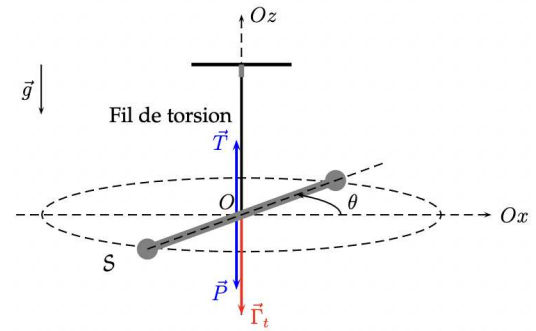


## DS N°8

## I. Expérience de Cavendish

Inspiré de ENS PC – 2013

- I.1** — Référentiel : référentiel lié au sol considéré galiléen ;  
 — Système : { Solide  $\mathcal{S}$  } de moment d'inertie  $J_z$  par rapport à l'axe fixe  $(Oz)$  ;  
 — Hypothèses : pas de frottements ;  
 — Bilan des actions :  
 ★ le poids  $\vec{P}$ , appliqué en  $O$ , de moment nul par rapport à  $(Oz)$  ;  
 ★ la tension  $\vec{T}$  du fil, appliquée en  $O$ , de moment nul par rapport à  $(Oz)$  ;  
 ★ couple de rappel du fil de torsion  $\vec{\Gamma} = -C\theta \vec{e}_z$ .



Par application du théorème scalaire du moment cinétique, on a :

$$\frac{dL_z(\mathcal{S})}{dt} = \sum \mathcal{M}_z(\vec{F}_{\text{ext}}) \quad \Rightarrow \quad \frac{d(J_z \dot{\theta})}{dt} = 0 + 0 - C\theta$$

d'où

$$\ddot{\theta} + \frac{C}{J_z} \theta = 0$$

On peut utiliser la formule  $L_z = J_z \dot{\theta}$  car on a un solide en rotation autour d'un axe fixe.

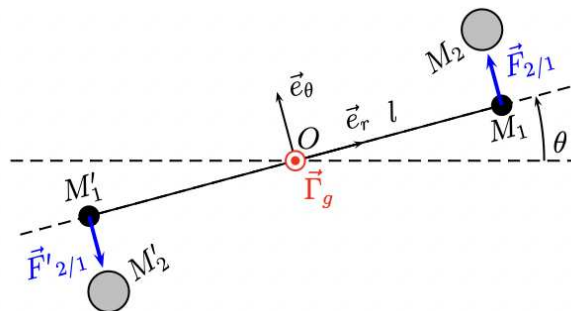
- I.2** On reconnait l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{J_z}}$ ,

d'où

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{J_z}{C}}$$

période propre d'oscillation du système

- I.3** La force de gravitation  $\vec{F}_{2/1}$  qu'exerce  $M_2$  sur  $M_1$  est attractive, de direction  $(M_1 M_2)$  et son point d'application est  $M_1$ .



- I.4** Il s'agit de la force de gravitation :

$$\vec{F}_{2/1} = -\frac{GMm}{M_1 M_2^3} \vec{M_1 M_2}$$

d'où

$$\vec{F}_{2/1} = \frac{GMm}{d^2} \vec{e}_\theta$$

où  $\vec{e}_\theta$  est le vecteur orthoradial de la base polaire associée au point  $M_1$ .

**I.5** De même,  $M'_2$  exerce  $\vec{F}'_{2/1} = -\frac{\mathcal{G}Mm}{d^2} \vec{e}_\theta$  sur  $M'_1$ . Cette force est représentée sur la figure précédente.

**I.6** On remarque que  $\vec{F}'_{2/1} = -\vec{F}_{2/1}$  sont opposées et que leurs droites d'action ne sont pas confondues, il s'agit donc bien d'un couple.

Les droites d'action sont séparées d'une distance  $2l$  et la norme de chaque force est  $F = \frac{\mathcal{G}Mm}{d^2}$ . Les forces ont tendance à faire tourner dans le sens trigonométrique, soit selon  $+\vec{e}_z$ . On en déduit

$$\vec{\Gamma}_g = 2l.F \vec{e}_z = \frac{2l\mathcal{G}Mm}{d^2} \vec{e}_z$$

**I.7** On garde le même système  $\{\mathcal{S}\}$  soumis, en plus des moments précédents, au couple  $\vec{\Gamma}_g$ . Par application du théorème du moment cinétique, à l'équilibre :

$$\frac{d\vec{L}_O(\mathcal{S})}{dt} = \vec{0} \Rightarrow \vec{\Gamma}_g + \vec{\Gamma}_r = \vec{0}$$

On a donc

$$\frac{2l\mathcal{G}Mm}{d^2} \vec{e}_z - C\theta_{\text{eq}} \vec{e}_z = \vec{0}$$

d'où

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{2l\mathcal{G}Mm}{Cd^2}$$

**I.8** Application numérique :

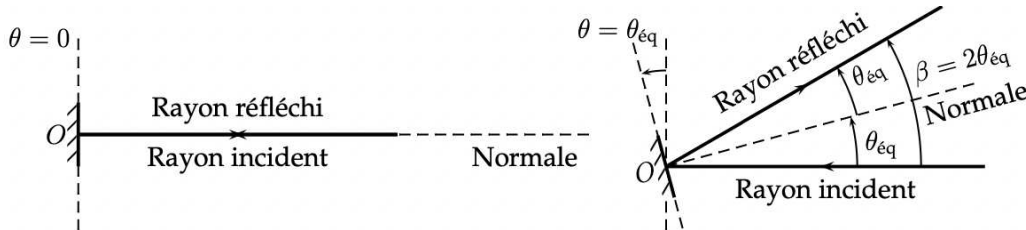
$$\mathcal{G} \simeq 6,65 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$$

On obtient une valeur en effet très proche de la constante cherchée puisque l'erreur relative avec la valeur actuellement mesurée est de l'ordre de 0,3 %.

La valeur actuellement recommandée avec son incertitude est  $6,67408 \pm 0,00031 \times 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ . C'est une des constantes de la physique les plus dures à mesurer avec précision compte tenu de la faiblesse de l'interaction correspondante.

**I.9** Schéma de principe.

**I.9.a** Pour  $\theta = 0$  : l'incidence est nulle et d'après les lois de Snell-Descartes sur la réflexion, le rayon est réfléchi dans le plan d'incidence et avec un angle de réflexion nul, c'est à dire dans la direction incidente.

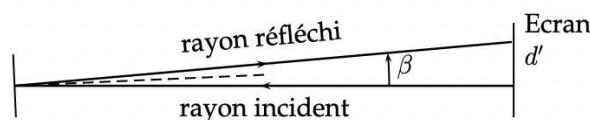


Pour un angle d'incidence  $\theta = \theta_{\text{eq}}$  : le rayon est réfléchi symétriquement à la normale d'après les lois de la réflexion.

**I.9.b** Sur la figure, on voit immédiatement que lorsque  $\theta$  passe de 0 à  $\theta_{\text{eq}}$ , le réfléchi est dévié de

$$\beta = 2\theta_{\text{eq}}$$

**I.9.c** On trace une figure sur laquelle on fait apparaître l'écran à la distance  $D$  du miroir tournant.



On relève alors  $d' = D \tan(\beta)$

d'où

$$d' = D \tan(2\theta_{\text{éq}}) \simeq 2D\theta_{\text{éq}}$$

**I.9.d** Pour mesurer  $\theta_{\text{éq}}$ , il suffit donc de mesurer le déplacement  $d'$  à l'écran puis d'utiliser  $\theta_{\text{éq}} = \frac{d'}{2D}$ . On peut augmenter la précision de cette mesure en travaillant avec un Laser et un écran à grande distance.

**I.10** En négligeant la masse de la tige :

$$J_z = \sum_i m_i r_i^2 = ml^2 + ml^2$$

d'où

$$J_z = 2ml^2$$

**I.11** Le couple de rappel est maintenant le seul à agir sur le pendule de torsion de moment cinétique  $L_z = J_z \dot{\theta}$  par rapport à  $(Oz)$  fixe dans le référentiel galiléen.

On se retrouve ainsi dans le cas traité lors de la question de cours :

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{J_z}{C}}$$

d'où

$$C = \frac{4\pi^2 J_z}{T_0^2}$$

**I.12** En reprenant les résultats des questions précédentes :

$$\mathcal{G} = \frac{Cd^2\theta_{\text{éq}}}{2lMm} \quad \text{et} \quad C = \frac{4\pi^2 J_z}{T_0^2} = \frac{8\pi^2 ml^2}{T_0^2}$$

d'où

$$\mathcal{G} = \frac{4\pi^2 d^2 l \theta_{\text{éq}}}{T_0^2 M}$$

**I.13** Application numérique :

$$T_0 = 412 \text{ s}$$

Cela donne  $T_0 \simeq 6 \text{ min } 52 \text{ s}$  : la période est très longue. Cela est dû à la très faible raideur du fil, nécessaire pour détecter des forces si faibles.

**I.14** Dans le cas d'un pendule simple, la pulsation propre des oscillations de faible amplitude est

$$\omega'_0 = \sqrt{\frac{g}{l}}$$

d'où

$$T'_0 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}$$

Application numérique :

$$T'_0 \simeq 2,01 \text{ s}$$

**I.15** En assimilant le poids d'un corps à la force de gravitation au niveau du sol, on peut écrire :

$$mg = \frac{\mathcal{G}mM_T}{R_T^2}$$

d'où

$$g = \frac{\mathcal{G}M_T}{R_T^2}$$

**I.16** On a donc, à l'issue des questions précédentes :

$$T_0'^2 = 4\pi^2 \frac{l}{g} \quad ; \quad g = \frac{\mathcal{G}M_T}{R_T^2} \quad ; \quad \mathcal{G} = \frac{4\pi^2 d^2 l \theta_{\text{eq}}}{T_0^2 M}$$

On en déduit donc

$$T_0'^2 = \frac{4\pi^2 R_T^2 l T_0^2 M}{4\pi^2 M_T d^2 l \theta_{\text{eq}}}$$

d'où

$$M_T = \frac{T_0'^2 R_T^2 M}{T_0^2 d^2 \theta_{\text{eq}}}$$

**I.17** Application numérique :

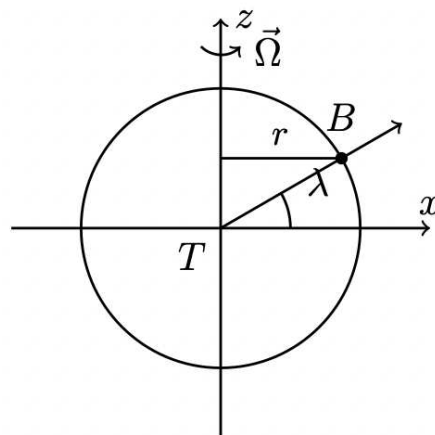
$$M_T \simeq 5,97 \cdot 10^{24} \text{ kg}$$

On trouve une résultat proche de celui attendu ( $6,0 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ ), la méthode est remarquablement précise pour l'époque.

## II. De la Terre à la Lune...Programme Apollo, 15 ans d'aventure spatiale

*Adapté de Centrale TSI 2012 et de Mines Ponts 2003 PSI Phy1*

**II.1** Le point B a une trajectoire **circulaire** de rayon  $r = R_T \cos(\lambda)$  et **d'axe Tz** parcourue à la vitesse angulaire  $\Omega$ .



Le mouvement étant circulaire uniforme, on peut se placer en coordonnées cylindriques d'axe Tz.

On a alors

$$v_B = r\dot{\theta} = R_T \cos(\lambda)\Omega$$

$$\boxed{\text{II.2}} \quad E_{c,\text{finale}} = \frac{1}{2}m_F v_0^2 \quad \text{et} \quad E_{c,\text{initiale}} = \frac{1}{2}m_F v_B^2$$

La variation d'énergie cinétique  $\Delta E_c$  de la fusée est

$$\boxed{\Delta E_c = \frac{1}{2}m_F(v_0^2 - v_B^2)}$$

**II.3** Pour avoir à fournir le moins d'énergie, il faut que ce  $\Delta E$  soit le plus faible possible. On ne peut pas faire varier  $v_0$ , il faut donc  $v_B$  le plus grand possible. Cosinus étant une fonction décroissante, il faut donc  $\lambda$  le plus faible :

$$\boxed{\lambda_2 > \lambda_1 : \text{Kourou est donc plus intéressante de ce point de vue que Cap Canaveral.}}$$

**II.4** Immédiatement

$$\boxed{\vec{F}_G = -\mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}}$$

**II.5** En coordonnées sphériques  $\vec{F}_G = -\mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r^2} \vec{e}_r$

et 
$$d\vec{r} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + r \sin(\theta) d\varphi \vec{e}_\varphi$$

L'énergie potentielle, si elle existe, est telle que

$$dE_{p0} = -\vec{F} \cdot d\vec{r} = \mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r^2} dr$$

On en déduit

$$\frac{dE_{p0}}{dr} = \mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

soit

$$E_{p0} = -\mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r} + C^{\text{te}}$$

Le terme en  $1/r$  tend vers 0 quand  $r \rightarrow \infty$  d'où  $C^{\text{te}} = 0$ .

$$\boxed{E_{p0} = -\mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r}}$$

- II.6** — Référentiel : référentiel géocentrique d'origine T supposé galiléen ;  
 — Système : fusée assimilée à un point matériel F de masse  $m_F$  ;  
 — Hypothèses : pas de frottements ;  
 — Bilan des actions s'exerçant sur m : la force d'interaction gravitationnelle  $\vec{F} = -\mathcal{G} \frac{m_F m_T}{r^2} \vec{e}_r$ .  
 — Cinématique :  $\vec{TF} = r \vec{e}_r$ ,  $\vec{v} = r \dot{\theta} \vec{e}_\theta$  et  $\vec{\gamma} = -r \dot{\theta}^2 \vec{e}_r + r \ddot{\theta} \vec{e}_\theta$ .

On applique le principe fondamental de la dynamique à la fusée :

$$m_F \vec{a} = -\mathcal{G} \frac{m_F m_T}{r^2} \vec{e}_r$$

En projection sur  $\vec{e}_r$  :

$$-m_F r \dot{\theta}^2 = -\mathcal{G} \frac{m_F m_T}{r^2}$$

On en déduit

$$\boxed{v_0 = \sqrt{\mathcal{G} \frac{m_T}{r}} \quad \text{et} \quad E_{c0} = \frac{1}{2} \mathcal{G} \frac{m_T m_F}{r}}$$

**II.7** D'après la question précédente,  $(r\dot{\theta})^2 = \mathcal{G} \frac{m_T}{r}$ . La vitesse étant constante, on peut dire que  $\dot{\theta} = 2\pi/T_0$ .

On a donc 
$$4\pi^2 \frac{r^3}{T_0^2} = \mathcal{G} m_T$$

On en déduit 
$$\frac{T_0^2}{r^3} = C^{\text{te}} = \frac{4\pi^2}{\mathcal{G} m_T} \quad (3^{\text{ème}} \text{ loi de Kepler})$$

**II.8** *Applications numériques :*

$$v_0 = 7,91 \cdot 10^3 \text{ km.s}^{-1} \quad \text{et} \quad T_0 = 5,07 \cdot 10^3 \text{ s}$$

**II.9** D'après la question 6,  $E_{c0} = \frac{1}{2} \mathcal{G} \frac{m_T m_F}{r}$ . De plus,  $E_{p0} = -\mathcal{G} \frac{m_T m_F}{r}$ .

On en déduit 
$$E_{m0} = -\mathcal{G} \frac{m_T m_F}{2r} = -\frac{K}{2r} \quad \boxed{K = \mathcal{G} m_T m_F}$$

**II.10** En utilisant le résultat admis à la question précédente (et démontré en cours) :

$$E_{m1} = -\frac{K}{2a} = -\mathcal{G} \frac{m_T m_F}{d_{TL}}$$

**II.11** La vitesse est passée de façon quasi instantanée de  $v_0$  à  $v_1$ , donc l'énergie potentielle n'a pas varié :  $E_{p1} = E_{p0} = -\mathcal{G} \frac{m_T m_F}{R_T}$ .

Comme  $E_{m1} = E_{c1} + E_{p1}$  : 
$$-\mathcal{G} \frac{m_T m_F}{d_{TL}} = \frac{1}{2} m_F v_1^2 - \mathcal{G} \frac{m_T m_F}{R_T}$$

soit 
$$v_1^2 = 2\mathcal{G} m_T \left( \frac{1}{R_T} - \frac{1}{d_{TL}} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{v_1 = \sqrt{2\mathcal{G} m_T \left( \frac{1}{R_T} - \frac{1}{d_{TL}} \right)}}$$

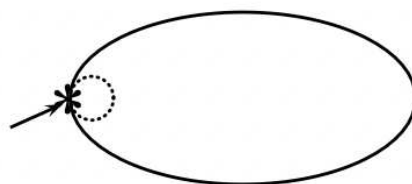
*Application numérique :*

$$\boxed{v_1 = 1,11 \times 10^4 \text{ m.s}^{-1}}$$

On note que cette vitesse est extrêmement proche de la vitesse de libération.

**II.12** Puisque la Terre est l'astre attracteur, alors elle est située au foyer de l'ellipse.

Compte tenu du temps de trajet, il faut allumer les moteurs à un instant  $t$  tel que la Lune se retrouve à proximité de l'apogée à un instant  $t + t_1$  (avec  $t_1$  la durée de transfert telle que définie par l'énoncé) : il faut donc s'y prendre en avance pour tenir compte du mouvement de la Lune (penser au fait d'envoyer un ballon à quelqu'un qui bouge : si le ballon est envoyé à la position actuelle de la personne, lorsque le ballon arrivera, il sera dans le dos de l'individu : il faut donc viser devant la personne).



**II.13** D'après la 3<sup>ème</sup> loi de Kepler

$$T^2/a^3 = T_0^2/R_T^3$$

Soit

$$T = T_0 \left( \frac{d_{TL}}{2R_T} \right)^{3/2}$$

De plus,  $t_1 = \frac{T}{2}$  puisque l'on parcourt la moitié de l'ellipse en terme d'aire.

Ainsi

$$t_1 = \frac{T_0}{2} \left( \frac{d_{TL}}{2R_T} \right)^{3/2}$$

*Application numérique :*

$$t_1 \simeq 4,18.10^5 \text{ s} \simeq 4,84 \text{ jours}$$

**II.14** Lors du départ de la terre, les applications numériques nous disent que pour passer de l'orbite basse à l'orbite de transfert, on a dû augmenter la vitesse (d'environ 3 km/s). Il paraît donc naturel que cela se passe dans l'autre sens pour passer de l'orbite de transfert à l'orbite basse. On peut aussi tout simplement évoquer la réduction du rayon de l'orbite, qui induit donc une diminution de l'énergie mécanique.

**II.15** On a à nouveau un mouvement circulaire. On peut ainsi réutiliser le résultat démontré au début du problème dans le cas de la Terre ( $v_0 = \sqrt{g \frac{m_T}{r}}$ ) en adaptant les notations :

$$v_2 = \sqrt{g \frac{m_L}{R_L}}$$

*Application numérique :*

$$v_2 = 1,68 \text{ km.s}^{-1}$$

**II.16** L'énergie d'agitation thermique fait référence à l'énergie cinétique  $E_c$  de la molécule :

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v^2$$

avec  $k_B = \frac{R}{N_A}$  et  $m = \frac{M}{N_A}$ .

On en déduit

$$v = \sqrt{3 \frac{RT}{M}}$$

*Application numérique :*

$$v = 4,33.10^2 \text{ m/s}$$

**II.17** La vitesse de libération est telle que  $E_m = 0$  à la surface de l'astre (cas limite entre un état lié et un état de diffusion).

On en déduit

$$\frac{1}{2} m v_{\text{lib}}^2 - \frac{G m m_L}{R_L} = 0$$

d'où

$$v_{\text{lib}} = \sqrt{\frac{2Gm_L}{R_L}}$$

*Application numérique :*

$$v_{\text{lib}} \simeq 2,37.10^3 \text{ m.s}^{-1} > v$$

Les deux valeurs de vitesses, vitesse quadratique moyenne et vitesse de libération sont proches. Même si  $v_{\text{lib}} \geq v$ , les particules ont la possibilité de s'échapper petit à petit.

### III. Stockage du diazote

**III.1** La température ambiante est prise à 20 °C, soit 293 K. On raisonne donc de façon approchée entre l'isotherme  $\theta = 0$  °C et celle à  $\theta = 100$  °C, à  $P = P_{\text{atm}} = 1,0$  bar. Le diagramme de Clapeyron nous indique bien qu'à ces température et pression, le diazote est bien gazeux. Par lecture directe, l'abscisse du point caractérisant cet état est  $v = 0,9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Le nombre  $N$  de molécules correspondantes est défini par :

$$N = n \mathcal{N}_A = \frac{m \mathcal{N}_A}{M} \quad \text{d'où} \quad \boxed{N = \frac{V \mathcal{N}_A}{v M}}$$

Application numérique :

$$\boxed{N = 2,4 \cdot 10^{22}}$$

**NB** : on retrouve quasiment le même résultat en considérant le diazote gazeux comme un gaz parfait. En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits aux  $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$  moles de diazote contenues dans le volume  $V$ , à la pression  $P_{\text{atm}}$  et à la température  $T_{\text{amb}}$ , on obtient

$$\boxed{N = \frac{\mathcal{N}_A P_{\text{atm}} V}{RT_{\text{amb}}} = 2,5 \cdot 10^{22}}$$

**III.2** On raisonne sur l'isotherme  $\theta = -200$  °C et on appelle  $M$  le point dans le diagramme de Clapeyron qui représente l'état du diazote dans ces conditions.

D'après le théorème des moments :

$$w_G = \frac{v_M - v_L}{v_G - v_L}$$

Le volume massique  $v_M$  est défini par :

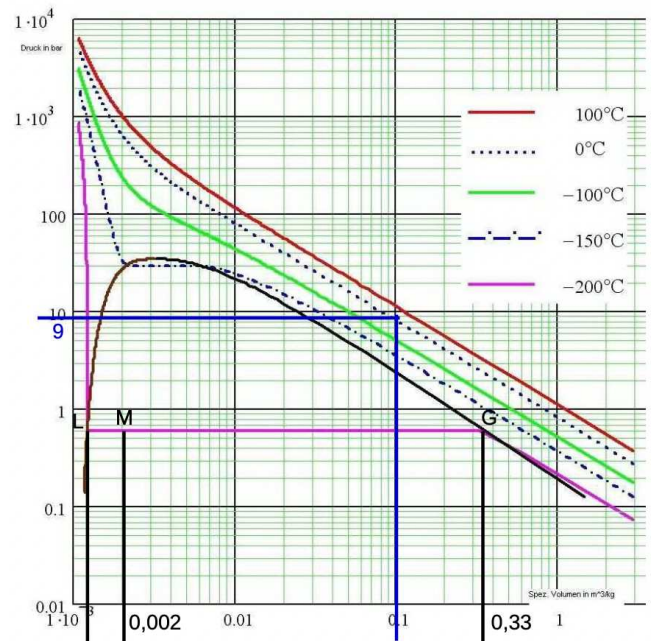
$$v_M = \frac{V_{\text{cons}}}{m} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Les volumes massiques caractéristiques des phases liquide ( $v_L$ ) et gazeuses ( $v_G$ ) se déterminent par lecture graphique :

$$v_L \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{et} \quad v_G \approx 0,33 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

d'où

$$\boxed{w_G \approx 0,24 \%}$$



**III.3** On raisonne à nouveau de façon approchée sur l'isotherme  $\theta = 0$  °C.

**III.3.a** À cette température, le diazote est à l'état fluide (au dessus de l'isotherme critique).

**III.3.b** Calculons le volume massique du diazote dans la bouteille :

$$\boxed{v = \frac{V'}{m'} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

Par lecture graphique, on en déduit que la pression dans la bouteille sera de 9,0 bars.



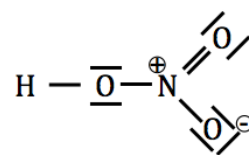
## IV. Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle

<b>IV.1</b> Hydrogène : Z = 1	1s <sup>1</sup>	1 électron de valence
	$\uparrow$	
Azote : Z = 7	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	5 électrons de valence
	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	
Oxygène : Z = 8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	6 électrons de valence
	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	

On a utilisé les règles de Pauli et Klechkowsky (et Hund, si remplissage des cases quantiques).

**IV.2** La molécule d'acide nitrique a pour formule brute HNO<sub>3</sub>.

Le nombre d'électrons à répartir dans le schéma est N<sub>e</sub> = 1 + 5 + 3 × 6 = 24, soit D = 12 doublets d'électrons (cf. ci-contre).



**IV.3** Lors de la dissolution du corps pur HNO<sub>3(ℓ)</sub> dans l'eau, les molécules sont tout d'abord solvatées, puis l'acide nitrique est dissocié en ions, ces deux phénomènes se modélisant par les équations :

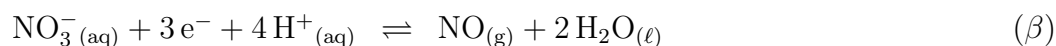


En effet, l'acide nitrique étant un acide fort dans l'eau, cette dernière réaction est totale.

On a donc au final  $\boxed{\text{HNO}_{3(\ell)} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}}$

$\boxed{\text{La solution obtenue contient donc des ions } \text{H}^+_{(\text{aq})} \text{ et } \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}.$

**IV.4** Demi-équations électroniques :  $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$  (α)



d'où  $\boxed{3\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} \quad (\delta)$

**IV.5** 
$$K^0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 (c^0)^7 (\text{P}_{\text{NO}})^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8 (\text{P}^0)^2}$$

À l'équilibre chimique, E<sub>α</sub> = E<sub>β</sub>, avec :

$$E_\alpha = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} \right) \quad \text{et} \quad E_\beta = E_2^0 + \frac{0,059}{3} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^4 \text{P}^0}{(c^0)^5 \text{P}_{\text{NO}}} \right)$$

D'où 
$$E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} \right) = E_2^0 + \frac{0,059}{3} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^4 \text{P}^0}{(c^0)^5 \text{P}_{\text{NO}}} \right)$$

$$\boxed{K^0 = 10^{\frac{6 \times (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}}$$

Application numérique :

$$\boxed{K^0 = 8,2 \cdot 10^{174}}$$

On remarque que  $K^0 \gg 1$  : cette réaction est extrêmement favorable thermodynamiquement. Comme le zinc est un corps condensé pur, sa disparition rigoureusement totale est possible, à condition qu'il soit réactif limitant. Il faut donc apporter l'acide nitrique en excès pour faire passer tout le zinc en solution, sous forme d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

Une partie de l'acier dont est constitué la rondelle sous la couche de zinc sera également attaquée lors de cette opération, ce qui conduira à la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

**IV.6** Un pH-mètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiels entre deux électrodes plongées dans la solution :

- ★ l'électrode de verre, qui possède une fine membrane de verre qui se polarise en fonction du pH de la solution ;
- ★ une électrode de référence, au potentiel fixe, par exemple l'électrode au calomel ou d'argent.

**IV.7** ★ La condition de précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  selon  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  s'écrit :

$$\frac{(c^0)^3}{[\text{Zn}^{2+}]_0 [\text{HO}^-]^2} \leq K_4^0 \quad \text{avec } [\text{Zn}^{2+}]_0 = C_{\text{tra}}$$

d'où

$$[\text{HO}^-] \geq [\text{HO}^-]_{\text{min1}} = \sqrt{\frac{c^0}{K_4^0 C_{\text{tra}}}} c^0$$

*Application numérique :*  $[\text{HO}^-]_{\text{min1}} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

- ★ La condition de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  selon  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  s'écrit :

$$\frac{(c^0)^3}{[\text{Fe}^{2+}]_0 [\text{HO}^-]^2} \leq K_3^0 \quad \text{avec } [\text{Fe}^{2+}]_0 = C_{\text{tra}}$$

d'où

$$[\text{HO}^-] \geq [\text{HO}^-]_{\text{min2}} = \sqrt{\frac{c^0}{K_3^0 C_{\text{tra}}}} c^0$$

*Application numérique :*  $[\text{HO}^-]_{\text{min2}} = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

- ★ La condition de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  selon  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{HO}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  s'écrit :

$$\frac{(c^0)^4}{[\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{HO}^-]^3} \leq K_2^0 \quad \text{avec } [\text{Fe}^{3+}]_0 = C_{\text{tra}}$$

d'où

$$[\text{HO}^-] \geq [\text{HO}^-]_{\text{min3}} = \left( \frac{c^0}{K_2^0 C_{\text{tra}}} \right)^{1/3} c^0$$

*Application numérique :*  $[\text{HO}^-]_{\text{min3}} = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

**IV.8** Le pH est défini par  $\text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$

En solution diluée et en utilisant le produit ionique de l'eau, on a ainsi  $\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^0}\right)$ .

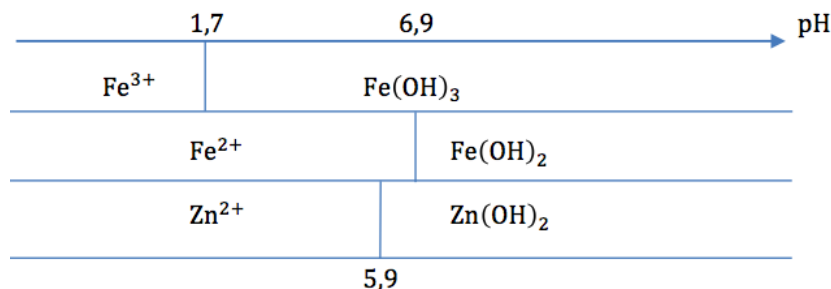
$$\text{pH}_{\text{min1}} = 14 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{c^0}{K_4^0 C_{\text{tra}}}\right) = 5,9$$

et

$$\text{pH}_{\text{min2}} = 14 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{c^0}{K_3^0 C_{\text{tra}}}\right) = 6,9$$

$$\text{pH}_{\text{min3}} = 14 + \frac{1}{3} \log\left(\frac{c^0}{K_2^0 C_{\text{tra}}}\right) = 1,7$$

**IV.9** Pour  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , les domaines sont des domaines de prédominance. En ce qui concerne  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , il s'agit de domaines d'existence.



**IV.10** Si on admet que les concentrations des différents cations dans la solution  $S_0$  ne sont pas trop éloignées, en ordre de grandeur, de la concentration  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , alors on peut utiliser le diagramme de la question précédente pour raisonner.

D'après la courbe pH-métrique fournie, le pH initial est d'environ 2,5, ce qui est dû à l'excès d'acide nitrique. Ce point est situé dans le domaine d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui montre que ce précipité existe dès le début.

La soude versée de  $V = 0$  à  $V = V_{\text{éq1}}$  fait lentement augmenter le pH, ce qui est lié à la diminution progressive simultanée des concentrations de  $\text{H}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution :

Les deux réactions de constantes  $K_1^0$  et  $K_2^0$  ont lieu simultanément.

Avant le premier saut, le pH varie entre 2,5 et 4, ce qui est hors du domaine d'existence des précipités  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  : pendant toute cette première phase, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ne sont rigoureusement pas titrés.

Lorsque les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont quasiment épuisés, la soude n'est plus consommée et le pH augmente brusquement : c'est le premier saut de pH en  $V = V_{\text{éq1}}$ . On atteint alors, presque au même pH, les frontières d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , qui sont très proches.

La soude versée de  $V = V_{\text{éq1}}$  à  $V = V_{\text{éq2}}$  fait alors à nouveau lentement augmenter le pH, au voisinage de 8, ce qui montre bien que les précipités  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sont présents tous les deux : cette phase correspond à la précipitation simultanée de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  selon les réactions de constantes  $K_3^0$  et  $K_4^0$ .

Lorsque les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont épuisés, à  $V = V_{\text{éq2}}$ , se produit le deuxième saut de pH, puis la soude s'accumule et le milieu devient nettement basique.

**IV.11** On a 
$$\frac{n_{\text{titré}}^{\text{initial}}}{\alpha_{\text{titré}}} = \frac{n_{\text{titrant}}^{\text{versés pour ce dosage}}}{\alpha_{\text{titrant}}}$$

Comme le deuxième dosage implique les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , il vient :

$$\frac{n_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{initial1}}}{1} + \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial1}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{versés pour ce dosage}}}{2} = \frac{C(V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}{2}$$

avec  $n_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{initial1}}$  et  $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial1}}$  les quantités de matière initiales en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans le volume  $V_1$ .

Les concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et en ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont les mêmes dans le volume  $V_1$  et dans le volume  $V_0$ . Ainsi :

$$n_{\text{ZnFe0}} = \frac{(n_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{initial1}} + n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial1}})}{V_1} V_0 = \frac{C(V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}{2 V_1} V_0$$

Application numérique :

$$n_{\text{ZnFe0}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**IV.12** En fin de titrage, la solution contient des précipités d'hydroxydes de fer et de zinc. Il faut donc verser le contenu du bécher dans le bidon de récupération des éléments métalliques, qui est un bidon sur lequel figure généralement l'indication « métaux ».

**IV.13** Réaction de titrage :  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$

La stœchiométrie est donc de un pour un. Ainsi, à l'équivalence de ce dosage, on a :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial2}} = n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{versés pour ce dosage}} = C' V_{\text{éq3}}$$

avec  $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial2}}$  la quantité de matière initiale en ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le volume  $V_2$ .

La concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  est la même dans le volume  $V_2$  et dans le volume  $V_0$ . Ainsi :

$$n_{\text{Fe0}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial2}}}{V_2} V_0 = \frac{C' V_{\text{éq3}}}{V_2} V_0$$

*Application numérique :*

$$n_{\text{Fe0}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**IV.14** La quantité de matière  $n_{\text{Zn0}}$  en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans le volume  $V_0$  de solution  $S_0$  s'écrit :

$$n_{\text{Zn0}} = n_{\text{ZnFe0}} - n_{\text{Fe0}}$$

d'où

$$n_{\text{Zn0}} = \left[ \frac{C (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}{2 V_1} - \frac{C' V_{\text{éq3}}}{V_2} \right] V_0$$

*Application numérique :*

$$n_{\text{Zn0}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**IV.15** La réaction ( $\delta$ ) montre que lorsqu'une mole de  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  disparaît, une mole d'ions  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  apparaît en solution. Comme cette réaction peut être considérée comme totale, on en déduit la quantité de matière  $n_{\text{Zn lame}}$  de zinc présent sur la lame :

$$n_{\text{Zn lame}} = n_{\text{Zn0}}$$

Le volume  $V_{\text{Zn lame}}$  de zinc correspondant s'écrit

$$V_{\text{Zn}} = \frac{n_{\text{Zn lame}} M_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}}$$

Ce volume est généré par la surface  $S$  et l'épaisseur  $e$ , telles que  $V_{\text{Zn}} = e \times S$ . On en déduit :

$$e = \frac{n_{\text{Zn lame}} M_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}} S}$$

d'où

$$e = \left[ \frac{C (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}{2 V_1} - \frac{C' V_{\text{éq3}}}{V_2} \right] V_0 \times \frac{M_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}} S}$$

*Application numérique :*

$$e = 1,4 \text{ } \mu\text{m}$$

