DS 4 le 16 janvier 2012

ÉLECTRICITÉ – CHIMIE

NB : *Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.*
Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Question de cours 1

En se basant sur l'exemple de la réaction chimique suivante :

$$S_2O_8^{2-} + 3\ H_2O = 2\ SO_4^{2-} + \tfrac{1}{2}\ O_2 + 2\ H_3O^+$$

définir les différentes vitesses introduites en cinétique chimique.

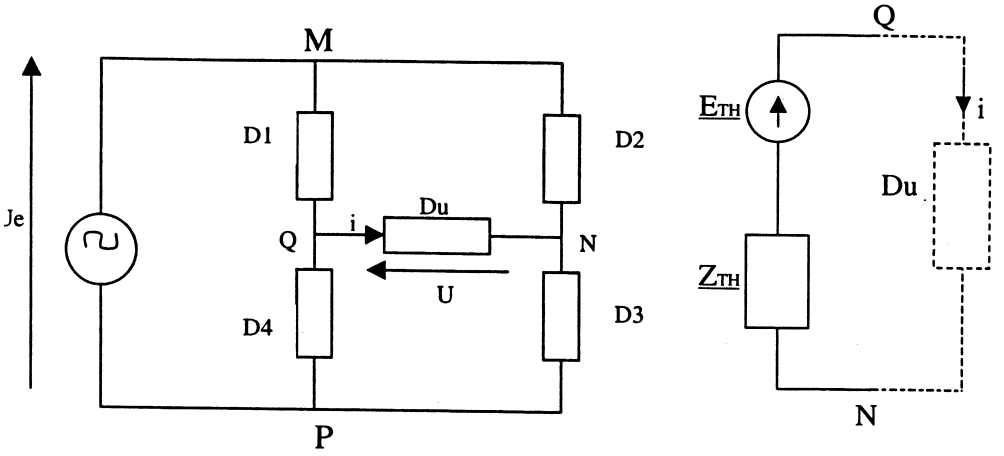
Problème 1

Pont de Wheastone en régime sinusoïdal forcé.

Un pont de Wheastone est formé par des dipôles linéaires D_1, D_2, D_3, D_4 d'impédances complexes respectives $\underline{Z}_1$, $\underline{Z}_2$, $\underline{Z}_3$ et $\underline{Z}_4$. Il est alimenté par une tension alternative sinusoïdale $u_e = U_{em}\cos(\omega t)$. Entre N et Q est branché un dipôle d'utilisation D_u d'impédance complexe $\underline{Z}_u$.
Entre les points N et Q, le circuit alimentant le dipôle Du se comporte comme un circuit linéaire dont le modèle de Thévenin est représenté sur la figure ci-dessous :
On pose $\underline{e}_{TH} = \underline{E}_{TH}\exp(j\omega t)$. On montre que :

$$\underline{Z}_{TH} = \frac{\underline{Z}_1\underline{Z}_4}{\underline{Z}_1+\underline{Z}_4} + \frac{\underline{Z}_2\underline{Z}_3}{\underline{Z}_2+\underline{Z}_3} \quad \text{et} \quad \underline{E}_{TH} = U_{em}\left[\frac{\underline{Z}_4}{\underline{Z}_1+\underline{Z}_4} - \frac{\underline{Z}_3}{\underline{Z}_2+\underline{Z}_3}\right]$$

1) Un courant électrique d'intensité $i(t) = I_m\cos(\omega t+\phi_i)$ circule dans le dipôle D_u. On note $\underline{i} = \underline{I}_m\exp(j\omega t)$ le nombre complexe associé à $i(t)$.
Déterminer $\underline{I}_m$ sous forme d'une fraction exprimée en fonction de U_{em}, $\underline{Z}_1$, $\underline{Z}_2$, $\underline{Z}_3$, $\underline{Z}_4$ et $\underline{Z}_u$.



2) Le pont est équilibré si $\underline{I}_m = 0$. Donner la condition d'équilibre sur les impédances complexes. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?

Problème 2

Alimentation d'une lampe flash

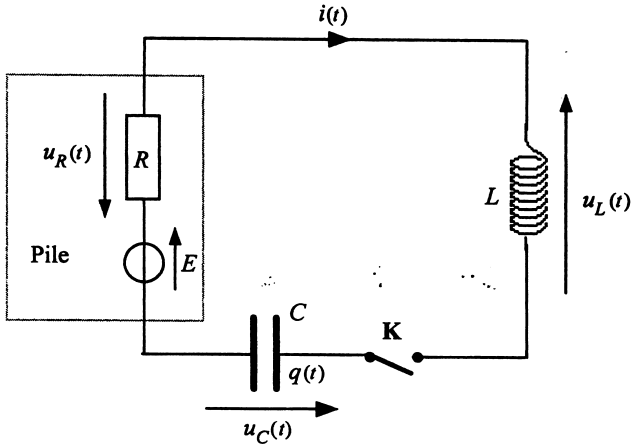
Ce problème porte sur l'étude d'un montage électromagnétique capable d'alimenter le flash d'un appareil photographique, à l'aide d'une petite pile du commerce, de force électromotrice (fem) continue $E = 1{,}5$ V. On cherche donc un moyen simplifié d'obtenir, à partir d'une source de tension constante E, et sans autre apport d'énergie extérieure :

- une tension alternative sinusoïdale ;
- une tension constante E' très supérieure à E ($E' \simeq 200E$)

Le problème est considéré dans le cadre de l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS).

I - Obtention d'un courant alternatif sinusoïdal

Une association série "L,C", constitué d'un condensateur de capacité C et d'une bobine d'inductance L, est alimentée par une pile de fem E constante (source indépendate de tension) et de résistance interne R. A l'instant initial $t = 0$, le condensateur de capacité C est déchargé et l'interrupteur K est actionné afin de fermer le circuit.



1. A quoi correspond l'ARQS ?
2. Donner, sans calcul mais en le justifiant, les valeurs à l'instant initial, des tensions u_R aux bornes du résistor et u_C aux bornes du condensateur.
3. En déduire la valeur de la tension u_L aux bornes de la bobine à l'instant initial.
4. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $u_L(t)$ aux bornes de la bobine. On mettra cette équation sous la forme :

$$\frac{d^2u_L}{dt^2} + a\frac{du_L}{dt} + bu_L = 0 \quad (E)$$

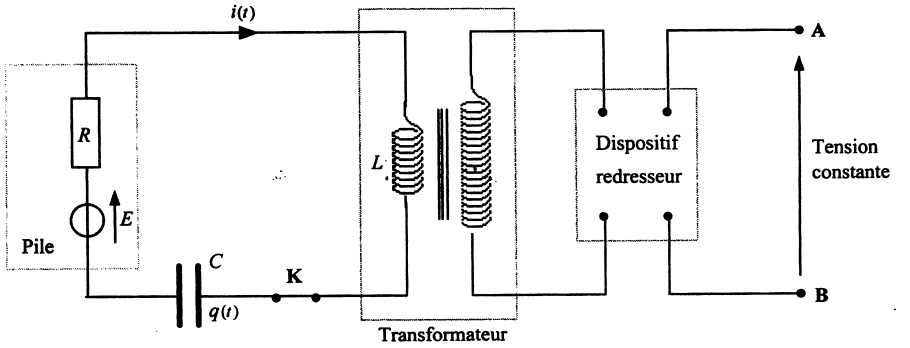
5. Déterminer les constantes a et b en fonction des données du problème.

6. Premier cas : la résistance est négligeable.
a) Résoudre l'équation (E) avec $R = 0$ et écrire l'expression de $u_L(t)$. Quelle est la nature de cette tension ?
b) Exprimer la pulsation ω_0 appelée pulsation propre du circuit.
c) Dessiner l'allure de la courbe représentative de la fonction $u_L(t)$.

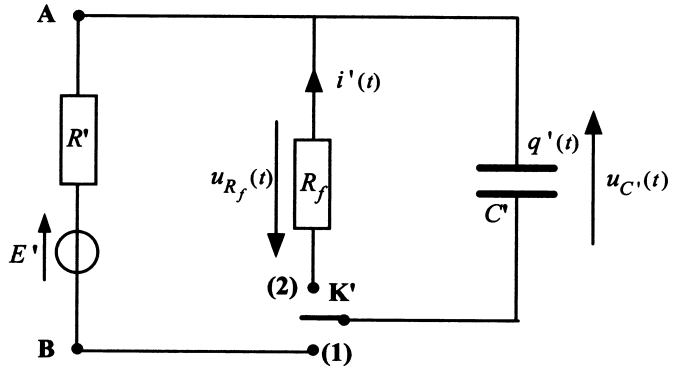
7. Second cas : la résistance n'est pas négligeable, et les composants du circuit sont tels que la relation : $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ est vérifiée.
a) Résoudre l'équation (E) et écrire la nouvelle expression de la fonction $u_L(t)$.
b) Exprimer la pseudo-pulsation Ω de la fonction $u_L(t)$.
c) Dessiner l'allure de la courbe représentative de la fonction $u_L(t)$.
8. Conclusion : pour quelle(s) valeur(s) de R la tension $u_L(t)$ sera-t-elle alternative sinusoïdal ?

II - Alimentation du flash

La bobine précédente est en réalité le *primaire* d'un transformateur, dont le *secondaire* est assuré par un second solénoïde, à nombre de spires beaucoup plus important. Ces deux enroulements sont liés magnétiquement par un noyau de fer doux. Ce dispositif permet de fournir, à partir de la tension alternative supposée sinusoïdale $u_L(t)$, de pulsation ω et d'amplitude $U_{L,m}$ aux bornes du primaire, une tension alternative sinusoïdale $u'(t)$, de pulsation ω et d'amplitude $U'_m = kU_{L,m}$ aux bornes du secondaire, avec $k > 1$ ($k \simeq 200$ dans le cas d'un flash d'appareil photographique). La tension variable ainsi produite aux bornes du secondaire est ensuite redressée, afin d'obtenir, aux bornes du dipôle AB, une tension constante.



Le dipôle AB, équivalent à un générateur de Thévenin, de fem E' (avec $E' = 200E$) et de résistance R', permet d'alimenter le flash (cf figure ci-dessous).



Lorsque l'interrupteur K' est en position (1), le dispositif assure la charge d'un condensateur de capacité C'. Dès que la charge de ce condensateur a

pratiquement atteint sa valeur maximale q'_0, le flash est prêt à fonctionner. A l'instant initial $t = 0$ la mise en place de l'interrupteur K' en position (2) permet la décharge du condensateur dans le résistor symbolisant le flash de résistance R_f, ce qui provoque l'émission d'un éclair lumineux.

1. Exprimer, en fonction de C' et E', la charge maximale q'_0 du condensateur.

2. Soit $i'(t)$ l'intensité du courant qui circule dans le résistor de résistance R_f. Déterminer, pour $t \geqslant 0$, l'expression de la fonction $i'(t)$.

3. Dessiner l'allure de la courbe représentative de la fonction $i'(t)$.

4. Exprimer, en fonction de R_f et C', l'ordre de grandeur Δt du temps nécessaire à la décharge du condensateur.

5. *Application numérique :* $R_f = 10\,\Omega$; $C' = 10^{-4}$ F.
Proposer une valeur numérique de Δt.

Problème 3

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes et dans chaque partie de nombreuses questions sont indépendantes.
Le magnésium est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre. L'eau de mer qui contient 0,135 % de magnésium sous forme de Mg^{2+} peut être considérée comme une réserve quasiment inépuisable de ce métal.

I - Propriétés atomiques

1. Le numéro atomique du magnésium est Z= 12. En déduire sa position (numéros de ligne et de colonne) dans la classification périodique.

2. Le tableau ci-dessous regroupe quelques propriétés atomiques du magnésium et d'éléments issus de la même colonne de la classification périodique. Il s'agit du numéro atomique (Z), du rayon atomique ($r_{atomique}$)), du rayon ionique du cation M^+ ($r_{ionique}$), des énergies de première et de deuxième ionisation de l'atome ($E_{ionisation1}$ et $E_{ionisation2}$), du potentiel redox standard du couple M^{2+}/M ($E°_{(M^{2+}/M)}$).

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Z	4	12	20	38	56
$r_{atomique}$ (pm)	85	150	180	200	215
$r_{ionique}$ (M^+) (pm)	44	82	118	132	153
$E_{ionisation1}$ (eV)	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21
$E_{ionisation2}$ (eV)	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95
$E°_{(M^{2+}/M)}$	−1,85	−2,37	−2,87	−2,90	−2,91

a) En comparant les rayons atomiques, justifier l'évolution de l'énergie de première ionisation du béryllium (Be) au baryum (Ba).

b) Justifier que, pour chaque atome, $E_{ionisation2} > E_{ionisation1}$.

c) Des cinq éléments présentés dans ce tableau, lequel est le meilleur réducteur ? En déduire lequel est le moins électronégatif.

II - Propriétés réductrices du magnésium

Le magnésium sert à la fabrication de piles amorçables à l'eau de mer, très utilisées dans la marine. Ce type de pile est constitué d'une demi-pile AgCl(s) / Ag(s) et d'une demi-pile $MgCl_2$(s) / Mg(s). La pile est étanche mais peut être activée par ouverture d'un opercule permettant le contact entre l'eau de mer et les électrodes.
En milieu chlorure, le potentiel standard du couple $MgCl_2$(s) / Mg(s) vaut −1,71 V ; celui du couple AgCl(s) / Ag(s) vaut 0,22 V.

1. Comparer les potentiels des deux couples ; en déduire quelle est l'anode et quelle est la cathode. Quelle est la réaction de fonctionnement de la pile ?

2. Faire un schéma de la pile en fonctionnement en précisant la polarité des électrodes et le sens de déplacement des électrons.

3. Calculer la fem théorique de la pile. Montrer qu'elle ne dépend pas de la concentration en ions chlorure.

4. Quel est le rôle de l'eau de mer ?

Donnée : (RT/F).ln10 = 0,06 V à 298 K

III - Dureté de l'eau

La dureté de l'eau est un concept qui a été introduit afin d'en connaître la teneur en ions Ca^{2+} et Mg^{2+}. Les eaux dites dures sont des eaux riches en ions calcium et magnésium. Elles ont le défaut de faire précipiter les savons qui perdent alors leur pouvoir moussant. De plus, elles favorisent la formation de tartre ($CaCO_3$ et $MgCO_3$) dans les canalisations.
On se propose dans cette partie de déterminer la dureté totale, c'est-à-dire la somme $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$, d'une eau minérale en la dosant à l'aide d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) noté H_4Y.
L'EDTA (noté H_4Y) est un tétraacide dont les pKa successifs valent respectivement :
2,0 ; 2,7 ; 6,4 ; 10,2.

Le mode opératoire est le suivant : « On place 10 mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 150 mL. On y ajoute 10 mL d'une solution tampon de pH =

10 et 12 gouttes d'une solution de l'indicateur coloré Calmagite fraîchement préparé. La solution, incolore avant l'ajout du Calmagite, prend alors une coloration rose « lie de vin ». On place dans la burette une solution de sel disodique d'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté (Na_2H_2Y, 2 H_2O) de concentration c = 0,050 mol.L^{-1}. On appelle v le volume de titrant versé. On observe le virage de la solution du rose au bleu pour un volume versé $v = v_e$.».

Les données numériques utiles sont regroupées à la fin de cette partie.

A - Préparation des solutions

1. Pour préparer la solution de titrant, on introduit une masse m de sel disodique d'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté (Na_2H_2Y, 2 H_2O) dans une fiole jaugée de 250 mL. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On bouche la fiole et on agite pour homogénéiser la solution.

a) Déterminer la masse m que l'on doit peser avec précision pour obtenir une solution de concentration $c = 0,050$ mol.L^{-1}.

b) Indiquer les domaines de prédominance des différentes formes de l'EDTA en fonction du pH. Quelle est l'espèce prédominante à pH = 10 ? Dans la suite du problème on considérera, par souci de simplification, que tout l'EDTA est sous cette forme à pH = 10.

2. Pour préparer la solution de solution tampon pH = 10, on dissout une masse m' de NH_4Cl dans 100 mL de soude molaire et on complète le volume jusqu'à 250 mL avec de l'eau distillée.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand on mélange ces deux réactifs. Calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire ?

b) Faire le bilan de matière. En déduire la valeur de la masse m' que l'on doit peser pour obtenir une solution tampon de pH = 10.

B - Principe du dosage

Dans une solution tamponnée à pH 10, l'indicateur Calmagite (noté In) est rose « lie de vin » lorsqu'il est complexé au Mg^{2+} et il est bleu lorsqu'il n'y a aucun ion magnésium disponible. Les ions calcium ne sont pas complexés par le Calmagite.

L'EDTA complexe les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} pour donner des ions MgY^{2-} et CaY^{2-}. Ces complexes EDTA-métal sont incolores.

1. Ecrire l'équation-bilan des deux réactions de titrage qui se produisent pour $0 < v < v_e$.

2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui explique le changement de couleur se produisant à l'équivalence.

3. Lors de ce type de dosage, la concentration en Mg^{2+} est souvent trop faible pour que le virage du Calmagite soit visible. Pour accentuer l'intensité du virage, on ajoute quelques gouttes de solution de Na_2MgY à l'échantillon d'eau à analyser.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante qui se produit quand on ajoute des ions MgY^{2-} à un mélange d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+}.

b) Calculer sa constante d'équilibre. Expliquer l'intérêt de l'ajout de Na_2MgY.

c) Montrer que l'ajout des quelques gouttes de solution de Na_2MgY ne modifie pas la valeur du volume à l'équivalence.

C - Résultats

Le volume d'EDTA nécessaire pour observer le virage de la solution est $v_e = 3,0$ mL.

1. En déduire la valeur de $[Ca^{2+}]_0 + [Mg^{2+}]_0$ dans l'échantillon d'eau à analyser.

2. Sur l'étiquette de la bouteille d'eau, le fabricant indique les teneurs en ions suivantes :
Ca^{2+} : 467 mg.L^{-1} et Mg^{2+} : 84 mg.L^{-1}.
Ces valeurs sont-elles compatibles avec le résultat expérimental ?

3. Lors de l'étude de ce dosage, on n'a pas tenu compte de la formation éventuelle d'un précipité de $Mg(OH)_2$. Justifier.

Données :

Masses molaires (en g.mol^{-1}) :
H_4Y = 292 ; H = 1,0 ; O = 16,0 ; N = 14,0 ; Na = 23,0 ; Cl = 35,5 ; Mg = 24,3 ; Ca = 40,1

Constantes d'équilibre à 25°C
Produit ionique de l'eau : pK_e =14,0
pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,2
pK_s ($Mg(OH)_2$) = 10,7
Mg^{2+} + In = $MgIn^{2+}$ $\beta = 4,9.10^5$
Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-} $\beta' = 5,0.10^{10}$
Mg^{2+} + Y^{4-} = MgY^{2-} $\beta'' = 4,9.10^8$

Commentaires et correction :

Problème 1

Extrait d'une épreuve de la banque PT. Il fallait absolument simplifier le calcul jusqu'à arriver à $\underline{Z_1}\,\underline{Z_3} = \underline{Z_2}\,\underline{Z_4}$ qui est une relation facile à retenir en pensant à la notion de déterminant.
L'intérêt du pont de WHEATSTONE réside dans la détermination d'une impédance inconnue. À savoir absolument !

Problème 2

Il faut connaitre la définition de l'AEQS et ne pas la confondre avec sa conséquence : même courant en tout point d'un circuit série ou d'une branche d'un réseau.
Attention, il n'existe pas de relation de continuité pour la tension aux bornes d'une résistance. En revanche, il y en a une pour la continuité du courant qui traverse une bobine !
Dans le cas d'une équation d'oscillateur non amorti, il faut écrire directement la solution sans passer par l'équation caractéristique (perte de temps inutile).

Problème 3

Sujet du concours des Petites Mines option PCSI.
Deux résultats qui n'ont pas été correctement établis dans la premire partie d'atomistique :

i L'énergie de seconde ionisation est plus grande que l'énergie de première ionisation principalement car il est beaucoup plus difficile d'enlever une particule négative d'un ensemble chargé positivement que d'un ensemble neutre. Il faut en effet lutter contre l'attraction coulombienne.

ii Plus un élément chimique est réducteur, mieux il réagit et donc plus facilement il libère des électrons. Pour un atome, plus il est réducteur, moins il aura tendance à attirer les électrons dans une molécule et donc moins il sera électronégatif.

L'étude de la pile a été en général bien menée. Notez bien qu'avant d'écrire une formule de Nernst, il faut toujours écrire la demi-équation électronique correspondante. Dans le schéma de la pile, il ne fallait dessiner qu'un seul bécher contenant de l'eau salée. Il n'y a pas lieu ici d'avoir deux bécher et un pont salin car on a le même électrolyte pour les deux demi-piles.

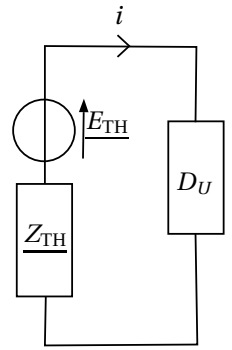
Pour la réalisation de la solution tampon, on utilise un mélange équimolaire d'une base et de son acide conjugué : c'est ce qui assure une bonne stabilité face à la dilution et à l'ajout de base et d'acide. Cela servait pour établir le tableau d'avancement où l'espèce en défaut devait être HO^-.

Résultats très décevants sur l'étude du dosage. Cette partie a été très peu abordée et mérite d'être retravaillée. C'est un exemple classique de dosage par complexation et surtout de dosage faisant intervenir deux réactions simultanées. Il ne faut surtout pas les combiner en une seule réaction. Cela voudrait dire qu'il y a des proportions à respecter entre espèces qui réagissent en réalité de façon indépendante. Dans ce dosage, le fonctionnement de l'indicateur coloré a été mal compris. L'ensemble est à revoir absolument !

Problème 1

Pont de Wheastone en régime sinusoïdal forcé.

1) Le montage est équivalent à :



D'après la loi de POUILLET, l'amplitude complexe de l'intensité $\underline{I_m}$ est donnée par :

$$\underline{I_m} = \frac{\underline{E_{TH}}}{\underline{Z_{TH}} + \underline{Z_U}}$$

avec

$$\underline{Z}_{TH} = \frac{\underline{Z_1}\,\underline{Z_4}}{\underline{Z_1} + \underline{Z_4}} + \frac{\underline{Z_2}\,\underline{Z_3}}{\underline{Z_2} + \underline{Z_3}} \quad \text{et} \quad \underline{E}_{TH} = U_{em}\left[\frac{\underline{Z_4}}{\underline{Z_1} + \underline{Z_4}} - \frac{\underline{Z_3}}{\underline{Z_2} + \underline{Z_3}}\right]$$

2) Le pont est équilibré pour $\underline{I_m} = 0$ soit pour $\underline{Z_4}(\underline{Z_2} + \underline{Z_3}) - \underline{Z_3}(\underline{Z_1} + \underline{Z_4}) = 0$, d'où

$$\boxed{\underline{Z_1}\,\underline{Z_4} = \underline{Z_2}\,\underline{Z_3}}.$$

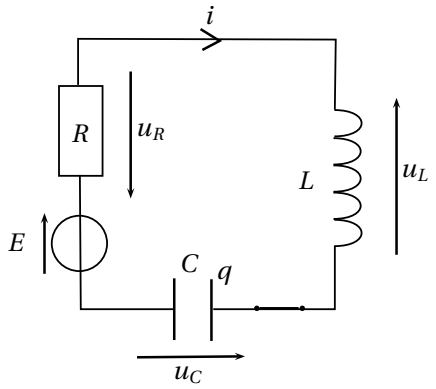
Lorsqu'on connait 3 des impédances, on peut en déduire la quatrième.

Problème 2

Alimentation d'une lampe flash

I - Obtention d'un courant alternatif sinusoïdal

1. L'ARQS consiste à négliger les temps de propagation des signaux issus des générateurs.
2. On considère le montage :



La continuité de i traversant une bobine et de q aux bornes d'un condensateur impose :

$$\begin{array}{rcl} i(t=0) & = & 0 \quad \text{d'où} \quad u_R(t=0)=0 \\ q(t=0) & = & 0 \quad \text{d'où} \quad u_C(t=0)=0 \end{array}$$

3. Comme $u_L = E - u_C - u_R$ d'après la loi des mailles, on déduit $u_L(t=0) = E$

4. D'après la loi des mailles : $u_L = E - \dfrac{q}{C} - Ri$ avec $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$ et $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$. En dérivant deux fois par rapport au temps, on a :

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_L}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{1}{C}\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} - R\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}\right) = -\frac{1}{C}\frac{u_L}{L} - R\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{u_L}{L}\right)$$

d'où l'équation cherchée :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2 u_L}{\mathrm{d}t^2} + \frac{R}{L}\frac{\mathrm{d}u_L}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{LC}u_L = 0} \qquad (1)$$

5. On en déduit : $\boxed{a = \dfrac{R}{L} \text{ et } b = \dfrac{1}{LC}}$

6. Pour $R = 0$ $u_L(t) = A\cos\omega_0 t + B\sin\omega_0 t$ avec $\omega_0 = \dfrac{1}{\sqrt{LC}}$.

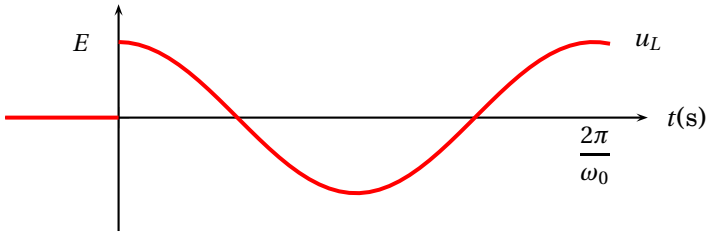
À $t = 0$, $u_L = E$ d'où $A = E$.

Comme $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$, on en déduit par intégration que : $i(t) = \dfrac{E}{L\omega_0}\sin\omega_0 t - \dfrac{B}{L\omega_0}\cos\omega_0 t$.

Comme $i(t=0) = 0$, on déduit : $B = 0$

Finalement : $\boxed{u_L = E\cos\omega_0 t}$.

On en déduit l'allure suivante :



7. La solution de (**??**) dépend du discriminant :

$$\Delta = \left(\frac{R}{L}\right)^2 - \frac{4}{LC} = \frac{1}{L^2}\left(r^2 - 4\frac{L}{C}\right) < 0$$

d'après l'énoncé.

Les solutions sont de la forme :

$$u_L = \mathrm{e}^{-\frac{R}{2L}t}\left[A'\cos\Omega t + B'\sin\Omega t\right] \quad \text{avec} \quad \Omega = \sqrt{-\frac{R}{2L} + \frac{1}{LC}}$$

Pour faire le calcul de A' et B', il est plus facile de chercher à calculer i qui vérifie le même type d'équation que u_L, du fait de $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.

On a donc $i = \mathrm{e}^{-\frac{R}{2L}t}\left[A\cos\Omega t + B\sin\Omega t\right]$.

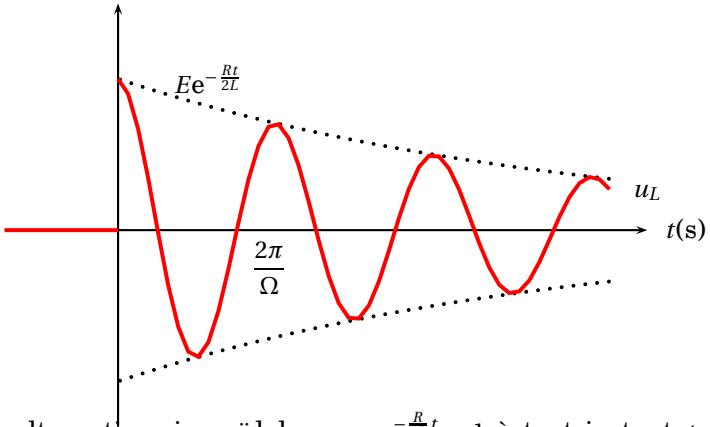
À $t = 0$, $i = A = 0$, d'où $i = \mathrm{e}^{-\frac{R}{2L}t}B\sin\Omega t$. On en déduit :

$$u_L = L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = LB\mathrm{e}^{-\frac{R}{2L}t}\left[\Omega\cos\Omega t - \frac{R}{2L}\sin\Omega t\right].$$

À $t = 0$, $u_L = LB\Omega = E$, d'où la valeur de B.

Finalement : $\boxed{u_L = E\mathrm{e}^{-\frac{R}{2L}t}\left[\cos\Omega t - \dfrac{R}{2L\Omega}\sin\Omega t\right]}$.

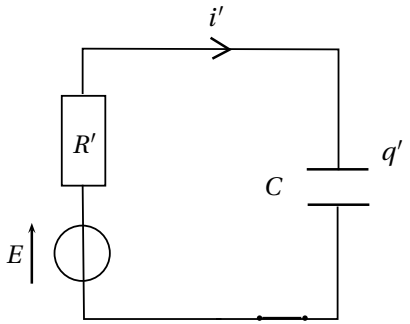
On obtient l'allure suivante :



8. u_L est alternative sinusoïdale pour $e^{-\frac{R}{2L}t} = 1$ à tout instant t, ce qui implique $\boxed{R = 0}$.

II - Alimentation du flash

1. On a le montage suivant :



On a donc $E = R'i' + \frac{q'}{C}$ avec $i' = \frac{dq'}{dt}$. On en déduit :

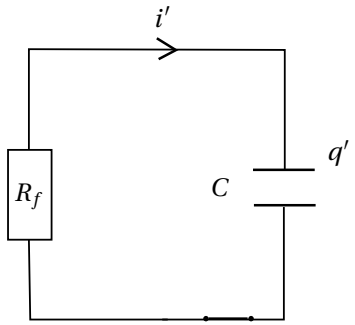
$$\frac{dq'}{dt} + \frac{q'}{R'C} = \frac{E}{R'C}$$

de solution $q' = Ae^{-\frac{t}{R'C}} + CE$

À $t = 0$ $q' = 0 = A + CE$. On a finalement $\boxed{q' = CE\left(1 - e^{-\frac{t}{R'C}}\right)}$.

Pour $t \to \infty$ la valeur maximale $\boxed{q'_0 = CE}$ est atteinte.

2. On a maintenant la situation suivante :



La loi des mailles donne $\frac{q'}{C} = -R_f i'$ avec $i' = \frac{dq'}{dt}$, d'où

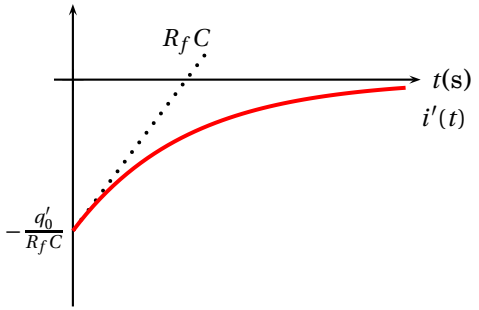
$$\frac{dq'}{dt} + \frac{q'}{R_f C} = 0$$

de solution $\boxed{q' = q'_0 e^{-\frac{t}{R_f C}}}$

On en déduit l'expression du courant :

$$\boxed{i' = \frac{dq'}{dt} = -\frac{q'_0}{R_f C} e^{-\frac{t}{R_f C}}}$$

3. L'allure de la courbe représentative de la fonction $i'(t)$ est donnée ci-dessous :



4. La décharge s'opère en $\boxed{\Delta t \simeq R_f C}$

5. soit numériquement en $\boxed{\Delta t = 10^{-3}\ \text{s}}$

Problème 3

I - Propriétés atomiques

1. Avec $Z = 12$ le magnésium est sur la 3ème ligne, dans la 2me colonne.

2.
a) Quand $r_{atomique}$ augmente, les électrons périphériques sont plus faciles à enlever donc $E_{ionisation1}$ diminue.

b) $E_{ionisation2} > E_{ionisation1}$ car après la 1ère ionisation, on a un ion qui a un rayon plus petit que l'atome. Par ailleurs, l'attraction coulombienne exercée par l'ion positif sur l'électron qui le quitte est plus grande dans le cas de la deuxième ionisation.

c) Le meilleur réducteur a le $E°_{(M^{2+}/M)}$ le plus faible, c'est le Baryum. Comme le réducteur réagit selon

$$\text{Red} = \text{Ox} + 2\,e^-$$

le plus réducteur est celui qui cède le plus facilement ses électrons, donc le baryum est le moins électronégatif.

II - Propriétés réductrices du magnésium

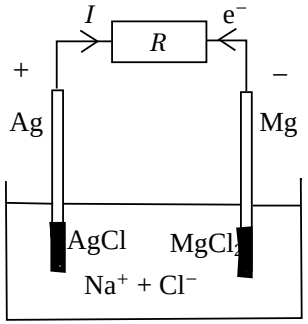
1. À la cathode, il y a réduction de l'oxydant le plus fort, donc celui de E° le plus fort, soit AgCl.
Les demi-équations électroniques sont :

à la cathode	$AgCl + e^- = Ag^+ + Cl^-$
à l'anode	$MgCl_2 + 2e^- = Mg^{2+} + 2Cl^-$

d'où la réaction de fonctionnement :

$$Mg + 2AgCl = MgCl_2 + 2Ag$$

2. À la cathode (Ag) il y a arrivée d'électrons : c'est le pôle +.



3. Les formules de NERNST s'écrivent :

$$E^+ = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

$$E^- = E^\circ_{MgCl_2/Mg} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

d'où la f.e.m :

$$\boxed{E = E^+ - E^- = E^\circ_{AgCl/Ag} - E^\circ_{MgCl_2/Mg} = 1,93 \text{ V}}$$

Cette f.e.m est bien indépendante de $[Cl^-]$.

4. Les ions Cl^- assurent le passage du courant entre les deux demi-piles à l'intérieur de la pile.

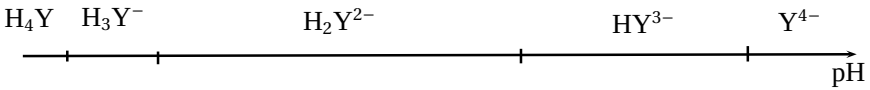
III - Dureté de l'eau

A - Préparation des solutions

1. a) La quantité nécessaire est $n = cV = 1,25 \times 10^{-2}$ mol.
La masse molaire est $M = 2M_{Na} + MH_4Y + 2(M_H + 2M_O) = 372$ g.mol^{-1} d'où la masse

$$\boxed{m = nM = 4,65 \text{ g}}$$

b) Le diagramme de prédominance a l'allure suivante :



À pH = 10, c'est l'espèce HY^{3-} qui prédomine.

2. a) La réaction prédominante est :

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

de constante d'équilibre : $K = \frac{1}{K_B} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{4,8}$. La réaction est donc quantitative.

b) Le tableau pour le bilan de matière s'écrit :

quantités de matière	NH_4^+	$+ OH^-$	$= NH_3$	$+ H_2O$
initiales	$\frac{m'}{M}$	c_bV_b	–	excès
finales	$\frac{m'}{M} - c_bV_b$	–	c_bV_b	excès

avec $M = M_{Cl} + M_N + 4M_H = 53,5$ mol.L^{-1}, $c_b = 1$ mol.L^{-1} et $V_b = 100$ mL
On sait que $\text{pH} = \text{pK}a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \text{pK}a + \log \frac{c_bV_b}{\frac{m'}{M} - c_bV_b}$.
On en déduit : $\frac{m'}{M} - c_bV_b = c_bV_b \exp(\text{pH} - \text{pK}a)$, soit :

$$\boxed{m' = M - c_bV_b\left[1 + \exp(\text{pH} - \text{pK}a)\right] = 6,21 \text{ g}}$$

B - Principe du dosage

1. Avant l'équivalence, on a les deux réactions de dosage :

$$Mg^{2+} + HY^{3-} = MgY^{2-} + H^+$$
$$Ca^{2+} + HY^{3-} = CaY^{2-} + H^+$$

2. Le changement de couleur correspond à la réaction :

$$\underbrace{MgIn^{2+}}_{\text{lie de vin}} + HY^{3-} = MgY^{2-} + \underbrace{In}_{\text{bleu}} + H^+$$

3. a) Quand on ajoute des ions MgY^{2-} à un mélange de Mg^{2+} et Ca^{2+}, on a la réaction :

$$MgY^{2-} + Ca^{2+} = CaY^{2-} + Mg^{2+}$$

b) La constante d'équilibre vaut $K = \dfrac{[Mg^{2+}][CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][MgY^{2-}]}\dfrac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]} = \dfrac{\beta'}{\beta''} = 10^2$

Ceci permet de remplacer les ions Ca^{2+} par des ions Mg^{2+}, donc d'avoir plus d'ions Mg^{2+} qui permettent de détecter l'équivalence.

c) Cela ne modifie pas l'équivalence car le nombre d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} reste le même au total.

C - Résultats

1. À l'équivalence la quantité de HY^{3-} versées est égale à : $n_{HY^{3-}} = n_{Mg^{2+}} + n_{Ca^{2+}}$. Par ailleurs, $n_{HY^{3-}} = cv_e$.

La concentration cherchée vau donc :

$$\boxed{[Ca^{2+}]_0 + [Mg^{2+}]_0 = \frac{cv_e}{V_{eau}} = 1{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

2. La lecture de l'étiquette conduit à :

$$\boxed{[Ca^{2+}]_0 + [Mg^{2+}]_0 = \frac{467 \times 10^{-3}}{40{,}1} + \frac{84 \times 10^{-3}}{24{,}3} = 1{,}50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

L'accord est excellent.

3. Pour savoir s'il y a précipitation de $Mg(OH)_2$, on compare le quotient de la réaction :

$$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

avec le $K_s = 10^{-10{,}7} = 2 \times 10^{-11}$.
La concentration de Mg^{2+} est au maximum au début du dosage :

$$[Mg^{2+}]_{max} = [Mg^{2+}]_0 \frac{V_{eau}}{V_{tot}} = 1{,}7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme pH = 10, on a $[OH^-] = K_e/[H_3O^+] = 10^{-4}$ mol.L^{-1}.
On a donc : $Q_{max} = [Mg^{2+}]_{max}[OH^-]^2 = 1{,}7 \times 10^{-11}$ mol.L^{-1}.
$Q_{max} < K_s$ donc il n'y a pas de précipitation.