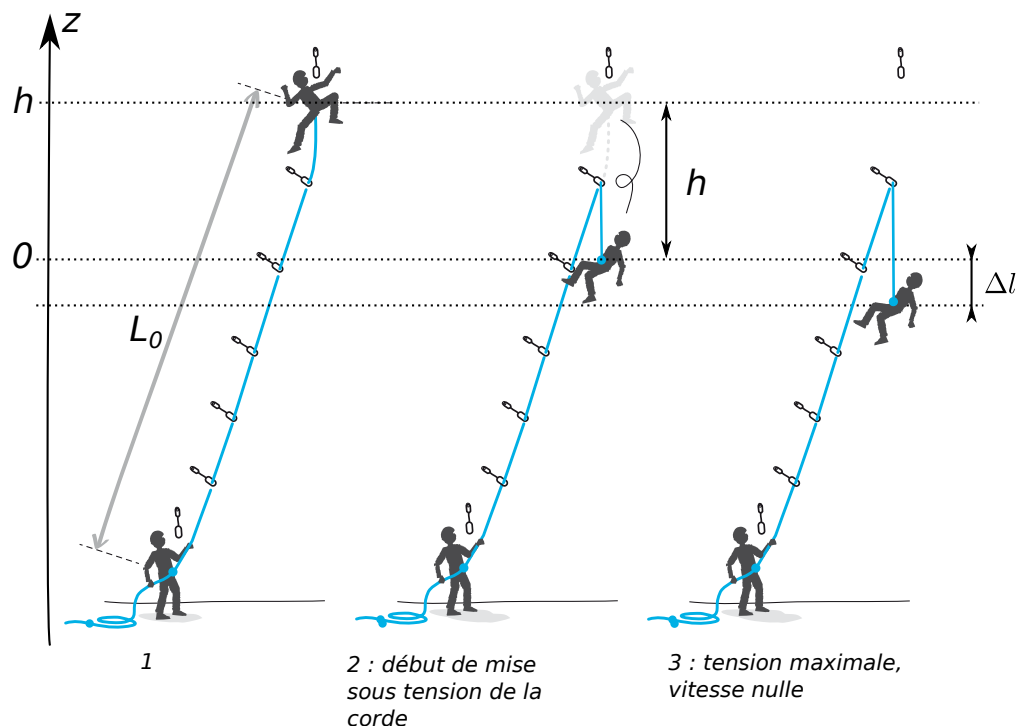


Physique-chimie – DS 5

- Calculatrices interdites.
- Toute A.N. sans **unité** ne comptera aucun point, et dégradera l'humeur du correcteur.
- Vérifiez l'**homogénéité** de vos relations.

I Chute sur corde en escalade

On étudie un grimpeur qui effectue une chute. Une corde d'escalade de longueur L_0 peut en première approximation être modélisée par un ressort de longueur à vide L_0 et de raideur $k = \frac{\alpha}{L_0}$, avec α une constante caractéristique de la corde qui rend compte de sa raideur.



(source : site Petzl)

Le grimpeur est en chute libre sur une hauteur h pendant laquelle la corde n'est pas sous tension. Puis la corde passe sous tension, et la chute se poursuit sur une hauteur Δl . La vitesse du grimpeur devient ainsi nulle au bout d'une hauteur totale de chute $h + \Delta l$.

On prendra $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, une corde avec $\alpha = 5.0 \times 10^4 \text{ N}$ et un grimpeur de masse 100 kg . On rappelle que l'énergie potentielle élastique pour un ressort d'allongement $\Delta l = l - l_0$ et de constante de raideur k est $E_p = \frac{1}{2}k\Delta l^2$.

I.1 Étude simplifiée

- 1 - À l'aide d'un bilan énergétique, donner l'expression de la vitesse maximale atteinte par le grimpeur. Faire l'application numérique pour une hauteur de chute $h = 5 \text{ m}$.

2 - Toujours à l'aide d'une méthode énergétique, montrer que l'allongement maximal Δl de la corde vérifie la relation

$$\Delta l^2 - \frac{2mg}{k}\Delta l - \frac{2mg}{k}h = 0. \quad (1)$$

3 - On suppose dans un premier temps que $\Delta l \ll h$ afin de négliger un terme ci-dessus et de simplifier le calcul. Donner alors l'expression de l'allongement Δl de la corde en fonction de m , g , h et k .

4 - Donner enfin l'expression de la force maximale F_{\max} exercée par la corde sur le grimpeur, en fonction de m , g , α et du facteur de chute $f = h/L_0$.

Au delà d'une force de 12 kN, les dommages sur le corps humain deviennent importants. Que vaut F_{\max} pour une chute de $h = 4$ m sur une corde de longueur $L_0 = 4$ m ? Conclusion ?

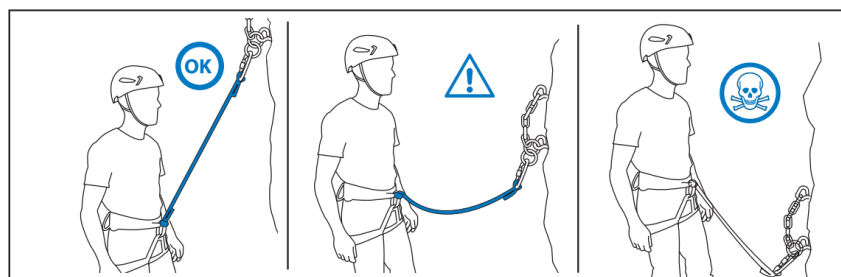
On constate avec l'expression de F_{\max} que c'est le facteur de chute $f = h/L_0$ qui contrôle la force maximale ressentie.

Les cordes d'escalade utilisées sur un seul brin doivent répondre à des normes strictes, dont :

- résister 5 fois de suite à la chute d'une masse de 80kg avec un facteur de chute $f = 1,8$ (la corde doit donc être suffisamment résistante) ;
- pour cette même chute, induire une force de choc F sur le grimpeur de moins de 12 kN, valeur au delà de laquelle le grimpeur subit des blessures (la corde doit donc être suffisamment élastique).

5 - Une chute d'un mètre arrêtée par une corde de 50 cm est-elle plus ou moins dangereuse qu'une chute de 4 m arrêtée par une corde de 8 m ?

6 - On s'intéresse à l'extrait de notice d'une longe d'escalade ci-dessous (c'est une corde courte servant à s'attacher à la paroi). Donner la valeur du facteur de chute f dans chacun des trois cas. Commenter.



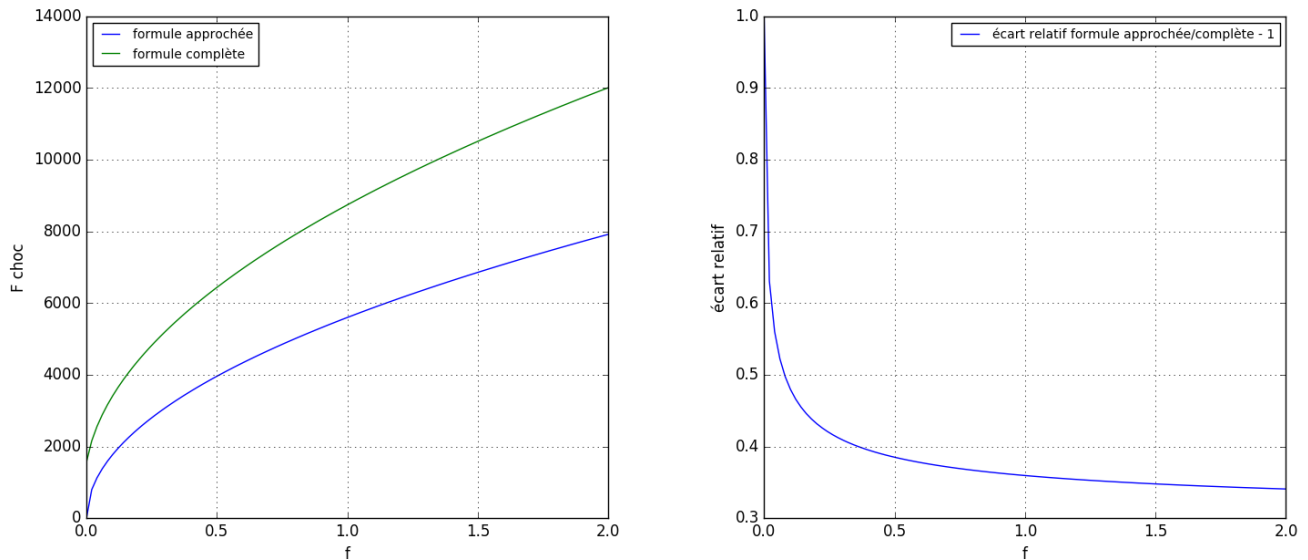
1.2 Expression complète de F_{\max}

On reprend la relation (1), mais on ne fait plus d'approximation.

7 - Résoudre cette équation pour obtenir l'expression de l'allongement Δl .

8 - En déduire que la force maximale s'écrit $F_{\max} = mg \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2\alpha f}{mg}} \right)$.

9 - La figure ci-dessous à gauche donne le tracé de la formule approchée (celle de la partie précédente) et de la formule complète (démontrée à la question précédente). La formule complète est la courbe la plus haute.



En utilisant la formule approchée, quelle type d'erreur commet-on (surestimation ou sous-estimation de la force)? De combien de pourcents pour un facteur de chute $f = 1$?

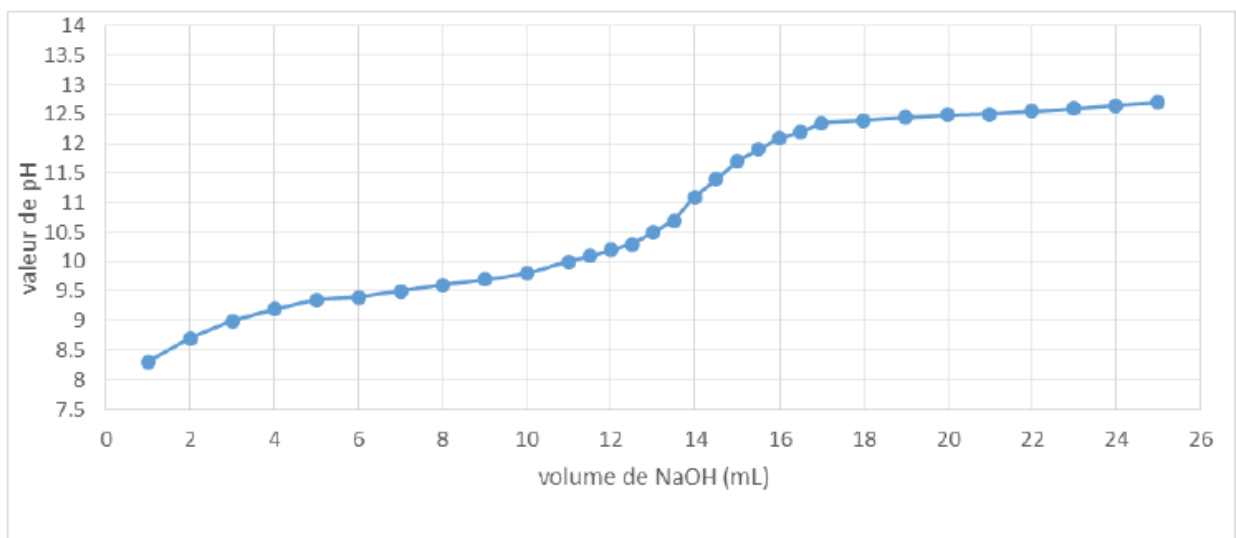
Remarquons toutefois que le fait que F_{\max} ne dépend de h et de L_0 qu'à travers f est préservé dans la formule complète.

II Teneur en azote d'un engrais

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4%. Afin de vérifier l'indication du fabricant, on prépare une solution en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250 \text{ mL}$. Puis on en prélève un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ que l'on introduit dans un bécher, et on dose les ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ présents dans ce bécher à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $c = 0,200 \text{ mol/L}$. À l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

Données : pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,2; masse molaire de l'azote : $M = 14 \text{ g/mol}$.

- 10** - Le numéro atomique de l'azote N est $Z = 7$. Écrire sa structure électronique.
Donner le schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 , et de l'ion ammonium NH_4^+ .
- 11** - Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- 12** - L'ion ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ est-il un acide ou une base selon Brønsted? Justifier la réponse et donner l'espèce conjuguée du couple.
- 13** - Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- 14** - La figure ci-après représente la courbe $\text{pH} = f(V)$, avec V le volume versé depuis la burette. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.



- 15** - Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 16** - Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ dans la fiole jaugée en fonction des données.
- 17** - L'application numérique donne $7,00 \times 10^{-2}$ mol d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$. En déduire la quantité de matière de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
- 18** - Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes?

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

On s'intéresse ici à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium. Pour cela, on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,10 \text{ mol/L}$. L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

19 - Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

On envisage deux méthodes qui permettent chacune de mesurer l'évolution de l'avancement x de cette réaction au cours du temps, et donc d'étudier sa cinétique. Attention, dans tout ce problème x est l'avancement en mole (et non pas en concentration). Les trois sous-parties sont plutôt indépendantes.

III.1 Première méthode

Dans une première expérience, on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V = 1,0 \text{ L}$ à la température de 25°C . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t (en s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$P(\text{CO}_2)$ (en Pa)	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

20 - Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone $n(\text{CO}_2)$ à chaque instant t en fonction de la pression $p(\text{CO}_2)$.

21 - Établir la relation entre l'avancement x de la réaction ci-dessus et $n(\text{CO}_2)$. Effectuer l'application numérique à $t = 100 \text{ s}$ afin de compléter le tableau de valeurs suivant. On prendra $\frac{1}{RT} \simeq 4 \times 10^{-4} \text{ J}^{-1} \cdot \text{mol}$.

t (en s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0
x (en mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	

III.2 Seconde méthode

Dans une deuxième expérience, on mesure le pH de la solution afin de déterminer la concentration $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t (en s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0
$n(H^+)$ (en mmol)	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

22 - Quelle relation existe-t-il entre $n(H^+)$ et $[H_{(aq)}^+]$ à tout instant ?

Établir la relation entre $n(H^+)$ et l'avancement x .

Effectuer l'application numérique à $t = 10,0$ s afin de compléter le tableau de valeurs suivant :

t (en s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0
x (en mmol)		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

23 - Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

III.3 Étude de la cinétique

Une fois les résultats expérimentaux obtenus, on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $H_{(aq)}^+$. On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[H_{(aq)}^+]^\alpha$$

où α est l'ordre de la réaction.

24 - Justifier sans calculs pourquoi on a la relation $\frac{d[H^+]}{dt} = -2v$.

25 - Établir la relation entre $[H_{(aq)}^+]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $H_{(aq)}^+$.

Établir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t.$$

26 - Établir la relation entre $[H_{(aq)}^+]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $H_{(aq)}^+$.

Établir alors la relation suivante :

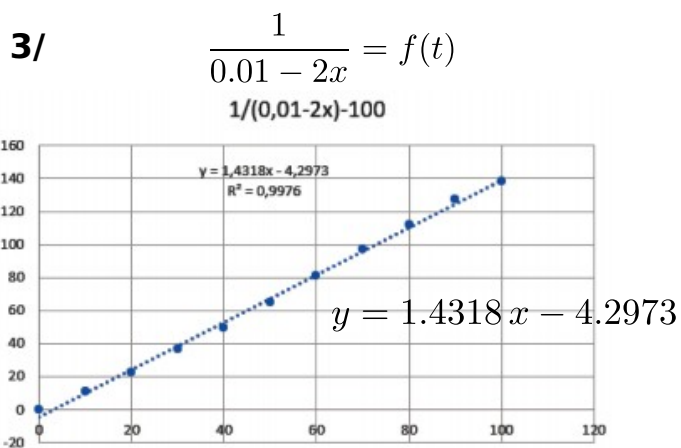
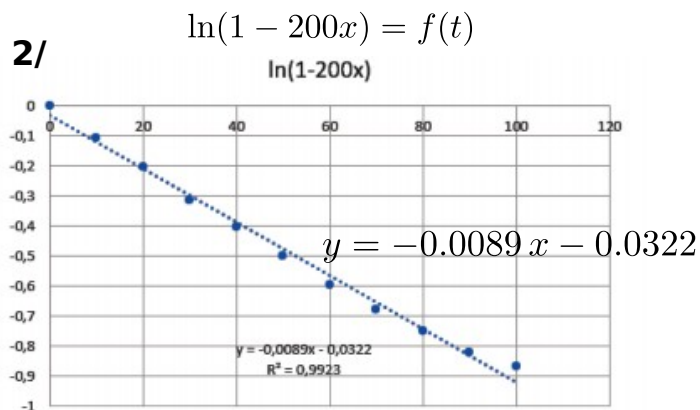
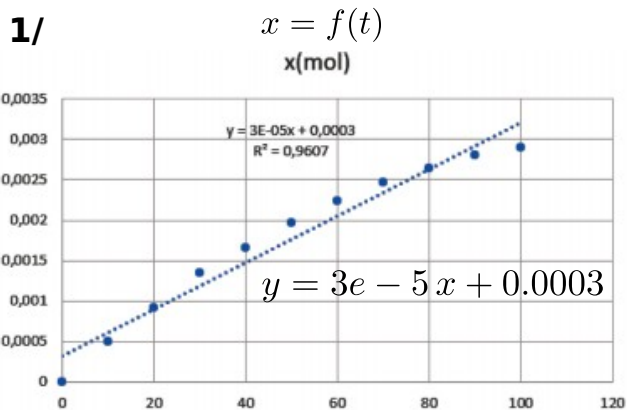
$$\ln\left(\frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0}\right) = -2kt.$$

27 - Établir la relation entre $[H_{(aq)}^+]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à $H_{(aq)}^+$.

Établir alors la relation suivante :

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

On obtient les graphes suivants :

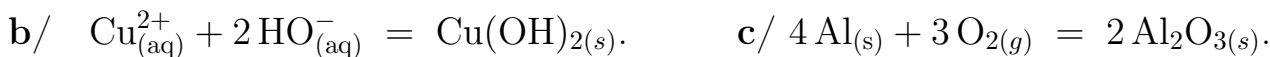
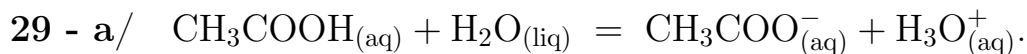


28 - À l'aide des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

IV Synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique

IV.1 Entrainement

Donner l'expression du quotient de réaction associé à chacune des réactions ci-dessous. On introduira au besoin les quantités de matière, les concentrations ou les pressions partielles.



IV.2 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac, de formule NH_3 , détient le record mondial de production d'un gaz. Sa production massive industrielle a débuté en 1913 avec le procédé sous catalyse haute pression mis au point par Haber et Bosch, qui est encore celui utilisé aujourd'hui, et qui exploite la réaction



Il est utilisé pour la fabrication de 100 Mt/an d'engrais azotés, sous forme d'ammoniac, de nitrate d'ammonium, et d'urée. Cette production consomme 3-5% de la production mondiale de gaz naturel, source du dihydrogène nécessaire pour sa préparation. On estime que l'ammoniac est directement responsable du tiers de l'accroissement de la population mondiale depuis le milieu du XXe siècle grâce aux progrès de l'agriculture et à la disparition des grandes famines. (source : Société Française de Chimie)



(Unité de production d'ammoniac du groupe Boréal à Rouen.)

La réaction (2) est non totale. On s'intéresse donc à son rendement, que l'on définit comme $\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$.

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques : n_0 pour la quantité initiale de N_2 , et $3n_0$ pour celle de H_2 .

30 - Ci-dessus ξ_{\max} est l'avancement maximal de la réaction. Donner son expression en fonction de n_0 .

On s'intéresse ensuite à établir l'expression de l'avancement dans l'état final ξ_f . La réaction étant non totale (par exemple $K^\circ(723\text{ K}) = 1.8 \times 10^{-4}$), ξ_f est égal à l'avancement à l'équilibre donné par la loi d'action des masses.

31 - Donner l'expression du quotient de réaction Q_r en fonction des pressions partielles des différents constituants.

Puis donner l'expression de Q_r en fonction des quantités de matières n_{N_2} , n_{H_2} , n_{NH_3} des différents constituants, de la quantité de matière totale de gaz n_{tot} , de la pression totale p_{tot} et de la pression standard p° .

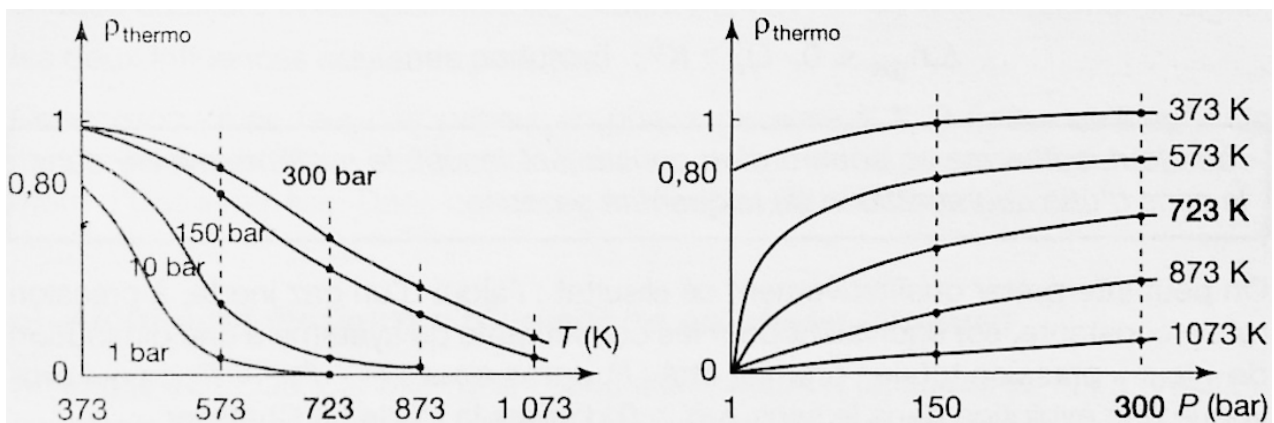
32 - Écrire un tableau d'avancement en quantité de matière.

Montrer que dans l'état final, on peut écrire $n_{\text{N}_2} = n_0(1 - \alpha)$, $n_{\text{H}_2} = 3n_0(1 - \alpha)$, et $n_{\text{NH}_3} = 2n_0\alpha$.

33 - En déduire alors une expression de Q_r en fonction de α , p° et p_{tot} .

34 - Décrire comment calculer la valeur du rendement α pour une température T et une pression p_{tot} données, en supposant $K^\circ(T)$ connu. On n'effectuera pas le calcul, mais on écrira l'équation à résoudre.

Ceci permet de tracer la valeur du rendement α pour différentes températures et pressions :



35 - On se place en conditions industrielles : $p = 300\text{ bar}$ et $T = 450^\circ\text{C}$. Que vaut le rendement ?

36 - D'après les courbes ci-dessus, est-il préférable d'opérer à haute ou basse température ? Haute ou basse pression ?

Donner un facteur limitant dans chaque cas.