DS6 du 10/2 : Physique-chimie (3h)

Solution de l'exercice 1 : Étude de l'acide H_4Y

Q.1 On a les trois réactions suivantes :

$$H_4Y(aq) + H_2O(l) = H_3Y^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$H_3Y^-(aq) + H_2O(l) = H_2Y^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$H_2Y^{2-}(aq) + H_2O(l) = HY^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$HY^{3-}(aq) + H_2O(l) = Y^{4-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Q.2 On a les trois constantes d'acidités associées :

$$K_{A1} = \frac{a(H_3Y^-_{(aq)})a(H_3O^+_{(aq)})}{a(H_4Y_{(aq)})a(H_2O_{(l)})} = \frac{h\left[H_3Y^-\right]}{C^\circ\left[H_4Y\right]}$$
$$K_{A2} = \frac{a(H_2Y^{2-}_{(aq)})a(H_3O^+_{(aq)})}{a(H_3Y^-_{(aq)})a(H_2O_{(l)})} = \frac{h\left[H_2Y^{2-}\right]}{C^\circ\left[H_3Y^-\right]}$$
$$K_{A3} = \frac{a(HY^{3-}_{(aq)})a(H_3O^+_{(aq)})}{a(H_2Y^{2-}_{(aq)})a(H_2O_{(l)})} = \frac{h\left[HY^{3-}\right]}{C^\circ\left[H_2Y^{2-}\right]}$$
$$K_{A4} = \frac{a(Y^{4-}_{(aq)})a(H_3O^+_{(aq)})}{a(HY^{3-}_{(aq)})a(H_2O_{(l)})} = \frac{h\left[Y^{4-}\right]}{C^\circ\left[HY^{3-}\right]}$$

Q.3 Dans l'ordre de l'augmentation du pH, on a la première courbe non nulle qui est celle de H_4Y, puis H_3Y^-, puis H_2Y^{2-}, puis HY^{3-}, et enfin Y^{4-}.

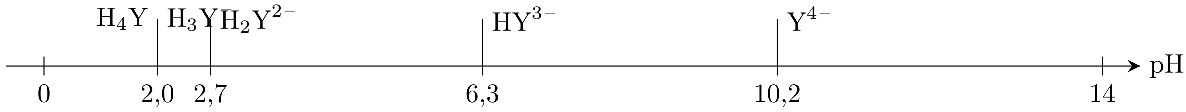
Par lecture graphique on a : $\mathrm{p}K_{A1} = 2{,}0$, $\mathrm{p}K_{A2} = 2{,}7$, $\mathrm{p}K_{A3} = 6{,}3$ et $\mathrm{p}K_{A4} = 10{,}2$.

Q.4 a) Les espèces amphotères sont : H_3Y^-, H_2Y^{2-}, et HY^{3-}.

b) L'espèce acide faible uniquement est : H_4Y.

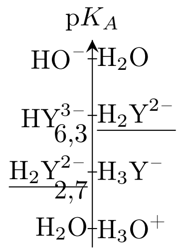
c) L'espèce base faibe uniquement est : Y^{4-}.

Q.5 On trace alors le diagramme de prédominance :



Q.6 Lors de la dissolution on a : $Na_2H_2Y_{(s)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + H_2Y^{2-}_{(aq)}$

On a alors $C_0 = \dfrac{0{,}02}{0{,}150} = 0{,}133\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ comme concentration initiale de H_2Y^{2-} en solution. On trace une échelle des $\mathrm{p}K_A$:



On a alors la réaction de dismutation : $2H_2Y^{2-}_{(aq)} = H_3Y^-_{(aq)} + HY^{3-}_{(aq)}$ qui est prépondérante.

Q.7 On effectue un tableau d'avancement de la réaction prépondérante :

	$2H_2Y^{2-}_{(aq)}$ =	$H_3Y^-_{(aq)}$ +	$HY^{3-}_{(aq)}$
$t = 0\,\mathrm{s}$	C_0	0	0
$t \to +\infty$	$C_0 - 2x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

$$K^\circ = \frac{a(H_3Y^-_{(aq)})a(HY^{3-}_{(aq)})}{a(H_2Y^{2-}_{(aq)})^2} = \frac{x_{eq}^2}{(C_0 - 2x_{eq})^2} \Longrightarrow x_{eq} = 2\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Donc à l'équilibre on a $\left[AH_3{}^+\right] = \left[AH^-\right] = x_{eq} = 2\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $\left[H_2Y^{2-}\right] = 0{,}131\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q.8 D'après les expression de K_{A2} et K_{A3} :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A2} + \log\left(\frac{\left[AH_2\right]}{\left[AH_3{}^+\right]}\right) \text{ et } \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A3} + \log\left(\frac{\left[AH^-\right]}{\left[AH_2\right]}\right)$$

on a alors : $2\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A2} + \mathrm{p}K_{A3} + \cancel{\log\left(\frac{\left[HY^{3-}\right]}{\left[H_3Y^-\right]}\right)} = 4{,}5$

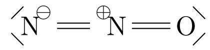
Q.9 On a la réaction suivante : $H_4Y_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} = H_2Y^{2-}_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)}$ or d'après l'expression de K_{A1} et K_{A2} on a :

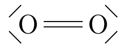
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A1} + \log\left(\frac{[H_3Y^-]}{[H_4Y]}\right) \text{ et } \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]}\right)$$

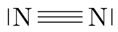
On obtient alors : $2\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A1} + \mathrm{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[H_2Y^{2-}]}{[H_4Y]}\right)$

On a alors : $[H_4Y] = [H_2Y^{2-}]\, 10^{\mathrm{p}K_{A1} + \mathrm{p}K_{A2} - 2\mathrm{pH}} \sim 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Solution de l'exercice 2 : Aspect cinétique de la décomposition de N_2O

Q.1 Soit N_2O : $N = 2\times 5 + 6 = 16e^- \Longrightarrow D = 8$ doublets $\Longrightarrow$ 

Soit O_2 : $N = 2\times 6 = 12e^- \Longrightarrow D = 6$ doublets $\Longrightarrow$ 

Soit N_2 : $N = 2\times 5 = 10e^- \Longrightarrow D = 5$ doublets $\Longrightarrow$ 

Q.2 On dresse le tableau d'avancement :

	$N_2O(g)$	$= N_2(g)$	$+ \frac{1}{2}O_2(g)$	Total gaz
$t=0$	n_1	0	0	n_1
t	$n_1 - \xi(t) = n(t)$	$\xi(t)$	$\frac{1}{2}\xi(t)$	$n_1 + \frac{1}{2}\xi(t)$

donc $P(t) = \dfrac{\left(n_1 + \frac{1}{2}\xi(t)\right)RT}{V}$ or $n(t) = n_1 - \xi(t) \Longrightarrow \xi(t) = n_1 - n(t)$

$\Longrightarrow P(t) = \left(n_1 + \frac{1}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)\right)\dfrac{RT}{V}$ or $P_1 = \dfrac{n_1RT}{V}$ donc $P(t) = \dfrac{3}{2}P_1 - n(t)\dfrac{RT}{2V}$

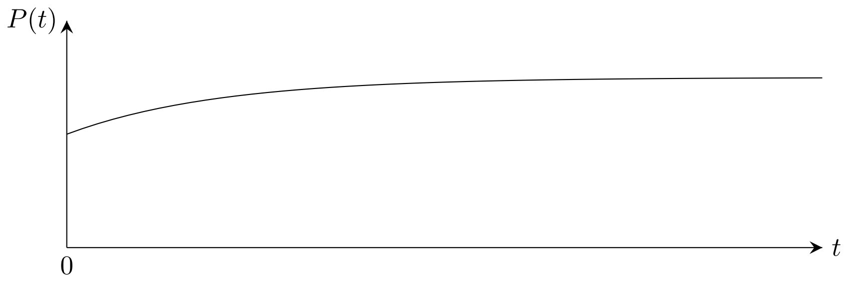
$$\boxed{P(t) - \frac{3}{2}P_1 = -\frac{n(t)RT}{2V}}$$

Q.3 Soit $r = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$ or $\xi = n_1 - n(t)$ donc $\boxed{r = -\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}}$ or $\dfrac{n}{V} = -\dfrac{2}{RT}\left(P(t) - \dfrac{3}{2}P_1\right) \Longrightarrow \boxed{r = \dfrac{2}{RT}\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}}$

Q.4 On a alors $r = k\left(\dfrac{n(t)}{V}\right)$ donc $\dfrac{2}{RT}\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{2k}{RT}\left(P(t) - \dfrac{3}{2}P_1\right)$ soit $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} + kP(t) = \dfrac{3k}{2}P_1}$

Q.5 Soit $P(t) = P_h(t) + P_\infty$ avec $P_h(t) = Ae^{-kt}$ et $P_\infty = \dfrac{3}{2}P_1$ en sachant que $P(t=0) = P_1 = A + \dfrac{3}{2}P_1$ on a :

$$\boxed{P(t) = \frac{P_1}{2}\left(3 - e^{-kt}\right)}$$



Q.6 D'après le tableau de donnée on obtient : $\underline{k = 11\times 10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}}$

Q.7 Soit $n(t_{1/2}) = \dfrac{n_1}{2} \Longleftrightarrow \dfrac{3}{2}P_1 - P(t_{1/2}) = \dfrac{P_1}{2} \Longleftrightarrow \dfrac{3}{2}\cancel{P_1} - \dfrac{\cancel{P_1}}{2}\left(3 - e^{-kt_{1/2}}\right) = \dfrac{\cancel{P_1}}{2} \Longleftrightarrow e^{-kt_{1/2}} = \dfrac{1}{2}$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}} \qquad \text{AN : } \underline{t_{1/2} = 63\,\mathrm{s}}$$

Q.8 Soit : $\boxed{k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}}$ on pose $T_1 = 873\,\mathrm{K}$ et $T_2 = 1200\,\mathrm{K}$:

$$\begin{cases} k(T_1) = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k(T_2) = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \Longrightarrow k(T_2) = k(T_1)e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \Longrightarrow t_{1/2}(T_2) = t_{1/2}(T_1)e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad \text{AN : } \underline{t_{1/2}(T_2) = 1{,}7\,\mathrm{ms}}$$

Q.9 Pour une durée de compression τ de l'ordre de $\tau \sim 10t_{1/2}$ à $T = 1200\,\mathrm{K}$, on peut conclure que la totalité de N_2O sera décomposé en N_2 et O_2 à la fin de la compression. Le mélange final sera donc un mélange de N_2 et O_2 avec 33% de O_2 au lieu de 20% dans l'air ce qui augmente le rendement énergétique de la combustion du carburant.

Solution de l'exercice 3 : Proteus One

Q.1 **Système :** $\{M(m)\}$
Référentiel : terrestre supposé galiléen noté $\mathscr{R}(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$.
Bilan des forces : $\vec{F}_L = e\vec{E}$ avec $\vec{E} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}(V) = E_0\vec{u}_x$ et $\vec{P}$ négligeable.
PFD : $m_0\vec{a}(M)_{\mathscr{R}} = \vec{F} \Longleftrightarrow \vec{a}(M)_{\mathscr{R}} = \dfrac{e}{m_0}\vec{E} \Longleftrightarrow \vec{a}(M)_{\mathscr{R}} = \dfrac{eE_0}{m_0}\vec{u}_x$
L'accélération est un vecteur constant, le mouvement est donc uniformément accéléré.
TEM : $\Delta\mathscr{E}_m = 0$ car la force de Lorentz est conservative

$$\mathscr{E}_{mi} = \mathscr{E}_{mf} \quad \Longleftrightarrow 0 + eU_M = \frac{1}{2}m_0v_1^2 + 0 \quad \Longrightarrow \boxed{v_1 = \frac{2eU_M}{m_0}} \qquad \underline{\text{AN : } v_1 4{,}4\times10^6\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$

Q.2 Dans le cylindre le force exercée sur le proton est : $\vec{F} = e\vec{v}\wedge\vec{B}$ et il reçoit une puissance $\mathscr{P}(\vec{F}) = \vec{F}\cdot\vec{v} = 0$ car la force est orthogonale à la vitesse par définition.
TPC : $\dfrac{\mathrm{d}\mathscr{E}_c}{\mathrm{d}t} = \mathscr{P}(\vec{F}) = 0 \quad \Longleftarrow \mathscr{E}_c = C^{te} \Longrightarrow v = C^{te}$
Le mouvement est uniforme.
Repère de Frenet : $\vec{v} = v_1\vec{u}_T$ et $\vec{a}(M) = \dfrac{\mathrm{d}v_1}{\mathrm{d}t}\vec{u}_T + \dfrac{v_1^2}{R}\vec{u}_N$ soit $\vec{a}(M) = \dfrac{v_1^2}{R}\vec{u}_N$
PFD : $m_0\vec{a}(M) = \vec{F} \quad m_0\dfrac{v_1^2}{R_1}\vec{u}_N = ev_1B\overrightarrow{u_T}\wedge\overrightarrow{u_N} \quad \Longleftrightarrow m_0\dfrac{v_1^2}{R_1}\vec{u}_N = -ev_1B\vec{u}_N$

$$\boxed{R_1 = -\frac{m_0v_1}{eB}} \qquad \underline{\text{AN : } |R_1| \simeq 9{,}1\,\mathrm{mm}}$$

Q.3 On calcule la durée Δt pour parcourir la moitié du cercle :

$$\Delta t = \frac{\pi R_1}{v_1} = \frac{\pi m_0}{eB}$$

L'expression de Δt ne dépend que des propriétés de la particules (e et m_0) et du champ magnétique (B).

Q.4 On veut alors que $u = -U_M$ pour que l'accélération se fasse dans le bon sens, on doit alors avoir $f = \dfrac{1}{2\Delta t} = f_c$. $\underline{\text{AN : } f \simeq 76\,\mathrm{MHz}}$.

Q.5 **TEM :** $\Delta\mathscr{E}_m = 0$ car la force de Lorentz est conservative

$$\mathscr{E}_{mi} = \mathscr{E}_{mf} \quad \Longleftrightarrow \frac{1}{2}m_0v_1^2 + eU_M = \frac{1}{2}m_0v_2^2 + 0 \quad \Longrightarrow \boxed{v_2 = \sqrt{\frac{2eU_M}{m_0} + v_1^2} = v_1\sqrt{2}} \qquad \underline{\text{AN : } v_2 6{,}2\times10^6\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$

On calcule alors $R_2 = -\dfrac{m_0v_2}{eB} = R_1\sqrt{2}$. $\underline{\text{AN : } |R_2| \simeq 13\,\mathrm{mm}}$

Q.6 En supposant que la fréquence cyclotron est toujours valable en relativité :

$$f_c' = \frac{eB}{2\pi m} = \frac{eB}{2\pi m_0}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

La fréquence dépend maintenant de la vitesse, lorsque la vitesse augmente, on voit que f_c' diminue.

Solution de l'exercice 4 : Montagne russe

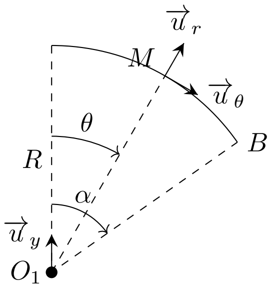
Q.1 **Système :** $\{M(m)\}$ chariot assimilé à un point M.
Référentiel : Terrestre supposé galiléen $\mathscr{R}_T = (O_1, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$.
Bilan des forces :

- $\vec{P} = -mg\vec{u}_y$ d'énergie potentielle associe : $E_p(y) = -mgy$ avec origine en O_1.
- $\vec{N}$ qui ne travaille pas.

TEM : $E_m(A) = E_m(B) \quad \Longleftrightarrow \quad \dfrac{1}{2}mv_B^2 + mgR\cos(\alpha) = mgR \quad \Longrightarrow \boxed{v_B = \sqrt{2gR(1-\cos(\alpha))}}$

Q.2 **Coordonnées :** On se place en coordonnées cylindriques entre A et B :

$$\vec{v}_{M/\mathscr{R}_T} = R\dot{\theta}^2\vec{u}_\theta \Longrightarrow \vec{a}_{M/\mathscr{R}_T} = -R\dot{\theta}^2\vec{u}_r + R\ddot{\theta}\vec{u}_\theta$$



En B on a $R\dot{\theta_B} = v_B = \sqrt{2gR(1-\cos\alpha)}$.

PFD en B **:** $m\vec{a}_{M/\mathscr{R}_T} = \vec{P} + \vec{N} = -mg\vec{u}_y + \|\overrightarrow{N_B}\|\vec{u}_r$

On projette sur $\vec{u}_r$: $-mR\dot{\theta_B}^2 = -mg\vec{u_y}\cdot\vec{u_r} + \|\overrightarrow{N_B}\|$

On a : $\overrightarrow{u}_y \cdot \overrightarrow{u}_r = 1\times 1\times\cos(\theta) = \cos\alpha$ pour $\theta = \alpha$ en B.

$$\boxed{\overrightarrow{N_B} = mg(3\cos\alpha - 2)\vec{u}_r} \text{ avec en } B\ \vec{u}_r = \frac{\overrightarrow{O_1B}}{R}$$

Le chariot va quitter la piste en B si $N = 0$ soit lorsque $\cos(\alpha_l) = 2/3$ soit $\alpha_l = 48\,\text{deg}$. Or d'après l'énoncé, on a $\alpha = 30\,\text{deg} < \alpha_l$. Le wagon ne va donc pas décoller.

Q.3 On va à chaque fois regarder la variation d'énergie potentielle depuis A donc la variation de hauteur depuis A :

TEM : $\Delta E_c = -\Delta E_p \iff E_{cC} - E_{cA} = E_{pA} - E_{pC} \iff \frac{1}{2}mv_C^2 = mg(R(1-\cos\alpha) + 2R\sin\alpha)$

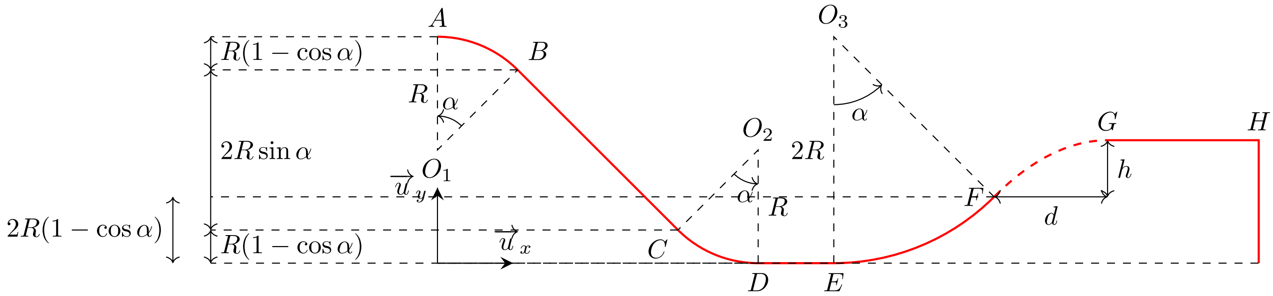
$$\boxed{v_C = \sqrt{2gR(1-\cos\alpha + 2\sin\alpha)}} \qquad \text{AN : } \underline{v_C = 3{,}0\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$

TEM : $\Delta E_c = -\Delta E_p \iff E_{cD} - E_{cA} = E_{pA} - E_{pD} \iff \frac{1}{2}mv_D^2 = mg(R(1-\cos\alpha) + 2R\sin\alpha + R(1-\cos\alpha))$

$$\boxed{v_D = \sqrt{4gR(1-\cos\alpha + \sin\alpha)} = v_E} \qquad \text{AN : } \underline{v_E = v_D = 3{,}2\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$

TEM : $\Delta E_c = -\Delta E_p \iff E_{cF} - E_{cA} = E_{pA} - E_{pF} \iff \frac{1}{2}mv_F^2 = mg(R(1-\cos\alpha) + 2R\sin\alpha + R(1-\cos\alpha) - 2R(1-\cos\alpha))$

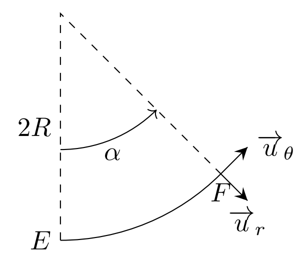
$$\boxed{v_F = \sqrt{4gR\sin\alpha}} \qquad \text{AN : } \underline{v_F = 2{,}8\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$



Q.4 **Bilan des forces :** $\vec{P} = -mg\vec{u}_y$

PFD : $m\vec{a}_{M/\mathscr{R}_T} = \ddot{x}\vec{u}_x + \ddot{y}\vec{u}_y = \vec{P} = -mg\vec{u}_y$

En sa plaçant en coordonnées cylindriques de centre O_3 en F :



$$\vec{v}_F = v_F\vec{u}_\theta \text{ avec en } F\ \theta = \alpha$$

En projetant dans le repère cartésien on obtient :

$$\vec{v_F} = v_F\cos\alpha\vec{u}_x + v_F\sin\alpha\vec{u}_y$$

On intègre alors les équations du mouvements : $\dot{x} = v_F\cos\alpha$ et $\dot{y} = v_F\sin\alpha - gt$

En posant les coordonnées du point $F(x_F, y_F)$: $x(t) = x_F + (v_F\cos\alpha)t$ et $y(t) = y_F + (v_F\sin\alpha)t - \frac{gt^2}{2}$

En G à $t = t_G$ on doit avoir : $\dot{y}(t = t_G) = 0 \Longrightarrow t_G = \frac{v_F}{g}\sin\alpha$ soit $h = y(t_G) - y_F$ et $d = x(t_G) - x_F$:

$$\boxed{d = 4R\sin^2\alpha\cos\alpha} \quad \text{et} \quad \boxed{h = 2R\sin^3\alpha} \quad \text{et} \quad \boxed{v_G = v_F\sin\alpha}$$

Q.5 **TEC :** $\Delta E_c = -\frac{1}{2}mv_G^2 = -F_0 d' \Longrightarrow \boxed{d' = \frac{2mgR\sin\alpha\cos^2\alpha}{F_0}}$.

··· FIN ···