

Correction – Physique-chimie – DS 5

I Synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique _____

$$1 - \text{a/ } Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ (on a omis les } c^\circ \text{).}$$

$$\text{b/ } Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2} \text{ (on a omis les } c^\circ \text{).}$$

$$\text{c/ } Q_r = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}}\right)^3.$$

2 - Les deux réactifs sont limitants (normal avec des proportions stœchiométriques), et on voit que $\xi_{\max} = n_0$.

$$3 - Q_r = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3}.$$

Ensuite chaque pression partielle est donnée par $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}}$, donc on a

$$Q_r = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^3}.$$

4 - Tableau d'avancement :

	$\text{N}_{2(\text{g})} +$	$3 \text{H}_{2(\text{g})} =$	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot gaz}}$
E.I.	n_0	$3n_0$	0	$4n_0$
ξ	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi$	2ξ	$4n_0 - 2\xi$
E.F.	$n_0 - \xi_f = n_0(1 - \alpha)$	$3n_0 - 3\xi_f = 3n_0(1 - \alpha)$	$2\xi_f = 2n_0\alpha$	$4n_0 - 2\xi_f = 2n_0(2 - \alpha)$

Justification de la dernière ligne : $n_{\text{N}_2} = n_0 - \xi_f = n_0(1 - \xi_f/n_0) = n_0(1 - \alpha)$,

$n_{\text{H}_2} = 3n_0 - 3\xi_f = 3n_0(1 - \xi_f/n_0) = 3n_0(1 - \alpha)$, et

$n_{\text{NH}_3} = 2\xi_f = 2n_0 \xi_f/n_0 = 2n_0\alpha$.

5 - On reprend l'expression précédente de Q_r , mais on remplace les quantités de matières par le contenu des cases qui correspondent dans le tableau d'avancement :

$$\begin{aligned}
 Q_r &= \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right)^3} \\
 &= \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)^2 \\
 &= \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)3^3(1-\alpha)^3} \times 2^2(2-\alpha)^2 \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)^2 \\
 \boxed{Q_r} &= \frac{16\alpha^2(2-\alpha)^2}{27(1-\alpha)^4} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{1}$$

6 - Dans l'état final, on a la loi d'action des masses $K^\circ(T) = Q_r$ avec Q_r exprimé ci-dessus.

Pour une température T donnée on trouve la valeur de $K^\circ(T)$ (dans une table de données ou par un autre calcul, et pour une pression donnée p_{tot} , on a une équation en α qu'il faut résoudre. On obtient ainsi, pour chaque couple (T, p_{tot}) , la valeur de α .

7 - On lit $\alpha = 0,6$.

8 - On voit que le rendement est plus élevé à basse température et à haute pression.

Cependant de trop hautes pressions imposent trop de contraintes mécaniques ; et de trop basses températures peuvent ralentir la cinétique de la réaction.

9 - f est continue, et admet un unique zéro sur l'intervalle de recherche.

10 - Cf :

```

epsilon = 1e-6
a = 0
b = 0.95

while b-a > epsilon
    m = (a+b)/2
    if f(a)*f(m) < 0:      # si f(a) et f(b) n'ont pas le même signe
        a=a                # alors c'est que le 0 de f se trouve entre a et m
        b=m
    else:
        a=m                # sinon, c'est que le 0 de f est entre m et b
        b=b
print(m)

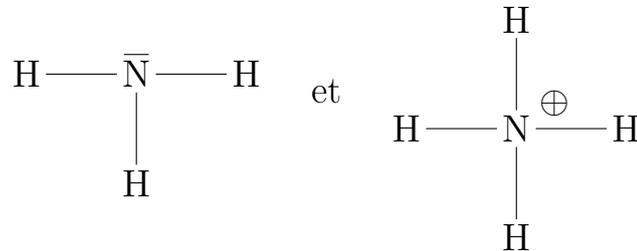
```

II Teneur en azote d'un engrais

PT B-chimie 2020

11 - Azote, $Z = 14 : 1s^2 2s^2 2p^3$.

Schémas de Lewis :



12 - $\boxed{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})}$

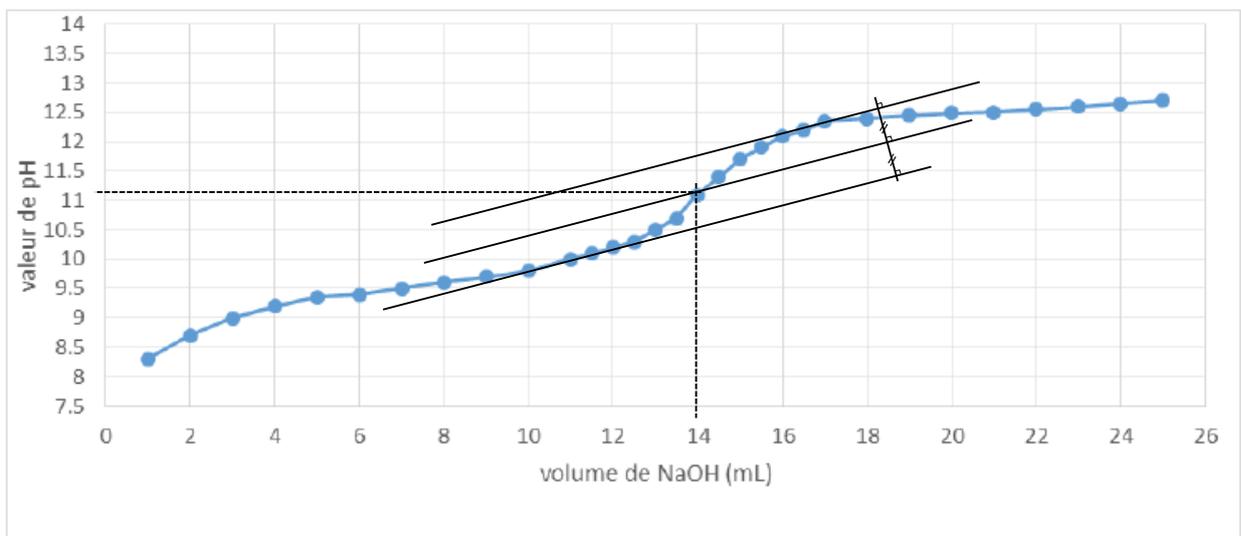
13 - L'ion ammonium NH_4^+ est un acide, sa base conjuguée est NH_3 . Demi-équation : $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$, c'est bien l'acide qui cède un H^+ .

14 - Couples : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

L'acide NH_4^+ réagit avec la base HO^- : $\boxed{\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}}$.

15 - On utilise la méthode des tangentes parallèles.

À l'équivalence, $\boxed{V_E = 14 \text{ mL}}$ et $\boxed{\text{pH} = 11,1}$ (environ).



16 - À l'équivalence HO^- et NH_4^+ sont entièrement consommés. Il reste le NH_3 formé par la réaction, et bien sûr de l'eau et les ions spectateurs Na^+ et NO_3^- .

C'est donc NH_3 qui prédomine, et c'est la forme basique du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, donc si on fait un diagramme de prédominance on réalise que nécessairement $\text{pH} > \text{pK}_a = 9,2$, d'où un pH basique.

17 - À l'équivalence : $\frac{n_{\text{NH}_4^+, \text{initial}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé}}}{1}$, d'où $n_{\text{NH}_4^+, \text{initial}} = cV_E$.

Ceci est la quantité de matière dans le bécher. Dans la fiole il y en a 25 fois plus, donc $n_{\text{NH}_4^+, \text{fiole}} = 25 \times cV_E = 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

18 - Vue l'équation de la dissolution (cf plus haut), on a dans la fiole

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = n_{\text{NH}_4^+, \text{fiole}} = 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

19 - Dans la fiole, la masse d'azote est $m = 2 \times n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \times M_N = 2 \times 7 \times 10^{-2} \times 14$ (il y a deux atomes d'azote par molécule de NH_4NO_3), soit $m = 2 \text{ g}$.

La masse totale d'engrais était de 6 g. Or $2/6 = 1/3 \simeq 33\%$, ce qui correspond bien aux 34% annoncés par le fabricant.

III Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

PT B-chimie 2019

20 - C'est un acide fort donc il est entièrement dissout dans l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est totale.

La concentration en H_3O^+ est donc $c_a = 0,10 \text{ mol/L}$, et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$.

III.1 Première méthode

21 - Loi des gaz parfaits : $n(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT}$.

22 - Tableau d'avancement :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	+	$2\text{H}^+(\text{aq})$	=	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
E.I.	n_0		$n_1 = c_a V_0$		0		excès		0
x	$n_0 - x$		$c_a V_0 - 2x$		x		excès		x

On voit donc que $x = n(\text{CO}_2)$.

À $t = 100 \text{ s}$ on a $x = n(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT} = 7170 \times 10^{-3} \times 4 \times 10^{-4} = 2,87 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit

$$x = 2,87 \text{ mmol.}$$

III.2 Seconde méthode

23 - * On a $n(\text{H}^+) = [\text{H}^+(\text{aq})] \times V_0$ ($V_0 = 100 \text{ mL}$ est le volume de la solution).

* On reprend le tableau d'avancement précédent : $n(\text{H}^+) = c_a V_0 - 2x$, et donc

$$x = \frac{c_a V_0 - n(\text{H}^+)}{2}.$$

* À $t = 10 \text{ s}$ on trouve $x = \frac{1}{2}(0,1 \times 0,1 - 9 \times 10^{-3}) = 0,5 \text{ mmol}$.

24 - Les deux méthodes sont cohérentes entre elles puisqu'elles mènent aux mêmes résultats pour l'avancement x (à des incertitudes expérimentales près).

III.3 Étude de la cinétique

25 - Le nombre stœchiométrique de H^+ est -2 , d'où la relation $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2v$

26 - ★ Ordre 0, donc $v = k$.

Or $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2v$, donc on a l'équation $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k$.

★ On primitive : $[\text{H}^+] = -2kt + A$ avec A une constante d'intégration.

À $t = 0$, on a $[\text{H}^+](0) = c_a = A$.

$$\text{D'où } [\text{H}^+](t) = c_a - 2kt.$$

★ Enfin, on avait $x = \frac{c_a V_0 - n(\text{H}^+)}{2} = \frac{c_a V_0 - [\text{H}^+] V_0}{2}$, d'où en remplaçant :

$$x = \frac{c_a V_0 - (c_a - 2kt)V_0}{2} \quad \text{soit} \quad x(t) = kV_0 t.$$

27 - ★ Ordre 1, donc $v = k[\text{H}^+]$.

Or $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2v$, donc on a l'équation $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k[\text{H}^+]$.

★ Solution de la forme : $[\text{H}^+] = Ae^{-2kt}$ avec A une constante d'intégration.

À $t = 0$, on a $[\text{H}^+](0) = c_a = A$.

$$\text{D'où } [\text{H}^+](t) = c_a e^{-2kt}.$$

★ Enfin, on avait $x = \frac{c_a V_0 - n(\text{H}^+)}{2} = \frac{c_a V_0 - [\text{H}^+] V_0}{2}$, d'où en remplaçant :

$$x = \frac{c_a V_0 - c_a e^{-2kt} V_0}{2} \quad \text{soit} \quad \ln \left(\frac{c_a V_0 - 2x(t)}{c_a V_0} \right) = -2kt.$$

28 - ★ Ordre 2, donc $v = k[\text{H}^+]^2$.

Or $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2v$, donc on a l'équation $\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k[\text{H}^+]^2$.

★ On écrit ceci : $\frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2k$, soit encore :

$$\frac{d}{dt} \left(-\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) = -2k, \quad \text{soit} \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) = 2k.$$

On primitive :

$$\frac{1}{[\text{H}^+](t)} = 2kt + A$$

avec A une constante d'intégration qu'on obtient via $[\text{H}^+](0) = c_a$ donc $\frac{1}{c_a} = 0 + A$.

$$\text{D'où } \boxed{\frac{1}{[\text{H}^+](t)} = 2kt + \frac{1}{c_a}}$$

★ Enfin, on avait $n(\text{H}^+) = c_a V_0 - 2x$, donc $[\text{H}^+] = \frac{n(\text{H}^+)}{V_0} = c_a - \frac{2x}{V_0}$, d'où en remplaçant :

$$\frac{1}{c_a - \frac{2x}{V_0}} = 2kt + \frac{1}{c_a} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{c_a V_0 - 2x} = \frac{2kt}{V_0} + \frac{1}{c_a V_0},$$

et donc enfin :

$$\boxed{\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}}$$

29 - C'est le graphique 3 pour lequel les points suivent une loi affine. Or il s'agit du tracé de $y = 1/(0,01 - 2x)$ en fonction de t .

Et nous avons vu que l'hypothèse d'ordre 2 prévoit (avec $c_a V_0 = 0,1 \times 0,1 = 0,01$ mol) :

$$\underbrace{\frac{1}{0,01 - 2x}}_y = \underbrace{\frac{1}{c_a V_0}}_b + \underbrace{\frac{2k}{V_0}}_a \times t, \text{ loi affine.}$$

La réaction est donc d'ordre 2.

La pente est $a = 2k/V_0$ et le graphique donne $a = 1,4318$, d'où $k = aV_0/2 = 0,07$.

Il reste à préciser l'unité : $v = k[\text{H}^+]^2$ avec v en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $[\text{H}^+]^2$ en $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, donc l'unité de k est le $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Finalement :

$$\boxed{k = 0,07 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

IV Cyclotron

30 - Cf démonstration du cours pour prouver que le rayon est $R = \frac{mv}{eB}$.

31 - Temps pour un demi-tour : $T = \frac{1}{2} \times \frac{2\pi R}{v} = \frac{\pi mv/eB}{v}$ soit

$$T = \frac{\pi m}{eB}.$$

Ceci ne dépend pas de v .

32 - Le proton passe tout les $T = \frac{\pi m}{eB}$, mais tantôt en venant de la droite et tantôt de la gauche. Si on veut l'accélérer à chaque fois, il faut que le champ électrique soit à chaque fois dans le même sens que sa vitesse, donc il faut inverser le sens du champ électrique à chaque passage, avec une fréquence

$$f = \frac{1}{T} = \frac{eB}{\pi m}.$$

33 - Notons E_{mA} l'énergie mécanique du proton juste avant qu'il n'entre dans la zone centrale où il est accéléré, et E_{mB} celle lorsqu'il ressort.

On a $E_{mA} = E_{cA} + eV_A$ et $E_{mB} = E_{cB} + eV_B$, avec $V_A - V_B = U_m$ la différence de potentiel appliquée.

Or $E_{mA} = E_{mB}$, d'où $E_{cB} + eV_B = E_{cA} + eV_A$, d'où une augmentation

$$\Delta E_c = E_{cB} - E_{cA} = e(V_A - V_B) = eU_m.$$

34 - Notons $v_f = 15 \cdot 10^3$ km/s. L'objectif est que le proton atteigne une énergie cinétique finale $E_{cf} = \frac{1}{2}mv_f^2$.

Il faut donc un nombre d'accélération qui est $N = \frac{E_{cf}}{\Delta E_c} = \frac{E_{cf}}{eU_m} \simeq 500$.