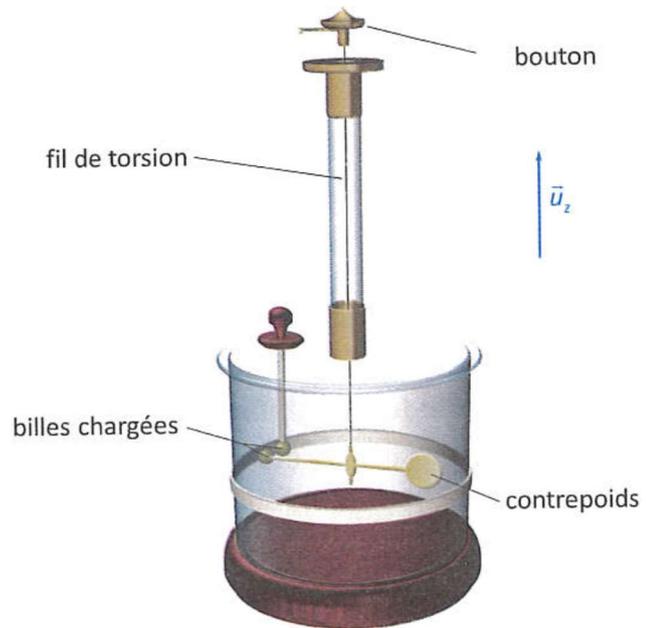


**DEVOIR SURVEILLÉ n°10**  
**Samedi 27 mai 2023**

*L'utilisation des calculatrices est autorisée. Toute réponse non justifiée ne sera pas considérée.*

**Problème 1 : Balance de Coulomb**

Pour mettre en évidence la loi de force en  $1/r^2$  qui s'exerce entre les particules chargées, Charles Augustin Coulomb a utilisé un pendule de torsion de sa conception formé d'un fil vertical auquel est attaché un balancier **tournant dans le plan horizontal**. On étudie l'équilibre de ce balancier dans la base cylindrique dont l'axe Oz est confondu avec le fil. A une extrémité du balancier se trouve une petite sphère conductrice sur laquelle on dépose un charge Q, l'autre extrémité portant un contre poids. La bille chargée se déplace dans un plan horizontal sur un cercle de rayon R et sa position M est repérée par l'angle  $\theta$  avec la direction du balancier à l'équilibre. On note A le centre de la bille à l'équilibre. Le moment d'inertie du balancier (constitué de l'ensemble {tige horizontale ; bille chargée ; contre poids}) par rapport à l'axe Oz est noté  $J_z$ .



$J_z = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ SI}$        $R = 10,0 \text{ cm}$        $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$

1- Rappeler la définition du moment d'inertie par rapport à un axe Oz,  $J_z$ , d'un ensemble de points matériels  $\{M_i\}$  de masse  $m_i$ . En déduire l'unité SI de  $J_z$ .

2- On rappelle que le fil de torsion exerce sur le balancier un couple caractérisé par un moment par rapport à l'axe Oz du fil :  $M_z = -k \cdot \theta$  où  $\theta$  désigne l'écart angulaire à la position (où l'orientation) d'équilibre.

Lorsqu'on écarte légèrement le balancier de sa position d'équilibre, on observe des oscillations très faiblement amorties, de période  $T = 5,25 \text{ s}$ . En déduire la constante de raideur  $k$  associée au moment de rappel exercé par le fil de torsion.

On prendra pour la suite  $k = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ N.m.rad}^{-1}$

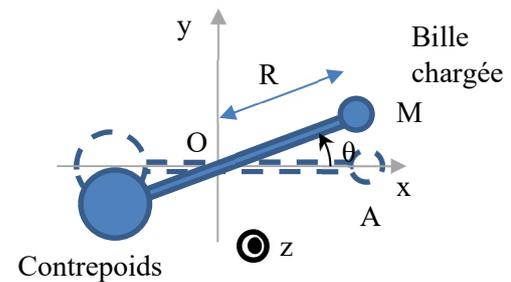


Schéma dans le plan horizontal

3- On approche progressivement une seconde bille portant la même charge Q du point A occupé par la première bille, qui s'en écarte alors et se stabilise en M (la seconde charge Q occupe alors la position A).

Exprimer la distance  $d = AM$  en fonction de R et  $\theta$ . En déduire l'expression de la norme de la force électrostatique s'exerçant entre les deux billes

4- Montrer que le moment en O de la force électrostatique vaut :  $M_{z \text{ elec}} = \frac{1}{16\pi\epsilon_0} \frac{Q^2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}{R \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$

5- Etablir l'équation vérifiée par les positions d'équilibre du système, puis montrer pour des positions d'équilibre  $\theta_{\text{eq}}$  faibles devant l'unité, celle-ci peut se mettre sous la forme :

$$\theta_{\text{eq}}^3 + \frac{K}{2}\theta_{\text{eq}}^2 - 4K = 0$$

Identifier la constante sans dimension K et estimer son ordre de grandeur pour des sphères portant des charges de l'ordre du nC (nanocoulomb)

6- On mesure un angle  $\theta = 5,50^\circ$ . Evaluer la charge Q portée par les sphères.

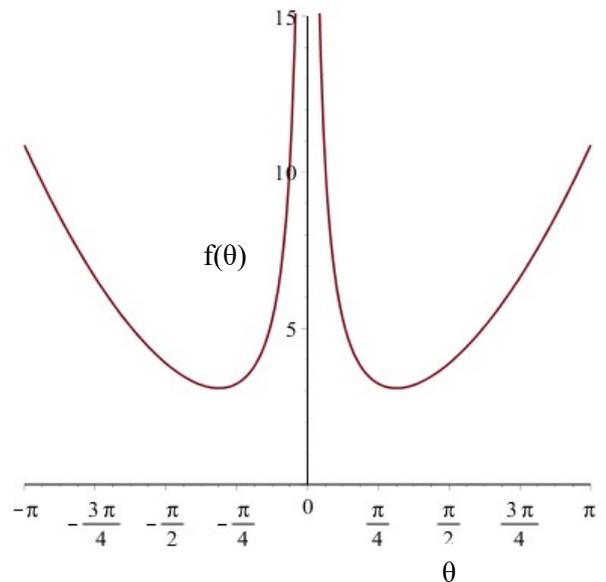
7- Rappeler l'expression de l'énergie potentielle électrostatique. L'énergie potentielle associée au couple de Torsion est  $E_{\text{ptorsion}} = \frac{1}{2}k\theta^2$ . Donner l'expression de l'énergie totale de la tige

en fonction de  $\theta$  et  $\dot{\theta}$

8- Sur le graphique ci-contre on a représenté la

$$\text{fonction } f(\theta) = \theta^2 + \frac{4K}{\left|\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right|}$$

Analyser graphiquement les différents mouvements possibles.



## Problème 2 : Hydratation de la diméthylacroléine

On étudie la réaction d'hydratation dans l'eau et en milieu acide de la diméthylacroléine que l'on désignera (DMA) par la suite. Cette réaction produit le 3-méthol 3 hydroxy butanal que l'on désignera par (P). Le bilan de la réaction est



catalysée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Dans tout le problème on désignera par « vitesse » la vitesse volumique.

### I- Réaction totale

Dans un premier temps l'espèce (P) est éliminée du mélange réactionnel dès sa formation et la réaction de disparition de (DMA) est totale selon :



On suppose qu'elle est descriptible par une loi de vitesse caractérisée par une constante de vitesse  $k_t$  et un ordre partiel par rapport à la (DMA) noté  $\alpha$ . On mesure l'évolution de la concentration en [DMA] en fonction du temps. Les résultats sont donnés sur la figure ci-dessous.

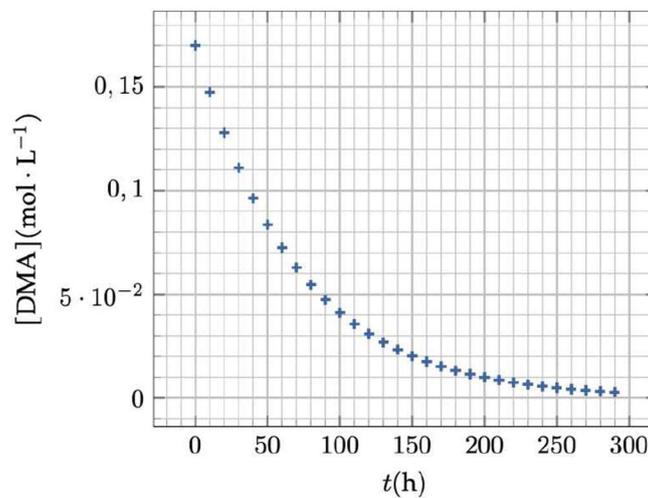


FIG. 1 : Évolution de la concentration en DMA en fonction du temps. Le produit P est éliminé dès qu'il est formé.

- 1- Justifier en utilisant ces mesures que l'ordre partiel  $\alpha$  est non nul.
- 2-a- Etablir la loi d'évolution de [DMA] en fonction du temps pour un ordre  $\alpha = 1$ . On fera apparaître la concentration initiale [DMA] notée  $c_0$ . Quelle est dans ce cas la dimension de la constante  $k_t$  ?
- 2-b- Même questions pour un ordre  $\alpha = 2$ .
- 3-a- Lire sur le graphique la vitesse initiale de disparition de (DMA).
- 3-b- Lire également le temps de demi-réaction.

4- On représente ci-dessous l'évolution de  $\ln\left(\frac{c_0}{[\text{DMA}]}\right)$  en fonction du temps.

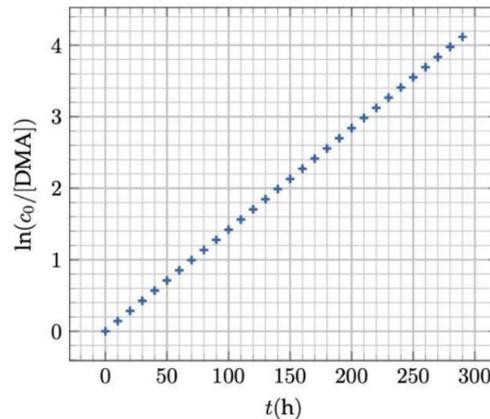
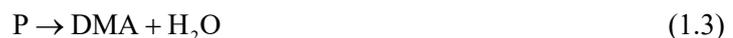


FIG. 2: Évolution du logarithme de la concentration en DMA en fonction du temps. Le produit P est éliminé dès qu'il est formé.

- 4-a- En déduire l'ordre  $\alpha$  ainsi que la valeur de la constante  $k_t$ .
- 4-b- Exprimer le temps de demi-réaction en fonction entre autres de  $k_t$  et calculer sa valeur. Commenter.
- 5- On suppose dans cette question qu'un expérimentateur a émis l'hypothèse, au vu des mesures de la figure 1 que l'ordre  $\alpha$  vaut 2.
- 5-a- Quelle valeur du temps de demi-réaction aurait-il pu calculer à l'aide de la réponse à la question 3a- ? Commenter.
- 5-b- Proposer l'expression d'une fonction de [DMA] dont l'évolution temporelle aurait été linéaire pour un ordre  $\alpha = 2$ . Représenter l'allure de ce qu'il aurait observé s'il avait tracé cette fonction du temps compte-tenu de l'ordre  $\alpha$  déterminé à la question 4a.

## II- Réalisation d'un équilibre

Dans cette partie, on n'élimine plus le produit (P) du milieu réactionnel : on peut donc observer la réaction inverse de formation de (DMA) selon :



On admet qu'elle est descriptive par une loi cinétique d'ordre note  $\beta$  par rapport à (P).

On mesure l'évolution de la concentration en (P) en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales, rassemblées dans la table 1.

### Exploitation qualitative des mesures

On répondra aux questions suivantes en utilisant certaines des données de la table. Toutes ne sont pas nécessairement utiles. Aucun calcul n'est demandé dans cette sous-section.

- 6-a- Justifier à l'aide des données de la table, que l'évolution de la concentration [P] est bien due aux deux réactions : directe (2) et indirecte (3).
- 6-b- Justifier que les ions  $\text{H}^+$  jouent un rôle de catalyseur.
- 7- On note  $k$  la constante de vitesse de la réaction directe (2) et  $k'$  celle de la réaction indirecte (3).

7-a- Justifier que la vitesse de formation de P s'écrit  $\left. \frac{d[\text{P}]}{dt} \right|_i = k_i [\text{DMA}]^\alpha - k'_i [\text{P}]^\beta$

L'indice  $i = 1, 2, 3$  désigne les conditions expérimentales des tableaux 1, 2, 3 qui peuvent faire varier les valeurs des constantes de vitesse.

7-b- En déduire une expression de la vitesse initiale de formation de (P).

7-c- Déterminer de même une expression reliant, pour tout  $i = 1, 2, 3$  les constantes  $k_i$  et  $k'_i$  et les concentrations en (DMA) et (P) présentes à l'équilibre, qu'on désignera avec l'indice eq.

### Exploitation quantitative des mesures

On cherche à vérifier que l'ordre partiel par rapport à P est 1.

L'ordre partiel  $\alpha$  a toujours la valeur déterminée dans la Section 1.

8-a- Dédurre de la réponse à la question 7b, en utilisant les mesures de la table 1 (ci-dessous), les valeurs des constantes  $k_i$  pour  $i = 1, 2, 3$ . Commenter.

8-b- En déduire, en utilisant les mesures de la table 1, les valeurs des constantes  $k'_i$  pour  $i = 1, 3$  si l'ordre partiel  $\beta$  vaut 1.

9- Déterminer, toujours pour  $\beta = 1$ , l'expression de la concentration [P] en fonction du temps à l'aide des constantes  $k_i$  et  $k'_i$  et de  $[\text{DMA}]_{0i}$  et en déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction des constantes  $k_i$  et  $k'_i$ . Vérifier l'accord avec les mesures.

Tableau 1		Tableau 2		Tableau 3	
température $T = 298 \text{ K}$		$T = 298 \text{ K}$		$T = 308 \text{ K}$	
conditions initiales $[\text{DMA}]_{01} = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{H}^+]_{01} = 1,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{P}]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		conditions initiales $[\text{DMA}]_{02} = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{H}^+]_{02} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{P}]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		conditions initiales $[\text{DMA}]_{03} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{H}^+]_{03} = 5,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{P}]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
$t(\text{h})$	$[\text{P}](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$t(\text{h})$	$[\text{P}](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$t(\text{h})$	$[\text{P}](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
0	0	0	0	0	0
4,64	0,0100	17,63	0,0050	2,46	0,0050
10,72	0,0200	37,46	0,0100	5,54	0,0100
19,55	0,0300	60,12	0,0150	11,80	0,0170
26,10	0,0350	86,54	0,0200	15,90	0,0200
36,00	0,0400	118,24	0,0250	29,10	0,0250
56,60	0,0450	157,86	0,0300	69,20	0,0275
83,30	0,0470			103,00	0,0276
181,00	0,0477			166,00	0,0276
210,00	0,0477				

Tab. 1 : Évolution de la concentration en (P) au cours du temps pour différentes conditions expérimentales. Les conditions initiales en (DMA) et  $\text{H}^+$  dans le tableau 1 sont les mêmes que pour la courbe 1.

10- Les constantes de vitesses  $k_i$  et  $k'_i$  s'expriment à l'aide de la concentration  $[\text{H}^+]_{0i}$  en ions  $\text{H}^+$ , constante, selon :

$$k_i = k_0 [\text{H}^+]_{0i}^\gamma \quad k'_i = k'_0 [\text{H}^+]_{0i}^\gamma \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.4)$$

avec  $\gamma$  l'ordre partiel par rapport au catalyseur  $[\text{H}^+]$ , commun pour les réactions directe et indirecte, et  $k_0$  qui ne varie qu'avec la température. Déterminer, à l'aide des mesures, les valeurs de  $\gamma$ ,  $k_0$  et  $k'_0$ .

11-a- Rappeler l'expression de la variation d'une constante de vitesse  $k$  avec la température T à l'aide de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction considérée indépendante de la température.

11-b- Dédurre des mesures les énergies d'activation des réaction directe (2) et indirecte (3).

### Problème 3 : l'or

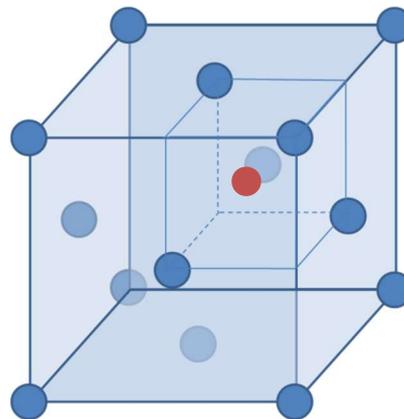
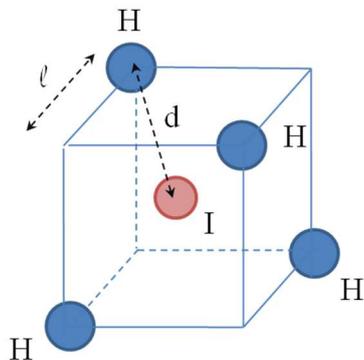
Données :  $Z(\text{Au}) = 79$ ,

masses molaires  $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$

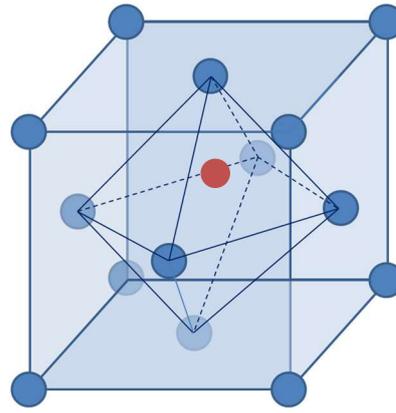
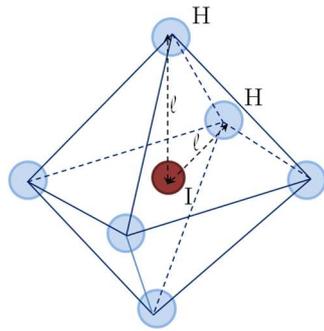
rayons atomiques  $R_{\text{Au}} = 144 \text{ pm}$  ;  $R_{\text{Ni}} = 124,1 \text{ pm}$  et  $R_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$

L'or cristallise dans un réseau cfc, les atomes d'or occupant les nœuds du réseau et sont supposés être des sphères rigides de rayon  $R_{\text{Au}}$ .

- 1- Donner la configuration électronique de l'or, Au, dans son état fondamental et en déduire son nombre d'électrons de valence. L'or est situé à la 6<sup>ème</sup> période et 11<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique ; est-ce cohérent avec la configuration obtenue ?
- 2- Donner une représentation en perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.
- 3- La structure est dite compacte. Que signifie cette affirmation ? Calculer alors le paramètre de maille  $a$  associé à la maille conventionnelle. Définir et calculer la compacité de la structure.
- 4- Commenter la valeur de la compacité du cristal d'or. L'or et le nickel forme un alliage.
- 5- Préciser la position et la nature des différents sites cristallographiques présents dans le cristal d'or. Donner leur taille respective (c'est-à-dire le rayon maximal des atomes susceptibles de s'insérer dans ces sites)
- 6- Dans la structure cfc, on trouve deux types de sites où des petits atomes peuvent venir s'insérer pour former un alliage :
  - des sites tétraédriques au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets H sont les centres des 4 atomes du réseau hôte.



- des Situés au centre d'un octaèdre régulier dont les 6 sommets sont les centres des atomes du réseau hôte.



atome pour  
déformation

Montrer que le rayon  $r$  maximal d'un  
s'insérer dans un site tétraédrique (sans

du réseau hôte d'or) vaut :  $r = \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) R_{Au}$ .

Montrer de même que le rayon  $r$  maximal d'un atome pour s'insérer dans un site octaédrique  
est  $r = (\sqrt{2} - 1) R_{Au}$

Les atomes de Nickel peuvent-ils s'insérer dans les sites cristallographiques du cristal d'or ?

- 7- L'alliage de l'or et du nickel est un *alliage par substitution* ; il peut être décrit à l'aide d'une maille cfc dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur chaque sommet (sur tous les sommets donc). La masse volumique de l'alliage est notée  $\rho'$ . Exprimer la valeur du paramètre de maille  $a'$  relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de  $\rho'$  et des masses molaires.
- 8- La masse volumique de l'alliage est environ 10% plus faible que celle de l'or. En déduire  $a'$  avec une précision raisonnable.
- 9- La légende raconte que Hiéron, tyran de Syracuse avait fourni à un orfèvre une certaine quantité d'or pour façonner en une couronne. Afin d'être sûr que l'orfèvre ne l'avait pas dupé en substituant de l'argent (métal moins cher) à une partie de l'or, Hiéron demanda à Archimède de déterminer si cette couronne était effectivement constituée d'or pur, et sinon, d'identifier sa composition exacte. Pouvez-vous expliquer pourquoi Archimède a eu besoin d'une baignoire pour satisfaire Hiéron ? C'est à cette occasion qu'il aurait prononcé son célèbre « Eurêka ! »

#### Problème 4 : pile au méthanol

L'extraction du pétrole s'accompagne de la libération de méthane ; l'exploitation terrestre permet la récupération de ce gaz et son acheminement par gazoduc, ce qui n'est pas possible à partir d'une plate-forme d'exploitation off-shore. Aujourd'hui, le méthane ainsi libéré s'échappe dans l'atmosphère. Pour diminuer les rejets de ce gaz qui contribue à l'effet de serre, les pétroliers envisagent de le recueillir pour le convertir en méthanol liquide plus facile à transporter. Le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  peut être utilisé en synthèse organique ; il peut aussi servir de combustible thermique, ou encore alimenter une pile d'oxydo-réduction.

Données :

- masses molaires H :  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  C :  $12 \text{ g.mol}^{-1}$  O :  $16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $e =$  charge élémentaire =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  (  $T = 298 \text{ K}$   $25^\circ\text{C}$  )
- $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$  potentiel standard à  $\text{pH} = 0$   $E_1^0 = 0,18 \text{ V}$
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  potentiel standard à  $\text{pH} = 0$   $E_2^0 = 1,78 \text{ V}$
- couples acide/base  $\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$  :  $\text{pK}_{A1} \approx 6$   $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{pK}_{A2} \approx 10$   
(  $\text{CO}_{2\text{aq}} = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  )
- Le dioxyde de carbone dissous conduit à l'équilibre  $\text{CO}_{2\text{aq}} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{g}$

1- Élément carbone : Déterminer les nombres d'oxydation du carbone lorsqu'il est

1a- sous forme de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$

1b- sous forme d'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ou dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

1c- Donner les représentations de Lewis de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_2$ . Puis vérifier en justifiant la démarche les nombres d'oxydation du carbone dans chacune de ces espèces.

2a- Ecrire la demi équation redox associée au couple  $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$  et donner l'expression de son potentiel d'électrode.

2b- Donner, en fonction du pH, l'expression du potentiel frontière  $E_f$  séparant les domaines de prédominance des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Tracer, dans le plan potentiel d'électrode en fonction du pH, la droite frontière du domaine de prédominance des deux espèces du couple et indiquer les domaines de prédominance respectifs de  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

3- Le fonctionnement de la pile envisagée suppose l'oxydation du méthanol en carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

3a- Calculer la masse de méthanol oxydée en une heure pour un courant constant de 1 A.

3b- Représenter le diagramme de prédominance (acido basique) des trois formes du dioxyde de carbone dissous dans l'eau :  $\text{CO}_2(\text{d})$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Compte tenu des objectifs écologiques annoncés et sachant que le rejet de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est aussi responsable de l'effet de serre, pourquoi faudra-t-il effectuer la réaction en milieu basique?

3c- Ecrire la demi équation redox associée au couple  $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$  en milieu basique. Donner la nouvelle expression du potentiel d'électrode et déterminer le potentiel standard apparent  $E_1^0$  pour  $\text{pOH} = 0$ .

- 4- La pile réalisée utilise des électrodes de platine, les "combustibles" étant pour la demi-pile (1) le méthanol et pour la demi-pile (2) le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . On travaille dans les deux compartiments en milieu basique.  
Faire un schéma de principe de la pile. On placera, en le justifiant anode, cathode, pôles "plus" et "moins".
- 5- Ecrire la réaction bilan du fonctionnement de la pile, en milieu basique.  
Exprimer la fem de cette pile ; sera-t-elle plus élevée en milieu très basique ou moyennement basique ?  
Quelle relation a-t-on lorsque la pile cesse de débiter (ou de fonctionner) pourquoi peut-on considérer que tout le méthanol aura été oxydé ?
- 6- Quelques problèmes techniques
- 6a- On observe, à la surface du platine de la demi pile (2) un dégagement gazeux. Le justifier et donner la nature du gaz dégagé. En quoi cela peut-il être dangereux ?  
Donnée complémentaire : potentiel standard du couple  $O_2 / H_2O_2$  à  $pH = 0$   
 $E_3^0 = 0,68 V$
- 6b- Un autre problème technique actuel est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque ( $HCOOH$ ) plutôt qu'en ion carbonate. Écrire cette demi-réaction d'oxydoréduction. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?
- 6c- Un troisième problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?