Corrigé complet — Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Spécialité : Tuyaux sonores** Onde mécanique progressive · Retard et célérité · Ondes stationnaires · Mode fondamental et harmoniques · Hauteur d'un son · Célérité du son et température	4 pts	52 min	12 questions	p. 2
Ex 2	**Le radon et ses descendants** Radioactivité alpha et bêta moins · Lois de conservation de Soddy · Équivalence masse-énergie · Constante radioactive et demi-vie · Activité d'un échantillon · Loi de décroissance radioactive	4 pts	52 min	9 questions	p. 6
Ex 3	**Détermination de la viscosité du glycérol** Poussée d'Archimède · Force de frottement fluide · Principe d'inertie · Vitesse limite · Deuxième loi de Newton · Équation différentielle du premier ordre	5 pts	1 h 05	15 questions	p. 10
Ex 4	**Réactions totales?** Taux d'avancement final · Tableau d'avancement · Facteurs cinétiques et catalyse · Couples acide-base et constante d'acidité · Quotient de réaction et sens d'évolution · Diagramme de prédominance	7 pts	1 h 31	19 questions	p. 15

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Spécialité : Tuyaux sonores

Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Caractériser l'onde sonore qui se propage dans l'air à l'aide du vocabulaire proposé.

Le son a besoin d'un milieu matériel (l'air) pour se propager : l'onde est **mécanique**.

Elle s'éloigne de la source en transportant de l'énergie, sans transport de matière : elle est **progressive**.

Les tranches d'air vibrent dans la direction de propagation (compressions et dilatations) : elle est **longitudinale**.

L'onde sonore est une onde mécanique, progressive et longitudinale.

PIÈGE
Ne pas retenir « stationnaire » : le son émis à l'air libre se propage. Ne pas retenir non plus « électromagnétique » : le son ne traverse pas le vide.

1.2 L'auditeur peut-il déterminer la direction de la source S, située à 7,20 m de son oreille droite et à 7,10 m de son oreille gauche ?

Données utiles $v = 340\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 15 °C ; $d_D = 7{,}20$ m ; $d_G = 7{,}10$ m ; retard minimal : $1{,}0 \times 10^{-4}$ s

Le son met la durée $t_G = \dfrac{d_G}{v}$ pour atteindre l'oreille gauche et $t_D = \dfrac{d_D}{v}$ pour atteindre l'oreille droite.

Retard entre les deux oreilles :

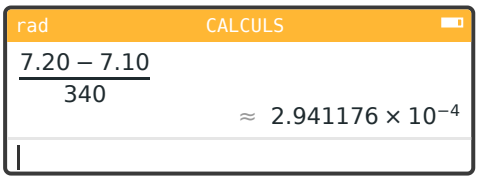
$$\tau = t_D - t_G = \frac{d_D - d_G}{v} = \frac{7{,}20 - 7{,}10}{340} = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \text{s}$$

$\tau = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \text{s} > 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{s}$: l'auditeur peut déterminer la direction de la source.

COMPRENDRE
La différence $7{,}20 - 7{,}10 = 0{,}10$ m n'a que deux chiffres significatifs : le retard s'écrit donc avec deux chiffres.

MÉTHODE
Un retard entre deux récepteurs se calcule avec la différence des distances à la source, divisée par la célérité. Inutile de calculer séparément chaque durée de parcours.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 À quel type d'ondes appartient le mode de vibration de la colonne d'air ?

La colonne d'air présente des ventres V et un nœud N de vibration dont la position est fixe : il n'y a pas de propagation apparente.

Le mode de vibration de la colonne d'air est une onde stationnaire.

COMPRENDRE
L'onde stationnaire résulte de la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie aux extrémités du tuyau, de même fréquence et de sens opposés.

2.1.2 Parmi l'intensité, la hauteur et le timbre, quelle caractéristique d'un son correspond à sa fréquence ?

La fréquence du son (celle de son fondamental) correspond à sa hauteur.

COMPRENDRE
Hauteur, timbre et harmoniques relevaient de l'enseignement de spécialité de l'ancien programme ; ces notions ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale. L'intensité sonore, elle, y figure toujours.

2.1.3 Pour une corde tendue entre deux points fixes, donner la distance entre deux ventres ou deux nœuds successifs en fonction de la longueur d'onde. En déduire la relation entre L, v et f pour le tuyau.

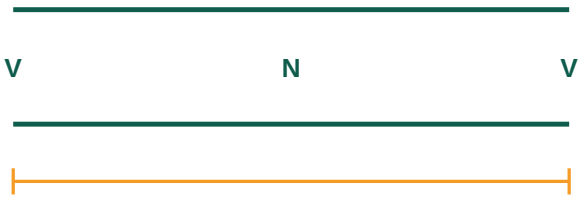
Sur une corde tendue, deux nœuds successifs (ou deux ventres successifs) sont séparés par une demi-longueur d'onde : $d = \frac{\lambda}{2}$.

Dans le mode fondamental, le tuyau ouvert porte un ventre à chaque extrémité et aucun autre ventre entre les deux. Sa longueur est donc la distance entre deux ventres successifs : $L = \frac{\lambda}{2}$.

Or $\lambda = \frac{v}{f}$, donc :

$$L = \frac{v}{2f}$$

PIÈGE
Écrire $L = \lambda$ en comptant « un fuseau entier » : entre les deux ventres V, il n'y a qu'une demi-longueur d'onde.



2.1.3 · Tuyau ouvert aux deux extrémités, mode fondamental

2.1.4 Justifier l'affirmation : « À un tuyau sonore long correspond un son grave ».

D'après 2.1.3, $f = \frac{v}{2L}$: à célérité v fixée, la fréquence du fondamental est inversement proportionnelle à la longueur du tuyau.

Plus L est grande, plus f est faible. Or un son de faible fréquence est un son grave.

Un tuyau long émet un son de basse fréquence, donc grave : l'affirmation est justifiée.

2.1.5 Exprimer en fonction de f la longueur L_2 du tuyau dont le fondamental correspond à l'harmonique de rang 2 du tuyau de longueur L. En déduire la relation entre L_2 et L.

L'harmonique de rang 2 du tuyau de longueur L a pour fréquence $f_2 = 2f$.

Cette fréquence est celle du fondamental du tuyau de longueur L_2 ; la relation de 2.1.3 donne :

$$L_2 = \frac{v}{2f_2} = \frac{v}{4f}$$

Comme $L = \frac{v}{2f}$:

$$L_2 = \frac{v}{4f} = \frac{L}{2}$$

COMPRENDRE
Diviser par deux la longueur d'un tuyau double la fréquence de son fondamental : le son monte d'une octave. Les harmoniques de rang n ont pour fréquence $f_n = nf$.

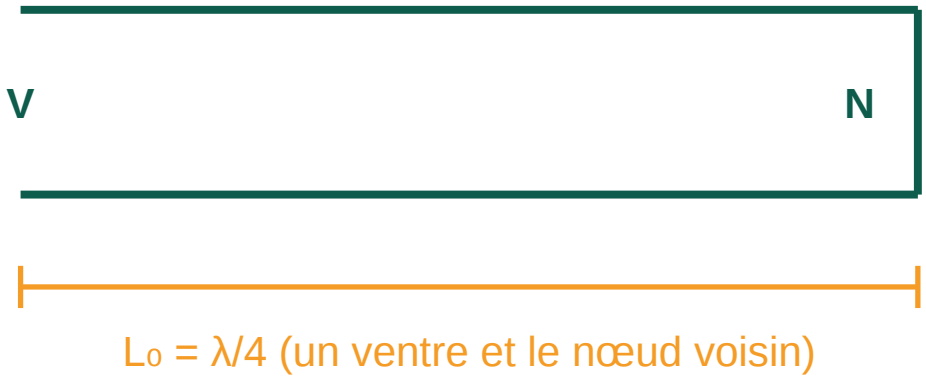
2.2.1 Par analogie avec une corde tendue entre deux points fixes, exprimer la fréquence f_0 du mode fondamental du tuyau fermé à une extrémité en fonction de v et L_0.

Sur une corde, un ventre et le nœud voisin sont séparés par un quart de longueur d'onde (la moitié de la distance entre deux nœuds).

Dans le mode fondamental, le tuyau porte un ventre à l'extrémité ouverte et un nœud à l'extrémité fermée, sans autre nœud ni ventre : $L_0 = \dfrac{\lambda}{4}$.

Avec $\lambda = \dfrac{v}{f_0}$: $L_0 = \dfrac{v}{4f_0}$, d'où :

$$\boxed{f_0 = \frac{v}{4L_0}}$$



2.2.1 · Tuyau fermé à une extrémité, mode fondamental

2.2.2 « Un tuyau ouvert aux deux extrémités sonne avec une fréquence double de celle d'un tuyau de même longueur, fermé à une extrémité. » Vrai ou faux ? Justifier.

Tuyau ouvert aux deux extrémités, de longueur L : $f = \dfrac{v}{2L}$ (2.1.3).

Tuyau fermé à une extrémité, de même longueur $L_0 = L$: $f_0 = \dfrac{v}{4L}$ (2.2.1).

Rapport des fréquences : $\dfrac{f}{f_0} = \dfrac{v}{2L} \times \dfrac{4L}{v} = 2$.

$f = 2f_0$: l'affirmation est vraie.

COMPRENDRE
Fermer l'extrémité d'un tuyau abaisse le son d'une octave. Les facteurs d'orgues obtiennent ainsi des sons graves avec des tuyaux deux fois plus courts.

2.3.1 Exprimer la célérité v à la température absolue T, puis v' à la température T'. En déduire v' en fonction de T, T' et v.

La célérité est proportionnelle à $\sqrt{T}$; en notant k le coefficient de proportionnalité :

$$v = k\sqrt{T} \qquad \text{et} \qquad v' = k\sqrt{T'}$$

En divisant membre à membre, k s'élimine : $\dfrac{v'}{v} = \dfrac{\sqrt{T'}}{\sqrt{T}}$.

$$\boxed{v' = v\sqrt{\frac{T'}{T}}}$$

PIÈGE
Écrire $v = kT$: la proportionnalité porte sur la racine carrée de la température absolue, pas sur la température elle-même.

2.3.2 Montrer que la nouvelle fréquence est $f' = \sqrt{\frac{T'}{T}}\, f$.

La longueur L du tuyau ne change pas avec la température de l'air. La relation de 2.1.3 s'écrit donc, pour chaque température :

$$f = \frac{v}{2L} \qquad \text{et} \qquad f' = \frac{v'}{2L}$$

D'où $\frac{f'}{f} = \frac{v'}{v} = \sqrt{\frac{T'}{T}}$ d'après 2.3.1.

$f' = \sqrt{\frac{T'}{T}}\, f$: c'est bien la relation attendue.

COMPRENDRE
La longueur d'onde est imposée par le tuyau ($\lambda = 2L$) : elle reste la même. Seule la célérité change, donc la fréquence la suit.

2.3.3 L'oreille distingue deux sons si $\log\left(\frac{f'}{f}\right)$ est supérieur à 5×10^{-3}. Peut-elle distinguer deux sons émis avec un écart de température de 7 °C ?

Données utiles $\theta = 15$ °C ; $\theta' = 22$ °C ; $T = 273{,}15 + \theta$; $f' = \sqrt{\frac{T'}{T}}\, f$ (2.3.2)

Températures absolues : $T = 273{,}15 + 15 = 288{,}15$ K et $T' = 273{,}15 + 22 = 295{,}15$ K.

D'après 2.3.2 : $\frac{f'}{f} = \sqrt{\frac{T'}{T}}$, donc

$$\log\left(\frac{f'}{f}\right) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{T'}{T}\right) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{295{,}15}{288{,}15}\right) = 5{,}2 \times 10^{-3}$$

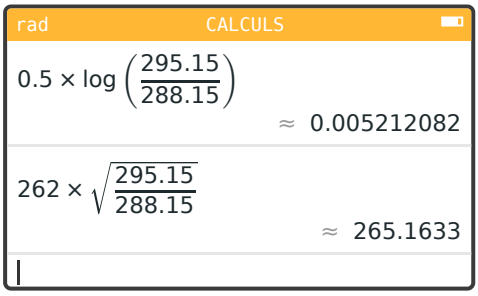
Cette valeur dépasse 5×10^{-3}, mais de très peu.

$\log\left(\frac{f'}{f}\right) = 5{,}2 \times 10^{-3} > 5 \times 10^{-3}$: l'oreille peut distinguer les deux sons, mais elle est à la limite de sa sensibilité.

PIÈGE
Utiliser les températures en degrés Celsius : $\sqrt{22/15}$ donnerait un écart énorme et faux. La loi en $\sqrt{T}$ n'est valable qu'avec la température absolue, en kelvins.

COMPRENDRE
Le seuil n'est donné qu'avec un chiffre significatif : la conclusion doit rester nuancée. En fréquence, le son passe de 262 Hz à environ 265 Hz.

À LA CALCULATRICE



Le radon et ses descendants

Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner la définition d'un noyau radioactif.

Un noyau radioactif est un noyau **instable** : il se transforme **spontanément** en un autre noyau (le noyau fils) en émettant une particule, souvent accompagnée d'un rayonnement γ.

Noyau radioactif : noyau instable qui se désintègre spontanément, de façon aléatoire, en émettant une particule.

COMPRENDRE
Trois mots sont attendus : instable, spontané, aléatoire. On ne peut pas prévoir l'instant où un noyau donné se désintègre ; seule l'évolution d'un grand nombre de noyaux suit une loi.

1.2 En s'aidant du texte, écrire les équations des désintégrations successives qui donnent les trois premiers descendants du radon 222.

Données utiles descendants successifs d'après le texte : polonium 218, plomb 214, bismuth 214 ; Z : Pb 82, Bi 83, Po 84, Rn 86

Dans chaque équation, le nombre de nucléons A et le nombre de charge Z se conservent (lois de Soddy).

Radon 222 → polonium 218 : $222 = 218 + A$ donc $A = 4$; $86 = 84 + Z$ donc $Z = 2$. La particule émise est un noyau d'hélium 4.

$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Polonium 218 → plomb 214 : $218 = 214 + 4$ et $84 = 82 + 2$.

$$^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Plomb 214 → bismuth 214 : A ne change pas et $82 = 83 - 1$. La particule émise est un électron.

$$^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^{4}_{2}\text{He}$; $^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He}$; $^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^{0}_{-1}\text{e}$

PIÈGE
Les « trois premiers descendants » sont le polonium 218, le plomb 214 et le bismuth 214. Chaque équation part du descendant précédent, pas à nouveau du radon.

MÉTHODE
Écrire d'abord le noyau père et le noyau fils avec leurs A et Z, puis déduire la particule par différence : $(4\,;2)$ donne un noyau d'hélium, $(0\,;-1)$ un électron.

1.3 Indiquer dans chaque cas le type de radioactivité.

- Radon 222 → polonium 218 : émission d'un noyau d'hélium $^{4}_{2}\text{He}$, radioactivité α.
- Polonium 218 → plomb 214 : émission d'un noyau d'hélium, radioactivité α.
- Plomb 214 → bismuth 214 : émission d'un électron $^{0}_{-1}\text{e}$, radioactivité β^-.

Deux désintégrations α (Rn 222 et Po 218), puis une désintégration β^- (Pb 214).

COMPRENDRE
L'électron émis en β^- ne vient pas du cortège électronique : dans le noyau, un neutron se transforme en proton. C'est pourquoi Z augmente de 1 alors que A reste égal à 214.

2.1 Donner l'expression de la variation d'énergie lors de la désintégration du bismuth 214 ($^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^{0}_{-1}\text{e}$) et préciser les unités des grandeurs dans le Système international.

La variation d'énergie est liée à la variation de masse du système par la relation d'Einstein :

$$\Delta E = \left(m_{\text{produits}} - m_{\text{réactif}}\right) c^2$$

$\Delta E = \left(m_{\text{Po}} + m_e - m_{\text{Bi}}\right) c^2$, avec ΔE en joules (J), les masses en kilogrammes (kg) et c en mètres par seconde ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

PIÈGE
L'ordre compte : masse finale moins masse initiale. Dans l'ordre inverse, le signe de ΔE est faux et l'interprétation (énergie cédée ou reçue) aussi.

2.2 Calculer l'énergie émise, en MeV, lors de cette désintégration, en faisant apparaître toutes les étapes du calcul.

Données utiles $m_{\text{Po}} = 213{,}995176$ u ; $m_{\text{Bi}} = 213{,}998691$ u ; $m_e = 5{,}49 \times 10^{-4}$ u ; $1\text{ u} = 1{,}6605402 \times 10^{-27}$ kg ; $c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $1\text{ eV} = 1{,}60210 \times 10^{-19}$ J

Variation de masse : $\Delta m = m_{\text{Po}} + m_e - m_{\text{Bi}}$

$$\Delta m = 213{,}995176 + 5{,}49 \times 10^{-4} - 213{,}998691 = -2{,}966 \times 10^{-3}\ \text{u}$$

Conversion en kilogrammes, puis énergie en joules :

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = -2{,}966 \times 10^{-3} \times 1{,}6605402 \times 10^{-27} \times \left(3{,}00 \times 10^{8}\right)^2$$

$$\Delta E = -4{,}43 \times 10^{-13}\ \text{J}$$

Conversion en MeV, avec $1\text{ MeV} = 1{,}60210 \times 10^{-13}$ J :

$$\Delta E = \frac{-4{,}43 \times 10^{-13}}{1{,}60210 \times 10^{-13}} = -2{,}77\ \text{MeV}$$

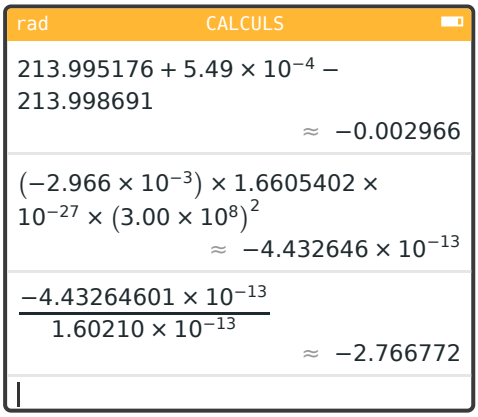
$\Delta E < 0$: la masse diminue et le système cède de l'énergie à l'extérieur.

Énergie émise : $|\Delta E| = 2{,}77\ \text{MeV}$

PIÈGE
Oublier de convertir les unités de masse atomique en kilogrammes avant de multiplier par c^2, ou confondre eV et MeV : $1\text{ MeV} = 10^6\text{ eV}$.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme c, la donnée la moins précise. La différence de masses, elle, se calcule avec toutes les décimales : arrondir les masses à 214 u donnerait un résultat nul.

À LA CALCULATRICE



3.1 Calculer la valeur de la constante radioactive λ du radon 222.

Données utiles $t_{1/2} = 3{,}82$ jours ; $\lambda \cdot t_{1/2} = \ln 2$

$\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$, avec $t_{1/2} = 3{,}82 \times 24 \times 3600 = 3{,}30 \times 10^{5}$ s.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{3{,}82 \times 24 \times 3600} = 2{,}10 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1}$$

$\lambda = 2{,}10 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1}$ (soit $0{,}181\ \text{jour}^{-1}$)

COMPRENDRE
L'unité de λ est l'inverse de celle de $t_{1/2}$. La valeur en s^{-1} est indispensable dès qu'une activité en becquerels intervient, car 1 Bq correspond à une désintégration par seconde.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$3.82 \times 24 \times 3600 \approx 330048$

$\dfrac{\ln(2)}{3.82 \times 24 \times 3600} \approx 2.100141 \times 10^{-6}$

$\dfrac{\ln(2)}{3.82} \approx 0.1814521$

3.2 Déterminer la masse de radon 222 contenue dans 1,0 m³ d'air de cette cave, en donnant d'abord le résultat sous forme littérale.

Données utiles activité : 6000 Bq par mètre cube ; $A = \lambda N$; $t_{1/2} = 3{,}82$ jours ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; $M = 222{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans $1{,}0\ \text{m}^3$ d'air, l'activité du radon est $A = 6000$ Bq.

Nombre de noyaux : $A = \lambda N$ donc $N = \dfrac{A}{\lambda}$.

Quantité de matière : $n = \dfrac{N}{N_A}$, et masse : $m = n\,M$.

$$m = \frac{A\,M}{\lambda\,N_A} = \frac{A\,t_{1/2}\,M}{\ln 2 \cdot N_A}$$

$$m = \frac{6000 \times 3{,}82 \times 24 \times 3600 \times 222{,}0}{\ln 2 \times 6{,}02 \times 10^{23}} = 1{,}05 \times 10^{-12}\ \text{g}$$

$$\boxed{m = \frac{A\,t_{1/2}\,M}{\ln 2 \cdot N_A} \approx 1{,}1 \times 10^{-12}\ \text{g}}$$

PIÈGE
Laisser $t_{1/2}$ en jours alors que A est en becquerels : le résultat serait 86 400 fois trop petit.

COMPRENDRE
Environ $2{,}9 \times 10^9$ noyaux, soit un millième de milliardième de gramme, suffisent pour 6000 désintégrations par seconde. Résultat arrondi à deux chiffres significatifs, comme le volume $1{,}0\ \text{m}^3$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{6000 \times 3.82 \times 24 \times 3600}{\ln(2)} \approx 2.856952 \times 10^9$

$\dfrac{6000 \times 3.82 \times 24 \times 3600 \times 222.0}{\ln(2) \times 6.02 \times 10^{23}} \approx 1.05356 \times 10^{-12}$

3.3 Le radon ne s'infiltrant plus et ne s'échappant pas, au bout de combien de jours son activité sera-t-elle de $400\ \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$?

Données utiles $A(t) = A_0\,e^{-\lambda t}$; $A_0 = 6000\ \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$; $A(t) = 400\ \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$; $t_{1/2} = 3{,}82$ jours

$A(t) = A_0\,e^{-\lambda t}$ donc $\dfrac{A(t)}{A_0} = e^{-\lambda t}$, soit $\ln\left(\dfrac{A(t)}{A_0}\right) = -\lambda t$.

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{A_0}{A(t)}\right) = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\left(\frac{A_0}{A(t)}\right)$$

En gardant $t_{1/2}$ en jours, t est directement en jours :

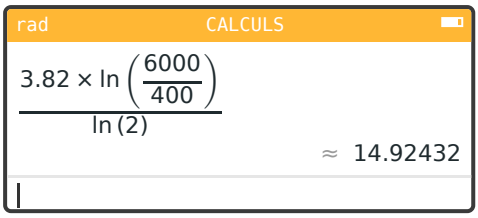
$$t = \frac{3{,}82}{\ln 2} \times \ln\left(\frac{6000}{400}\right) = 14{,}9\ \text{jours}$$

$t = 14{,}9$ jours : l'activité descend à $400\ \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ au bout d'environ 15 jours.

COMPRENDRE
Vérification rapide : diviser l'activité par 15, c'est un peu moins que la diviser par $2^4 = 16$. Il faut donc un peu moins de 4 demi-vies, soit un peu moins de 15,3 jours.

MÉTHODE
Pour isoler t dans une exponentielle : isoler $e^{-\lambda t}$, prendre le logarithme népérien des deux membres, puis utiliser $-\ln(x) = \ln(1/x)$ pour obtenir un temps positif.

À LA CALCULATRICE



3.4 Quelles mesures simples faut-il prendre pour diminuer la concentration en radon dans cette cave ?

D'après le texte, le radon vient du sol et s'accumule dans les lieux clos et peu ventilés. Deux mesures simples en découlent :

- **aérer et ventiler** la cave, pour évacuer le radon vers l'extérieur ;
- **améliorer l'étanchéité** des murs et du plancher, pour limiter son infiltration depuis le sol.

Aérer et ventiler la cave ; rendre les murs et le plancher plus étanches.

COMPRENDRE

Attendre ne suffit pas : le calcul de la question 3.3 suppose que le radon n'entre plus, alors que le sol en produit en permanence par la filiation de l'uranium 238.

Détermination de la viscosité du glycérol

Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 1 h 05**

1.1 Donner l'expression vectorielle du poids $\vec{P}$ de la bille en fonction de ρ_s, V, g et $\vec{j}$.

Masse de la bille : $m = \rho_s V$. Le poids est vertical, vers le bas, donc dans le sens de $\vec{j}$:

$\vec{P} = m\,g\,\vec{j} = \rho_s V g\,\vec{j}$

PIÈGE
L'axe $y'y$ est orienté vers le bas : le poids est selon $+\vec{j}$, sans signe moins.

1.2 Donner l'expression vectorielle de la poussée d'Archimède $\vec{F}_A$ en fonction de ρ_{gly}, V, g et $\vec{j}$.

La poussée d'Archimède est l'opposé du poids du glycérol déplacé, de masse $\rho_{gly} V$. Elle est verticale, vers le haut :

$\vec{F}_A = -\rho_{gly} V g\,\vec{j}$

PIÈGE
La masse volumique à utiliser est celle du fluide (ρ_{gly}), pas celle de l'acier ; le volume est celui de la bille, entièrement immergée.

1.3 La force de frottement a pour intensité $f = k\eta R v$ (loi de Stokes). Donner son expression vectorielle.

Le frottement s'oppose au mouvement. La bille descend : $\vec{v} = v\,\vec{j}$, donc $\vec{f}$ est dirigée vers le haut.

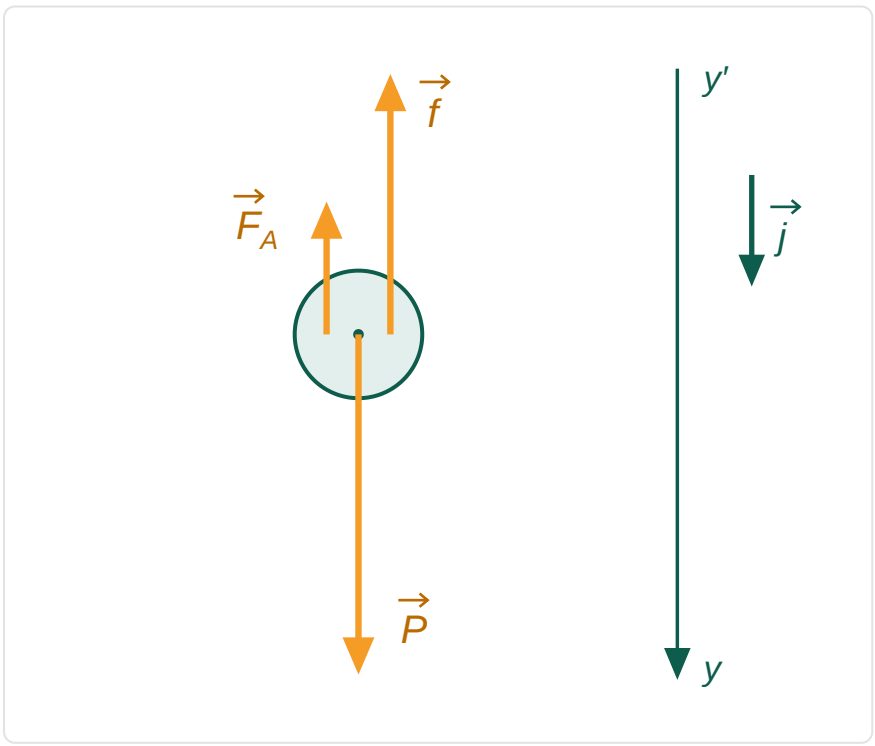
$\vec{f} = -k\eta R\,\vec{v} = -k\eta R v\,\vec{j}$

1.4 Représenter ces forces sur un schéma, sans souci d'échelle.

Les trois forces sont verticales et tracées à partir du centre de la bille (les deux flèches vers le haut sont légèrement décalées pour la lisibilité).

$\vec{P}$ vers le bas ; $\vec{F}_A$ et $\vec{f}$ vers le haut.

COMPRENDRE
Sans échelle imposée, seuls la direction, le sens et le point d'application comptent. Un schéma cohérent montre tout de même P plus grand que F_A, puisque l'acier est plus dense que le glycérol.



1.4 · Forces exercées sur la bille pendant la chute

2.1 Exprimer la vitesse limite v_{lim} en fonction de Δt_{ch} et L.

Entre D et F la vitesse est constante : la bille parcourt la distance L pendant la durée Δt_{ch}.

$$v_{lim} = \frac{L}{\Delta t_{ch}}$$

2.2 Écrire, en la justifiant, la relation vectorielle entre les forces exercées sur la bille entre les traits D et F.

Entre D et F, la bille a un mouvement rectiligne uniforme dans le référentiel du laboratoire, galiléen. D'après le principe d'inertie (première loi de Newton), les forces qu'elle subit se compensent :

$$\vec{P} + \vec{F}_A + \vec{f} = \vec{0}$$

PIÈGE
La justification attendue tient en trois mots-clés : mouvement rectiligne uniforme, référentiel galiléen, principe d'inertie. Écrire la relation seule ne rapporte qu'une partie des points.

2.3 En déduire l'expression $\eta = C(\rho_s - \rho_{gly})\,\Delta t_{ch}$ avec $C = \dfrac{gV}{kRL}$.

Avec les expressions de la partie 1, pour $v = v_{lim}$:

$\rho_s V g\,\vec{j} - \rho_{gly} V g\,\vec{j} - k\eta R\, v_{lim}\,\vec{j} = \vec{0}$

En projection sur l'axe $y'y$: $\quad k\eta R\, v_{lim} = (\rho_s - \rho_{gly})\, V g$

Or $v_{lim} = \dfrac{L}{\Delta t_{ch}}$ (2.1), donc $k\eta R \dfrac{L}{\Delta t_{ch}} = (\rho_s - \rho_{gly})\, V g$, soit

$$\eta = \frac{gV}{kRL}\,(\rho_s - \rho_{gly})\,\Delta t_{ch}$$

$\eta = C(\rho_s - \rho_{gly})\,\Delta t_{ch}$ avec $C = \dfrac{gV}{kRL}$: c'est l'expression attendue.

MÉTHODE
Viscosimètre à chute de bille : 1) forces qui se compensent à vitesse limite ; 2) projection sur l'axe vertical ; 3) remplacement de v_{lim} par $L/\Delta t_{ch}$. Une simple mesure de durée donne alors η.

2.4 Calculer la valeur de la viscosité η.

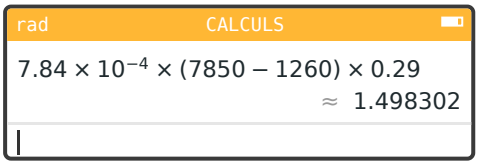
Données utiles $C = 7{,}84 \times 10^{-4}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$; $\Delta t_{ch} = 0{,}29\ \text{s}$; $\rho_s = 7850\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_{gly} = 1260\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\eta = C(\rho_s - \rho_{gly})\,\Delta t_{ch}$$
$$\eta = 7{,}84 \times 10^{-4} \times (7850 - 1260) \times 0{,}29$$

$$\eta = 1{,}5\ \text{Pa} \cdot \text{s}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $\Delta t_{ch} = 0{,}29$ s, la donnée la moins précise. Unité : $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \times \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times \text{s} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire le $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

À LA CALCULATRICE



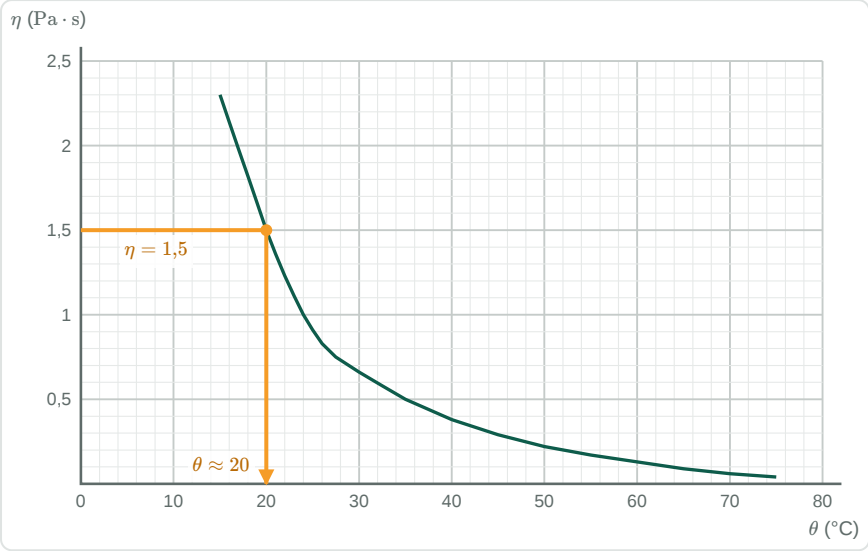
2.5 Déterminer graphiquement, sur la courbe de l'annexe, la température à laquelle l'expérience a été réalisée.

Données utiles $\eta = 1{,}5\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ (2.4)

Sur la courbe de l'annexe, on trace l'horizontale d'ordonnée $\eta = 1{,}5\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ jusqu'à la courbe, puis on descend verticalement jusqu'à l'axe des températures.

$$\theta \approx 20\ ^\circ\text{C}$$

COMPRENDRE
La viscosité du glycérol chute très vite quand la température augmente : entre 20 °C et 30 °C elle est divisée par plus de deux. La température doit donc rester stable pendant la mesure.



2.5 · Annexe complétée : lecture de la température pour $\eta = 1{,}5\ \text{Pa} \cdot \text{s}$

3.1.1 Identifier graphiquement les deux phases d'évolution de la vitesse et les nommer.

- De $t = 0$ à $t \approx 0{,}20$ s : la vitesse augmente, de moins en moins vite. C'est le **régime transitoire**.
- Au-delà : la vitesse garde une valeur constante, $v = v_{lim}$. C'est le **régime permanent**.

Régime transitoire (v croissante), puis régime permanent ($v = v_{lim}$ constante).

PIÈGE
L'annexe parle de « chute libre », mais ce n'en est pas une : la bille subit aussi la poussée d'Archimède et le frottement. En chute libre, v augmenterait indéfiniment.

3.1.2 Déterminer graphiquement le temps caractéristique τ et la valeur de la vitesse limite v_{lim}.

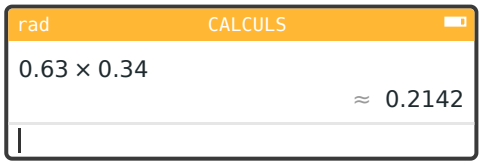
- v_{lim} est l'ordonnée de l'asymptote horizontale de la courbe, située juste sous la graduation 0,35 : $v_{lim} \approx 0{,}34\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- τ est l'abscisse du point d'intersection de la tangente à l'origine avec cette asymptote : $\tau \approx 0{,}04$ s.

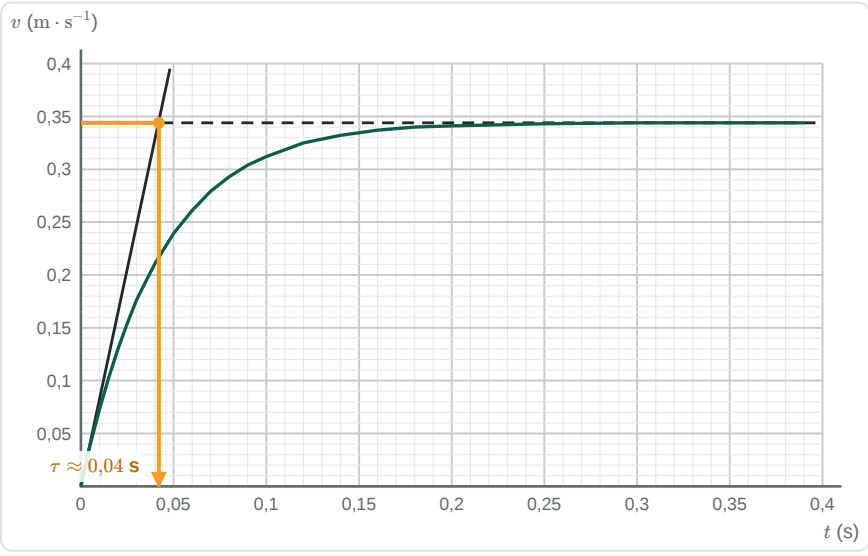
$v_{lim} \approx 0{,}34\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\tau \approx 0{,}04$ s

COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente à l'origine est peu précis : toute valeur de τ comprise entre 0,04 s et 0,05 s est acceptable, à condition que la construction figure sur l'annexe.

MÉTHODE
Vérification de τ sans tangente : c'est la date où v atteint 63 % de v_{lim}, soit ici $0{,}21\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. La courbe y passe vers 0,04 s.

À LA CALCULATRICE





3.1.2 · Annexe complétée : asymptote, tangente à l'origine, lecture de v_{lim} et de τ

3.1.3 Comment le graphe $v = f(t)$ permet-il d'étudier l'évolution de l'accélération au cours du temps ? Décrire cette évolution.

L'accélération est la dérivée de la vitesse : $a = \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$. À chaque date, elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $v = f(t)$.

- Régime transitoire : la tangente est de moins en moins inclinée, donc l'accélération diminue à partir de sa valeur maximale à $t = 0$.
- Régime permanent : la tangente est horizontale, l'accélération est nulle.

a est la pente de la tangente à la courbe : maximale à $t = 0$, elle décroît puis s'annule quand $v = v_{lim}$.

PIÈGE
Ne pas confondre « l'accélération diminue » et « la bille ralentit ». Tant que a est positive, la vitesse continue d'augmenter, simplement de moins en moins vite.

3.2.1 Par application de la deuxième loi de Newton, établir l'équation différentielle vérifiée par v et l'écrire sous la forme $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = A + B\,v$.

Système {bille}, de masse $m = \rho_s V$; référentiel du laboratoire supposé galiléen ; forces : $\vec{P}$, $\vec{F}_A$, $\vec{f}$.

Deuxième loi de Newton : $\vec{P} + \vec{F}_A + \vec{f} = m\,\vec{a}$

En projection sur l'axe $y'y$, avec $a = \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$:

$$\rho_s V g - \rho_{gly} V g - k\eta R\,v = \rho_s V \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$$

On divise par $\rho_s V$:

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = g\left(1 - \frac{\rho_{gly}}{\rho_s}\right) - \frac{k\eta R}{\rho_s V}\,v, \text{ soit } A = g\left(1 - \frac{\rho_{gly}}{\rho_s}\right) \text{ et } B = -\frac{k\eta R}{\rho_s V}$$

PIÈGE
La masse du second membre est celle de la bille, $\rho_s V$, et non celle du glycérol déplacé. Le signe moins fait partie de B : B est négatif.

COMPRENDRE
En régime permanent, $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$ donne $v_{lim} = -\dfrac{A}{B}$: on retrouve la relation de la question 2.3.

3.2.2 Calculer A et préciser son unité.

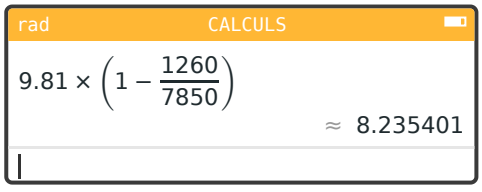
Données utiles $g = 9{,}81\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$; $\rho_s = 7850\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; $\rho_{gly} = 1260\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$

$$A = g\left(1 - \frac{\rho_{gly}}{\rho_s}\right) = 9{,}81 \times \left(1 - \frac{1260}{7850}\right)$$

Le rapport des masses volumiques est sans unité : A a l'unité de g, celle d'une accélération.

$A = 8{,}24\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$

À LA CALCULATRICE



3.2.3 En déduire la valeur de l'accélération a_0 de la bille à l'instant $t = 0$.

Données utiles $A = 8{,}24\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ (3.2.2)

À $t = 0$ la bille est lâchée sans vitesse initiale : $v(0) = 0$. L'équation différentielle donne alors

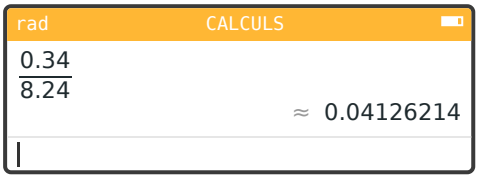
$$a_0 = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} = A + B \times 0 = A$$

$$\boxed{a_0 = A = 8{,}24\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}$$

COMPRENDRE

a_0 est inférieure à g : la poussée d'Archimède agit dès le départ. C'est aussi la pente de la tangente à l'origine : $\tau = \frac{v_{lim}}{a_0} \approx 0{,}041$ s, en accord avec la lecture de 3.1.2.

À LA CALCULATRICE



Réactions totales?

Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 4 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Donner l'expression du taux d'avancement final et la signification des termes utilisés.

x_f est l'avancement final, réellement atteint quand le système n'évolue plus. x_{max} est l'avancement maximal, celui qui serait atteint si le réactif limitant était entièrement consommé.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

COMPRENDRE
τ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1. On l'exprime parfois en pourcentage : ici $\tau = 70\,\%$.

1.2 La réaction de synthèse de l'ammoniac est-elle une réaction totale ? Justifier.

Données utiles $\tau = 0{,}70$

Une transformation totale vérifie $x_f = x_{max}$, soit $\tau = 1$. Ici $\tau = 0{,}70 < 1$: il reste des deux réactifs dans l'état final.

La synthèse de l'ammoniac n'est pas totale : elle est limitée.

1.3 Établir le tableau d'avancement relatif à cette réaction. En déduire la composition finale du mélange en quantité de matière.

Données utiles $n_i(\mathrm{N_2}) = 1{,}0 \times 10^2$ mol ; $n_i(\mathrm{H_2}) = 3{,}0 \times 10^2$ mol ; $\tau = 0{,}70$

Quantités de matière en mol :

État	$\mathrm{N_2\,(g)}$	$+\,3\,\mathrm{H_2\,(g)}$	$=\,2\,\mathrm{NH_3\,(g)}$
initial ($x = 0$)	$1{,}0 \times 10^2$	$3{,}0 \times 10^2$	0
en cours (x)	$1{,}0 \times 10^2 - x$	$3{,}0 \times 10^2 - 3x$	$2x$
final (x_f)	$1{,}0 \times 10^2 - x_f$	$3{,}0 \times 10^2 - 3x_f$	$2x_f$

Le mélange initial est stœchiométrique : si la transformation était totale, les deux réactifs disparaîtraient ensemble, $1{,}0 \times 10^2 - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = 1{,}0 \times 10^2$ mol.

$x_f = \tau \times x_{max} = 0{,}70 \times 1{,}0 \times 10^2 = 70$ mol.

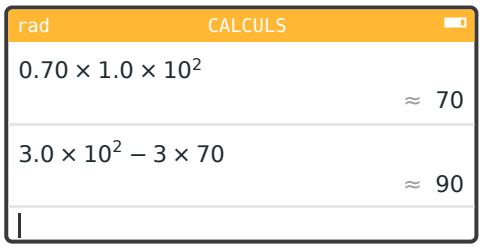
- $n_f(\mathrm{N_2}) = 1{,}0 \times 10^2 - 70 = 30$ mol
- $n_f(\mathrm{H_2}) = 3{,}0 \times 10^2 - 3 \times 70 = 90$ mol
- $n_f(\mathrm{NH_3}) = 2 \times 70 = 1{,}4 \times 10^2$ mol

$n_f(\mathrm{N_2}) = 30$ mol ; $n_f(\mathrm{H_2}) = 90$ mol ; $n_f(\mathrm{NH_3}) = 1{,}4 \times 10^2$ mol

PIÈGE
Oublier les nombres stœchiométriques : le dihydrogène disparaît trois fois plus vite que le diazote ($-3x$) et l'ammoniac apparaît en $2x$.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs : les résultats aussi. Écrire $1{,}4 \times 10^2$ mol plutôt que 140 mol l'affiche clairement.

À LA CALCULATRICE



1.4 Quel intérêt a-t-on, d'un point de vue microscopique, à choisir une température élevée lors d'une transformation chimique ?

Plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules est grande : elles se déplacent plus vite. Les chocs entre molécules de réactifs sont alors plus fréquents et plus énergiques, donc plus souvent efficaces.

Une température élevée augmente la vitesse de la transformation : l'état final est atteint plus rapidement.

COMPRENDRE
La température est un facteur cinétique. Un choc est efficace s'il est assez énergique pour rompre des liaisons et permettre la formation des produits.

1.5 Quel est le rôle du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac ?

Le ruthénium n'apparaît pas dans l'équation de la réaction : il est régénéré en fin de transformation.

Le catalyseur accélère la synthèse de l'ammoniac, sans modifier l'état final du système.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il réduit la durée nécessaire pour atteindre l'état final, mais le taux d'avancement final reste le même.

2.1 Donner l'expression puis calculer la quantité de matière d'ammoniac n_0 contenue dans le volume gazeux v.

Données utiles $v = 2{,}4 \times 10^{-1}$ L ; $V_m = 24{,}0$ L · mol^{-1}

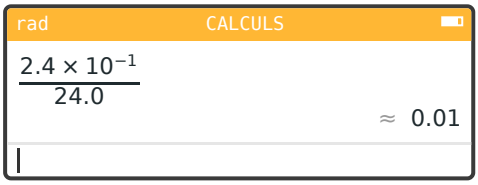
Pour un gaz : $n_0 = \dfrac{v}{V_m}$

$$n_0 = \frac{2{,}4 \times 10^{-1}}{24{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Utiliser $n = \dfrac{m}{M}$ ou $n = c \times V$: pour un gaz dont on connaît le volume, c'est le volume molaire qui donne la quantité de matière.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Rappeler la définition d'une base selon Brönsted.

Une base selon Brönsted est une espèce chimique capable de capter un ion hydrogène H^+ (un proton).

COMPRENDRE
À l'inverse, un acide est une espèce capable de céder un ion H^+. L'ammoniac NH_3 est la base du couple NH_4^+ / NH_3.

2.2.2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'ammoniac avec l'eau.

L'ammoniac, base du couple NH_4^+ / NH_3, capte un ion H^+ cédé par l'eau, acide du couple H_2O / HO^-.

$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$

MÉTHODE
Vérifier l'équation : conservation des éléments (1 N, 5 H, 1 O de chaque côté) et de la charge (0 à gauche, $+1 - 1 = 0$ à droite).

2.2.3 Calculer la quantité de matière d'ions hydroxyde présente dans la solution S.

Données utiles pH $= 10{,}6$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $V_S = 1{,}0$ L

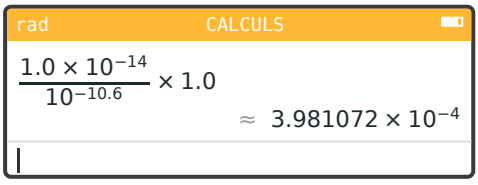
$[H_3O^+]_{eq} = 10^{-\text{pH}}$ et $K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$, donc $[HO^-]_{eq} = \dfrac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$.

$$n(HO^-)_{eq} = [HO^-]_{eq} \times V_S = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \times V_S = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-10{,}6}} \times 1{,}0$$

$n(HO^-)_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Calculer $10^{-10{,}6} = 2{,}5 \times 10^{-11}$ mol · L^{-1} et s'arrêter là : c'est la concentration en ions oxonium, pas en ions hydroxyde.

À LA CALCULATRICE



2.2.4 La transformation associée à la réaction écrite en 2.2.2 est-elle totale ? Justifier.

Données utiles $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.1) ; $n(\mathrm{HO^-})_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.2.3)

L'eau est en excès : si la transformation était totale, tout l'ammoniac réagirait et $x_{max} = n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

D'après l'équation, $x_f = n(\mathrm{HO^-})_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

$\tau = 4{,}0\,\% \ll 1$: la transformation n'est pas totale, elle est très limitée.

COMPRENDRE
Seulement 4 % des molécules d'ammoniac ont réagi avec l'eau : l'ammoniac est une base faible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{4.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-2}}$

$\approx$ 0.04

2.3.1 Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction 2.2.2 et déterminer sa valeur.

Données utiles $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.1) ; $[\mathrm{HO^-}]_{eq} = 10^{-3{,}4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.2.3) ; $V_S = 1{,}0$ L

L'eau est le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression :

$$K = \frac{[\mathrm{NH_4^+}]_{eq} \times [\mathrm{HO^-}]_{eq}}{[\mathrm{NH_3}]_{eq}}$$

D'après l'équation, il se forme autant d'ions ammonium que d'ions hydroxyde : $[\mathrm{NH_4^+}]_{eq} = [\mathrm{HO^-}]_{eq} = \dfrac{K_e}{10^{-\mathrm{pH}}} = 10^{-3{,}4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

L'ammoniac restant : $[\mathrm{NH_3}]_{eq} = \dfrac{n_0 - n(\mathrm{HO^-})_{eq}}{V_S} = \dfrac{n_0}{V_S} - [\mathrm{HO^-}]_{eq}$.

$$K = \frac{[\mathrm{HO^-}]_{eq}^2}{\frac{n_0}{V_S} - [\mathrm{HO^-}]_{eq}} = \frac{\left(10^{-3{,}4}\right)^2}{1{,}0 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}4}}$$

$K = 1{,}7 \times 10^{-5}$

PIÈGE
Prendre $[\mathrm{NH_3}]_{eq} = \dfrac{n_0}{V_S}$ sans retrancher l'ammoniac qui a réagi, ou oublier le carré au numérateur.

COMPRENDRE
K est très inférieure à 1 : cela confirme que la transformation est très limitée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{\left(10^{-3.4}\right)^2}{1.0 \times 10^{-2} - 10^{-3.4}}$

$\approx$ 1.650605×10^{-5}

2.3.2 En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $\mathrm{NH_4^+}$ / $\mathrm{NH_3}$.

Données utiles $K = 1{,}65 \times 10^{-5}$ (2.3.1, valeur non arrondie) ; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$

K_a est la constante d'équilibre de la réaction $\mathrm{NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$:

$$K_a = \frac{[\mathrm{NH_3}]_{eq} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{eq}}{[\mathrm{NH_4^+}]_{eq}}$$

On forme le produit $K_a \times K$: les concentrations en ammoniac et en ion ammonium se simplifient.

$$K_a \times K = [\mathrm{H_3O^+}]_{eq} \times [\mathrm{HO^-}]_{eq} = K_e \quad \text{donc} \quad K_a = \frac{K_e}{K}$$

$$K_a = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}65 \times 10^{-5}}$$

$K_a = 6{,}1 \times 10^{-10}$

PIÈGE
Calculer avec K arrondie à $1{,}7 \times 10^{-5}$ donne $5{,}9 \times 10^{-10}$: garder un chiffre de plus dans les calculs intermédiaires.

COMPRENDRE
Vérification : $\mathrm{p}K_a = -\log K_a = 9{,}2$, la valeur donnée dans la partie 3.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.0 \times 10^{-14}}{1.65 \times 10^{-5}}$

$\approx$ 6.060606×10^{-10}

3.1.1 Donner l'expression littérale puis calculer le quotient de réaction du système dans l'état d'équilibre, $Q_{r,eq}$.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a1}(CH_3CO_2H\ /\ CH_3CO_2^-) = 4{,}8$; $\mathrm{p}K_{a2}(NH_4^+\ /\ NH_3) = 9{,}2$

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq} \times [NH_3]_{eq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{eq}$ pour faire apparaître les constantes d'acidité des deux couples :

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}\,[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq}} \times \frac{[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}\,[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

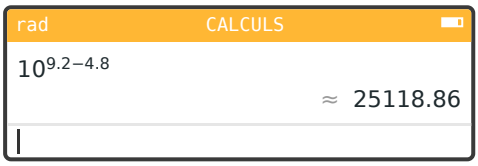
$$Q_{r,eq} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4}$$

$Q_{r,eq} = 2{,}5 \times 10^4$

COMPRENDRE
À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : il ne dépend pas des quantités introduites.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide d'un couple 1 et la base d'un couple 2 : $K = 10^{\mathrm{p}K_{a2} - \mathrm{p}K_{a1}}$. Elle est grande si l'acide qui réagit a le plus petit $\mathrm{p}K_a$.

À LA CALCULATRICE



3.1.2 Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial, $Q_{r,i}$? Le comparer à $Q_{r,eq}$ et conclure sur l'évolution du système.

Données utiles $Q_{r,eq} = 2{,}5 \times 10^4$ (3.1.1)

Dans l'état initial, on néglige la présence des ions éthanoate et ammonium : $[CH_3CO_2^-]_i = [NH_4^+]_i = 0$. Le numérateur du quotient est nul, donc $Q_{r,i} = 0$.

$Q_{r,i} = 0 < Q_{r,eq}$: le système évolue dans le sens direct de l'équation 1 (formation des ions éthanoate et ammonium).

MÉTHODE
Critère d'évolution : si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre.

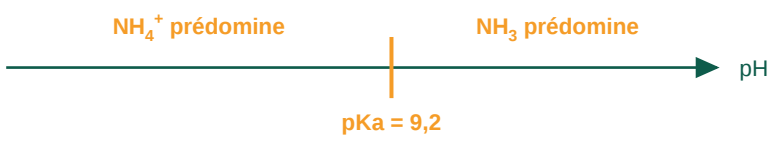
3.2.1 Pour le couple $NH_4^+\ /\ NH_3$, tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

Données utiles $\mathrm{p}K_a(NH_4^+\ /\ NH_3) = 9{,}2$

La frontière est placée à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = 9{,}2$. L'acide prédomine du côté des pH plus faibles, la base du côté des pH plus élevés.

NH_4^+ prédomine pour $\mathrm{pH} < 9{,}2$; NH_3 prédomine pour $\mathrm{pH} > 9{,}2$.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide du couple, NH_4^+, est toujours du côté des petits pH.



3.2.1 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

3.2.2 En déduire la relation entre $[NH_3]_{eq}$ et $[NH_4^+]_{eq}$ dans le mélange étudié.

Données utiles pH du mélange à l'équilibre : 9,2

Le pH du mélange vaut 9,2 : il est égal au pK_a du couple. On se trouve exactement sur la frontière du diagramme, aucune des deux espèces ne prédomine.

$$[NH_3]_{eq} = [NH_4^+]_{eq}$$

COMPRENDRE

Cela se retrouve avec $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$: si $pH = pK_a$, le logarithme est nul, donc le rapport vaut 1.

3.3 Donner, en la justifiant, la relation entre $[NH_4^+]_{eq}$ et $[CH_3CO_2^-]_{eq}$.

Ces deux ions sont absents dans l'état initial. D'après l'équation 1, chaque fois qu'un ion éthanoate se forme, un ion ammonium se forme aussi : leurs quantités sont égales à l'avancement x_{eq}. Ils occupent le même volume $V_A + V_B$.

$$[NH_4^+]_{eq} = [CH_3CO_2^-]_{eq}$$

3.4.1 En déduire la quantité de matière des espèces NH_4^+, $CH_3CO_2^-$, NH_3 et CH_3COOH présentes dans le mélange à l'équilibre.

Données utiles $[NH_4^+]_{eq} = 7{,}1 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_A = 100{,}0$ mL ; $V_B = 40{,}0$ mL ; $c_A = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $Q_{r,eq} = 10^{4,4}$ (3.1.1)

Le volume du mélange est $V_A + V_B = 140{,}0$ mL. D'après 3.2.2 et 3.3, les trois espèces NH_4^+, $CH_3CO_2^-$ et NH_3 ont la même concentration, donc la même quantité de matière :

$$n_{eq} = [NH_4^+]_{eq} \times (V_A + V_B) = 7{,}1 \times 10^{-2} \times 0{,}1400 = 9{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour l'acide éthanoïque, le tableau d'avancement donne $n(CH_3COOH)_{eq} = c_A V_A - x_{eq}$ avec $x_{eq} = n(NH_4^+)_{eq}$, soit $1{,}0 \times 10^{-2} - 9{,}9 \times 10^{-3}$: cette différence est nulle à la précision des données. Il reste donc très peu d'acide. On l'évalue avec le quotient de réaction, qui se simplifie car $[NH_4^+]_{eq} = [NH_3]_{eq}$:

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \quad \text{donc} \quad [CH_3COOH]_{eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{Q_{r,eq}}$$

$$n(CH_3COOH)_{eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{Q_{r,eq}} \times (V_A + V_B)$$

$$n(CH_3COOH)_{eq} = \frac{7{,}1 \times 10^{-2}}{10^{4,4}} \times 140{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

NH_4^+, $CH_3CO_2^-$ et NH_3 : $9{,}9 \times 10^{-3}$ mol chacun ; CH_3COOH : $4{,}0 \times 10^{-7}$ mol, quantité négligeable.

PIÈGE

Multiplier la concentration par V_A ou V_B seul : à l'équilibre, les espèces sont dans le mélange, de volume $V_A + V_B$ à convertir en litres.

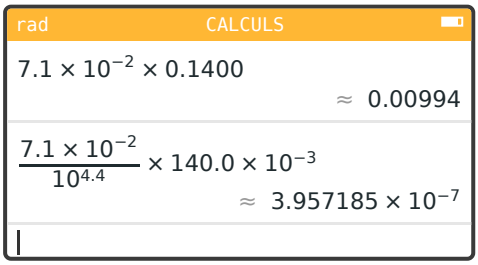
COMPRENDRE

Une soustraction de deux valeurs très proches, connues à deux chiffres significatifs, ne donne aucun chiffre fiable. Répondre « environ 0 mol » est acceptable ; le quotient de réaction donne l'ordre de grandeur.

COMPRENDRE

Contrôle par le tableau : $n(NH_3)_{eq} = c_B V_B - x_{eq} = 2{,}0 \times 10^{-2} - 9{,}9 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol, valeur compatible avec $9{,}9 \times 10^{-3}$ mol.

À LA CALCULATRICE



3.4.2 La transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac, modélisée par l'équation 1, est-elle totale ?

Données utiles $n_i(CH_3COOH) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $n_i(NH_3) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $x_{eq} = 9{,}9 \times 10^{-3}$ mol (3.4.1)

Quantités initiales : $n_i(CH_3COOH) = c_A V_A = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(NH_3) = c_B V_B = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol. L'acide éthanoïque est le réactif limitant : $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{9{,}9 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}99 \approx 1$$

L'acide éthanoïque a pratiquement disparu : il n'en reste que $4{,}0 \times 10^{-7}$ mol.

$\tau \approx 1$: la transformation peut être considérée comme totale.

COMPRENDRE

Ce résultat était prévisible : la constante d'équilibre $K = 2{,}5 \times 10^4$ est supérieure à 10^4, valeur à partir de laquelle on considère usuellement une transformation comme totale.

À LA CALCULATRICE

