilibre d'une échelle 🦋

Une échelle rectiligne homogène de masse m , de longueur 2ℓ , est posée contre un mur. Le contact avec le mur a lieu en un point A . Le mur est supposé suffisamment lisse pour que l'on puisse négliger les frottements. Le contact de l'échelle avec le sol a lieu en un point B , il est caractérisé par un facteur de frottement μ . On note θ l'angle que fait l'échelle avec l'horizontale. Un individu de masse M se trouve sur l'échelle.

- 1) À quelle condition sur μ y a-t-il équilibre de l'ensemble quelle que soit la position de l'individu sur l'échelle ? Quelle est l'influence de θ ?

Calculer l'angle limite $\theta_{\lim}$ si $M = 70 \text{ kg}$, $m = 10 \text{ kg}$ et $\mu = 0,5$.



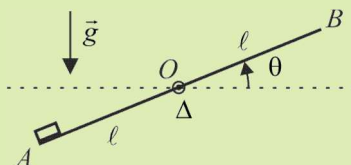
réponses : 1) $\tan \theta > \frac{m + 2M}{2\mu(m + M)}$

13. Planche déséquilibrée 🦋 🦋

Une planche homogène de masse M , de longueur $AB = 2\ell$, est susceptible de tourner autour d'un axe horizontal Δ (liaison pivot parfaite) passant par le centre O de la planche. On dispose une pièce carrée homogène de côtés $a \ll \ell$ à une des extrémités A de la planche. Le moment d'inertie de la planche par rapport à l'axe Δ est $J = M\ell^2/3$.

Les frottements entre la planche et la pièce sont caractérisés par un facteur μ . La position de la planche est caractérisée par l'angle θ qu'elle fait avec l'horizontale.

L'ensemble est lâché sans vitesse initiale à partir de la position horizontale. La planche s'incline et la pièce glisse pour un angle $\theta_{\lim} = 9,0 \pm 0,5^\circ$. On donne : $M = 100 \text{ g}$; $m = 10,0 \text{ g}$; $\ell = 1,0 \text{ m}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.



- 1) Déterminer μ . Pour quelle angle le glissement aurait-il lieu si on inclinait très lentement la planche ?
- 2) Calculer la vitesse angulaire de la rotation de la planche au moment où le glissement s'amorce.
- 3) Un enregistrement vidéo du mouvement permet une analyse image par image toutes les 40 ms. Obtient-on la précision de $0,5^\circ$ sur la mesure de l'angle de glissement ?

réponses : 1) $\mu = \left(1 + 9 \frac{m}{M}\right) \tan \theta_{\lim}$ 2) $\dot{\theta}_{\lim} = \sqrt{\frac{6m}{M + 3m} \frac{g}{\ell} \sin \theta_{\lim}} = 0,84 \text{ rad.s}^{-1}$ 3) entre deux images $\Delta\theta \approx 1,9^\circ$

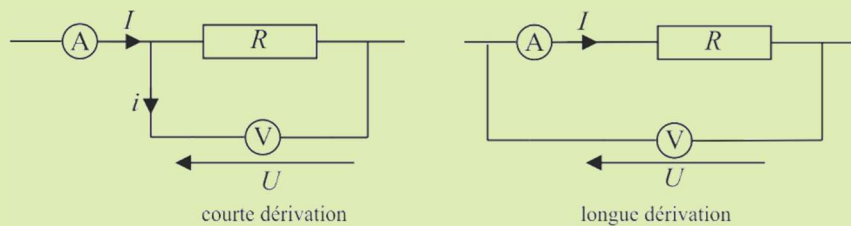


TD de révisions : SYSTÈMES ÉLECTRIQUES LINÉAIRES

• Régime stationnaire

1. Mesure de résistances

On cherche l'erreur commise lorsqu'on mesure une résistance avec un montage courte puis longue dérivation. La valeur mesurée est $R_{\text{mes}} = \frac{U}{I}$, U étant la valeur lue sur le voltmètre de résistance R_V , et I la valeur lue sur l'ampèremètre de résistance R_A .



1) Exprimer, pour chaque montage, R_{mes} en fonction de R , R_V et R_A , puis l'erreur relative $\frac{R_{\text{mes}} - R}{R}$, supposée faible.

2) Quel est, selon la valeur de R , le montage minimisant l'erreur commise ?

A.N : $R_A = 10 \Omega$, $R_V = 10^6 \Omega$, $R = 5000 \Omega$. Quel est le meilleur montage ? L'erreur relative ?

réponses : 1) courte dérivation $R_{\text{mes}} = \frac{RR_V}{R + R_V}$, $\frac{R_{\text{mes}} - R}{R} = -\frac{R}{R + R_V} \approx -\frac{R}{R_V}$; longue dérivation $R_{\text{mes}} = R + R_A$, $\frac{R_{\text{mes}} - R}{R} = \frac{R_A}{R}$ 2) si $R < \sqrt{R_A R_V} \Rightarrow$ courte dérivation, sinon $\Rightarrow$ longue dérivation. Avec l'A.N : longue dérivation (erreur relative de 0,2 %)

2. Résistance électrique d'un octaèdre

On considère un octaèdre régulier dont les sommets sont reliés aux quatre sommets les plus proches par des fils électriques de résistance r .

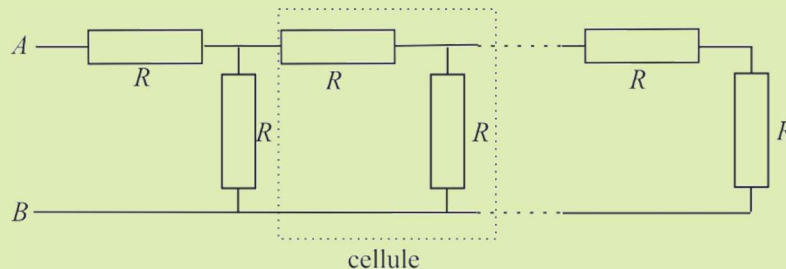
1) Déterminer la résistance entre deux sommets A et B consécutifs.

2) Déterminer la résistance entre deux sommets A et B opposés.

réponses : utiliser les symétries / antisymétries électriques 1) $R_{AB} = 5r/12$ 2) $R_{AB} = r/2$

3. Résistance itérative

1) Calculer la résistance équivalente au dipôle AB ci-dessous :



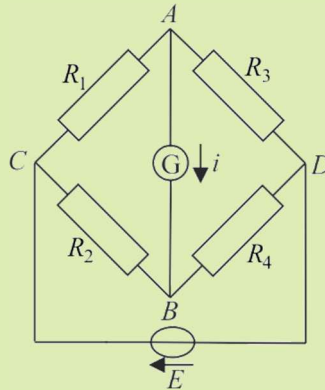
— lorsque le nombre N de cellules qu'il contient vaut 1, 2 et 3.

— lorsque le nombre N de cellules qu'il contient est infini.

réponses : 1) $R_1 = 2R$; $R_2 = \frac{5R}{3}$; $R_3 = \frac{13R}{8}$; $R_\infty = R \left[\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right]$

4. Pont de Wheatstone

1) On considère le montage ci-dessous. Calculer la tension $e_{AB} = V_A - V_B$ lorsque le courant i est nul dans la branche centrale contenant le galvanomètre G de résistance r .



2) On peut remplacer le dipôle AB extérieur à la branche centrale par un générateur de Thévenin de résistance interne R_{eq} . Montrer que R_{eq} est la résistance entre A et B quand $E = 0$, puis la calculer. En déduire i en fonction de e_{AB} , R_{eq} et r .

3) Le pont est dit équilibré si le galvanomètre ne détecte aucun courant ($i = 0$). À quelle condition le pont est-il équilibré ? À quoi sert un tel montage ?

réponses : 1) $e_{AB} = \frac{R_2 R_3 - R_1 R_4}{(R_1 + R_3)(R_2 + R_4)} E$ 2) $R_{eq} = \frac{R_1 R_3}{R_1 + R_3} + \frac{R_2 R_4}{R_2 + R_4}$, $i = \frac{e_{AB}}{R_{eq} + r}$ 3) équilibre du pont si $R_2 R_3 = R_1 R_4$

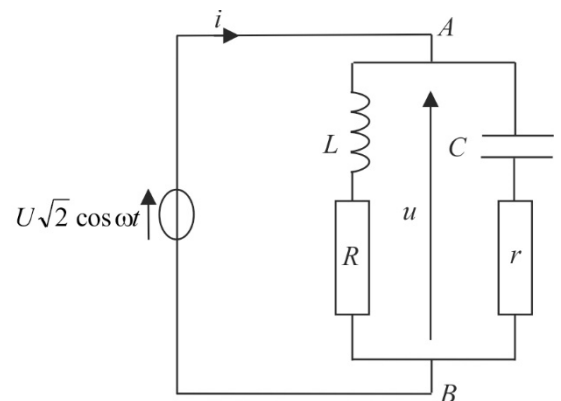
• Régime sinusoïdal forcé

5. Dipôle équivalent

On considère le circuit ci-contre.

- 1) À quelle condition i et u sont-ils en phase pour toute pulsation ω ?
- 2) Quelle est alors l'impédance du dipôle équivalent AB ?

réponses : 1) i et u en phase $\forall \omega \Leftrightarrow r = R = \sqrt{\frac{L}{C}}$ 2) $Z_{AB} = \sqrt{\frac{L}{C}}$



6. Étude d'un quartz piézoélectrique

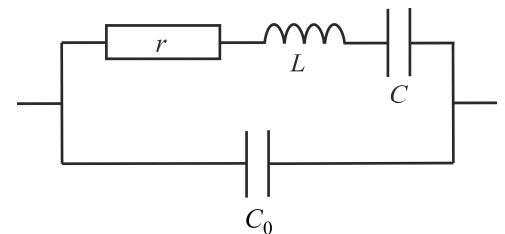
Un quartz est modélisable par le dipôle ci-contre. On néglige dans un premier temps la résistance r . On étudie le quartz en régime sinusoïdal.

1) Calculer son admittance Y . Faire apparaître deux pulsations caractéristiques ω_r et ω_a , valeurs rendant respectivement $|Y|$ infini et nul.

2) On a $C \ll C_0$. Tracer $|Y|(\omega)$ et $\phi(\omega)$ où $\phi = \arg(Z)$.

3) Le quartz étant isolé, il peut apparaître sous l'effet d'une action mécanique une tension u_{AB} à vide sinusoïdale. Quelle est nécessairement sa pulsation ?

4) Indiquer qualitativement (sans calcul) l'allure de la courbe $|Y|(\omega)$ et $\phi(\omega)$ lorsqu'il y a des faibles pertes ($r \neq 0$).



réponses : 1) $\omega_r = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $\omega_a = \frac{1}{\sqrt{LC}} \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}}$



TD de révisions : LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Calorimétrie

1) On considère un vase calorifugé contenant une masse m d'eau. Une résistance électrique traversée par un courant I continu sous une tension E est insérée dans le calorimètre. À $t = 0$, la température du système est $\theta = \theta_0$ et au bout d'une minute de chauffage : $\theta = \theta_1$. Déterminer la capacité thermique massique à pression constante c_p de l'eau.

A.N : $m = 100 \text{ g}$, $I = 15 \text{ A}$, $E = 10 \text{ V}$, $\theta_0 = 20^\circ \text{C}$, $\theta_1 = 41,5^\circ \text{C}$.

2) Méthode des mélanges. Un calorimètre contient initialement une masse m_1 d'eau à la température θ_1 . On rajoute une masse m_2 d'eau à la température θ_2 . Calculer la température d'équilibre θ_{eq} du mélange en supposant négligeable la capacité thermique C du calorimètre.

A.N : $m_1 = 100 \text{ g}$, $m_2 = 50 \text{ g}$, $\theta_1 = 20^\circ \text{C}$, $\theta_2 = 50^\circ \text{C}$, $c_p = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

3) En fait $\theta_{eq} = 28,72^\circ \text{C}$, en déduire C . Définir et calculer la masse d'eau équivalente au calorimètre.

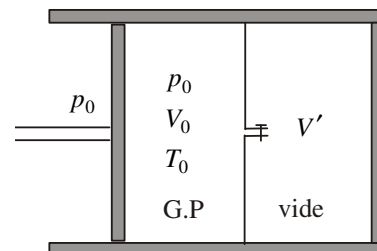
4) Dans le même calorimètre, on place une masse m_1 d'eau à la température θ_1 , et on y plonge une masse m_2 d'un métal à la température θ_2 . La température d'équilibre est θ_{eq} . En déduire la capacité thermique massique à pression constante c'_p du métal.

A.N : $m_1 = 100 \text{ g}$, $m_2 = 25 \text{ g}$, $\theta_1 = 20^\circ \text{C}$, $\theta_2 = 100^\circ \text{C}$, $\theta_{eq} = 27,3^\circ \text{C}$.

réponses : 1) $c_p = \frac{EIt_1}{m(\theta_1 - \theta_0)} = 4,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 4) $c'_p = \frac{(m_{eq} + m_1)c_p(\theta_{eq} - \theta_1)}{m_2(\theta_2 - \theta_{eq})} = 2,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

2. Détente d'un gaz parfait dans un compartiment vide

On considère un cylindre calorifugé séparé du milieu extérieur de pression p_0 par un piston mobile calorifugé. Le cylindre contient deux compartiments : un compartiment de volume fixe V' initialement vide et un compartiment de volume variable qui contient initialement un gaz parfait de coefficient γ dans l'état déterminé par le volume V_0 , la pression p_0 et la température T_0 . Un robinet permet de mettre en communication les deux compartiments.



état initial

1) On ouvre le robinet. Déterminer l'état final (on discutera selon la valeur du rapport $\frac{V'}{V_0}$).

réponses : 1) dans l'état final, si $\frac{V'}{V_0} < \gamma$ on a $V_1 = V_0 + \frac{\gamma-1}{\gamma} V'$ et $p_1 = p_0$, si $\frac{V'}{V_0} > \gamma$ on a $V_1 = V'$ et $p_1 = \gamma \frac{V_0}{V'} p_0$

3. Entrée d'air dans une enceinte

On considère une enceinte indéformable contenant initialement un volume V_0 d'air à la pression $p_0(1-x)$ et à la température T_0 . L'air extérieur est à la pression p_0 et à la température T_0 . L'air (intérieur comme extérieur) est considéré comme un gaz parfait de coefficient $\gamma = Cte$. On perce un petit trou dans l'enceinte par lequel l'air extérieur s'engouffre, et on attend l'équilibre thermodynamique. Le système étudié est l'air se trouvant dans l'enceinte à l'équilibre final.

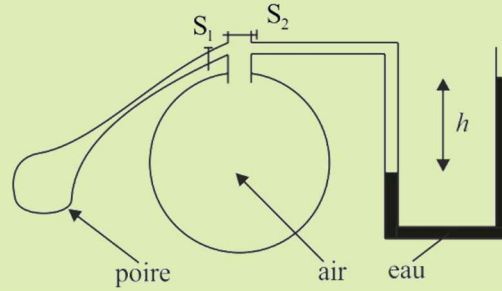
1) Calculer le travail W et le transfert thermique Q reçus par le système, en fonction de p_0 , V_0 et x .

2) Calculer la variation ΔS de l'entropie du système, l'entropie reçue S^r et l'entropie produite S^p . Étudier $S^p(x)$ (tracer $S^p(x)$ pour $-\infty \leq x \leq 1$). Commenter.

réponses : 1) $Q = -W = -p_0 V_0 x$ 2) $\Delta S = \frac{p_0 V_0 (1-x)}{T_0} \ln(1-x)$, $S^r = -\frac{p_0 V_0 x}{T_0}$, $S^p = \frac{p_0 V_0}{T_0} [(1-x) \ln(1-x) + x]$

4. Expérience de Clément et Désormes

Un ballon en verre de volume V_0 contient initialement de l'air en équilibre avec le milieu extérieur : $p = p_0$ et $T = T_0$.



- (i) À l'aide d'une poire, on comprime l'air contenu initialement dans le ballon, la soupape S_1 laissant rentrer un peu d'air supplémentaire dans le ballon. On attend l'équilibre thermique et on lit une dénivellation h sur le baromètre à eau.
- (ii) On laisse alors s'échapper un peu d'air par la soupape S_2 jusqu'à ce que la dénivellation s'annule, et on attend l'équilibre thermique. On lit alors une dénivellation h' sur le baromètre.

On prend comme système le gaz présent dans le ballon en fin d'expérience.

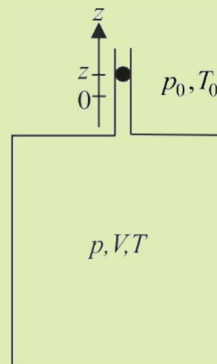
1) Représenter ses transformations en coordonnées p, V , en effectuant les hypothèses qui vous paraissent raisonnables.

Déterminer γ de l'air en fonction h et de h' . A.N : $h = 21,8 \text{ cm}$, $h' = 6,0 \text{ cm}$.

réponses : 1) modéliser l'échappement du gaz par une transformation adiabatique réversible, considérer que les transformations sont infinitésimales ; on en déduit $\gamma = \frac{h}{h-h'} = 1,4$

5. Oscillations adiabatiques, expérience de Rüchardt

Une petite bille de masse m peut osciller sans frottement à l'intérieur d'un tuyau cylindrique vertical de section $\mathcal{S}$ surmontant une bouteille de grand volume. La bille, de diamètre très proche de celui du tube, se comporte comme un piston étanche : l'air contenu dans la bouteille est un système fermé, se trouvant à la date t à la pression p et à la température T . La pression extérieure est p_0 et la température extérieure T_0 . On repère la position de la bille par rapport à la position d'équilibre par la coordonnée z (l'axe Oz étant vertical ascendant) et on note V_0 le volume occupé par l'air dans la bouteille lorsque $z = 0$. On suppose pour l'air $\gamma = Cte$ (indépendant de la température).



- 1) Calculer la pression de l'air dans la bouteille à l'équilibre, quelle est sa température ?
- 2) On déplace alors légèrement la bille vers le bas. Montrer que l'on peut considérer que l'air intérieur à la bouteille subit une transformation adiabatique réversible. En déduire l'équation différentielle du mouvement de la bille.
- 3) Calculer la période τ du mouvement de la bille en fonction de γ , p_0 , $\mathcal{S}$, m , g et V_0 .

A.N : $\tau = 1,12 \text{ s}$, $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$, $\mathcal{S} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, $m = 16,6 \text{ g}$, $V_0 = 10 \text{ L}$, $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Calculer γ .

réponses : 1) $p_{\text{eq}} = p_0 + \frac{mg}{\mathcal{S}}$, $T_{\text{eq}} = T_0$ 2) $\ddot{z} + \gamma \frac{\mathcal{S}^2 p_{\text{eq}}}{m V_0} z = 0$ 3) $\tau = \frac{2\pi}{\mathcal{S}} \sqrt{\frac{m V_0}{\gamma \left(p_0 + \frac{mg}{\mathcal{S}} \right)}}$, $\gamma = 1,3$

6. Fonction caractéristique

On donne pour un gaz parfait : $S(U, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left[\frac{UV^{\gamma-1}}{U_0 V_0^{\gamma-1}} \right] + n s_{m0}(U_0, V_0)$.

1) Montrer, sur l'exemple d'un gaz parfait, que la fonction $S(U, V)$ d'un corps homogène contient toutes les informations (thermoélastiques, calorimétriques) sur ce système.

réponses : 1) différencier S et utiliser l'identité thermodynamique

7. Contact thermique entre deux solides

On met en contact deux solides, de capacités thermiques différentes C_1 et C_2 , initialement à des températures différentes T_1 et T_2 . L'ensemble des deux solides constitue un système isolé.

1) En effectuant les bilans énergétique et entropique, calculer la température finale d'équilibre T_f , ainsi que la variation d'entropie du système.

2) On pose $x = T_2 / T_1$. Prouver par une étude de fonction que la transformation étudiée est irréversible.

réponses : 2) $S^p = C_1 \ln \left[\frac{C_1 + C_2 x}{C_1 + C_2} \right] + C_2 \ln \left[\frac{C_1 / x + C_2}{C_1 + C_2} \right]$

8. Étude d'un compresseur

On considère des transformations réversibles d'air considéré comme un gaz parfait ($\gamma = C_{te} = 1,4$).

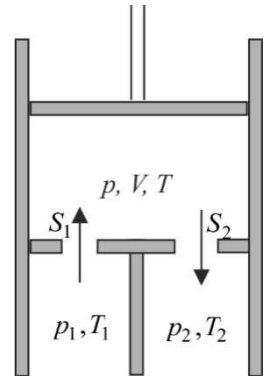
Première phase : admission de n moles d'air à p_1 , T_1 (soupape S_1 ouverte, soupape S_2 fermée). Le volume V du cylindre passe de 0 à V_1 .

Deuxième phase : Compression adiabatique (soupapes S_1 et S_2 fermées). Le volume du cylindre passe de V_1 à V_2 . L'état final du gaz dans le cylindre est p_2 , V_2 , T_2 .

Troisième phase : refoulement des n moles d'air à p_2 , T_2 (soupape S_1 fermée, soupape S_2 ouverte). Le volume V du cylindre passe de V_2 à 0.

1) Tracer les transformations dans le plan p, V .

2) Déterminer le travail W_{op} fourni par l'opérateur au système pendant un aller et retour du piston, en fonction de T_1 , T_2 , n , R , et γ . Montrer que $W_{op} = \Delta H$, variation d'enthalpie des n moles de gaz.



3) Montrer que $W_{op} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$. Quelle interprétation graphique peut-on faire de W_{op} ?

4) A.N : $p_1 = 10^5$ Pa, $p_2 = 5.10^5$ Pa, $T_1 = 300$ K, $V_1 = 1$ L. Calculer T_2 et W_{op} . Combien il y a-t-il d'allers et retours du piston en une seconde si la puissance consommée par le compresseur est $P = 10$ kW ?

réponses : 2) $W_{op} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \Delta H$ 4) $T_2 = T_1 \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 475$ K, $W_{op} = 204$ J, $\frac{dN}{dt} = \frac{P}{W_{op}} = 49$ cycles $\cdot$ s $^{-1}$

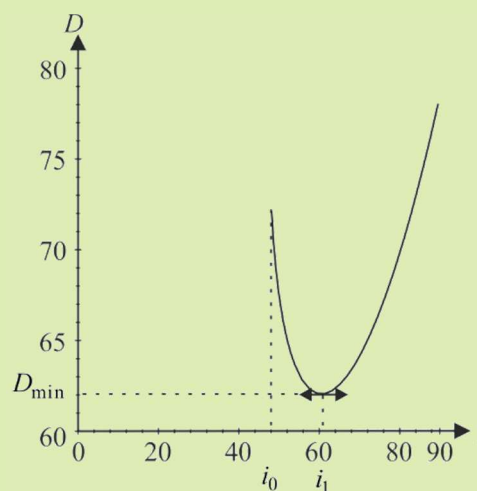
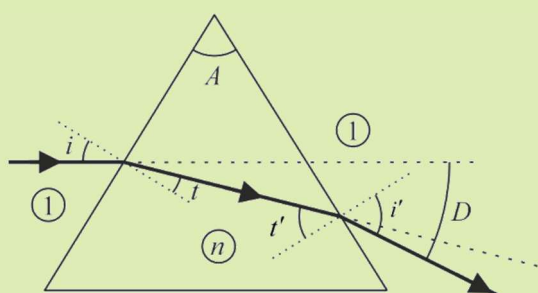


TD de révisions : OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

• Lois de Descartes

1. Étude d'un prisme 📐 🦋 🦋 🦋

Un rayon lumineux monochromatique, de longueur d'onde λ , qui provient de l'air (indice $n_a \approx 1$) est réfracté une première fois par le dioptre air/prisme (d'indice n pour cette longueur d'onde), puis une seconde fois par le dioptre prisme/air. On considère un rayon incident appartenant à un plan de section principale du prisme. On appelle i, t, t' et i' les angles que fait successivement le rayon étudié avec les normales aux dioptres, D l'angle de déviation entre le rayon incident et le rayon émergent du prisme, A l'angle du prisme entre les faces d'entrée et de sortie du rayon étudié.



1) Déterminer les quatre formules du prisme : relation (1) entre A, t et t' , relation (2) entre D, i, i' et A , relation (3) entre i, n et t , relation (4) entre i', n et t' .

2) Montrer qu'un rayon ne peut émerger du prisme que si $A \leq 2\Psi = 2\arcsin\left(\frac{1}{n}\right)$ et $i \geq i_0 = \arcsin[n\sin(A - \Psi)]$.

A.N : $A = 60^\circ$ et $n = 1,75$; montrer que la condition est respectée et calculer i_0 .

3) On cherche à étudier, pour une longueur d'onde λ donnée (n est donc fixé), l'angle de déviation D en fonction de l'angle d'incidence i . Montrer que $\frac{dD}{di} = \frac{\cos t \cos i' - \cos t' \cos i}{\cos t \cos i'}$. En déduire que la déviation passe par un minimum $D_{\min}$ lorsque i varie, pour $i' = i$. Tracer à l'aide d'un calculette la courbe représentant D en fonction de i pour $A = 60^\circ$ et $n = 1,75$.

Montrer que l'on peut calculer l'indice du prisme pour la longueur d'onde étudiée grâce à la formule :

$$n(\lambda) = \sin\left[\frac{A + D_{\min}(\lambda)}{2}\right] / \sin\left[\frac{A}{2}\right]. \text{ Quel est l'intérêt d'une telle manipulation ?}$$

4) Montrer en calculant $\left(\frac{\partial D}{\partial n}\right)_i$ qu'il y a dispersion angulaire des longueurs d'onde en sortie du prisme. On donne la loi empirique

de Cauchy $n = a + b/\lambda^2$, avec a et b deux constantes positives. Quelles sont les couleurs les plus déviées ?

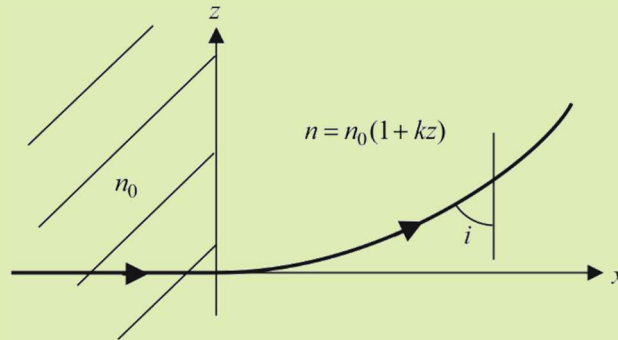
5) Application à la spectroscopie. Expliquer comment il est possible en utilisant un prisme et la loi de Cauchy de mesurer une longueur d'onde inconnue. Quelle manipulation doit-on réaliser au préalable ?

réponses : 1) $A = t + t'$ (1), $D = i + i' - A$ (2), $\sin i = n \sin t$ (3), $n \sin t' = \sin i'$ (4) 2) $i \geq i_0 = 48,1^\circ$ 3) On différencie les 4

relations du prisme 4) $\left(\frac{\partial D}{\partial n}\right)_i = \frac{\sin A}{\cos i' \cos t} > 0$ 5) Il faut étalonner

2. Propagation dans un milieu inhomogène 🏠 🦋 🦋

Un rayon de lumière se propage initialement horizontalement dans un milieu homogène d'indice n_0 (demi-espace $x < 0$). Il pénètre dans une zone de l'espace ($x > 0$) où l'indice varie d'un point à un autre selon la relation : $n = n_0(1 + kz)$, l'axe Oz étant vertical ascendant. k est une constante.



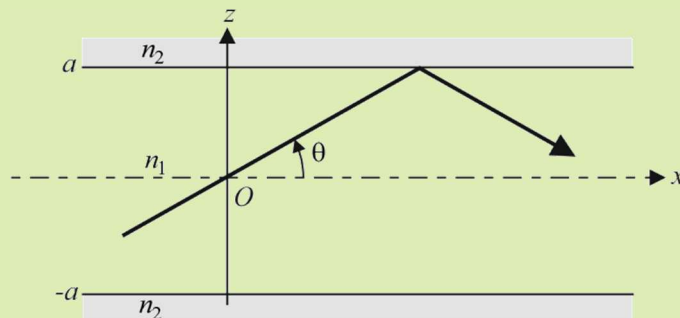
- 1) On cherche l'équation du rayon lumineux sous la forme $z(x)$. En déduire une équation différentielle régissant $z(x)$.
- 2) Résoudre cette équation différentielle en posant $\text{shy} = \frac{dz}{dx}$.

réponses : 1) $1 + kz = \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}$ 2) $z = \frac{1}{k} [\text{ch}(kx) - 1]$

3. Étude de fibres optiques à saut d'indice 🏠 🦋 🦋

On s'intéresse ici à la propagation de rayons lumineux dans les fibres optiques à saut d'indice. Ces fibres sont constituées d'un cœur cylindrique de rayon a et d'indice n_1 entouré d'une gaine cylindrique coaxiale d'indice n_2 très légèrement inférieur à n_1 . On étudie ici la propagation dans un plan de symétrie xOz de la fibre d'axe Ox .

- 1) En considérant la propagation dans le plan xOz d'un rayon lumineux faisant un angle θ avec l'axe Ox de la fibre, expliquer quel est le phénomène physique à l'origine de la propagation dans le cœur de la fibre optique. Montrer que cette propagation n'est possible que si θ est inférieur à une valeur $\theta_{\max}$ que l'on déterminera.



- 2) Montrer que pour une longueur L de fibre, la différence des temps de parcours entre le rayon parcourant le chemin le plus long et le rayon parcourant le chemin le plus court vaut $\Delta\tau \approx \frac{n_1 L \epsilon}{c}$, c étant la vitesse de la lumière dans le vide et $\epsilon = \frac{n_1 - n_2}{n_1}$.

A.N : $L = 1 \text{ km}$; $n_1 = 1,46$ (fibre en silice) ; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\epsilon = 0,01$. Calculer $\Delta\tau$.

- 3) Calculer le nombre maximal de bits transmis par seconde pour une longueur de fibre de 1 km.

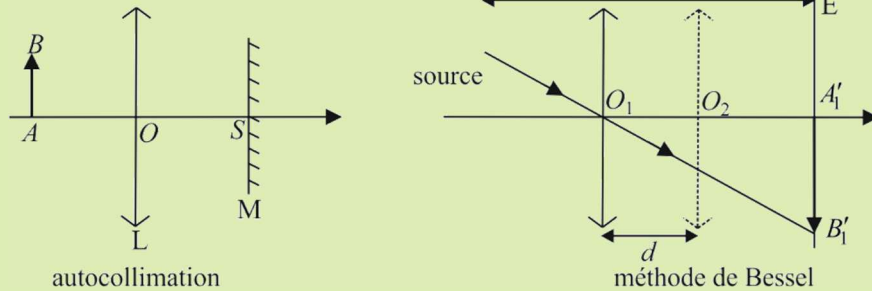
réponses : 1) $\theta < \theta_{\max} = \arccos\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ 2) $\Delta\tau = \frac{n_1}{c} L \left(\frac{1}{\cos \theta_{\max}} - 1 \right)$

● Systèmes optiques

4. Focométrie 📐 🦋 🦋

1) Autocollimation : un objet transverse AB est placé à gauche d'une lentille mince L convergente. Un miroir plan M , parallèle au plan de la lentille, est placé à droite de L .

Montrer sans calcul qu'il existe deux positions particulières de A pour lesquelles l'image $A'B'$ donnée par le système catadioptrique {lentille L , miroir plan M } se trouve dans le même plan de front que AB . Préciser ces positions et les valeurs des grandissements transversaux pour chacune d'elles.



En déduire une méthode de mesure de la distance focale de L .

2) Méthode de Bessel : un écran E est placé à une distance D d'un objet AB . On place une lentille mince convergente entre l'objet et l'écran.

Montrer que si D est suffisamment grande, on obtient une image nette sur l'écran pour deux positions O_1 et O_2 de la lentille, distantes de $d = \overline{O_1 O_2}$ et symétriques par rapport au milieu de la distance objet-écran.

Quel est la relation entre les grandissements transversaux γ_1 et γ_2 correspondant à ces positions ?

Quelle relation il y a-t-il alors entre la distance focale f' de la lentille, D et d ? En déduire une méthode de mesure de la distance focale de L .

Méthode de Silbermann : Tracer la figure dans le cas particulier où il n'y a qu'une seule position de la lentille telle que l'on ait sur l'écran une image nette.

Quel est le grandissement correspondant ?

En déduire une autre méthode de mesure de la distance focale de L .

réponses : 1) $A \equiv F$, $\gamma = -1$ 2) Il faut $D > 4f'$, alors $f' = \frac{D^2 - d^2}{4D}$

5. L'œil 🦋 🦋

On modélise l'œil en assimilant le cristallin à une lentille mince permettant de former une image sur la rétine.

Lorsque les muscles susceptibles de bomber le cristallin sont au repos (on dit qu'il n'y a pas accommodation), l'œil voit nettement des objets situés au *punctum remotum* P_R . Lorsque les muscles bombent au maximum le cristallin, l'œil voit nettement des objets situés au *punctum proximum* P_p .

1) Pour un œil normal (emmétrope), la distance entre le cristallin et la rétine, supposée invariable, vaut $d' = 16,7$ mm ; P_R se trouve à l'infini, et P_p à 25 cm en avant de l'œil. Calculer la vergence de l'œil au repos, puis de l'œil qui observe un objet au P_p . Calculer la différence positive ΔV , appelée amplitude dioptrique, entre ces deux vergences.

2) On considère un œil myope : le cristallin est supposé être identique à celui de l'œil emmétrope, mais la distance entre le cristallin et la rétine vaut $d' = 16,8$ mm. Déterminer les positions du P_R et du P_p .

Déterminer la vergence de la lentille mince (verre correcteur) qu'il faut placer à 1 cm de l'œil pour qu'un objet éloigné soit vu nettement sans accommodation. Où se trouve maintenant le P_p ?

3) On considère un œil hypermétrope : le cristallin est supposé être identique à celui de l'œil emmétrope, mais la distance entre le cristallin et la rétine vaut $d' = 16,4$ mm. Déterminer les positions du P_R et du P_p . Quelles sont les positions de objets réels pouvant être vus nets par l'œil hypermétrope ? Même question pour les objets virtuels.

Déterminer la vergence de la lentille mince (verre correcteur) qu'il faut placer à 1 cm de l'œil pour qu'un objet éloigné soit vu nettement sans accommodation. Où se trouve maintenant le P_p ?

réponse : 1) $\Delta V = 4 \delta$ 2) $\overline{OP_R} = -2,81$ m, $\overline{OP_p} = -22,9$ cm, $V_{\text{lentille}} = -0,357 \delta$ 3) $\overline{OP_R} = +91,3$ cm, $\overline{OP_p} = -34,2$ cm, $V_{\text{lentille}} = +1,08 \delta$

6. Lunette de Galilée

On réalise l'association afocale d'un objectif convergent de distance focale $f'_1 = 50 \text{ mm}$ et d'un oculaire divergent de distance focale $f'_2 = -5 \text{ mm}$.



- 1) Représenter le système et déterminer l'encombrement D de l'ensemble.
- 2) Déterminer pour ce système le grandissement angulaire G .
- 3) Quel est l'intérêt d'un tel système ? Comparer avec une lunette astronomique afocale dont les deux lentilles sont convergentes de distances focales $f'_1 = 1000 \text{ mm}$ et $f'_2 = 50 \text{ mm}$

réponses : 1) $D = f'_1 + f'_2 = 45 \text{ mm}$ 2) $G = -f'_1 / f'_2 = 10$

7. Téléobjectif

On désire photographier une tour AB haute de 50 m et distante de 2 km.

1) On utilise un objectif standard assimilable à une lentille mince L_1 de centre O_1 , de distance focale $f'_1 = \overline{O_1 F'_1} = 50 \text{ mm}$. Le point A se trouve sur l'axe optique de la lentille, l'objet AB est perpendiculaire à cet axe. Quelle est la valeur numérique de l'encombrement E_1 de l'objectif, c'est-à-dire de la distance entre l'objectif et le capteur ? Quelle est la taille de l'image $\overline{A'B'}$ de la tour sur la pellicule ? Si le cliché est pris sur un capteur *full frame* de format $24 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$, quelle sera la taille de la tour sur la photo papier de format $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$?

2) Pour obtenir une image plus grande, on utilise le système formé par L_1 suivie d'une lentille divergente L_2 de distance focale $f'_2 = \overline{O_2 F'_2} = -25 \text{ mm}$ (téléobjectif). La distance entre les centres des deux lentilles est $\overline{O_1 O_2} = 31,2 \text{ mm}$. Soit $\overline{A'B'}$ l'image de $\overline{AB}$ par L_1 : préciser la position de $\overline{A'B'}$ par rapport à O_2 et indiquer la nature de $\overline{A'B'}$ pour la lentille L_2 . Faire la construction géométrique donnant l'image $\overline{A''B''}$ de la tour à travers le système des deux lentilles.

Déterminer la position de $\overline{A''B''}$ par rapport à O_2 , puis la taille de cette image. Représenter à l'échelle les photos prises avec l'objectif standard du 1) et au téléobjectif. Évaluer l'encombrement E_2 du téléobjectif.

3) Quelle serait la distance focale f'_3 d'une lentille convergente unique L_3 qui donnerait de la tour la même taille d'image $\overline{A''B''}$ que le téléobjectif ? Comparer son encombrement E_3 à E_2 et conclure.

réponses : 1) $\overline{A'B'} = \gamma_1 \overline{AB} = -1,25 \text{ mm}$ 2) $\overline{A''B''} = \gamma_2 \overline{A'B'} = -5,04 \text{ mm}$ 3) $f'_3 = E_3 = \overline{O_3 A'} = \gamma_3 \overline{O_3 A} = 201,5 \text{ mm}$.



TD de révisions : NOTIONS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

1. Excitation des atomes d'hydrogène 📐 🦋

On rappelle que l'énergie d'un atome d'hydrogène est déterminée par le seul nombre quantique principal n et vaut :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}.$$

1) Excitation thermique : on considère une enceinte contenant des atomes d'hydrogène à la température T .

On rappelle la loi de Boltzmann : la probabilité qu'un système en équilibre thermique avec un thermostat de température T soit

dans un état d'énergie E est proportionnelle à $e^{-\frac{E}{k_B T}}$, où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Calculer, à $T = 300 \text{ K}$, le rapport $\frac{N_2}{N_1}$ des populations des deux premiers niveaux d'énergie.

Calculer ce même rapport à $T = 2 \cdot 10^3 \text{ K}$. Conclure.

2) Excitation par chocs : calculer l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer, par choc, l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental au premier niveau excité. Quelle est la tension minimale permettant d'accélérer un tel électron.

3) Excitation par absorption : quelle doit être la longueur d'onde d'un rayonnement permettant l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental au premier niveau excité. On donne la constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

réponses : 1) $\frac{N_2}{N_1} = 4 \cdot 10^{-171}$ à $T = 300 \text{ K}$; $\frac{N_2}{N_1} = 2,1 \cdot 10^{-26}$ à $T = 2 \cdot 10^3 \text{ K}$ 2) $E_c = 10,2 \text{ eV}$; $U = 10,2 \text{ V}$ 3) $\lambda = 0,122 \mu\text{m}$

2. Cellule photoélectrique au potassium 🦋

1) On considère deux sources monochromatiques émettant respectivement des raies de longueurs d'ondes $\lambda_1 = 490 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 660 \text{ nm}$. Le travail d'extraction d'un électron du potassium est $W = 2,25 \text{ eV}$. Montrer que l'émission d'électrons ne peut être obtenue qu'avec une des deux sources. On donne la constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

2) La puissance reçue par la cathode d'une cellule photoélectrique au potassium de la part de la source qui convient vaut $P = 9,00 \cdot 10^{-7} \text{ W}$. Déterminer l'expression de la vitesse des électrons émis par la cathode et calculer sa valeur numérique.

L'intensité du courant de saturation est $I = 40,0 \text{ nA}$. Déterminer le rendement quantique ρ de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre d'électrons émis au nombre de photons reçus.

réponses : 1) émission pour $\lambda_1 = 490 \text{ nm}$ 2) $v = 3,18 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\rho = 11 \%$

3. Étude de l'hydrogène atomique / Problème à deux corps 📐 🦋 🦋 🦋

1) On a relevé les quatre longueurs d'onde (en nm) les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène H (^1H) et son isotope naturel : le deutérium D (^2H).

λ_{H}	656,11	486,01	433,94	410,07
λ_{D}	655,93	485,88	433,82	409,96

La série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers le niveau d'énergie $n = 2$. Déterminer, à l'aide d'une régression linéaire, avec cinq chiffres significatifs, la constante de Rydberg R_D pour le deutérium. Comparer avec $R_H = 1,0973 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

2) Pour comprendre la différence, on considère un système isolé constitué de deux masses ponctuelles $\{M_1(m_1), M_2(m_2)\}$, de centre d'inertie G . On définit le référentiel barycentrique $\mathcal{R}^*$ en translation par rapport à un référentiel galiléen $\mathcal{R}$ et dans lequel G est fixe. Montrer que $\mathcal{R}^*$ est galiléen.

En appliquant le PFD dans $\mathcal{R}^*$ à chacune des masses, montrer que l'on se ramène à l'étude dans $\mathcal{R}^*$ d'un mobile équivalent M de masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (masse réduite), tel que $\vec{r} = \vec{GM} = \vec{M_1 M_2}$. Comment déduit-on les trajectoires de M_1 et M_2 dans $\mathcal{R}^*$ de celle de M ?

3) Dans le cas de l'atome d'hydrogène puis de deutérium, déterminer littéralement en appliquant la théorie de Bohr les constantes R_H et R_D , puis le rapport R_D / R_H .

On donne les masses de l'électron, du proton et du neutron :

$$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ; m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \text{ et } m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Faire l'A.N et comparer à la valeur obtenue avec les résultats de l'étude des spectres de H et D.

réponses : 1) par régression linéaire on obtient $R_D = 1,0977 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ 3) $R_H = \frac{\mu e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}$ avec $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$ et $R_D = \frac{\mu' e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}$,

avec $\mu' = \frac{(m_p + m_n) m_e}{m_p + m_n + m_e}$

4. Principe de la microscopie électronique

1) Un microscope optique ne peut révéler des détails plus petits que l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible. Expliquer pourquoi et donner une valeur numérique typique.

2) Quelle est la longueur d'onde de de Broglie pour des électrons accélérés sous une tension de 100 V ? Commenter.

Dans certains appareils, l'énergie cinétique atteint 100 keV et la longueur d'onde obtenue est alors de l'ordre de 1 pm.

Pour évaluer cette longueur d'onde, montrer que l'on doit avoir recours aux formules de mécanique relativiste. L'énergie

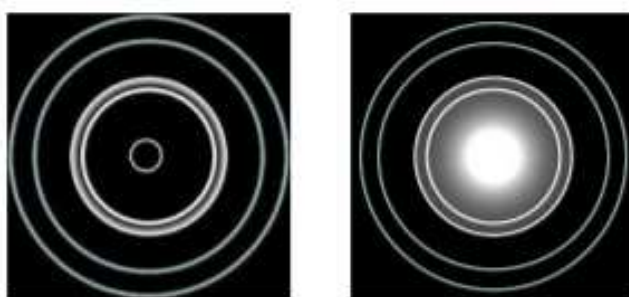
cinétique répond alors à l'expression : $E_c = (\gamma - 1)mc^2$, où γ est le coefficient relativiste $\gamma = \left[1 - \frac{v^2}{c^2}\right]^{-1/2}$ mettant en jeu le rapport

de la vitesse v de la particule à celle c de la lumière. Calculer la longueur d'onde λ des électrons, sachant que la quantité de mouvement s'écrit $p = \gamma m v$ pour le cas relativiste.

réponses : 2) $\lambda = 1,210^{-10} \text{ m}$; par la mécanique classique $v = 1,9 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \approx 0,6 c$: hypothèse non vérifiée ;
 $\gamma = 1 + \frac{E_c}{mc^2} = 1,19$ puis $v = 1,6 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 3,7 \text{ pm}$

5. Expérience de G. P. Thomson

En 1927, les physiciens américains Davisson et Germer fournissaient la preuve expérimentale de l'hypothèse de Louis de Broglie en mettant en évidence le phénomène de diffraction d'électrons sur un échantillon monocristallin de nickel. Quelques mois plus tard, le britannique G. P. Thomson confirmait ce résultat en faisant passer un faisceau d'électrons monocinétique à travers une mince feuille de métal. Avec des électrons accélérés par une différence de potentiel de l'ordre du kilovolt, il obtint sur une plaque photographique placée derrière la cible une figure de diffraction (à droite) identique à celle observée avec des rayons X (à gauche) de même longueur d'onde.



1) En quoi l'expérience de G. P. Thomson confirma-t-elle la nature ondulatoire des électrons ?

2) Donner l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X. L'utilisation de ces derniers est-elle adaptée pour mener une étude cristallographique par diffraction ?

3) Établir la relation numérique approchée $\lambda = 1,23 / \sqrt{U}$, avec λ en nanomètres, où U est la tension accélératrice des électrons, en volts. En déduire la longueur d'onde des électrons utilisés par Thomson pour $U = 600 \text{ V}$. Commenter.

réponses : 3) $\lambda = 50 \text{ pm}$ ce qui permet bien une étude cristallographique

6. Expériences des fentes d'Young avec des particules

On considère des expériences de type « fentes d'Young » réalisées avec des particules.

1) Dans une première expérience réalisée avec des électrons, la source est constituée par une cathode chauffée qui émet des électrons supposés sans vitesse initiale. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel $U = 3,00 \text{ kV}$ et sont alors introduits dans l'interféromètre.

On donne la masse de l'électron $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, la constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Calculer la longueur d'onde λ associée aux électrons arrivant sur les fentes d'Young.

La distance entre les fentes est $a = 1,00 \mu\text{m}$ et la distance entre le plan des fentes et l'écran est $D = 1,00 \text{ m}$. Des franges d'interférence d'interfrange (périodicité spatiale) $i = \frac{\lambda D}{a}$ apparaissent à l'écran. Démontrer ce résultat et faire l'application numérique pour i .

2) Dans une seconde expérience, on utilise des atomes de néon ultra-froids. Le néon possède une masse atomique de $20,0 \text{ u.m.a}$ (l'u.m.a. est l'unité de masse atomique, définie par $1 \text{ u.m.a} = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

Dans le dispositif expérimental, la distance des fentes à la platine où sont détectés les atomes est $D = 113 \text{ mm}$ et la distance entre les fentes est $a = 6,00 \mu\text{m}$. Les atomes ont une vitesse moyenne $v = 1,25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ au niveau des fentes. Déterminer l'expression et la valeur de l'interfrange.

3) Sachant que les atomes d'un gaz à l'équilibre ont une vitesse d'agitation thermique $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$, où m est la masse d'un atome et $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, quelle est la longueur d'onde λ_{Ne} associée à des atomes de néon à la température ambiante $T = 300 \text{ K}$? Commenter.

4) À quelle température doit-on refroidir les atomes pour que leur vitesse thermique soit inférieure à la vitesse $v = 1,25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ au niveau des fentes?

réponses : 1) $v = \sqrt{\frac{2eU}{m_e}} = 3,25 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} = 22,4 \text{ pm}$; $i = \frac{\lambda D}{a} = 22,4 \mu\text{m}$,

2) $\lambda = \frac{h}{mv} = 16,6 \text{ nm}$; $i = \frac{\lambda D}{a} = 312 \mu\text{m}$; 3) $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 623 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \lambda_{\text{Ne}} = 333 \text{ pm}$: interfrange beaucoup trop petit 4)

$T \leq \frac{mv^2}{3k_B} = 1,21 \mu\text{K}$: atomes ultra-froids



TD de révisions : STRUCTURE DE LA MATIÈRE

● Atome

1. Évolution des propriétés

1) On donne le rayon atomique r_a et l'énergie de première ionisation I pour certains éléments :

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
r_a (pm)	163	109	82	65	55	47	41	36
I (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

Écrire la configuration électronique de tous ces éléments.

2) Justifier l'évolution de r_a puis tracer le graphe $I(Z)$ et interpréter son allure.

réponses : 2) « anomalie » lorsque l'on passe de Be à B qui possède une sous-couche remplie

2. Le calcium

1) Construire les quatre premières lignes de la classification périodique en indiquant quelles règles sont utilisées. Remplir avec le symbole et le nom des éléments des trois premières lignes ($Z \leq 18$).

2) Indiquer parmi ces éléments ceux qui sont diamagnétiques dans leur état fondamental (tous les électrons sont appariés) et ceux qui possèdent un seul électron célibataire.

3) Le calcium Ca

Il s'agit du troisième élément de la famille des alcalino-terreux (colonne 2). En déduire :

- son numéro atomique ;
- la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental ;
- la configuration électronique de son ion le plus stable dans son état fondamental. Justifier la réponse.

réponses : 1) « Lili Bérurier braqua contre notre opinion Ferdinand-Nestor », « Napoléon mangeait allègrement six poulets sans claquer d'Argon », on peut aussi retenir les 10 premiers métaux de transition : « scantivacromangaféconicuzin ! » 3) $Z = 20$, en $4s^2$, Ca^{2+} le plus stable

● Molécule

3. Structures et géométries

1) Donner la structure et la géométrie du méthanal H_2CO , du cyanure d'hydrogène HCN.

2) La molécule CNH est linéaire. Quelle est sa forme mésomère prédominante ?

3) On recherche tous les isomères de H_4C_2O vérifiant la règle de l'octet. Déterminer ceux correspondant à un enchaînement C-C-O, puis à une molécule cyclique, et enfin à un enchaînement C-O-C.

4) L'ozone O_3 n'est pas une molécule cyclique. Déterminer sa structure de Lewis et sa géométrie.

réponses : 1) H_2CO est AX_3 ; HCN est AX_2 2) forme mésomère prédominante avec charges formelles (respecte l'octet)

3) C-C-O : pas de charges formelles, double liaison C-C ou C-O ; cycle : pas de charges formelles et que des liaisons simples ; C-O-C : charge formelle « plus » sur O, « moins » sur C et mésomérie 4) charge formelle « plus » sur O central et « moins » sur un O qui lui est lié, et mésomérie

4. Molécule d'eau

On donne l'angle $HOH = 104,5^\circ$, la distance internucléaire $d_{O-H} = 95,84 \text{ pm}$, le moment dipolaire de la liaison O-H :

$$p_{O-H} = 5,12 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

1) Expliquer pourquoi la molécule d'eau est coudée. Comparer l'angle HOH avec l'angle HCH dans CH_4 .

2) Donner le pourcentage de liaison ionique de la liaison O-H. Calculer le moment dipolaire de l'eau $p_{\text{H}_2\text{O}}$ en $\text{C} \cdot \text{m}$ puis en debye (D) : $1\text{D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$. Représenter $\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ sur le schéma de la molécule.

réponses : 1) structure AX_2E_2 , CH_4 en AX_4 angle de $109,5^\circ$ 2) $\delta = \frac{p_{\text{O-H}}}{ed_{\text{O-H}}} = 33,4\%$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,27 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m} = 1,88 \text{D}$

5. Composés déficients en électrons. Acides de Lewis

1) Combien de liaisons Be ($Z = 4$) et B ($Z = 5$) peuvent ils échanger avec des atomes d'hydrogène ? Donner la structure de Lewis et la géométrie des molécules ainsi formées.

2) Un acide de Lewis est une espèce possédant au moins une lacune électronique. Avec quelles espèces (appelées bases de Lewis) un acide de Lewis a-t-il tendance à réagir pour vérifier la règle de l'octet ?

Justifier ainsi la réaction de H^+ sur NH_3 et sur H_2O , de BF_3 sur NH_3 , de AlCl_3 sur Cl_2 . Quels sont les produits formés ?

réponses : 1) pas assez d'électrons de valence pour aller jusqu'à l'octet : 2 lacunes pour BeH_2 qui est AX_2 , une lacune pour BH_3 qui est AX_3 2) réactions sur espèce contenant un doublet libre : formation respectivement de NH_4^+ , de H_3O^+ , de BF_3NH_3 , de $\text{AlCl}_4^- + \text{Cl}^+$

6. L'azote

1) Décrire la configuration électronique de l'azote dans son état fondamental ($Z = 7$). De combien d'électrons l'atome N peut-il s'entourer au maximum dans un édifice covalent ? Définir et donner la valence de N.

2) Donner le nom, la structure de Lewis et la géométrie de NH_3 et NH_4^+ .

3) Le dioxyde d'azote NO_2 peut donner naissance aux ions nitronium NO_2^+ et nitrite NO_2^- . Représenter les structures de Lewis de ces trois espèces. Dans le cas de NO_2 , l'électron célibataire peut être localisé soit sur l'atome d'azote (structure α), soit sur l'atome d'oxygène (structure β).

4) Utiliser la méthode V.S.E.P.R pour prévoir la géométrie des trois espèces. Justifier l'évolution des angles ONO : 134° dans NO_2 , 115° dans NO_2^- .

5) Montrer que les combinaisons des formes mésomères de NO_2 vues au 3 permettent de déterminer trois structures de Lewis différentes pour N_2O_4 vérifiant la règle de l'octet.

6) À partir d'un de ces structures, expliquer l'autodissociation de N_2O_4 liquide :

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$, sachant qu'il y a trois liaisons $\text{N}-\text{O}$ identiques dans NO_3^- .

7) L'isomère le plus stable de N_2O_4 est celui faisant intervenir une liaison $\text{N}-\text{N}$. Comparer la longueur de cette liaison à celle qui existe dans l'hydrazine NH_2-NH_2 .

réponses : 1) valence 3 2) NH_3 pyramidal et NH_4^+ tétraédrique

• Structures cristallines

7. Cristaux de fer

1) L'oxyde de fer(II) cristallise selon une structure de type NaCl. Le rayon ionique de Fe^{2+} vaut $r = 76 \text{ pm}$, celui de O^{2-} $R = 140 \text{ pm}$. Sachant que le paramètre de maille cubique vaut $a = 432 \text{ pm}$, déterminer la valeur de la masse volumique ρ du cristal.

2) En fait, la valeur mesurée est $\rho = 5700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La différence avec la valeur calculée provient de lacunes en fer (nœuds vacants). Pour compenser le déficit de charges positives, certains ions Fe^{2+} se sont transformés en Fe^{3+} , d'où la stœchiométrie $\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_y\text{O}$. Déterminer les valeurs de x et de y sachant que le rapport du nombre d'atomes de fer au nombre d'atomes d'oxygène vaut 0,935. Déterminer la quantité de lacunes dans une mol de cristal. On donne $M_{\text{Fe}} = 56,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

réponses : 1) $\rho = 5,93 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 2) $x = 0,805$; $y = 0,13$

8. Le cristal de SrCl_2

Le cristal de chlorure de strontium est formé d'ions Sr^{2+} et d'ions Cl^- et a pour formule SrCl_2 . Les ions sont assimilés à des sphères rigides. Les ions Sr^{2+} forment une structure cubique à faces centrées. Soit a le paramètre de maille. On appellera r_+ et r_- les rayons respectifs de Sr^{2+} et Cl^- .

1) Combien il y a-t-il de sites tétraédriques par maille dans cette structure ? Combien de sites tétraédriques par maille sont-ils occupés par des ions Cl^- ? Dessiner une maille et indiquer les positions des ions Cl^- contenus dans la maille.

2) Les ions Sr^{2+} sont tangents aux ions Cl^- plus proches voisins. Exprimer a en fonction de r_+ et r_- . Calculer la valeur numérique de r_+ sachant que $a = 700 \text{ pm}$ et $r_- = 181 \text{ pm}$.

3) Soient M_{Sr} et M_{Cl} , les masses molaires respectives du strontium et du chlore. Soient N_A la constante d'Avogadro et ρ la masse volumique de SrCl_2 .

— Exprimer ρ en fonction de M_{Sr} , M_{Cl} , N_A et a .

— Calculer la valeur numérique de ρ sachant que $M_{\text{Sr}} = 87,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $a = 700 \text{ pm}$ et que la constante d'Avogadro est $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

réponses : 1) 8 sites t, tous occupés 2) $r_+ = 122 \text{ pm}$ 3) $\rho = 3,07 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

9. Propriétés du carbone

Le carbone a un numéro atomique Z égal à 6.

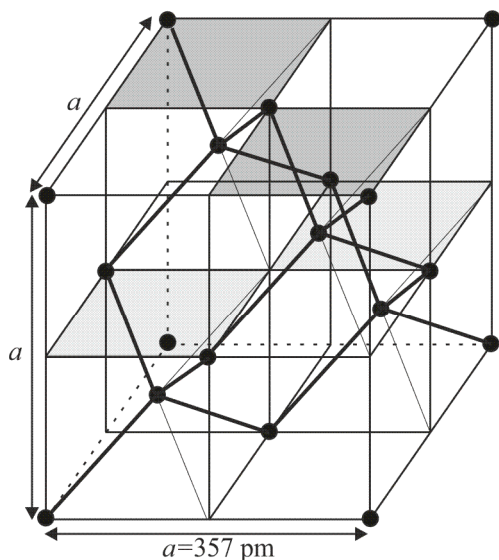
1) En utilisant la méthode V.S.E.P.R, prévoir la géométrie et le caractère dipolaire ou non des espèces suivantes :

CO_2 ; H_2CO ; CO_3^{2-} et CCl_4 .

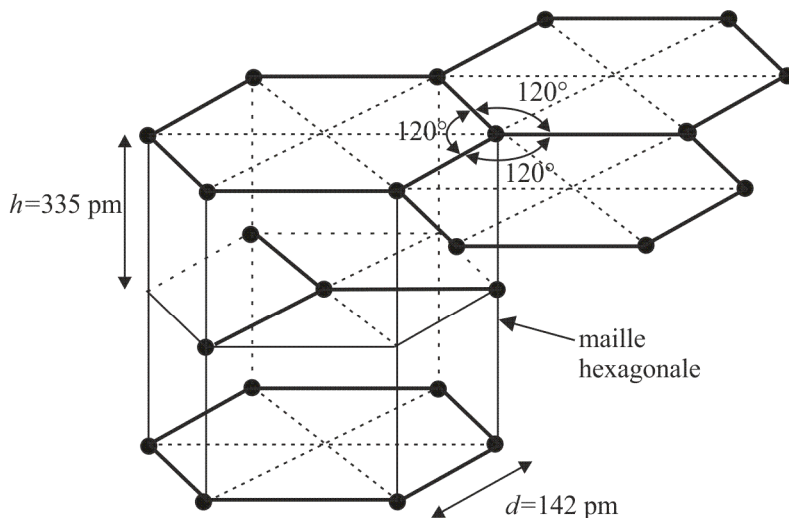
2) L'expérience montre que le moment dipolaire de H_2CO est égal à 2,23 debye alors que celui de CO est égal à 0,12 debye. Expliquer et préciser le sens de ces moments dipolaires en utilisant les formes mésomères des deux molécules.

Le carbone diamant peut être décrit par un réseau cubique à faces centrées d'atome de carbone, dans lequel une cavité tétraédrique sur deux est occupée par un atome de carbone comme indiqué sur le schéma ci-dessous.

Le carbone graphite est constitué de plans réticulaires dans lesquels le motif formé par les atomes de carbone est hexagonal. Ces plans sont alternés selon la disposition indiquée sur le schéma ci-dessous.



carbone diamant



carbone graphite

3) Comparer les masses volumiques et les compacités du carbone diamant à celles du carbone graphite.

réponses : 1) CO_2 linéaire apolaire, H_2CO trigonale plane polaire, CO_3^{2-} trigonale plane apolaire, CCl_4 tétraédrique apolaire 2) une forme mésomère de CO fait intervenir une charge positive sur O et négative sur C : diminution du moment dipolaire. 3) diamant : $\rho = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C = 0,34$ graphite : $\rho = 2,27 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C = 0,218$

L'argent pur cristallise dans une structure de type cfc. On donne $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$ et $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Calculer la longueur a de l'arête de la maille et la masse volumique de l'argent.
- 2) On donne $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$. Montrer que les alliages Cu-Ag ne peuvent pas être des alliages d'insertion.
- 3) Un alliage Cu-Ag est un alliage de substitution qui peut présenter la structure suivante : les atomes d'argent occupent les sommets et les centres des bases d'une maille quadratique, les atomes de cuivre occupent les centres des faces latérales. Déterminer la composition de l'alliage. Calculer les paramètres de la maille.

réponses : 1) $a = 407 \text{ pm}$, $\rho = 10,61 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 3) AgCu ; $a = 407 \text{ pm}$ et $c = 361 \text{ pm}$

11. Structure du chlorure d'ammonium

On cherche à déterminer si la structure des cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl est de type chlorure de césium (structure cubique simple de Cl^- avec un ion Cs^+ au centre d'une maille cubique), ou du type chlorure de sodium (structure cubique faces centrées de Cl^- avec un ion Na^+ dans chaque cavité octaédrique). On donne les masses molaires $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la constante d'Avogadro $N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 1) Représenter les mailles conventionnelles des deux structures. Calculer à chaque fois le nombre d'ions de chaque espèce par maille.
- 2) L'étude de la diffraction des rayons X par les cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl montre qu'à 20°C le réseau est cubique, avec $a = 388 \text{ pm}$ et $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. De quel type est la structure des cristaux ? Calculer les distances N-Cl correspondantes.

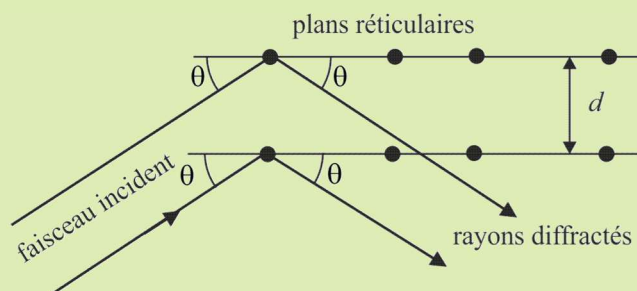
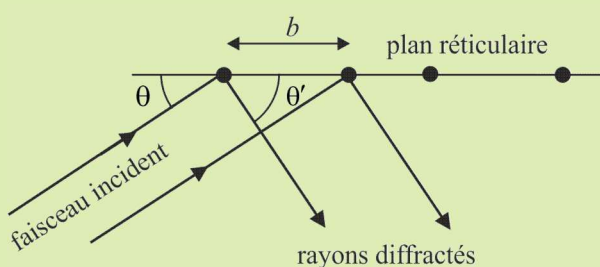
À 250°C , le réseau est cubique, avec $a = 653 \text{ pm}$ et $\rho = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. De quel type est la structure des cristaux ? Calculer les distances N-Cl correspondantes.

réponses : 2) $N = \frac{\rho a^3 N_{\text{A}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$ vaut 1 à 20°C : type CsCl, $d = 336 \text{ pm}$ et N vaut 4 à 250°C : type NaCl, $d = 326,5 \text{ pm}$

12. Diffraction par un cristal

On envoie un faisceau lumineux parallèle (onde plane monochromatique émise à partir d'un point source S à l'infini) de longueur d'onde λ sur un cristal. Le cristal diffracte cette onde dans toutes les directions. On s'intéresse à la diffraction à l'infini (les rayons diffractés sont parallèles) que l'on observe sur un écran éloigné ou dans le plan focal image d'une lentille convergente. On note d la distance entre deux plans réticulaires (plans qui contiennent une infinité d'atomes, ions, molécules...) et θ l'angle entre le faisceau et ces plans. On rappelle que la condition d'interférences constructives est que les différents rayons issus de S arrivent *en phase* au point M où ils interfèrent.

- 1) La distance b entre deux motifs diffractants d'un plan réticulaire est quelconque. Justifier par le calcul d'une différence de marche que, entre l'amplitude de l'onde diffractée dans une direction θ' est quasiment nulle si $\theta' \neq \theta$.



- 2) Montrer alors que la condition pour avoir une amplitude diffractée non nulle est $2d \sin \theta = p\lambda$ (relation de Bragg), avec p entier. Justifier l'utilisation de rayons X ($\lambda \approx 100 \text{ pm}$) et pas de lumière visible pour étudier la structure d'un cristal.

- 3) Le principe de la mesure est analogue à celui de l'étude d'un réseau optique : on place une plaque de verre sur laquelle est déposé le cristal est posé sur le plateau d'un goniomètre.

Le faisceau de rayons X de longueur d'onde connue est collimaté et envoyé sur la plaque sous incidence variable θ car le plateau tourne à vitesse angulaire Ω constante. Un détecteur tourne autour du même axe.

À quelle vitesse angulaire le détecteur doit-il tourner pour recevoir l'onde réfléchie par la plaque ?

Expliquer le principe de la mesure de d .

réponses : 2) on n'a des solutions que si $\lambda \leq 2d$ donc il faut des rayons X



TD de révisions : RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

● Réactions acide/base, calculs de pH

1. Loi de dilution d'Ostwald

La loi s'énonce ainsi : « tout électrolyte faible fortement dilué se comporte comme un électrolyte fort ».

On prend l'exemple d'un acide faible moléculaire HA de pK_a donné.

1) On néglige l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau devant celui de la réaction de HA sur l'eau. Calculer K_a en fonction de la concentration initiale c_a en HA et du taux de dissociation α de HA. Le taux de dissociation α d'un réactif est égal à la quantité de réactif qui a disparue sur la quantité initialement présente. Montrer que l'on a bien $\alpha \rightarrow 1$ quand $c_a \rightarrow 0$.

2) On tient compte de l'autoprotolyse de l'eau. À quelle relation α obéit-il ? Calculer alors $\lim_{c_a \rightarrow 0} \alpha$. Pour quelles valeurs du pK_a

peut-on considérer que la loi d'Ostwald est vérifiée ? Calculer α_{lim} pour $K_a = 10^{-5}, 10^{-7}, 10^{-9}$.

3) Dans le cas d'un acide faible, montrer que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau si le pH obtenu avec cette hypothèse est inférieur à 6,5.

réponses : 1) $\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \frac{c_a}{K_a}$ 2) $\alpha_{\text{lim}} = \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_e}}$ prend pour les K_a donnés les valeurs 0,99 ; 0,5 ; 0,0099

2. Méthode de la réaction prépondérante

1) Calculer le pH d'une solution dans laquelle on a introduit $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NH_4^+ et la même concentration initiale en NO_2^- . On donne $pK_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_{a2}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$. Vérifier les hypothèses.

2) Calculer le pH d'un litre solution dans laquelle on a introduit 0,1 mol de HCl, 0,2 mol de NaOH et 0,1 mol d'oxalate de sodium noté Na_2A . On donne, pour l'acide oxalique : $pK_{a1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 1,20$ et $pK_{a2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 4,98$. Vérifier les hypothèses.

réponses : 1) pH = 6,25 2) pH = 13,00

● Réactions de complexation

3. Complexations compétitives

L'ion cobalt (II) donne avec l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ tel que $\beta_3 = 10^{19,2}$ et avec l'éthylènediamine noté « en » un complexe $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ tel que $\beta'_3 = 10^{13,9}$. À 100 mL de solution contenant $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ à la concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute sans dilution 10^{-2} mol d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit et calculer sa constante.

2) En déduire la composition de la solution à l'équilibre.

réponses : 1) $\text{Co}(\text{en})_3^{2+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-} + 3 \text{en}$, $K = \beta_3 / \beta'_3 = 10^{5,3}$ 2) $[\text{Co}(\text{en})_3^{2+}] = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{en}] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. Complexes du cuivre

On donne pour les complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ de l'ion Cu^{2+} les constantes globales de formation β_i :

$\beta_1 = 1,4 \cdot 10^4$; $\beta_2 = 4,5 \cdot 10^7$; $\beta_3 = 3,5 \cdot 10^{10}$ et $\beta_4 = 4,7 \cdot 10^{12}$

1) Calculer les constantes de dissociation K_{di} successives de ces complexes, puis les pK_{di} .

- 2) Tracer les domaines de prédominance des quatre complexes.
 3) On place dans 1L d'eau 1 mol de NH_3 et $5 \cdot 10^{-2}$ mol de Cu^{2+} . Déterminer les concentrations de toutes les espèces en solution à l'équilibre. On donne $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

réponses : 3) large excès de NH_3 donc domaine $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2,58 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 2,89 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 7,45 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 4,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{NH}_3] = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,79 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

● Réactions de précipitation

5. Solubilité du chromate d'argent

1) L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un acide associé à la base ion chromate CrO_4^{2-} . Écrire la $\frac{1}{2}$ réaction acido-basique faisant intervenir le couple $\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ dont le $\text{p}K_a$ vaut 7,1.

2) CrO_4^{2-} forme avec les ions Ag^+ le précipité $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ de $\text{p}K_s = 12$. On cherche à étudier, selon la valeur du pH de la solution, la solubilité s de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

— Écrire la réaction de dissolution du précipité en milieu acide : $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \gg [\text{CrO}_4^{2-}]$. Calculer la constante de cette réaction. En déduire la solubilité en fonction de K_s , K_a et $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis la relation entre $\log s$, $\text{p}K_s$, $\text{p}K_a$ et le pH.

— Écrire la réaction de dissolution du précipité en milieu basique : $[\text{CrO}_4^{2-}] \gg [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$. En déduire la solubilité en fonction de K_s , puis la relation entre $\log s$ et $\text{p}K_s$.

— On cherche la limite de pH entre les deux domaines précédents. Montrer qu'il y a autant d'atomes de chrome sous la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que sous la forme CrO_4^{2-} lorsque $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$. Montrer en résolvant un système d'équations que l'on a alors $\text{pH} = 5,05$ et $s = [K_s / 2]^{1/3}$.

— Tracer le graphe $\log s = f(\text{pH})$ et commenter.

réponses : 2) milieu acide $\log s = -2,14 - 0,4\text{pH}$, milieu basique $\log s = -4,20$

6. Précipitation préférentielle

On verse 2Na^+ , SO_4^{2-} dans une solution de 1 L contenant 10^{-2} mol de Ag^+ , NO_3^- et 10^{-2} mol de Ca^{2+} , 2NO_3^- . On donne le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$: $K_{s1} = 10^{-4,8}$, et celui de $\text{CaSO}_4(\text{s})$: $K_{s2} = 10^{-4,6}$. On néglige la dilution.

1) Quel précipité se forme en premier ?

2) Quelle quantité en a-t-on formé lorsqu'apparaît le deuxième ?

réponses : 1) $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$ se forme en premier 2) lorsqu'apparaît $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$ il s'est déjà formé $9,84 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$

● Conductimétrie

7. Dosage d'un vinaigre

L'acidité d'un vinaigre de table est due à l'acide éthanóïque ($\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$). On se propose de réaliser le dosage conductimétrique (mesure de la conductance de la solution en fonction du volume de titrant versé) de l'acide éthanóïque dans un vinaigre.

On dose $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution contenant du vinaigre dilué auquel on a rajouté du chlorure d'hydrogène par un volume V (en mL) de soude (NaOH) de concentration $c_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On note c_1 la concentration en HCl et c_2 celle en CH_3COOH

On donne le $\text{p}K_a$ (acide éthanóïque / ion éthanóate) = 4,8 ainsi que les données relatives aux différents ions :

RÉVISIONS : RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

ion	H_3O^+	CH_3COO^-	HO^-	Na^+	Cl^-
$\Lambda^0 (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	350	40	200	50	76

On donne la courbe de ce dosage ci-dessous :



G_c correspond à la conductance corrigée, définie par $G_c = G \frac{V_0 + V}{V_0}$.

- 1) Pourquoi prend-on la précaution de travailler avec la conductance corrigée. Est-ce vraiment utile compte tenu des conditions expérimentales choisies ?
- 2) Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire et calculer leurs constantes. On rappelle que le chlorure d'hydrogène est un acide fort.
- 3) Expliquer qualitativement ce qui se passe pour chacune des trois parties de courbe et justifier le signe des différentes pentes.
- 4) On rappelle la loi de la conductimétrie : $\gamma = \sum_i \Lambda_i^0 c_i$.

Donner la signification des différents termes de cette loi. Donner la relation entre la conductivité d'une solution et sa conductance en précisant les unités des divers termes dans le système international.

5) Pour la première partie du titrage, écrire l'expression de γ en fonction des différentes concentrations. En déduire que G_c est une fonction affine décroissante de V .

6) La solution titrée de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ a été préparée ainsi : on prépare $V_{\text{in}} = 1,00 \text{ L}$ de solution contenant $V_1 = 50 \text{ mL}$ du vinaigre à étudier et $n_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de chlorure d'hydrogène, puis on prélève 10 mL de ce mélange et on le verse dans 90 mL d'eau distillée.

Calculer la concentration de l'acide éthanoïque du vinaigre étudié.

réponses : 6) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

● Spectrophotométrie

8. Détermination d'une constante de dissociation par spectrophotométrie 🐼🐼🐼

On mesure l'absorbance $A_1 = 0,778$ d'une solution (1) : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SCN}^-]_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi que l'absorbance $A_2 = 0,878$ d'une solution (2) : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SCN}^-]_0 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1) En déduire la constante de dissociation du complexe FeSCN^{2+} sachant que seul le complexe absorbe à la longueur d'onde utilisée.

réponses : 1) $K_d = 7,9 \cdot 10^{-3}$



TD de révisions : CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Cinétique de la décomposition de l'azobis-diphényl méthane (ADM) 🦋

L'ADM en solution dans le toluène se décompose avec dégagement de diazote : $\text{ADM} \rightarrow \text{B} + \text{N}_2(\text{g})$. On part d'un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ de solution contenant $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de réactif et on suit la cinétique à 54°C en mesurant le volume V de diazote (assimilé à un gaz parfait) dégagé à la pression atmosphérique (10^5 Pa) :

$t \text{ (min)}$	20	34	100	200
$V \text{ (mL)}$	30,6	49,0	121,8	188,2

1) On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à ADM. Calculer la constante de vitesse.

réponses : 1) on pose $a_0 = [\text{ADM}]_0$ et x l'avancement molaire volumique de la réaction : on trace $\ln\left(\frac{a_0}{a_0 - x}\right) = f(t)$, avec

$$x = \frac{pV}{RTV_0} ; \text{ la courbe est une droite de pente } k = 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

2. Cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction 🦋 🦋

L'oxydation de Np(V) par Ce(IV) : $\text{Np(V)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Ce(III)}$ est étudiée dans l'acide perchlorique à 25°C . La spectrophotométrie d'absorption permet de connaître la concentration $[\text{Ce(IV)}]$ en fonction du temps :

$100t \text{ (s)}$	2	4	9	12
$[\text{Ce(IV)}] \cdot 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,74	2,51	2,12	1,95

On a $a_0 = [\text{Np(V)}]_0 = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $b_0 = [\text{Ce(IV)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Cte}$.

1) On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à Np(V) et Ce(IV) .
En déduire la constante de vitesse à pH constant.

réponses : 1) on trace $\frac{1}{a_0 - b_0} \ln\left[\frac{a_0}{b_0} \frac{a_0 - b_0 + y}{y}\right] = f(t)$, avec $y = [\text{Ce(IV)}]$: la courbe est une droite de pente :

$$k = 2,88 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. Réactions compétitives 🦋 🦋

Quand A et B sont mélangés, ils réagissent suivant trois réactions compétitives pour former simultanément trois isomères I_1 , I_2 et I_3 .

En partant de 1 mol de A et de 5 mol de B dans 1 L de solution, on constate que 0,5 mol de A ont réagi au bout de 0,73 min. D'autre part, au bout d'un temps t , une analyse du mélange réactionnel montre qu'il s'est formé 0,16 mol de I_1 , 0,28 mol de I_2 et 0,36 mol de I_3 .

Les ordres partiels par rapport à A et à B étant égaux à 1, déterminer :

- 1) La constante de vitesse de formation de chacun des trois isomères ;
- 2) Le temps de réaction correspondant à l'analyse.

réponses : 1) $k = k_1 + k_2 + k_3 = 0,201 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_1 = 0,0402 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_2 = 0,0703 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $k_3 = 0,0905 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 2) la date t de l'analyse est $t = 1,78 \text{ min}$

4. Étude de l'hydrolyse d'un ester 🐦 🐦

La réaction d'hydrolyse d'un ester : $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+ + \text{R}'\text{OH}$ est totale. Elle est catalysée par les ions H^+ :

sa vitesse est de la forme $v = k [\text{RCOOR}'] [\text{H}^+]$.

À $t = 0$, on a $[\text{RCOOR}']_0 = a$ et $[\text{H}^+]_0 = b < a$.

1) Calculer les concentrations en fonction du temps. Tracer les courbes représentatives. Montrer que la vitesse passe par un maximum pour un instant t_0 à calculer.

réponses : 1) si x est l'avancement de la réaction, on a $\ln \left[\frac{a(b+x)}{b(a-x)} \right] = (a+b)t$. La vitesse est maximale à $t_0 = \frac{\ln \frac{a}{b}}{k(a+b)}$

5. Réduction du mercure (II) 📊 + 📄 (fichier `reduction_du_mercure_II.py`) 🐦

1) Déterminer la structure électronique du mercure. En déduire ses degrés d'oxydation stables.



On considère la réaction de réduction des ions Hg^{2+} par Fe^{2+} .

On donne les potentiels standard :

$$E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E_1^0 = 0,91 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$$

2) Écrire la réaction avec un coefficient stœchiométrique +1 pour Hg_2^{2+} .

Calculer sa constante K . On donne $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$.

On s'intéresse maintenant à la cinétique de cette réaction. Sa loi de vitesse est de la forme $v = k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par une méthode appropriée avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$. On relève $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ et on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a non précisées).

Expérience n°1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t \text{ (u.a)}$	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,5	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t \text{ (u.a)}$	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,37	0,14	0,018	0

3) Quelle méthode de suivi de la réaction proposez-vous ?

4) Déterminer l'ordre global de la réaction ainsi que les ordres partiels p et q .

Vous pouvez utiliser et modifier le script python `reduction_du_mercure_II.py`.

réponses : 2) $K = 4,6 \cdot 10^4$ 3) spectrophotométrie 4) $p = q = 1$