

Conservez seulement de quoi écrire et une calculatrice : pas de téléphone en particulier !
Si vous ne comprenez pas une notation, une question, ou si vous pensez avoir découvert une erreur d'énoncé, signalez-le immédiatement.

Problème 1 : Canon de Gauss

On étudie dans ce problème un dispositif expérimental ludique permettant de propulser des billes d'acier à grande vitesse en utilisant simplement des aimants permanents¹. Aucune connaissance sur les aimants ou le champ magnétique n'est nécessaire.

Le référentiel terrestre sera considéré galiléen pour la durée des phénomènes étudiés.

On néglige tout frottement.

I Collisions

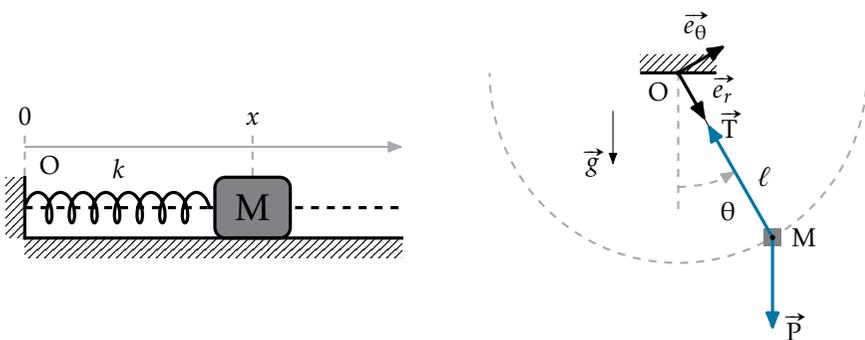
On établit au préalable des bilans énergétiques dans deux situations faisant intervenir des collisions.

I.1. On considère un point matériel M de masse m , lié à un ressort idéal de raideur k . Le point M se déplace sans frottement sur un plan horizontal.

Établir rapidement l'expression de la pulsation des oscillations du système.

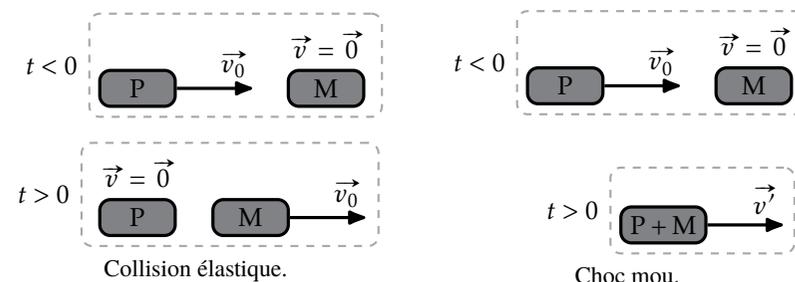
I.2. Le même point matériel est désormais fixé à l'extrémité d'un fil idéal de longueur ℓ dans le champ de pesanteur d'accélération \vec{g} .

Établir rapidement l'expression de la pulsation des oscillations dans un plan vertical de faible amplitude du système.



I.3. On étudie l'excitation de ces deux systèmes par la collision avec un autre point matériel P de même masse m . À chaque fois, le point M est initialement au repos dans la position d'équilibre stable du système étudié quand il est heurté par le point P animé d'un vecteur vitesse \vec{v}_0 . On considère que les vecteurs vitesse de M et P changent instantanément au cours du choc, à l'instant $t = 0$.

Dans tous les cas, le mouvement de chacun des points sera unidimensionnel, avant et après le choc, selon la même direction.



(a) On considère tout d'abord un type de collision, dit *élastique*. Dans les conditions qu'on étudie, le vecteur vitesse de P est nul immédiatement après le choc et celui de M devient \vec{v}_0 . Vérifier que la quantité de mouvement et l'énergie cinétique totales des deux points matériels sont conservées au cours du choc.

(b) Établir les vecteurs vitesse des deux points matériels à l'issue d'une collision élastique dans le cas plus général où leurs masses, notées respectivement m_1 et m_2 sont différentes et où leurs vecteurs vitesse avant la collision sont \vec{v}_1 et \vec{v}_2 . Cette collision est caractérisée par la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique totales. Dans toute la suite du problème, les masses des points matériels seront de nouveau égales.

(c) Dans un autre type de collision, qualifié de *choc mou*, les deux points matériels restent solidaires l'un de l'autre et forment un unique point matériel M' de masse $2m$, la quantité de mouvement totale étant ici aussi toujours conservée. Déterminer le vecteur vitesse de M' , noté \vec{v}' à l'issue du choc, ainsi que la variation d'énergie cinétique au cours du choc.

I.4. On étudie les deux dispositifs précédents en considérant tout d'abord que les chocs entre P et M sont élastiques. L'énergie cinétique et la quantité de mouvement totales sont donc conservées au cours du choc. Dans les deux cas, le point P est libre quand il atteint le point M et on se préoccupera pas du dispositif l'ayant propulsé jusqu'au point M . Ce dernier est initialement immobile à sa position d'équilibre stable.

(a) Déterminer l'amplitude de la première oscillation de M après le choc quand celui-ci est lié au ressort de la question **I.1**.

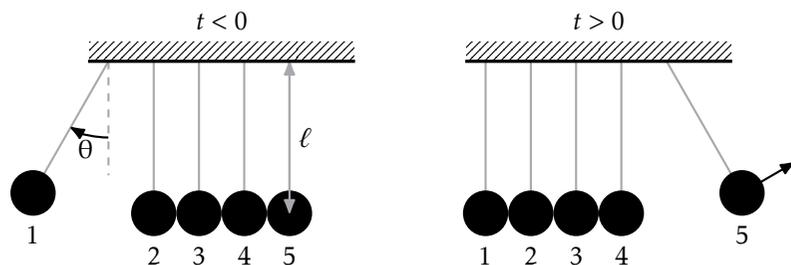
(b) Même question pour le dispositif de la question **I.2**. On suppose que le fil reste tendu, et on ne restreint pas au cas des petits angles.

¹On pourra le voir en action sur <https://www.youtube.com/watch?v=OMSOBTCBkPA> par exemple.

(c) Décrire l'évolution ultérieure du système dans les deux cas précédents.

I.5. Déterminer l'amplitude des oscillations du point M' pour les deux dispositifs si la collision est un choc mou. On considère de nouveau que la quantité de mouvement totale est conservée.

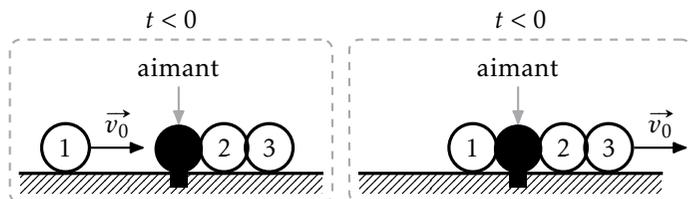
I.6. Un «pendule de Newton» est un ensemble de pendules identiques constitués de billes métalliques entre lesquelles les collisions sont élastiques. Au repos les billes sont au contact les unes des autres. On met le dispositif en mouvement en écartant d'un angle θ quelconque de sa position d'équilibre le fil soutenant une des billes et en laissant la bille osciller jusqu'à frapper le reste du dispositif.



- (a) On observe qu'après le choc la première bille, initialement en mouvement, est immobile et seule la bille à l'autre extrémité est en mouvement. Déterminer l'angle maximal atteint par cette dernière bille.
- (b) Quel serait cet angle si le choc de la première bille avec l'ensemble des billes au repos était mou ? Cette possibilité vous paraît-elle expérimentalement réalisable ? On illustrera la réponse par un schéma dans le cas d'un dispositif à 5 billes.

II Canon de Gauss

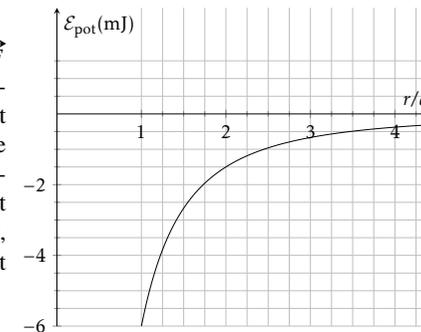
Un «canon de Gauss» est un dispositif formé de billes en acier entre lesquelles les collisions sont de même nature que pour le pendule de Newton de la question I.6 : quand une bille frappe les billes au repos avec un vecteur vitesse \vec{v}_0 , elle s'immobilise et la bille à l'autre extrémité acquiert quasi-instantanément le même vecteur vitesse \vec{v}_0 .



Les billes sont en revanche libres de se déplacer sans frottement sur un support horizontal et on néglige leur rotation. Enfin, on place un aimant permanent puissant parmi les billes initialement au repos. Cet

aimant A exerce sur chacune des billes une force attractive \vec{F} dont l'intensité décroît rapidement quand la distance r entre le centre de la bille et celui de l'aimant croît. L'aimant est fixé au support de manière rigide.

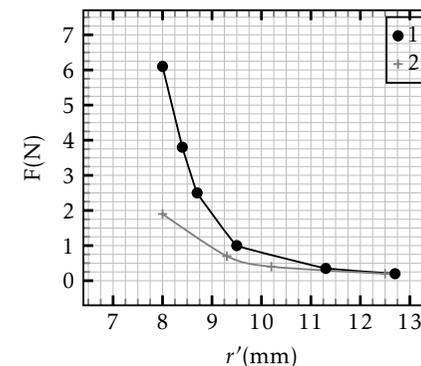
II.1. On suppose dans un premier temps que la force \vec{F} exercée sur une bille M est indépendante de la présence d'autres billes entre A et M . Cette force est conservative, d'énergie potentielle associée notée \mathcal{E}_{pot} . On donne l'allure de ses variations en fonction de r sur la figure ci-contre. Les distances sont exprimées en unités du diamètre des billes, noté d , et qu'on considère égal à l'épaisseur de l'aimant pour simplifier.



- (a) Vérifier que l'allure de \mathcal{E}_{pot} traduit bien une force attractive.
- (b) La bille 1 est initialement immobile à une distance de l'aimant grande devant d . Montrer qu'elle est mise en mouvement vers celui-ci et déterminer la valeur de l'énergie cinétique, notée \mathcal{E}_{c0} , et la valeur de la norme de sa vitesse quand elle heurte l'aimant, en fonction de \mathcal{E}_{c0} . On utilisera la courbe de \mathcal{E}_{pot} qu'on reproduira pour illustrer le raisonnement.
- (c) En déduire que la bille 3 va s'éloigner à l'infini du dispositif et déterminer la valeur de sa vitesse à l'infini. On illustrera de nouveau le raisonnement sur la courbe de \mathcal{E}_{pot} reproduite.

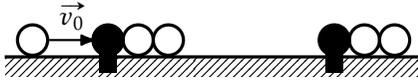
II.2. On donne ci-contre la courbe expérimentale de l'intensité de la force F en fonction de la distance r' entre

- le centre de la bille 1 et celui de l'aimant quand elle vient le frapper (courbe 1),
- le centre de la bille 3 et celui de la bille 2 quand la bille 3 s'éloigne de la bille 2 (courbe 2).



- (a) L'hypothèse précédente d'une force indépendante du nombre de billes entre l'aimant et la bille étudiée est-elle valide ?
- (b) Proposer une détermination graphique :
 - du travail fourni par l'aimant à la bille 1 jusqu'à l'instant où vient le heurter,

- du travail fourni par l'aimant à la bille 3 quand elle s'est éloignée à l'infini.
- (c) En déduire la vitesse de la bille 3 quand elle est à l'infini.
 (d) Quelle serait la vitesse de la dernière bille projetée dans un dispositif utilisant 2 fois le dispositif précédent comme sur la figure ci-contre ? On considère que les deux dispositifs sont « à l'infini » l'un de l'autre : une bille ne ressent que l'effet de l'aimant le plus proche d'elle.

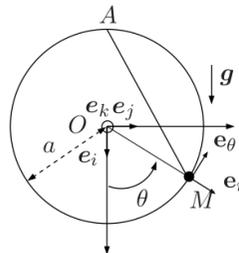


Données : masse d'une bille $m = 2,0\text{g}$, diamètre d'une bille $d = 8,0\text{mm}$.

Exercice 1 : Point matériel dans une cuvette

Un point matériel de masse m est astreint à se déplacer sans frottement sur un cercle vertical de centre O et de rayon a . Il est relié au point A le plus haut du cercle par un ressort idéal de raideur k et de longueur au repos l_0 . On définit sur la figure ci-contre le repère cartésien $(O, \vec{e}_i, \vec{e}_j, \vec{e}_k)$ associé au référentiel terrestre \mathcal{R}_T , le vecteur \vec{e}_i étant orienté selon la verticale descendante.

La position M du point matériel est repérée par l'angle $\theta = (\vec{e}_i, \overrightarrow{OM})$, orienté par \vec{e}_k définissant le repère polaire $(O, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_k)$.



- (a) Énumérer les forces auxquelles est soumis le point matériel. Les représenter sur un schéma mettant en évidence leur direction.
 (b) Quelle position d'équilibre évidente peut-on a priori envisager ? Discuter qualitativement sa stabilité.
- (a) Exprimer la longueur AM du ressort en fonction de a et θ .
 (b) Justifier que le mouvement est conservatif et en déduire une énergie potentielle $\mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta)$, exprimée en fonction de m, a, l_0, g, k et θ .
- (a) Montrer qu'il existe une ou deux positions valeurs de $|\theta|$ assurant l'équilibre du point matériel suivant les valeurs du coefficient :

$$c = \frac{l_0/(2a)}{1 - mg/(ka)}$$

- (b) On note θ_{eq} la valeur absolue de la position d'équilibre dont l'existence dépend de la valeur de c . Tracer, en la justifiant, l'allure de la courbe représentant θ_{eq} en fonction de mg/ka pour $l_0/(2a) = 0,5$.
4. (a) Montrer qu'on a, en $\theta = \theta_{\text{eq}}$:
- $$\frac{d^2 \mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2}(\theta_{\text{eq}}) = L \left(1 - \frac{mg}{ka}\right) \sin^2 \frac{\theta_{\text{eq}}}{2},$$
- où L est une constante positive à exprimer en fonction des paramètres du problème.
- (b) Étudier la stabilité des différentes positions d'équilibre, lorsqu'elles existent.
- (c) On choisit $l_0/(2a) = 0,4$. Déduire de l'étude précédente l'allure de $\frac{\mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta)}{ka^2}$ pour des valeurs de $\eta = \frac{mg}{ka}$ égales à 0,2, 0,6 et 1 et tracer les courbes correspondantes.

5. Déterminer par un développement limité au terme non nul d'ordre non nul le plus bas de $\mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta)$ la pulsation des petites oscillations au voisinage de chacune des positions d'équilibre stable, quand elles existent, en fonction de k, l_0, a, g et m .
6. On étudie dans cette question l'effet d'éventuels frottements solides exercés par le cercle sur le point matériel. On les caractérise par un coefficient de frottement solide μ . On se place dans le cas $l_0/2a = 0,4$ et $\eta = 1$ précédents. Le point matériel est lâché sans vitesse initiale de la position $\theta = \pi/2$.
- (a) Établir l'expression de la force de réaction \vec{R} en fonction de l'angle θ quand on néglige tout frottement solide *ie* quand $\mu = 0$.
 (b) On observe qu'à l'issue de la 1^{re} demi-oscillation, la vitesse du point matériel s'annule en $\theta = -\pi/2 + \alpha$, avec $\alpha > 0$. Établir l'expression du travail de la force de frottement lors de cette demi-oscillation.
 (c) En déduire, dans le régime $\alpha \ll 1$, une estimation du coefficient de frottement μ . On formulera des approximations dont on justifiera a posteriori la pertinence.

Problème 2 : Dosages de l'acide phosphorique

On étudie le dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 par une solution de soude NaOH . La soude est une base forte. L'acide phosphorique est un triacide, les $\text{p}K_a$ de ses trois couples sont donnés à la fin de l'énoncé.

I Analyse d'une simulation du dosage

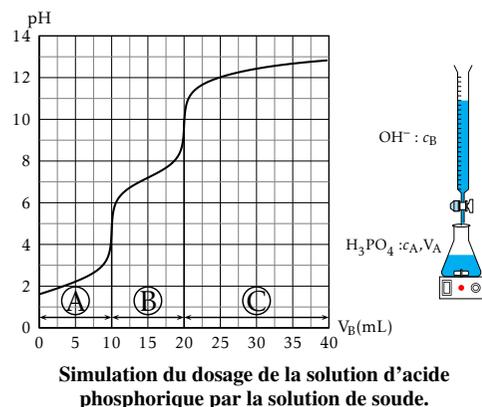
On présente la simulation numérique du dosage d'un volume V_A d'une solution d'acide phosphorique à la concentration c_A par une solution de soude à la concentration c_B selon le montage représenté sur la figure ci-contre : la soude est initialement dans la burette et l'acide phosphorique dans l'erenmeyer.

On distingue sur la simulation trois zones en fonction du volume V_B de soude versé :

zone A : $0 \leq V_B \leq V_{e1} = 10 \text{ mL}$,

zone B : $V_{e1} \leq V_B \leq V_{e2} = 20 \text{ mL}$,

zone C : $V_B \geq V_{e2}$.



- I.1.** (a) Déterminer les zones de prédominances des différentes formes acidobasiques de l'acide phosphorique : H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .
- (b) En déduire, grâce aux valeurs du pH de la simulation, les formes prédominantes de l'acide phosphorique au début et la fin de chacune des zones A, B et C.
- I.2.** (a) Déterminer les réactions de dosage observées dans les zones A, B et C. Calculer leur constante et commenter.
- (b) Déterminer la concentration c_A de l'acide phosphorique. Justifier que les zones A et B ont même largeur.
- (c) Pourquoi n'observe-t-on pas de troisième saut de pH ?
- I.3.** Dans cette partie, on sera amené à formuler des hypothèses dont on vérifiera la pertinence à l'issue du calcul.
- (a) Déterminer, par le calcul, le pH en $v_B = 15 \text{ mL}$. Vérifier l'accord avec la simulation.
- (b) Déterminer, par le calcul, le pH en $v_B = 10 \text{ mL}$. Vérifier l'accord avec la simulation.
- (c) Quelle différence présentent les allures de la courbe du pH dans les zones A et B. Déterminer, par le calcul, le pH en $V_B = 0 \text{ mL}$.

II Dosage par la soude carbonatée

La soude absorbe une partie du dioxyde de carbone CO_2 de l'air. On étudie l'effet de cette altération sur le dosage de la solution précédente d'acide phosphorique.

On dose à nouveau $V_A = 50 \text{ mL}$ d'acide phosphorique à la concentration c_A . La soude a été initialement préparée à la solution c_B mais a ensuite absorbé du dioxyde de carbone à la concentration $c' < c_B/2$. Sa concentration au moment du dosage est c'_B . On désigne par H_2CO_3 le dioxyde de carbone dissous. Il s'agit d'un diacide dont les pK_a sont donnés en fin d'énoncé.

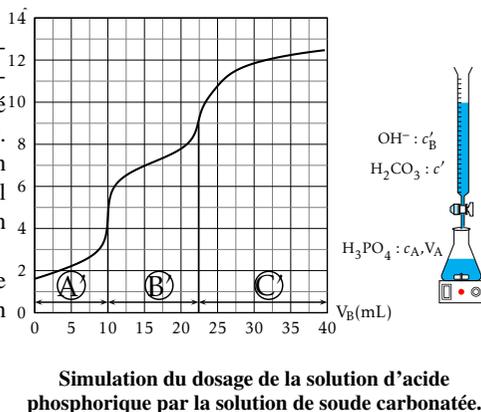
On distingue à nouveau sur la simulation du dosage de la solution d'acide phosphorique par la solution de soude carbonatée trois zones :

zone A' : $0 \leq V_B \leq V'_{e1} = 10 \text{ mL}$,

zone B' : $V'_{e1} \leq V_B \leq V'_{e2} = 22,4 \text{ mL}$,

zone C' : $V_B \geq V'_{e2}$.

- II.1.** (a) Le pH dans la burette est supérieur à 12. Quelle est la forme prédominante du dioxyde de carbone dans la burette ? En déduire la concentration c'_B de la soude dans la burette en fonction de c_B et c' .
- (b) Déterminer les formes acidobasiques prédominantes, dans l'erenmeyer, de l'acide phosphorique et du dioxyde de carbone (H_2CO_3 , HCO_3^- ou CO_3^{2-}) au début et la fin de chacune des zones A', B' et C'.
- II.2.** Étude de la zone A'.
- (a) Déterminer les réactions se produisant dans la zone A' entre les espèces phosphorées, carbonatées et la soude. Calculer leur constante.
- (b) Justifier qu'on a $V'_{e1} = V_{e1}$.
- II.3.** Étude de la zone B'.
- (a) Déterminer les réactions se produisant dans la zone B' entre les espèces phosphorées, carbonatées et la soude. Calculer leur constante.
- (b) Déduire du deuxième volume équivalent V'_{e2} la concentration c' de la solution titrante en dioxyde de carbone.



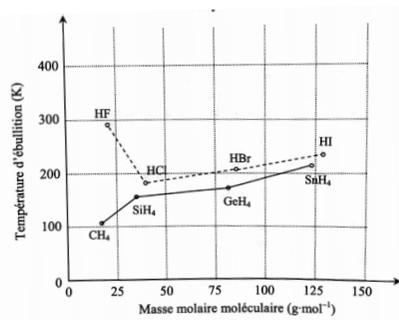
Données :

- $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,3$; $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,3$,
- $pK_e = 14,0$,
- $V_A = 50,0\text{mL}$; $c_B = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 2 : Températures d'ébullition

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C} = 6)$ $Z(\text{F} = 9)$.

1. Les éléments F; Cl; Br et I appartiennent tous à la même colonne. Préciser leur famille chimique et donner, en les justifiant, les numéros atomiques manquants sachant qu'ils sont dans des périodes consécutives.
2. Les éléments C; Si; Ge et Sn appartiennent tous à la même colonne. Donner, en les justifiant, les numéros atomiques manquants sachant qu'ils sont dans des périodes consécutives.
3. Déterminer la géométrie des molécules H-Br et SiH_4 .
4. Les températures d'ébullition de différentes espèces chimiques sont données sur la figure ci-contre.
 - (a) Pourquoi les espèces de HF à HI ont-elles des températures d'ébullition supérieures à celles des espèces de CH_4 à SnH_4 ?
 - (b) Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI et de CH_4 à SnH_4 ?
 - (c) Comment expliquer l'« anomalie » pour HF ?



Correction du problème 1

I Collisions

I.1. La conservation, en l'absence de frottement, de l'énergie mécanique s'écrit :

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k(x - \ell_0)^2 = \text{cste} \rightarrow \dot{x}^2 + \omega^2(x - \ell_0)^2 = \text{cste.}$$

avec $\omega \equiv \sqrt{k/m}$ et ℓ_0 la longueur à vide du ressort. On reconnaît l'intégrale première du mouvement pour un oscillateur harmonique de pulsation ω .

I.2. De nouveau, la conservation de l'énergie mécanique s'écrit :

$$\frac{m}{2} (\ell \dot{\theta})^2 + mg\ell(1 - \cos(\theta)) = \text{cste} \rightarrow \dot{\theta}^2 + \omega^2(1 - \cos(\theta)) = \text{cste,}$$

avec $\omega \equiv \sqrt{g/l}$. Pour les oscillations de faible amplitude, on a $1 - \cos(\theta) \approx \theta^2/2$ et on retrouve l'équation précédente.

I.3. (a) Avant la collision, on a :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v_0^2 + 0 \quad \vec{p} = m \vec{v}_0 + \vec{0}.$$

Après la collision, les deux points matériels ont échangé leurs quantités de mouvement et donc leurs énergies cinétiques. L'énergie cinétique totale est donc conservée.

(b) On a, avant la collision :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad \vec{P} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2.$$

La conservation de la quantité de mouvement (valable pour tout système isolé) et de l'énergie cinétique (pour une collision élastique) s'écrivent, en notant \vec{v}_1' et \vec{v}_2' les vecteurs vitesse après la collision :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2 & m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 &= m_1 \vec{v}_1' + m_2 \vec{v}_2' \\ m_1 (v_1^2 - v_1'^2) &= m_2 (v_2'^2 - v_2^2) & m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 &= m_1 \vec{v}_1' + m_2 \vec{v}_2' \\ m_1 (\vec{v}_1^2 - \vec{v}_1'^2) &= m_2 (\vec{v}_2'^2 - \vec{v}_2^2) & m_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_1') &= m_2 (\vec{v}_2' - \vec{v}_2) \end{aligned}$$

Les mouvements étant unidimensionnels, on peut projeter selon l'axe des mouvements. En notant, pour simplifier, v_1, v_2, v_1' et v_2' les composantes respectives des différents vecteurs vitesse, on peut réécrire :

$$m_1 (v_1^2 - v_1'^2) = m_2 (v_2'^2 - v_2^2) \quad m_1 (v_1 - v_1') = m_2 (v_2' - v_2) \quad (1)$$

Quand $v_1 \neq v_1'$, et donc $v_2 \neq v_2'$, ie qu'il y a effectivement eu choc, on peut diviser les deux membres de la première égalité par la deuxième pour obtenir :

$$(v_1 + v_1') = (v_2' + v_2) \quad m_1 (v_1 - v_1') = m_2 (v_2' - v_2)$$

En formant la somme de la deuxième et de la première multipliée par m_1 , on obtient :

$$v_2' = \frac{2m_1 v_1 + (m_2 - m_1) v_2}{m_1 + m_2}.$$

En intervertissant les indices 1 et 2, on obtient :

$$v_1' = \frac{2m_2 v_2 + (m_1 - m_2) v_1}{m_1 + m_2}.$$

(c) La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$m \vec{v}_0' = 2m \vec{v}',$$

La vitesse est donc divisée par deux. L'énergie cinétique à l'issue du choc, notée \mathcal{E}_c' est :

$$\mathcal{E}_c' = \frac{1}{2} (2m) v'^2 = \frac{m v_0^2}{4} = \frac{\mathcal{E}_{c0}}{2},$$

elle a diminué de moitié au cours de la collision. Notons que ce résultat n'est pas général : cette diminution serait différente pour un autre rapport des masses.

I.4. Dans tous les cas, la conservation de l'énergie cinétique au cours du choc assure que les deux points matériels échangent leurs quantités de mouvement et leurs énergies cinétiques ; le point P s'immobilise à l'issue du choc (il pourra ensuite éventuellement chuter sous l'effet de son poids).

(a) On écrit ensuite la conservation de l'énergie mécanique pour le point M entre :

- l'instant juste après le choc ; où $\vec{p} = m \vec{v}_0$, $\mathcal{E}_c \equiv \mathcal{E}_{c0} = \frac{1}{2} m v_0^2$ et $\mathcal{E}_{\text{pot}} = 0$ puisque l'élongation est nulle,
- l'instant d'élongation maximale notée x_M ; où $\vec{p} = \vec{0}$, $\mathcal{E}_c = 0$ et $\mathcal{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k x_M^2$.

On a donc :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} k x_M^2 \rightarrow x_M = v_0 \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{v_0}{\omega_0}.$$

(b) On a de la même manière conservation de l'énergie mécanique entre :

- $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v_0^2$ et $\mathcal{E}_{\text{pot}} = 0$ juste après le choc :
- $\mathcal{E}_c = 0$ et $\mathcal{E}_{\text{pot}} = mg\ell(1 - \cos(\theta_m))$ pour l'angle maximal θ_m ,

soit :

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = mg\ell(1 - \cos(\theta_m)) \rightarrow \cos(\theta_m) = 1 - \frac{v_0^2}{2g\ell}.$$

- (c) Dans les deux cas, on observera ultérieurement des mouvements périodiques d'amplitudes respectives x_m et θ_m . Seul le premier est harmonique ; le deuxième ne l'est qu'à l'approximation des petits angles.

- I.5. À l'issue du choc mou, le point M' est animé de la vitesse $\vec{v}_0/2$ et possède la masse $2m$. Les équations précédentes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{mv_0^2}{4} &= \frac{1}{2}kx_m^2 & \frac{mv_0^2}{4} &= 2mg\ell(1 - \cos(\theta'_m)) \\ x'_m &= \frac{x_m}{\sqrt{2}} & \cos(\theta'_m) &= 1 - \frac{v_0^2}{8g\ell} \rightarrow \theta'_m \underset{v_0^2 \ll g\ell}{\approx} \frac{\theta_m}{2} \end{aligned}$$

- I.6. (a) Si seule la cinquième bille est en mouvement, la conservation de l'énergie mécanique de l'ensemble du dispositif assure que son énergie mécanique doit être égale à l'énergie mécanique initiale de la première bille. On en déduit que la cinquième bille remonte du même angle θ .
- (b) Si le choc était mou, la conservation de la quantité de mouvement lors du choc entre la première bille et le reste du dispositif s'écrirait au cours du choc :

$$m\vec{v}_0 = 5m\vec{v}' \rightarrow \vec{v}' = \frac{\vec{v}_0}{5}.$$

On détermine ensuite v_0 par la conservation de l'énergie mécanique lors de la chute de la première bille ; et l'angle maximal atteint par l'ensemble, notée θ' , par la conservation de l'énergie mécanique lors de la remontée de l'ensemble.

$$\begin{aligned} mg\ell(1 - \cos(\theta)) & \underset{\mathcal{E}_m \text{ conservée}}{=} \frac{1}{2}mv_0^2 \\ \frac{5mv'^2}{2} & \underset{\text{choc}}{=} \frac{mv_0^2}{10} \\ \frac{5mv'^2}{2} & \underset{\mathcal{E}_m \text{ conservée}}{=} 5mg\ell(1 - \cos(\theta')) \\ \text{soit : } 1 - \cos(\theta') &= \frac{1 - \cos(\theta)}{25} : \end{aligned}$$

l'ensemble remonte 25 fois moins haut que l'altitude de départ de la première bille. Remarquons cependant qu'il paraît difficile de réaliser un tel mouvement au cours duquel les billes décrivent des mouvements circulaires de centres différents tout en restant au contact les unes des autres. C'est impossible pour des billes molles qui se déforment et s'encastrent au cours du choc mais on pourrait l'envisager avec des boules aimantées.

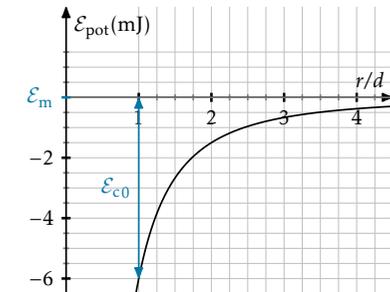
II Canon de Gauss

- II.1. (a) Pour un système unidimensionnel selon \vec{e}_x , on a :

$$\vec{F} = F_x \vec{e}_x \quad \text{avec : } F_x = -\frac{d\mathcal{E}_{\text{pot}}}{dx}.$$

Dans le cas étudié, la force doit toujours être dirigée vers $r = 0$ et il faut pour cela que $\frac{d\mathcal{E}_{\text{pot}}}{dr}$ soit positif, ce qui est bien le cas ici.

- (b) Quand la bille est initialement immobile à l'infini de l'aimant, son énergie potentielle est asymptotiquement nulle. La fonction \mathcal{E}_{pot} est cependant toujours croissante, il existe donc une force non nulle attractive qui la met en mouvement.

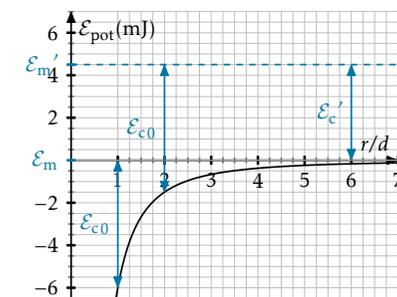


On traduit la conservation de l'énergie mécanique de la bille entre :

- L'instant initial où $\mathcal{E}_{\text{pot}} = 0$, et $\mathcal{E}_c = 0$, et donc $\mathcal{E}_m = 0$;
- L'instant du choc où la distance séparant les deux centres est $2r = d$.

On a toujours $\mathcal{E}_{c0} + \mathcal{E}_{\text{pot}}(r = d) = \mathcal{E}_m = 0$, on lit donc $\mathcal{E}_{c0} = 6 \text{ mJ}$, soit $v_0 = \sqrt{2\mathcal{E}_{c0}/m} = 2,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- (c) Le choc du type « pendule de Newton » assure que la vitesse de la bille 3 à l'issue du choc est la même que celle de la bille 1 incidente. Elle possède donc l'énergie cinétique \mathcal{E}_{c0} . Comme elle se situe à cet instant à une distance $r = 2d$ de l'aimant son énergie potentielle est cependant inférieure en valeur absolue à celle de la bille 1. Son énergie mécanique, notée \mathcal{E}_m' est donc strictement positive. La conservation de l'énergie mécanique permet alors de déterminer son énergie cinétique, notée \mathcal{E}_c' quand elle est à l'infini comme on l'illustre ci-contre.



On lit $\mathcal{E}_c' = 4,5 \text{ mJ}$, soit $v' = 2,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- II.2. (a) Si la force entre l'aimant et une bille était indépendante de la présence d'autres billes intercalées, la deuxième courbe devrait simplement être la première courbe translatée d'un diamètre,

soit 8 mm. On constate que ce n'est pas le cas puisque sur la courbe 2 la force pour $r' = 8$ mm est bien supérieure à la force sur la courbe 1 pour $r' = 16$ mm.

C'est en fait l'aimantation des billes dans le champ magnétique de l'aimant qui d'une certaine manière prolonge l'effet de l'aimant seul : chaque bille métallique aimantée exerce un champ magnétique (plus faible) qui s'ajoute à celui de l'aimant.

- (b) On a dans tous les cas le travail élémentaire lors d'un déplacement élémentaire $d\vec{r} = dr\vec{e}_r$ est $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = F_r dr$. On a donc :

$$\delta W = F_r dr \quad \text{soit : } W_{A \rightarrow B}(\vec{F}) = \int_{r_A}^{r_B} F_r dr.$$

Si F_r est positif et r croissant, le travail est donc l'aire sous la courbe représentative de $F_x(x)$. Dans le cas de la force attractive de l'aimant, on a $\vec{F} = -F\vec{e}_r$. Quand la bille 1 s'approche, on a $dr \leq 0$ la force est donc motrice. Quand 3 s'éloigne, on a $dr \geq 0$ et la force est résistive. Finalement :

- L'aire sous la courbe 1, notée \mathcal{A}_1 représente le travail moteur exercé par la force de l'aimant lorsque la bille 1 s'en approche.
 - L'aire sous la courbe 2, notée \mathcal{A}_2 représente l'opposé du travail résistant exercé par la force de l'aimant lorsque la bille 3 s'en approche.
- (c) Le théorème de l'énergie cinétique permet de déterminer l'énergie cinétique \mathcal{E}_{c0} acquise par la première bille quand elle vient heurter l'aimant :

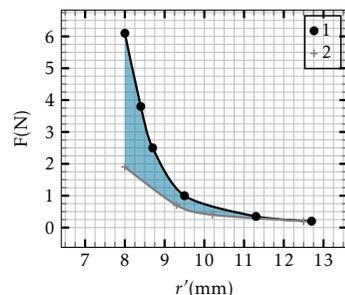
$$\mathcal{E}_{c0} - 0 = W_{\infty \rightarrow r=d}(\vec{F}) = \mathcal{A}_1.$$

De la même manière, on détermine l'énergie cinétique à l'infini de la bille 3 :

$$\mathcal{E}_c' - \mathcal{E}_{c0} = W_{r=d \rightarrow \infty}(\vec{F}) = -\mathcal{A}_2$$

$$\mathcal{E}_c' = \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2,$$

soit l'aire comprise entre les deux courbes.



Il suffit de lire cette aire sur le schéma. On dénombre environ 40 carreaux, or chaque carreau représente $0,25 \text{ N} \times 0,25 \text{ mm} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ J}$, on a donc finalement $\mathcal{E}_c' = 2,5 \text{ mJ}$, soit $v_\infty' = \sqrt{2\mathcal{E}_c'/m} = 1,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

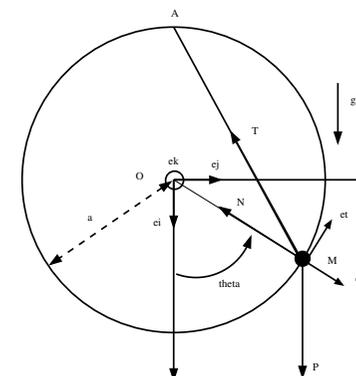
- (d) En supposant que l'effet d'un aimant est négligeable sur les billes au voisinage de l'autre, on gagne \mathcal{E}_c' à chaque étape. L'énergie cinétique finale est donc $2 \times 2,5 \text{ mJ}$, soit une vitesse $\sqrt{2} \times 1,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Correction de l'exercice 1

On se limitera à l'étude de l'intervalle $[0, \pi]$, le problème étant 2π périodique et pair.

Il est soumis :

- à son poids $\vec{P} = mg\vec{e}_i$,
- à la réaction, normale en l'absence de frottement du cercle $\vec{N} = N\vec{e}_r$, de sens quelconque pour une liaison bilatérale,
- à la tension du ressort : $\vec{T} = -k(\vec{AM} - \ell_0 \vec{u}_{AM})$, dont le sens dépend de la compression/extension du ressort.



1. (a)

- (b) La position $\theta = 0$ sera une position d'équilibre puisque la réaction normale s'occupera de compenser le poids et la force de rappel élastiques, tous deux radiaux en ce point. Cet équilibre sera stable si le ressort fonctionne en compression en $\theta = 0$, ie si $2a \leq \ell_0$. En effet, pour $\theta \neq 0$, la compression sera encore plus importante et la tension \vec{T} ramènera le point vers $\theta = 0$. En revanche, dans le cas $\ell_0 \leq 2a$, une étude plus poussée est nécessaire car il paraît évident que si mg est suffisamment élevé, la position devra aussi être stable.

2. (a) On a :

$$\vec{AM} = \vec{AO} + \vec{OM} = a\vec{e}_i + a\vec{e}_r \rightarrow AM^2 = 2a^2(1 + \cos\theta) \rightarrow AM = 2a \cos \frac{\theta}{2}. \quad (2)$$

- (b) Le point matériel est soumis, à son poids \vec{P} et à la force de rappel élastique \vec{F}_T , toutes deux conservatives, ainsi qu'à la réaction normale du cercle qui ne travaille pas. L'énergie mécanique est donc conservée dans un référentiel galiléen.

- L'énergie potentielle de pesanteur peut être mise sous la forme $\mathcal{E}_{\text{pot}}(\vec{P}) = mgz = mga(1 - \cos\theta)$, en choisissant l'origine des altitudes au point le plus bas du cercle et en choisissant $\mathcal{E}_{\text{pot}}(z = 0) = 0$.
- L'énergie potentielle élastique peut être mise sous la forme $\mathcal{E}_{\text{pot}}(\vec{F}_T) = \frac{1}{2}k\Delta l^2 = \frac{1}{2}k(2a \cos \frac{\theta}{2} - \ell_0)^2$.

On peut donc définir l'énergie potentielle :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta) = \frac{1}{2}k \left(2a \cos \frac{\theta}{2} - \ell_0 \right)^2 + mga(1 - \cos\theta). \quad (3)$$

3. (a) On cherche les extrema de l'énergie potentielle :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta} &= mga \sin\theta - ka \sin\frac{\theta}{2} \left(2a \cos\frac{\theta}{2} - l_0 \right) = 0 \\ 2mga \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} &= ka \sin\frac{\theta}{2} \left(2a \cos\frac{\theta}{2} - l_0 \right) \\ \text{soit } \begin{cases} \sin\frac{\theta}{2} &= 0 \\ 2\frac{mg}{k} \cos\frac{\theta}{2} &= 2a \cos\frac{\theta}{2} - l_0 \end{cases} & \begin{cases} \theta &= 0 \\ \cos\frac{\theta}{2} &= \frac{l_0/(2a)}{1 - mg/(ka)} \end{cases} \end{aligned}$$

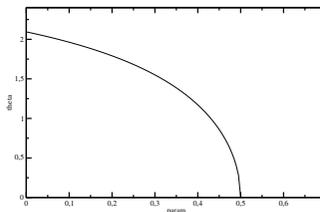
- L'équilibre en 0 est toujours possible,
- L'autre position n'existera que si $c = \frac{l_0/(2a)}{1 - mg/(ka)} \in [0; 1]$ (puisque $0 \leq \theta/2 \leq \pi/2$).

Pour cette valeur de $l_0/(2a)$, $mg/(ka)$ est limité à $[0, \frac{1}{2}]$

- Pour $mg/(ka) \rightarrow 0^+$, on a $\theta = 2 \arccos\left(\frac{\ell_0}{2a}\right)$.

- (b)
- Pour $mg/(ka) = \frac{1}{2}$, $\theta = 0$.

La décroissance de arccos, et sa tangente verticale en 1 permet alors de tracer la courbe ci-contre :



4. (a) On calcule :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2} &= \frac{d}{d\theta} \left(mga \sin\theta - ka \sin\frac{\theta}{2} \left(2a \cos\frac{\theta}{2} - l_0 \right) \right) \\ &= mga \cos\theta + ka^2 \sin^2\frac{\theta}{2} - \frac{ka}{2} \cos\frac{\theta}{2} \left(2a \cos\frac{\theta}{2} - l_0 \right) \\ \text{soit, en } \theta_{eq} : \frac{d^2\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2} &= mga \cos\theta_{eq} + ka^2 \sin^2\frac{\theta_{eq}}{2} - \underbrace{\frac{ka}{2} \cos\frac{\theta_{eq}}{2} \times \frac{2mg}{k} \cos\frac{\theta_{eq}}{2}}_{=mg a \cos^2\frac{\theta_{eq}}{2}} \\ &= ka^2 \left(1 - \frac{mg}{ka} \right) \sin^2\frac{\theta_{eq}}{2}. \end{aligned}$$

- (b)
- L'équilibre en θ_{eq} sera stable si $\frac{d^2\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2}(\theta_{eq}) > 0$, soit $mg < ka$. Il est donc stable dès qu'il existe.
 - L'équilibre en 0 est stable si :

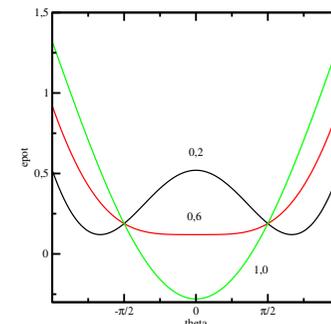
$$\frac{d^2\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2}(0) = mga - ka^2 \left(1 - \frac{\ell_0}{2a} \right) = ka^2 \frac{\ell_0}{2a} \left(1 - \frac{1}{c} \right) > 0. \quad (4)$$

Il ne sera donc stable que si la position θ_{eq} n'est pas une position d'équilibre.

(c)

Les courbes sont représentées sur la figure ci-contre. On y vérifie bien que $mg/(ka) = 1 - l_0/(2a) = 0,6$ marque la transition entre :

- le régime où seule la position 0 est un équilibre, stable qui plus est,
- le régime où 0 est une position d'équilibre instable et où deux autres positions d'équilibre, stables, apparaissent pour θ non nul.



5. Pour ce mouvement circulaire, l'énergie cinétique s'écrit $\mathcal{E}_{\text{cin}} = \frac{1}{2}ma^2\dot{\theta}^2$

équilibre en 0 On a, au terme non nul d'ordre non nul le plus bas en θ :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}} = \frac{mga}{2}\theta^2 + 2ka^2 \left(1 - \frac{\theta^2}{8} - \frac{\ell_0}{2a} \right)^2 + o(\theta^3) \quad (5)$$

$$= \frac{mga}{2}\theta^2 + 2ka^2 \left(1 - \frac{\ell_0}{2a} \right)^2 \left(1 - \frac{\theta^2}{8(1 - \ell_0/(2a))} \right)^2 + o(\theta^3) \quad (6)$$

$$= \frac{mga}{2}\theta^2 + 2ka^2 \left(1 - \frac{\ell_0}{2a} \right)^2 \left(1 - \frac{\theta^2}{4(1 - \ell_0/(2a))} \right) + o(\theta^3) \quad (7)$$

$$= ka^2 \left[\frac{\ell_0}{2a} - \left(1 - \frac{mg}{ka} \right) \right] \frac{\theta^2}{2} + cste + o(\theta^3) \quad (8)$$

L'intégrale première du mouvement s'écrit alors :

$$\frac{1}{2}ma^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}ma^2\omega^2\theta^2 = cste \quad \text{avec} \quad \omega^2 = \frac{k}{m} \left[\frac{\ell_0}{2a} - \left(1 - \frac{mg}{ka} \right) \right] = \frac{k\ell_0}{2am} \left(1 - \frac{1}{c} \right) > 0. \quad (9)$$

On peut bien sûr utiliser le calcul précédent de $\frac{d^2\mathcal{E}_{\text{pot}}}{d\theta^2}$ pour écrire directement ce développement.

équilibre en θ_{eq} En utilisant l'expression (4a), on a, pour $\theta = \theta_{eq} + \varepsilon$

$$\mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta) = ka^2 \left(1 - \frac{mg}{ka} \right) \sin^2\frac{\theta_{eq}}{2} \times \frac{\varepsilon^2}{2} + cste + o(\varepsilon^3). \quad (10)$$

On calcule par ailleurs : $\sin^2\frac{\theta_{eq}}{2} = 1 - \cos^2\frac{\theta_{eq}}{2} = 1 - c^2$. L'intégrale première du mouvement s'écrit alors :

$$\frac{1}{2}ma^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}ma^2\omega^2\theta^2 = cste \quad \text{avec} \quad \omega^2 = \frac{k}{m} (1 - c^2) \left(1 - \frac{mg}{ka} \right) > 0. \quad (11)$$

6. (a) La loi de la quantité de mouvement s'écrit :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{T} + \vec{R},$$

avec, respectivement : \vec{P} le poids, \vec{T} la tension du ressort et \vec{R} la force de contact du guide, radiale en l'absence de frottement. En coordonnées polaires, on a :

Pour un mouvement circulaire en coordonnées polaires on a selon \vec{e}_r :

$$-ma\dot{\theta}^2 = P_r + T_r + R_r.$$

On a par ailleurs

$$P = mg \quad \vec{T} = k|2a\cos(\theta/2) - \ell_0|,$$

soit, en projection sur \vec{e}_r :

$$\begin{aligned} -ma\dot{\theta}^2 &= mg\cos(\theta) + R_r - k(2a\cos(\theta/2) - \ell_0)\cos(\theta/2) \\ &= R_r + mg\left(\cos(\theta) - 2\left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)\cos(\theta/2)\right), \end{aligned} \quad (12)$$

en utilisant $\eta = 1$ soit $mg = ka$.

La conservation de l'énergie mécanique entre l'état initial et un état ultérieur permet d'exprimer l'énergie cinétique en tout point :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m &= \frac{ma^2\dot{\theta}^2}{2} + \mathcal{E}_{\text{pot}}(\theta) = \mathcal{E}_{\text{pot}}(\pi/2) \\ \frac{ma^2\dot{\theta}^2}{2} &= mga\left(\cos(\theta) - 2\left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)^2 + 2\left(\cos(\pi/4) - \frac{\ell_0}{2a}\right)^2\right). \end{aligned}$$

La comparaison des équation (12) et 6a permet d'exprimer la composante selon \vec{e}_r de la force de contact du guide :

$$\frac{R_r}{mg} = -3\cos(\theta) + 2\left[\left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)^2 + \left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)\cos(\theta/2) - \left(\cos(\theta/4) - \frac{\ell_0}{2a}\right)^2\right].$$

- (b) La seule force non-conservative est la force de frottement dont on note W_f le travail, négatif. Le théorème de l'énergie mécanique entre les deux positions extrêmes de cette 1^{re} demi-oscillation s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_m &= W_f \rightarrow W_f = \mathcal{E}_{\text{pot}}(-\pi/2 + \alpha) - \mathcal{E}_{\text{pot}}(\pi/2) \\ &= mga\left(\cos(-\pi/2 + \alpha) + 2\left[\left(\cos(-\pi/4 + \alpha/2) + \frac{\ell_0}{2a}\right)^2 - \left(\cos(-\pi/4) + \frac{\ell_0}{2a}\right)^2\right]\right) \end{aligned} \quad (13)$$

- (c) Pour $\alpha \ll 1$, on effectue le développement limité de l'expression du travail (13) pour obtenir, après simplifications :

$$W_f = -\alpha mga \left(\frac{\sqrt{2} + \frac{\ell_0}{2a}}{\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\ell_0}{2a}} \right) = -\beta \alpha mga \quad \text{avec : } \beta = \frac{\frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\ell_0}{2a}}{\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\ell_0}{2a}} = 3,6. \quad (14)$$

Par ailleurs, la loi du frottement cinétique d'Amontons et Coulomb permet d'exprimer la norme de la force de frottement solide F_f :

$$F_f = \mu|R_r|.$$

On a donc :

$$\begin{aligned} W_f &= \int_{\pi/2}^{-\pi/2+\alpha} \vec{F}_f \cdot d\vec{OM} = \int_{\pi/2}^{-\pi/2+\alpha} F_f a d\theta = \int_{\pi/2}^{-\pi/2+\alpha} \mu|R_r| a d\theta \\ &= - \int_{-\pi/2+\alpha}^{\pi/2} \mu|R_r| a d\theta \simeq - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mu|R_r| a d\theta. \end{aligned}$$

On a approximé la deuxième borne par $-\pi/2$ car la norme de la force est déjà du 1^{er} ordre en α .

Par ailleurs, on peut vérifier que pour $mg = ka$ et $\ell_0/2a = 0,4$, la composante R_r est toujours négative pour les angles $\theta \in [-\pi/2; \pi/2]$ compte-tenu des conditions initiales. On a donc finalement :

$$W_f \simeq \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mu R_r a d\theta. \quad (15)$$

Au prix de quelques linéarisations, on calcule :

$$\begin{aligned} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta &= 2 \\ \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)^2 d\theta &= 1 + \pi/2 - 4\sqrt{2}\frac{\ell_0}{2a} + \pi\left(\frac{\ell_0}{2a}\right)^2 \\ \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left(\cos(\theta/2) - \frac{\ell_0}{2a}\right)\cos(\theta/2) d\theta &= 1 + \pi/2 - 2\sqrt{2}\frac{\ell_0}{2a}. \end{aligned}$$

On peut alors calculer l'intégrale (15) :

$$W_f = \mu mga \underbrace{\left(-3 + 2\pi + 2\left(\frac{\ell_0}{2a}\right)^2 (\pi - \sqrt{2}) - 10\sqrt{2}\frac{\ell_0}{2a}\right)}_{\equiv \gamma} \simeq -1,8 \times \mu mga. \quad (16)$$

La comparaison des expressions 14 et (16) donne finalement :

$$\alpha = \frac{\beta\alpha}{\gamma} \approx 2,0\alpha.$$

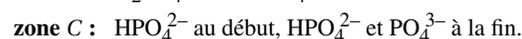
Correction du problème 2

I Analyse d'une simulation de dosage

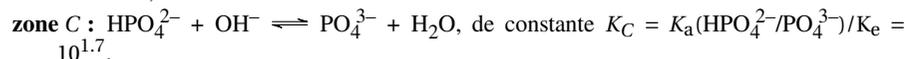
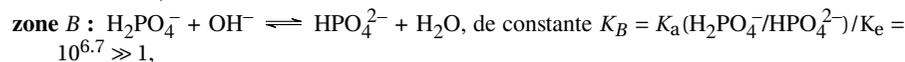
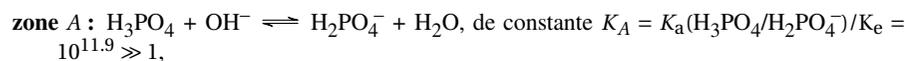
I.1. (a) On a le diagramme de prédominance suivant :



I.1. On en déduit l'évolution de la composition de l'erenmeyer dans chaque zone :



I.2. (a) On observe donc :

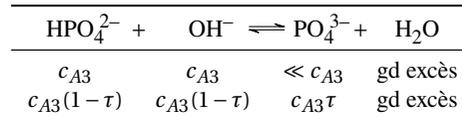


Les deux premières constantes sont très élevées : ces réactions seront totales et utilisables pour un dosage. La troisième constante est trop faible pour donner lieu à un saut de pH notable.

(b) À l'équivalence V_{e1} les réactifs H_3PO_4 et OH^- ont été introduits en quantité égale, on a donc $c_A = \frac{c_B V_{e1}}{V_A} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans la zone B, on dose la même quantité $c_A V_A$ de H_2PO_4^- par la soude, on a donc $c_A V_A = c_B (V_{e2} - V_{e1})$: V_{e2} sera le bien le double de V_{e1} .

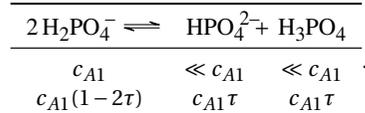
(c) Comme dit précédemment, la constante est trop faible pour qu'on observe un saut de pH. Plus précisément : à $V_B = 3V_{e1}$ on a $\text{pH} \approx \text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$. Les deux formes sont donc présentes en quantité comparable, HPO_4^{2-} n'a pas été dosé. On peut également calculer l'avancement de la réaction $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ pour $V_B = 3V_{e1}$. La concentration de l'acide est $c_{A3} = c_A V_A / (V_A + 3V_{e1})$ compte-tenu de la dilution. On a alors :

À l'équilibre on a $\frac{K_C c_{A3}}{c^0} = \frac{\tau}{(1-\tau)^2}$, soit, après calculs $\tau = 0,57$. On retrouve bien que les concentrations de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont très proches, soit $\text{pH} \approx \text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$.



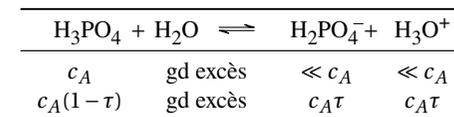
I.3. (a) On avait en $V = V_{e1}$ une quantité $c_A V_A$ de H_2PO_4^- . À $V = 15 \text{ mL}$, on est à la demi-équivalence du deuxième dosage. En considérant la réaction totale et en négligeant les réactions avec l'eau, on a finalement $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$, soit $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,3$. On vérifie que les réactions des espèces phosphorées avec l'eau sont bien négligeables puisque qu'elles produisent des ions H_3O^+ à la concentration $10^{-\text{pH}}$ très négligeable devant c_A (même en tenant compte de la dilution de V_A à $V_A + 15 \text{ mL}$).

(b) En $V = V_{e1}$, on a versé autant d'ions H_3O^+ qu'il y avait de H_3PO_4 . En considérant cette réaction totale, on obtient une solution équivalente contenant l'amphotère H_2PO_4^- à la concentration $c_{A1} = c_A V_A / (V_A + V_{e1})$. Comme il est à la fois le meilleur acide et la meilleure base du milieu on envisage sa réaction sur lui-même, en négligeant à nouveau les réactions avec l'eau :



On a alors $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$, soit $K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = h^2$ et donc $\text{pH} = (\text{p}K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})) / 2 = 4,7$. On vérifie à nouveau que les réactions avec l'eau sont négligeables puisque $10^{-\text{pH}} \ll c_{A1}$.

(c) La partie B présente un point d'inflexion en $V_B = 15 \text{ mL}$ caractéristique du dosage d'un acide faible concentré, que ne présente pas la partie A. On en conclut que l'acide H_3PO_4 n'est pas assez concentré en $V_B = 0$ pour qu'on puisse négliger sa dissociation. On la calcule donc selon :



On a donc à l'équilibre $\frac{K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)c^0}{c_A} = \frac{\tau^2}{1-\tau}$, soit après calculs $\tau = 0,245$ et $\text{pH} = -\log c_A\tau/c^0 = 1,6$.

II Dosage par la soude carbonatée

II.1. (a) Pour $\text{pH} \geq 12$, la forme prédominante est l'ion carbonate CO_3^{2-} . Il a été formé selon la réaction $2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ qui consomme deux moles de OH^- pour une mole de H_2CO_2 . On a donc $c'_B = c_B - 2c'$.

(b) **zone A' :** H_3PO_4 et H_2CO_3 au début ; H_2PO_4^- et toujours H_2CO_3 à la fin,

zone B' : H_2PO_4^- et H_2CO_3 au début ; HPO_4^{2-} et HCO_3^- à la fin,

zone C' : HPO_4^{2-} et HCO_3^- au début ; HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} et CO_3^{2-} à la fin.

II.2. (a) On observe donc comme précédemment $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante K_A mais également $2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, de constante $K = \frac{K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)^2}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})} = 10^{12.5}$. En effet les ions carbonate CO_3^{2-} participent au dosage de H_3PO_4 et sont tous transformés en H_2CO_3 en captant chacun deux protons.

(b) À V_{e1} , les $c_A V_A$ mol de H_3PO_4 ont tous réagi soit avec la soude (quantité $c'_B V_{e1}$) soit avec les CO_3^{2-} (quantité $c' V_{e1}$), pour les transformer tous en H_2PO_4^- et H_2CO_3 . On a donc $c_A V_A = c'_B V_{e1} + 2c' V_{e1} = c_B V_{e1}$: le premier volume équivalent est inchangé.

Remarque : On peut également raisonner en ne tenant pas compte de la réaction entre H_2CO_3 et OH^- dans la burette. On considère alors qu'on met directement en présence les $c_B V_{e1}$ de OH^- , les $c' V_{e1}$ de H_2CO_3 et les $c_A V_A$ de H_3PO_4 . À la première équivalence, les H_3PO_4 ont réagi totalement en consommant chacun 1 OH^- pour former H_2PO_4^- . On est alors dans le domaine de prédominance de H_2PO_4^- puisqu'il s'agit d'un acide faible assez concentré pour que sa dissociation soit faible. On est alors également dans le domaine de prédominance de H_2CO_3 : on peut négliger sa réaction avec l'eau. Finalement l'équivalence s'écrit $c_A V_A = c_B V_{e1}$, le volume équivalent est inchangé.

II.3. (a) On a comme précédemment $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, de constante K_B mais également trois autres réactions :

- $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$, de constante $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})/K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^3$,
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, de constante $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)/K_e = 10^{7.6}$.
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{HCO}_3^-$, de constante $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)/K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10^{3.9}$

(b) À V_{e2} , les $c'_B (V_{e2} - V_{e1}) \text{OH}^-$ et les $c' (V_{e2} - V_{e1}) \text{CO}_3^{2-}$ introduits ont donc servi à doser mole à mole une quantité $c_A V_A$ de H_2PO_4^- ainsi que les $c' V_{e1} \text{H}_2\text{CO}_3$ issus de la première équivalence. On a donc :

$$c_A V_A + c' V_{e1} = (c'_B + c') (V_{e2} - V_{e1}) = (c_B - c') (V_{e2} - V_{e1}) \quad \text{soit : } c' V_{e2} = c_B (V_{e2} - V_{e1}) - c_A V_A$$

On calcule finalement $c' = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On aurait pu considérer qu'à la deuxième équivalence tous les H_2CO_3 versés et les H_3PO_4 initialement présents ont été dosés par la soude versée selon :



On a donc :

$$2c_A V_A + c' V_{e2} = c_B V_{e2},$$

qui redonne évidemment le même résultat.

Correction de l'exercice 2

1. Le fluor F de numéro atomique 9 est un halogène car le gaz noble le plus proche est Ne de numéro atomique $2+8 = 10$. Pour passer à la période suivante (3) on rajoute 8 (sous-couches s et p) au numéro atomique puis 18 pour les périodes 4 et 5 (sous-couches s p et d). On a donc :

$$\text{Cl} : Z = 17 \quad \text{Br} : Z = 35 \quad \text{I} : Z = 53.$$

2. De la même manière on aura :

$$\text{Si} : Z = 14 \quad \text{Ge} : Z = 32 \quad \text{Sn} : Z = 50.$$

3. Les halogènes et l'hydrogène sont monovalents, la molécule est donc linéaire.

Le silicium est tétravalent comme le carbone, la molécule SiH_4 est donc un tétraèdre comme CH_4 .

Leurs représentations de Lewis sont les suivantes :



4. (a) Les espèces de HF à HI ont toutes la même structure et possèdent toutes un moment dipolaire puisque les halogènes sont plus électronégatifs que l'hydrogène. Ce sont donc des molécules polaires et même polaire protique pour HF. Il existe donc entre elles des interactions de Van der Waals de type Keesom et Debye.

À l'inverse les molécules de CH_4 à SnH_4 sont toutes des tétraèdres réguliers de moment dipolaire nul et n'exercent donc entre elles que des interactions de type London, plus faibles. Leur températures d'ébullition sont donc plus faibles.

(b) Les augmentations des températures d'ébullition traduisent une augmentation de l'intensité des interactions, due à une augmentation de la taille des molécules dont résulte une augmentation de la polarisabilité.

(c) Dans HF on peut former, en plus des interactions de Van der Waals, des liaisons hydrogènes car elles possèdent une liaison entre un hydrogène et un fluor.