



# DEVOIR SURVEILLÉ 9 – PHYSIQUE-CHIMIE

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

19.05.2018 

Durée de l'épreuve : 3h00

L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'énoncé de ce devoir comporte 6 pages + 2 annexes

- Si, au cours de l'épreuve, vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez le sur votre copie et poursuivez votre composition en expliquant les raisons des initiatives que vous êtes amené à prendre.
- Il ne faudra pas hésiter à formuler des commentaires. Le barème tiendra compte de ces initiatives ainsi que des qualités de rédaction de la copie.
- La numérotation des exercices doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.
- Les pages doivent être numérotées de la façon suivante : n °page courante/nombre total de pages.

## Problème 1 – Titrage d'une solution commerciale d'acide sulfurique

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un diacide dont la première acidité est forte.

Données :

- $pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$
- produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- conductivités d'une solution ionique :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [X_i]$$

où  $\lambda_i^\circ$  est la conductivité ionique molaire de l'ion  $i$  et  $[X_i]$  sa concentration.

Ion	$Na^+$	$H_3O^+$	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$HO^-$
$\lambda^\circ$ (mS · m <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> )	5,01	34,99	5,20	16,00	19,92

### 1. Généralités

- 1.1 On rappelle que le soufre  $S$  est l'élément de numéro atomique  $Z = 16$ . Donner la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.
- 1.2 Borner les degrés d'oxydation du soufre au sein d'une entité chimique.
- 1.3 Proposer une formule de Lewis pour la molécule  $H_2SO_4$  sachant que le soufre est hypervalent.
- 1.4 Que vaut le degré d'oxydation du soufre au sein de la molécule  $H_2SO_4$  ?

### 2. Titrage pH-métrique

Un volume  $V_0 = 5,0$  mL d'une solution commerciale d'acide sulfurique préalablement diluée 35 fois est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 0,5$  mol · L<sup>-1</sup>. Le titrage est suivi par pH-métrie.

- 2.1 Quel est le principe d'un pH-mètre ? Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?
- 2.2 Expliquer pourquoi la solution titrée contient initialement un mélange équimolaire d'ions  $H_3O^+$  et d'ions  $HSO_4^-$ .
- 2.3 Déterminer la réaction de titrage prépondérante, écrire son équation et calculer sa constante d'équilibre.
- 2.4 Une simulation du titrage est donnée fig.1. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes :  $pH = f(V)$ ,  $\%[HSO_4^-] = g(V)$  et  $\%[SO_4^{2-}] = h(V)$ . Justifier.

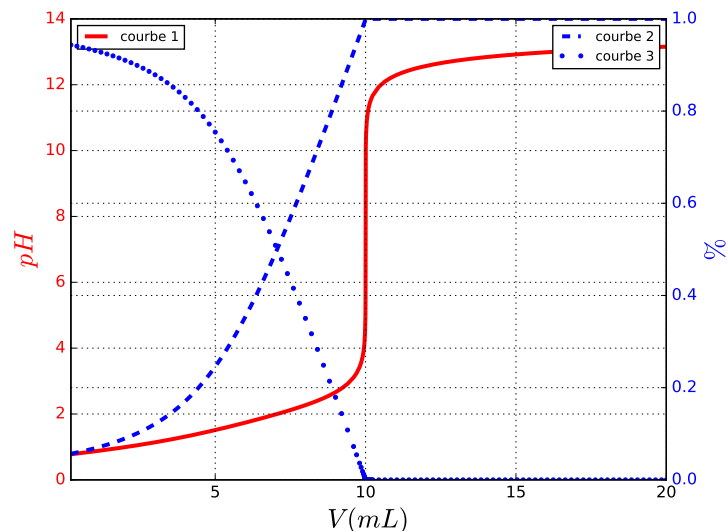


FIGURE 1 – Titrage de l'acide sulfurique

2.5 Qu'a de surprenant la courbe  $pH = f(V)$  ?

2.6 Pour l'expliquer, on admet que, le  $pK_a$  du couple  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$  étant très faible, au cours du titrage,  $H_3O^+$  et  $HSO_4^-$  réagissent simultanément avec les ions hydroxyde suivant l'équation :



Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Commenter.

2.7 Rappeler la définition de l'équivalence.

2.8 Quelle est la quantité  $n_A$  d'acide sulfurique titrée ?

2.9 En déduire le pourcentage massique d'acide sulfurique de la solution commerciale sachant que la mesure de sa masse volumique donne  $\rho = 1,86 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 3. Titrage conductimétrique

Ce titrage est également réalisé par conductimétrie (fig.8). Les conditions expérimentales sont identiques.

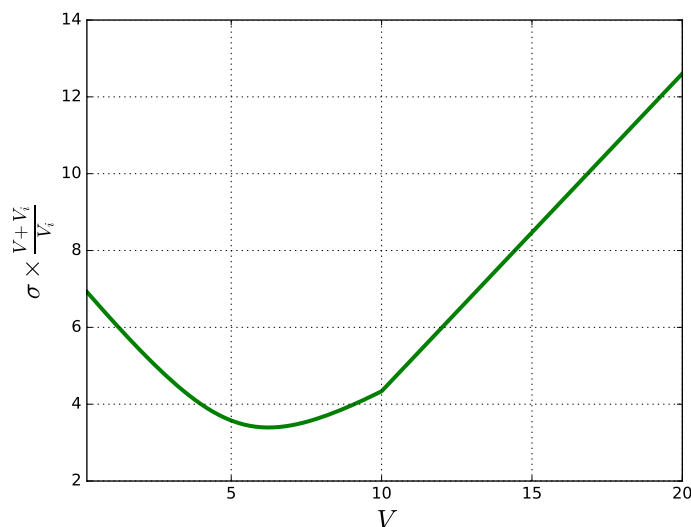


FIGURE 2 – Suivi conductimétrique du titrage.  $\sigma$  est la conductivité de la solution et  $V_i$  est le volume initiale de la solution titrée.

- 3.1 D'après l'allure de la courbe de titrage, peut-on vraiment supposer que  $H_3O^+$  et  $HSO_4^-$  réagissent simultanément ? Justifier. Lequel réagit le premier ? Justifier ainsi que l'allure générale de la courbe.
- 3.2 Indiquer sur l'annexe en fin d'énoncé (**à rendre !**) les valeurs et la détermination des volumes équivalents.

## Problème 2 – Alternateur de bicyclette

On peut représenter un alternateur de bicyclette de la façon suivante :

- Un aimant permanent, de moment magnétique  $\vec{M}$  tourne dans le plan  $(O, \vec{y}, \vec{z})$  en faisant avec l'axe  $(O, \vec{y})$  un angle  $\theta = \omega t$ , avec  $\omega$  constante.
- Une bobine comportant  $N$  tours de fil, chaque tour étant assimilable à une spire de rayon  $a$ , de résistance  $r$  et d'inductance propre  $L$  est placée dans le plan  $(O, \vec{y}, \vec{z})$ , centrée en  $O$ , sa normale étant dans le sens de  $\vec{y}$ . Cette bobine, branchée en série avec une résistance  $R$  représentant les lampes de la bicyclette, est parcourue par un courant  $i$ .

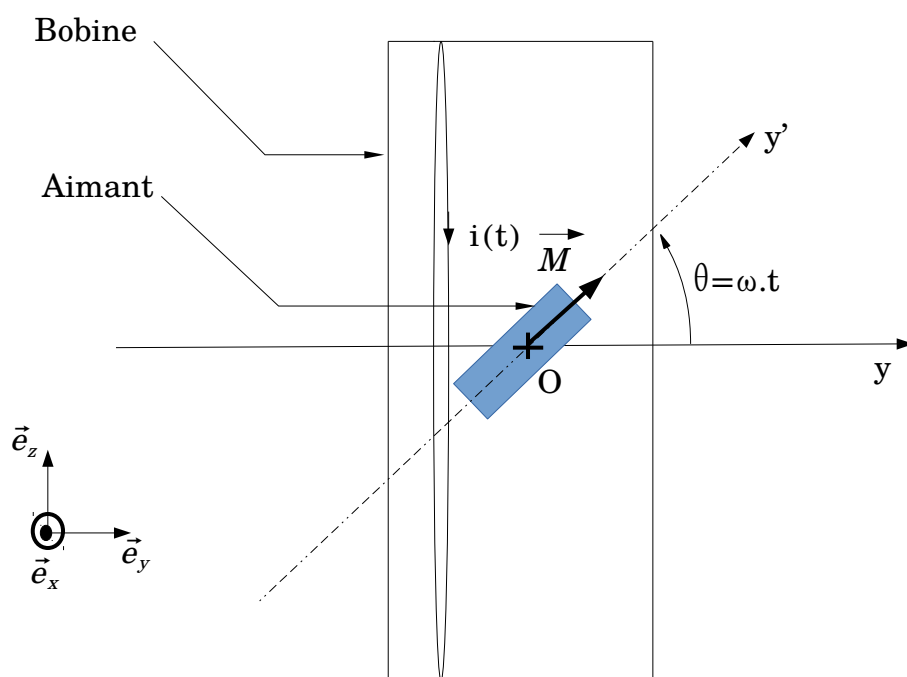


FIGURE 3 – Schéma de principe d'un alternateur de bicyclette. Pour alléger la figure, n'est représentée qu'une seule spire de la bobine.

1. Le champ magnétique créé par une spire de rayon  $a$  en son centre  $O$  s'écrit :

$$\vec{b}(O) = \frac{\mu_0 i(t)}{2a} \vec{e}_y$$

A quelle condition sur la longueur  $l$  de la bobine peut-on supposer qu'elle crée en son centre le champ :

$$\vec{B}(O) = \frac{\mu_0 N i(t)}{2a} \vec{e}_y$$

*On supposera cette condition vérifiée par la suite.*

2. A quelle condition sur la taille de l'aimant peut-on supposer qu'il est soumis à un champ uniforme égal à  $\vec{B}(O)$  ?

*On supposera cette condition vérifiée par la suite.*

3. Justifier en schématisant leurs spectres qu'on peut modéliser l'aimant droit par une spire de section  $S$  parcouru par un courant stationnaire  $I$ . Que doit valoir alors le produit  $I.S$ ?  
*On adopte ce modèle par la suite.*
4. Exprimer le flux  $\phi_B$  du champ magnétique créé par cette bobine à travers la spire, équivalente à l'aimant, de vecteur surface  $\vec{S}$ .
5. En utilisant les propriétés des coefficients d'inductance mutuelle  $\mathcal{M}_{12}$  et  $\mathcal{M}_{21}$  de deux circuits (1) et (2), déduire de ce qui précède le flux magnétique  $\phi_M$  envoyé par l'aimant dans la bobine de rayon  $a$  en fonction du temps  $t$ . On exprimera le résultat en fonction de  $N$ ,  $M$ ,  $a$ ,  $\omega$ ,  $t$  et de la perméabilité magnétique du vide  $\mu_0$ .
6. En déduire le flux total  $\phi$  traversant la bobine, puis la force électromotrice d'induction  $e$  dont la bobine est le siège, en fonction de  $M$ ,  $N$ ,  $L$ ,  $a$ ,  $i$ ,  $\omega$  et  $\mu_0$ .
7. En déduire l'équation différentielle vérifiée par  $i(t)$ .
8. En régime permanent, on pose  $i(t) = i_m \cos(\omega t + \psi)$ ,  $i_m$  étant un nombre réel positif. Déterminer les expressions de  $i_m$  et  $\psi$  en fonction des données du problème.
9. On donne, fig.4, le diagramme de Bode de  $i_m$ . Commenter.

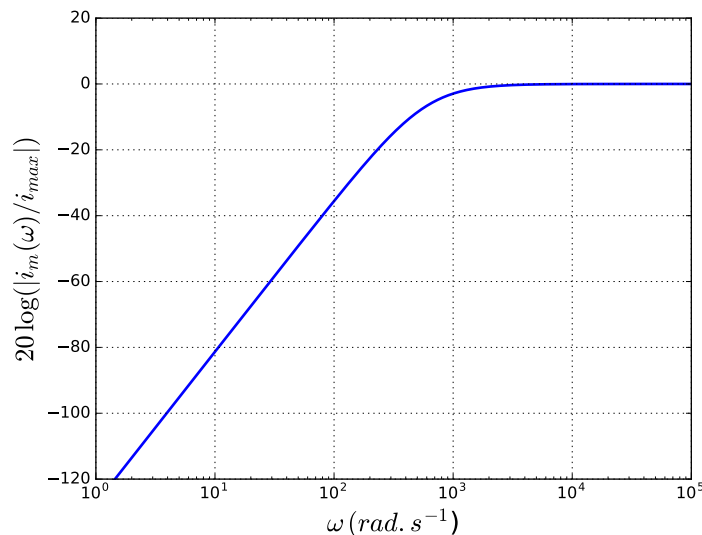


FIGURE 4 – Diagramme de Bode de l'alternateur

10. Soit  $u_R$  la tension maximale aux bornes de la résistance  $R$ . On pose  $U_M = \lim_{\omega \rightarrow \infty}(U_R)$ . Quelle est la valeur de  $U_M$  ?
11. Calculer la puissance instantanée absorbée par  $R$ . En déduire la puissance électrique moyenne  $\langle P_{\text{électrique}} \rangle$  absorbée par les lampes de la bicyclette en fonction de  $U_R$ ,  $R$ ,  $L$ ,  $\omega$ ,  $r$ .  
*Remarque :  $\langle X(t) \rangle$  représente la valeur moyenne de  $X(t)$ .*
12. Rappeler l'expression du couple  $\vec{\Gamma}$  exercé sur un dipôle magnétique plongé dans un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  uniforme. En admettant que le champ créé par la bobine est uniforme au niveau de l'aimant tournant, calculer le couple instantané qu'il faut appliquer sur l'aimant pour que la vitesse angulaire de ce dernier soit constante, ainsi que la puissance mécanique instantanée fournie correspondante en fonction de  $U_M$ ,  $R$ ,  $L$ ,  $\omega$ ,  $r$ .
13. En passant aux valeurs moyennées dans le temps, établir la relation entre  $\langle P_{\text{mécanique}} \rangle$  et  $\langle P_{\text{électrique}} \rangle$ . Quel est le rendement de l'alternateur ainsi modélisé ? Commenter.
14. **Applications numériques.**  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La puissance moyenne absorbée par les lampes de la bicyclette doit être de 3 W sous une tension maximale de 6 V pour obtenir un fonctionnement correct. L'axe de rotation de l'aimant est solidaire d'un axe mis en mouvement par le contact d'une molette de diamètre  $d_m = 25$  mm au contact du pneu, au voisinage immédiat de la bande de roulement (fig.5).

Le moment magnétique d'un aimant courant vaut  $4,0 \text{ A} \cdot \text{m}^2$ , la bobine est réalisée en bobinant 100 tours de fils sur un support de 4 cm de diamètre. La résistance électrique obtenue est de  $1 \Omega$ .

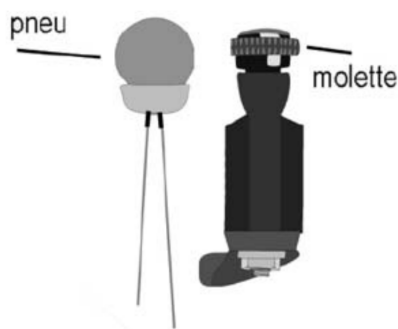


FIGURE 5 – Alternateur de la bicyclette

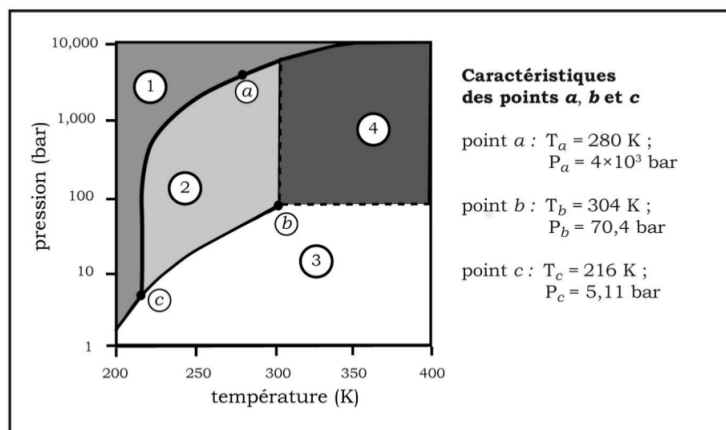
- 14.1 Calculer  $\omega$  pour un vélo avançant à une vitesse de  $15 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ .
- 14.2 Calculer la valeur de  $L$  permettant d'obtenir la tension convenable aux bornes des lampes quelque soit la vitesse du cycliste.
- 14.3 Calculer  $R$  pour que la puissance maximale dissipée dans les lampes soit de  $3 \text{ W}$ .
- 14.4 Calculer numériquement la quantité  $\frac{R+r}{L}$ . Quelle est sa signification dans le diagramme de Bode ?  
Le fonctionnement d'un alternateur qui serait construit conformément à ce modèle théorique serait-il satisfaisant ?

### Problème 3 – Stockage du $\text{CO}_2$

Afin de limiter le bouleversement climatique, on envisage diverses solutions de capture et stockage du dioxyde de carbone. Ce problème en aborde quelques aspects.

Constante du gaz parfait :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. **Stockage au fond des océans.** On envisage de stocker le  $\text{CO}_2$  sous forme solide au fond d'une fosse océanique de profondeur  $h$ . On donne le diagramme  $(P, T)$  du dioxyde de carbone fig.6.

FIGURE 6 – Diagramme  $(P, T)$  du dioxyde de carbone

- 1.1 Donner le nom des phases 1,2,3 et 4 apparaissant sur le diagramme.
- 1.2 Donner le nom des points  $b$  et  $c$  et préciser leur particularité.
- 1.3 Un échantillon de dioxyde de carbone solide est laissé sur une paillasse du laboratoire : que lui arrive-t-il ? Justifier.
- 1.4 On montre que la pression à une profondeur  $h$  sous l'eau vaut :

$$P(h) = P_{atm} + \rho gh$$

où  $g$  est la pesanteur,  $\rho$  la masse volumique de l'eau et  $P_{atm}$  la pression atmosphérique.

Est-il envisageable de conserver du  $CO_2$  solide sous l'eau? Une argumentation quantitative est attendue.

2. **Stockage dans des aquifères salins.** Une autre solution est de réinjecter le  $CO_2$  dans le sous sol et de le piéger dans un aquifère salin fig.7.

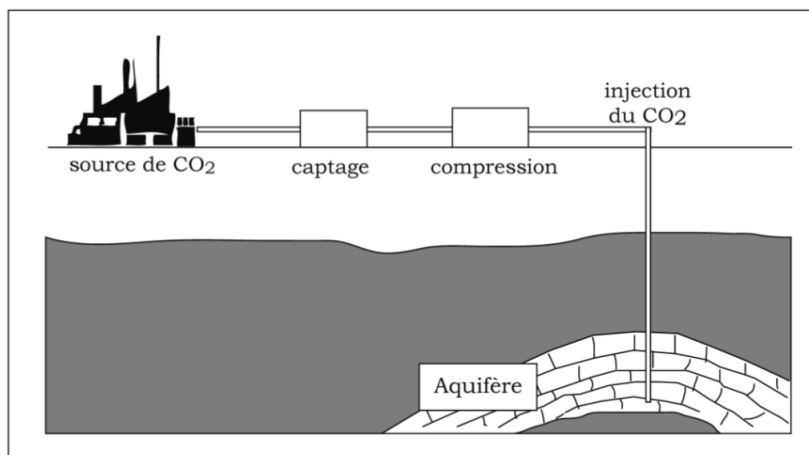


FIGURE 7 – Stockage du  $CO_2$  dans un aquifère salin

Le  $CO_2$  gazeux est capté à la sortie, par exemple, d'une usine. Il subit alors une série de compressions successives jusqu'à obtention d'un fluide. Ce dernier est ensuite injecté dans un aquifère salin dont la profondeur est nécessairement supérieure à 800 m. Dans de telles conditions de température et de pression le  $CO_2$  est supercritique. Moins dense que la saumure de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structurel (une roche composée par exemple d'argile).

Dans toute la suite, on suppose que le gaz obéit au modèle du gaz parfait. On considère une quantité  $n_0$  de dioxyde de carbone, initialement gazeuse dans l'état  $A$  tel que  $T_A = 298\text{ K}$ ,  $P_A = 1\text{ bar}$  et  $V_A = 10\text{ m}^3$ . Ce gaz subit une suite de compression avant d'être injecté dans l'aquifère.

2.1 Calculer la masse  $m$  du système.

2.2 Cette masse subit une compression isotherme à la température 280 K, le faisant passer successivement dans les états  $B$  ( $T_B = 280\text{ K}$ ,  $V_B = 1,2\text{ m}^3$ ) et  $C$  ( $T_C = 280\text{ K}$ ,  $V_C = 53\text{ L}$ ).

2.2.1 Placer les points  $B$  et  $C$  sur le graphe fig.9 en annexe **à rendre avec la copie**.

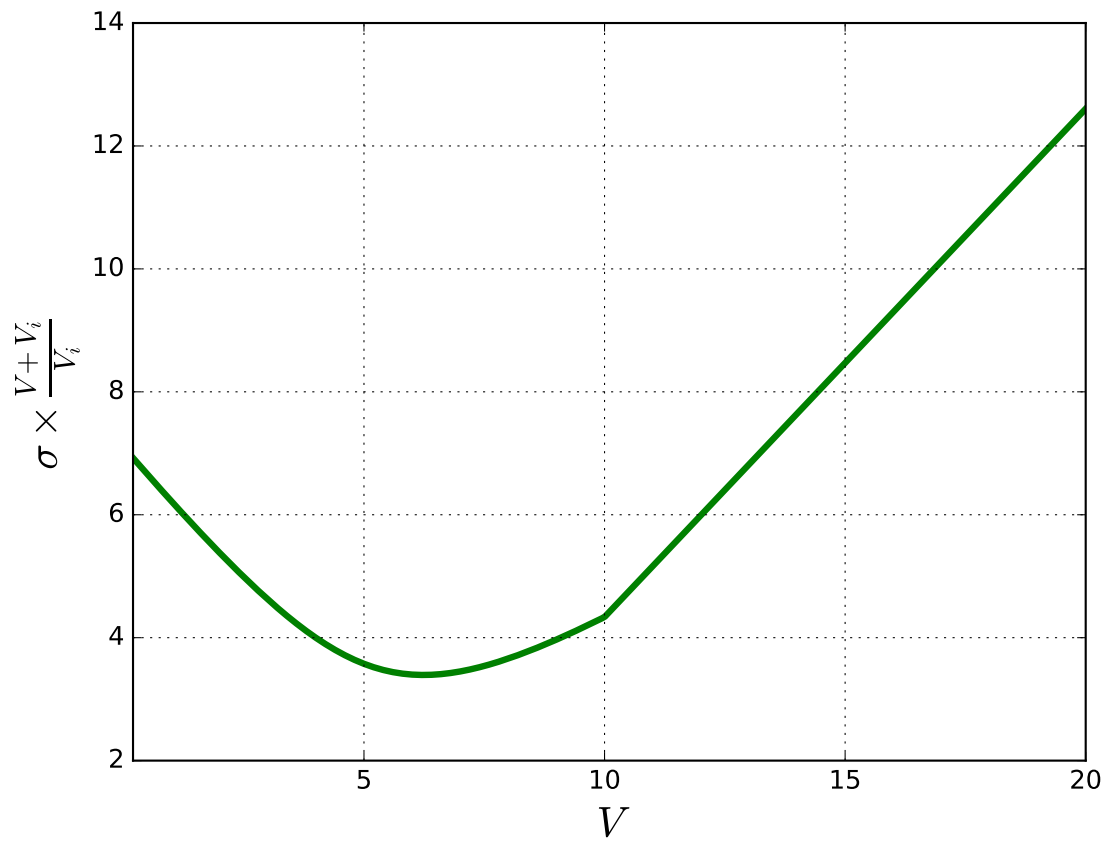
2.2.2 Donner les valeurs de  $P_B$  et  $P_C$  ainsi que la composition du système lorsqu'il est diphasé.

2.2.3 Enfin, le système subit une dernière transformation qui le porte dans l'état  $D$  tel que  $T_D = 310\text{ K}$  et  $V_D = 53\text{ L}$ . Sous quelle phase le  $CO_2$  se trouve-t-il alors?

**ANNEXE 1**

NOM :

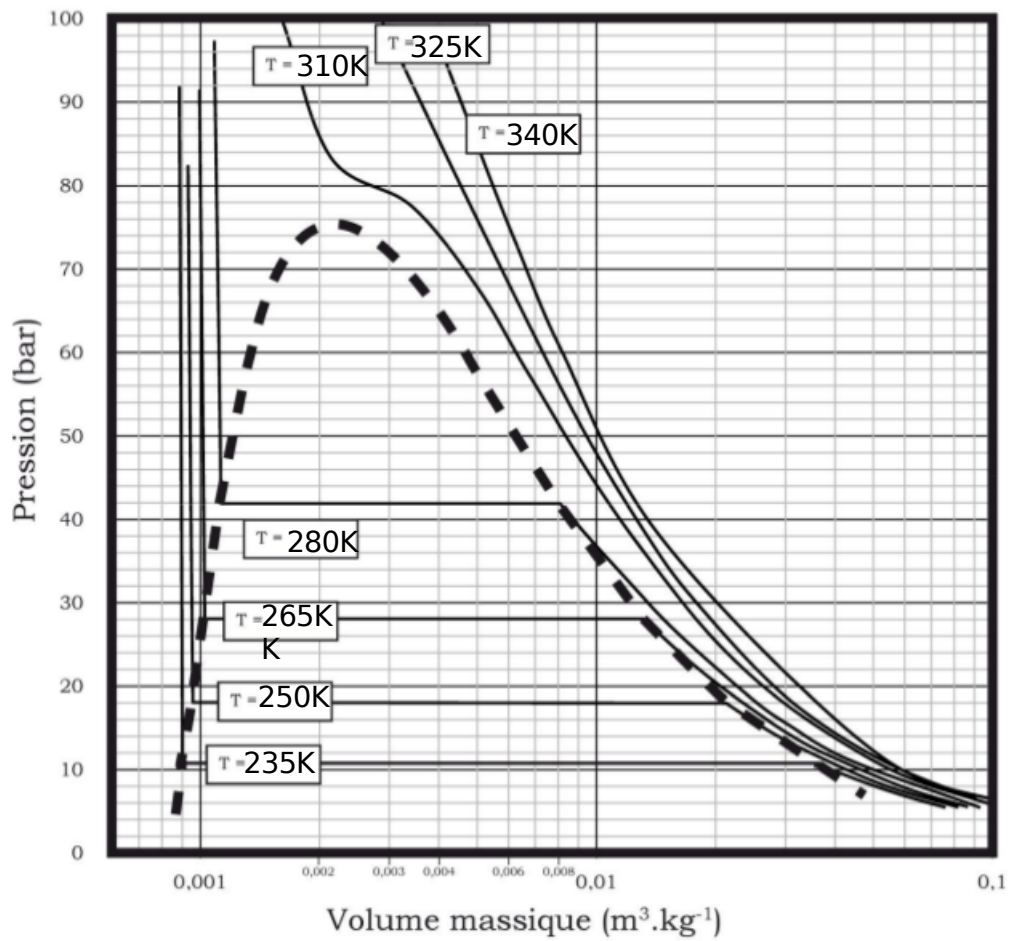
PRENOM :

FIGURE 8 – Suivi conductimétrique du titrage.  $V_i$  est le volume initial de la solution titrée.

## ANNEXE 2

NOM :

PRENOM :



$T$ (K)	235	250	265	280	295
$P_{sat}$ (pression de vapeur saturante en bar)	10,7	18,0	28,1	41,9	59,5
$v_l$ (volume massique du liquide saturant en $m^3.kg^{-1}$ )	$9,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
$v_v$ (volume massique de la vapeur saturante en $m^3.kg^{-1}$ )	$3,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$

FIGURE 9 – Diagramme de Clapeyron du dioxyde de carbone