

Problème 1

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale :



Tous les gaz sont supposés parfaits. $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1. On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à $T = 140^\circ\text{C}$ à l'instant initial.

a) Calculer la pression initiale dans le récipient.

b) Quelle sera la pression dans le récipient en fin d'évolution (durée infinie) ?

2. On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps, où $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient. Cette courbe est un segment de droite. On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient à l'instant $t = 8 \text{ s}$. En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k .

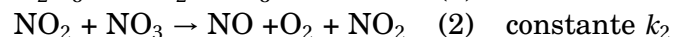
3. On recommence l'expérience avec deux moles de N_2O_5 . Au bout de combien de temps obtiendra-t-on le même rendement de 50 %. Commenter brièvement.

4. Etablir la loi donnant la pression totale P dans le récipient en fonction du temps et de la pression initiale.

5. L'expérience étant réalisée à 90°C , on mesure un temps de demi-réaction de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

6.a) Pourquoi ne peut-on pas considérer cette réaction comme élémentaire ?

De ce fait on propose le mécanisme suivant :



b) On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé et exprimer la constante k en fonction des constantes k_i des réactions élémentaires. On considère que l'équilibre (1) est établi rapidement.

Problème 2

Ce problème étudie plusieurs réactions de précipitation et des expériences permettant de les étudier. Les trois parties sont totalement indépendantes.

Partie 1 : Précipité avec le cuivre

Dans cette partie la température sera prise égale à 298 K .

Données :

On prendra $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) = 0,06 \log(x)$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Masse molaire atomique du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1- On considère 1 litre d'une solution de nitrate de cuivre II, $(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-)$ de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'ion Cu^{2+} s'entoure en fait spontanément de 6 molécules d'eau pour former une espèce $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ appelé ion Cu^{2+} hydraté, capable de céder un proton H^+ en réagissant sur l'eau.

a- Comment appelle-t-on une espèce capable de céder un proton ?

b- Donner la base conjuguée de l'ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

c- Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ avec l'eau.

d- Le pH de la solution obtenue vaut 4,6. Déterminer le pK_a de l'acide faible $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. (On pourra écrire $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sous la forme AH).

2- Lorsque l'on augmente le pH, l'ion Cu^{2+} peut donner un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ de produit de solubilité $K_{s1} = 10^{-20}$.

a- Déterminer le pH de début d'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ dans la solution de nitrate de cuivre (II), $(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-)$ de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b- Montrer alors que l'on peut négliger l'acidité de l'ion Cu^{2+} hydraté pour l'étude de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Dans la suite du problème, on néglige de fait l'acidité de l'ion Cu^{2+} .

3- Dosage d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et de nitrate de cuivre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

On réalise le dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$), acide fort, et de nitrate de cuivre II ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe du dosage est visualisée ci-dessous.

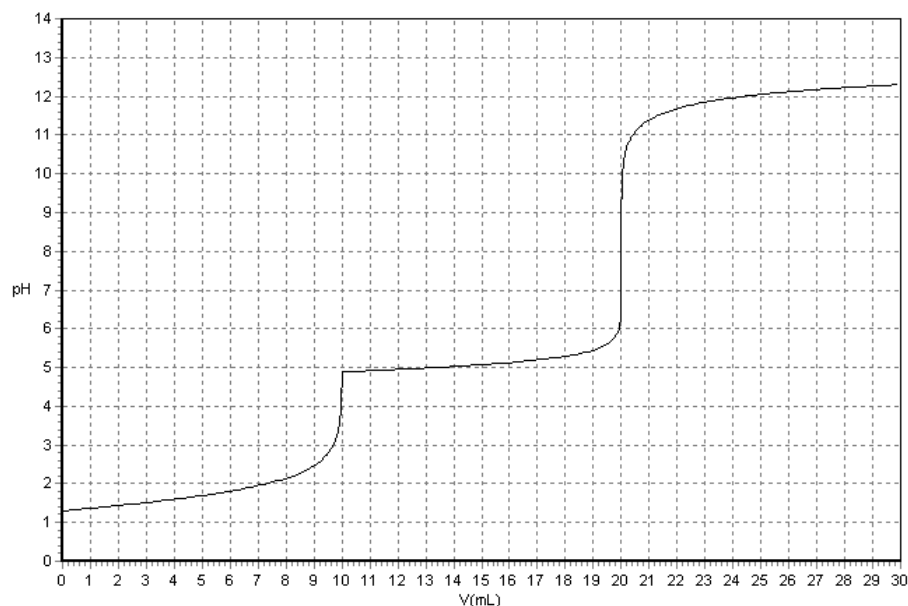


FIGURE 1: Courbe pHmétrique du dosage de 10 mL d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et de nitrate de cuivre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ par la soude NaOH à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

- Quelles sont les électrodes utilisées pour un dosage pHmétrique ?
- En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage et calculer leur constante d'équilibre.
- Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.
- Donner par lecture graphique, les valeurs des deux volumes équivalents.

e- Calculer la concentration C_1 en acide nitrique et la concentration C_2 en ions cuivre II Cu^{2+} de la solution initiale.

f- Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe, la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Partie 2 : Précipité avec les ions sulfate

Données spécifiques à la partie 2 :

La température est égale à 25°C . Toutes les constantes d'équilibre sont données à 25°C .

Le sulfate de baryum (BaSO_4) est un sel peu soluble dans l'eau qui a pour produit de solubilité : $K_s = 10^{-9,97}$.

Le nitrate de baryum et le sulfate de sodium sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

L'acide sulfurique se comporte en phase aqueuse comme un diacide. Sa première acidité est forte ;

la réaction : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est totale.

Sa seconde acidité associée à l'équilibre : $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ a pour constante d'équilibre $K_{a,3} = 10^{-2}$.

L'activité des espèces en solution aqueuse intervenant dans les réactions sera assimilée à leur concentration molaire exprimée en mol.L^{-1} .

Les ions baryum (Ba^{2+}) présents dans une solution peuvent être dosés en versant une solution contenant des ions sulfate. L'équivalence est souvent détectée en suivant la conductivité de la solution contenue dans le bécher.

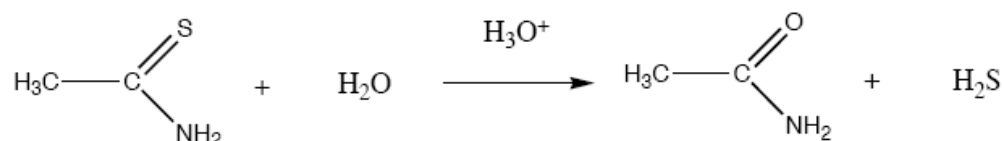
- Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.
- Lors du dosage de $V_{b1} = 50,00 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de baryum par une solution de sulfate de sodium de concentration molaire $C_0 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ un volume équivalent (V_{eq}) de $20,00 \text{ mL}$ est obtenu. Le pH de la solution reste lors de ce dosage supérieur à 7.
 - Exprimer le rapport : $[\text{HSO}_4^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction du pH de la solution et calculer sa valeur numérique pour $\text{pH} = 7$.
 - Pour $\text{pH} > 7$, la concentration molaire en HSO_4^- est-elle négligeable devant celle en SO_4^{2-} ?

- c- Calculer la concentration molaire en baryum (C_{b1}) de la solution analysée.
- d- Calculer la concentration molaire en baryum dans la solution à l'équivalence.
- e- Dédurre des questions précédentes le pourcentage molaire de baryum restant en solution à l'équivalence.

Partie 3 : Précipitation du sulfure de zinc

Il est possible de précipiter ZnS dans l'eau selon la réaction : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{S}_{(\text{aq})}^{2-} = \text{ZnS}_{(\text{aq})}$. On notera K_s la constante de solubilité correspondante.

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de ZnS , on a recours à une précipitation dite homogène où l'on génère H_2S in-situ par décomposition à chaud de thioacétamide TAA en milieu acide selon la réaction globale :



La cinétique de décomposition suit une loi du type :

$$-\frac{d[\text{TAA}]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{TAA}]$$

la constante cinétique k dépendant de la température selon une loi de type **ARRHENIUS**.

Dans la suite nous ferons les hypothèses suivantes :

- le milieu est chauffé instantanément à la date $t = 0$ à la température de travail T_0 , qui reste fixe pendant toute l'expérience
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peut être considéré comme constant pendant toute l'expérience.

- 1- A quoi sert la première hypothèse ? Dans quelle(s) condition(s) est-elle valide ?

- 2- Dans quelles conditions expérimentales la seconde hypothèse est-elle réaliste ?

- 3- En l'absence de tout phénomène de précipitation, exprimer la concentration en ions sulfures $[\text{S}^{2-}]$ en fonction du temps t , de $[\text{TAA}]_0$ la concentration initiale en TAA, de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} de H_2S .

Dans les conditions : $[\text{TAA}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$

on obtient selon le modèle précédent la courbe $[\text{S}^{2-}] = f(t)$ ci-contre :

- 4- Sachant que l'asymptote de cette courbe est proche de $[\text{S}^{2-}]_{t=\infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$, déterminer la valeur de k .

On suppose que le milieu contient également du nitrate de zinc à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $K_s = 10^{-20}$ dans les conditions de l'expérience. Un précipité commence à être détecté à la date $t = 3 \text{ min}$.

- 5- Calculer le quotient de réaction $Q = a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{S}^{2-})$ juste avant la précipitation, où a désigne l'activité des espèces considérées, égale au rapport de la concentration en mol.L^{-1} sur une concentration de 1 mol.L^{-1} . Comparer cette valeur à K_s , interpréter.
- 6- A l'aide d'hypothèses simples, donner une estimation du temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure.

Données pour l'ensemble de la partie 3

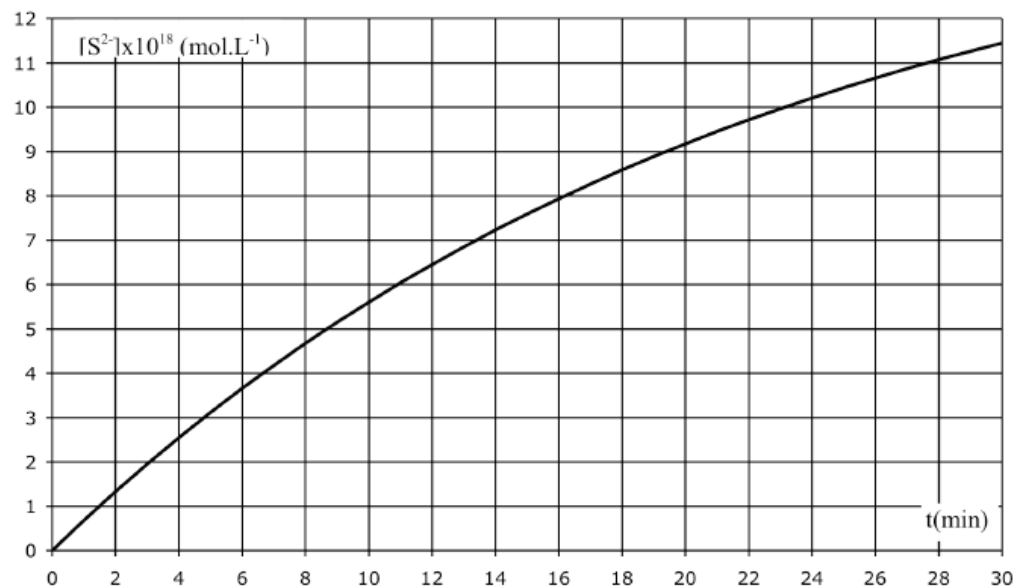
Numéros atomiques : $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{S}) = 16$ et $Z(\text{Cl}) = 17$

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16$

et $M(\text{S}) = 32$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\ln 10 \frac{RT}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$



Problème 3

La Terre est considérée comme un astre sphérique de centre O , de rayon R et de masse M . Le référentiel géocentrique est supposé galiléen. La Terre est animée par rapport à ce référentiel d'un mouvement de rotation uniforme de période T_1 .

On désigne par g_0 l'intensité du champ de gravitation terrestre à la surface de la Terre.

On place un satellite (S) de masse m sur une orbite circulaire C_0 située dans le plan équatorial et d'altitude z faible devant R .

On considère que sur l'orbite C_0 le satellite est soumis au champ de pesanteur $\vec{g}_0$ identique à celui qui règne au niveau du sol.

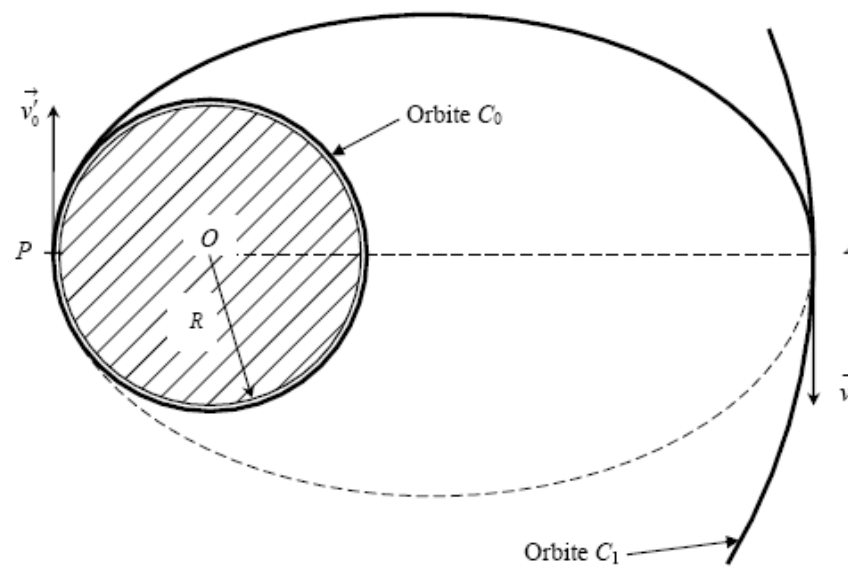
1 Déterminer la vitesse v_0 du satellite (S) en fonction de g_0 et R .

2 Exprimer la période T_0 du satellite (S) en fonction de g_0 et R .

3 Déterminer la vitesse v_E d'un point de l'équateur terrestre en fonction de R et T_1 ainsi que le rapport : $\left(\frac{v_E}{v_0}\right)^2$.

4 Application numérique : Calculer le rapport $\left(\frac{v_E}{v_0}\right)^2$ pour $R = 6400$ km, $g_0 = 9,81$ m.s⁻² et $T_1 = 24$ h.

Dans la suite du problème, on négligera v_E devant v_0 .



On place maintenant le satellite (S) sur une nouvelle orbite C_1 située dans le plan équatorial. On désire que (S) soit vu immobile de tout point de la surface terrestre.

On ne considère plus que z est très petit devant R .

5 Exprimer le champ de pesanteur g en fonction de g_0 .

6 Déterminer le rayon R_1 de cette nouvelle orbite C_1 . En déduire le rapport $x = \frac{R_1}{R}$.

7 Déterminer la vitesse v_1 du satellite (S) sur l'orbite C_1 en fonction de x et v_0 .

8 Exprimer en fonction de $K_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$ et de x , le travail W nécessaire pour amener le satellite (S) sur l'orbite C_1 depuis la surface terrestre.

La mise en orbite géostationnaire du satellite (S) est réalisée de la manière suivante :

- Phase 1 : On lance le satellite (S) depuis la surface terrestre sur l'orbite C_0 . On désigne par W_1 le travail nécessaire à cette opération.

- Phase 2 : En un point P de C_0 , on communique au satellite (S) en un temps très bref une nouvelle vitesse v'_0 de manière à le placer sur une orbite ellip-

tique tangente à C_1 au point A.

On désigne par v'_1 la vitesse du satellite (S) à son arrivée au point A.

- Phase 3 : Au point A, on fait passer la vitesse du satellite (S) de v'_1 à v_1 .

9 Exprimer W_1 le travail nécessaire à la phase 1 en fonction de K_0 .

10 Déduire de l'énergie sur C_0 et sur la trajectoire elliptique la vitesse v'_0 en fonction de v_0 et de x .

11 Exprimer le travail W_2 nécessaire à la phase 2 en fonction de K_0 et de x .

12 Déterminer la vitesse v'_1 en fonction de v_0 et de x .

13 Exprimer le travail W_3 nécessaire à la phase 3 en fonction de K_0 et de x . Comparer le travail W calculé à la question 8 et la somme $W_1 + W_2 + W_3$.

14 Déduire de la 3ème loi de KEPLER la durée t du transfert du satellite (S) de l'orbite C_0 à l'orbite C_1 en fonction de T_1 et de x .

Problème 4

1. Interaction gravitationnelle de 2 masses quelconques :

On considère le système matériel formé de 2 sphères homogènes S_1, S_2 de rayons respectifs r_1 et r_2 et de masses respectives m_1 et m_2 en interaction gravitationnelle de constante $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ (figure M.1). O est le centre de gravité du système; O_1 et O_2 sont les centres de gravité respectifs de chacune des sphères.

On pose $\vec{r} = \overrightarrow{O_1 O_2}$, $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$ et $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ et on se place dans un référentiel galiléen de centre O

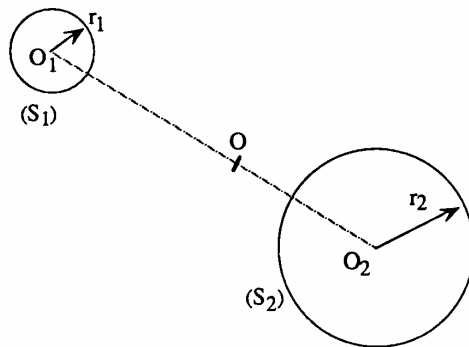


Fig. M.1 : Système matériel

1.1. Montrer que l'énergie mécanique E_m du système se met sous la forme :

$$E_m = \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{G m_1 m_2}{r}$$

Préciser :

- pourquoi l'énergie se conserve
- de quel paramètre initial elle peut dépendre
- quelles sont les limites sur r ou v eu égard à la validité de cette expression.

1.2. Montrer que le moment cinétique du système $\vec{\sigma}$ en O est égal à : $\vec{\sigma} = \vec{r} \wedge \mu \vec{v}$. Y a-t-il conservation de cette quantité? Préciser le type de mouvement obtenu.

2. Interaction gravitationnelle de 2 masses réelles : application au système terre-satellite :

On considère à présent le système formé par la terre (T) de masse $M = 5,976 \cdot 10^{24}$ kg, de rayon $R_T = 6400$ km et un satellite (S) de masse $m = 800$ kg.

2.1. Déterminer la position du centre de gravité O du système et calculer l'erreur relative commise en considérant que celui-ci se situe au centre O_2 de la terre. Donner la valeur de μ et la comparer à la masse du satellite.

2.2. Dans ces conditions, que deviennent les expressions précédentes (Energie mécanique totale, et moment cinétique)? Préciser en particulier ce que représente $\vec{v}$ dans ce cas particulier.

2.3. La trajectoire du satellite étant repérée en coordonnées polaires (r, θ) par rapport à la terre, montrer par une méthode énergétique que l'équation différentielle du mouvement de ce satellite est de la forme :

$$\left(\frac{du}{d\theta} \right)^2 + (u - \beta)^2 = \beta^2 \gamma \quad \text{où } u = \frac{1}{r}$$

On précisera les paramètres β et γ en fonction des données du problème.

On adoptera la notation : $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ et $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$.

2.4. Déterminer la solution de l'équation précédente, et l'identifier à la forme habituelle de l'équation du mouvement de deux corps en interaction gravitationnelle, soit

$$u = \frac{1}{r} = \frac{1}{ed} + \frac{\cos(\theta - \theta_0)}{d}$$

en explicitant les termes e et d en fonction des constantes β et γ . Préciser nom et signification physique de e et d . Faire le croquis correspondant à un repère dans lequel θ_0 est nul.

2.5. Quelle est la condition sur e pour qu'un observateur terrestre voie apparaître le satellite de façon périodique ? Exprimer en fonction des données du problème la condition qui en découle sur E_0 , valeur de référence pour l'énergie.

2.6. On rappelle que le périégée est le point de la trajectoire où r est minimal ; soit a la valeur correspondante. Montrer que la vitesse du satellite au périégée notée v_P obéit à une équation bicarrée. Exprimer v_P en fonction de a , M , e et G .

2.7. A partir de la question précédente, exprimer puis calculer l'altitude h d'un satellite géostationnaire.

Commentaires et correction :

Problème 1

Sujet proposé à nos amis de BCPST.

On demandait au début de montrer que la réaction étudiée était d'ordre 1. Beaucoup ont tenté un raisonnement à la chimiste : *supposons quelque chose, ce n'est pas contredit donc c'est vrai*. Il faut avoir bien étudié la question auparavant pour pouvoir faire ce genre de raisonnement. Ici cela marche. Une chance ! De façon générale, quand on peut faire une démonstration directe (c'est le cas ici), il faut privilégier cette démarche.

Le mécanisme en fin de problème n'a pas été toujours bien étudié. Il fallait définir seul(e) la vitesse à partir d'une des espèces de la réaction : ici O_2 qui n'apparaît qu'une fois dans le mécanisme est préférable (attention il y a un coefficient 1/2). Notez qu'il n'était pas ici nécessaire d'utiliser l'AEQS pour résoudre le problème.

Problème 2

Ce problème est une compilation de plusieurs épreuves.

La 1ère partie présentait un piège dans l'étude du dosage. Il y avait deux réactions en jeu dont l'une avait une constante plus grande que l'autre. Mais c'est celle de constante d'équilibre la plus petite qui se faisait en premier !

En effet le précipité de la réaction de plus grande constante n'apparaît pas tout de suite, donc ce ne peut pas être la réaction de dosage.

Par ailleurs pour comparer les deux constantes, il faut s'assurer que l'espèce titrante (ici HO^-) apparaît avec le même coefficient stœchiométrique dans les deux réactions.

Les deux parties suivantes ont été plutôt bien abordées.

Problème 3

Peu d'entre vous sont parvenus à maîtriser ce problème dans son entier.

Au départ, il est, comme toujours, indispensable de signaler le système, le référentiel et son caractère galiléen ou non. Ici, il fallait travailler dans le référentiel géocentrique.

Dans le calcul global du travail à effectuer pour placer le satellite sur son orbite géostationnaire (question 8), il fallait bien évidemment tenir compte du travail de la force gravitationnelle qu'il faut vaincre. Par ailleurs, j'ai vu beaucoup d'erreur de signe sur l'énergie potentielle : $E_p = -mgR$ ici, il ne fallait pas se faire piéger par la forme qui ressemble à mgz . Dans mgz , on suppose que g reste constant car on reste au voisinage de la Terre. Dans $-mgR$, on avait g variable avec R , et $-mgR$ était une écriture (malheureuse) pour $E_p = -\frac{\mathcal{G}mm_T}{R} = -m\left(\frac{\mathcal{G}m_T}{R^2}\right)R$

Problème 1

1. a) On a la réaction :

qtte (moles)	$N_2O_5 =$	$2 NO_2 +$	$1/2 O_2$	qtte total gaz
$t = 0$	n_0	—	—	n_0
t	$n_0 - x$	$2x$	$1/2x$	$n_0 + 3/2x$
t_∞	—	$2n_0$	$1/2n_0$	$5/2n_0$

À $t = 0$, la pression est donnée par la loi des gaz parfaits :

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} = 3,4 \text{ bar}$$

b) De la même façon, on trouve :

$$P_\infty = \frac{n_\infty RT}{V} = \frac{5/2 n_0 RT}{V} = 8,6 \text{ bar}$$

2. La pression partielle de N_2O_5 est définie par : $P_{N_2O_5} = \frac{n_{N_2O_5} RT}{V}$. D'après l'énoncé, on a :

$$\ln(P_{N_2O_5}) = At + B \quad (1)$$

où A et B sont des constantes. En dérivant (??) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{\frac{dP_{N_2O_5}}{dt}}{P_{N_2O_5}} = A \quad \text{ou} \quad \frac{dP_{N_2O_5}}{dt} = AP_{N_2O_5}$$

soit encore, à T et V constants,

$$\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = An_{N_2O_5}$$

ou, avec $[N_2O_5] = \frac{n_{N_2O_5}}{V}$ et $V = C^{te}$,

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = A[N_2O_5]$$

On a donc une cinétique d'ordre 1.

La solution de l'équation différentielle est :

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \exp(-kt) \quad \text{ou} \quad n_{N_2O_5} = n_{N_2O_5}(t=0) \exp(-kt)$$

avec k constante de vitesse. k vérifie

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_{N_2O_5}(t=0)}{n_{N_2O_5}} = 8,7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

3. Pour une réaction d'ordre 1, $\tau_{1/2}$ est indépendant de la quantité initiale. Il faut donc encore atteindre $\tau_{1/2} = 8$ s pour un rendement de 50 %.

4. La quantité totale de gaz est $n_{\text{tot}} = n_0 + 3/2x$ avec $n_{\text{N}_2\text{O}_5} = n_0 - x$. On a donc :

$$n_{\text{tot}} = n_0 + 3/2(n_0 - n_{\text{N}_2\text{O}_5}) = 5/2n_0 - 3/2n_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

ce qui correspond à :

$$P = 5/2P_0 - 3/2P_0 \exp(-kt)$$

5. D'après (??), $k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2$. D'après la loi d'ARRHENIUS $k = C \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$, on a donc :

$$\frac{k_{90}}{k_{140}} = \frac{\tau_{1/2,140}}{\tau_{1/2,90}} = \exp\left[-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_{90}} - \frac{1}{T_{140}}\right)\right]$$

d'où

$$E_A = \frac{-R \ln \frac{\tau_{1/2,140}}{\tau_{1/2,90}}}{\frac{1}{T_{90}} - \frac{1}{T_{140}}} = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6.a) Ce ne peut pas être une réaction élémentaire à cause du coefficient 1/2 devant O_2 .

b) La vitesse de la réaction : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ vaut :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Par ailleurs pour la réaction élémentaire (2), on a, d'après la loi de VAN'T HOFF :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3]$$

La réaction (1) donnant lieu à un équilibre rapide :

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} [\text{NO}_2] [\text{NO}_3]$$

d'où $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$ et

$$v = \frac{2k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .

Problème 2

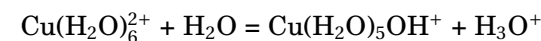
Partie 1 : Précipité avec le cuivre

Extraits CCP TSI 2008

1- a- Une espèce capable de céder un proton est appelé un acide.

b- La base conjuguée de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$

c- La réaction de l'ion avec l'eau est :



d- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (puisque le pH est inférieur à 6,5), on peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et, en considérant que l'acide est peu dissocié (à vérifier), on peut prendre $\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log c)$ et $\boxed{\text{pK}_a = 2\text{pH} + \log c = 7,2}$. On vérifie que $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$ et que l'acide est donc peu dissocié.

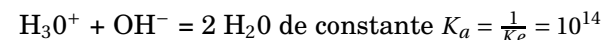
2- a- Lors du début de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, on peut appliquer la loi de GULDBERG et WAAGE pour la réaction de précipitation et, de plus, $[\text{Cu}^{2+}] = C_0$. Donc $K_{s1} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = C_0[\text{OH}^-]^2$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de précipitation demandé est donc $\text{pH} = 5$.

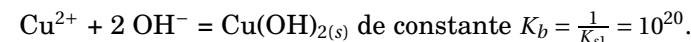
b- Lorsque $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ précipite à $\text{pH} = 5$, la base conjuguée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est très minoritaire par rapport à cet acide $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ puisque c'est seulement à partir de $\text{pH} = \text{pK}_a - 1 = 6,2$ que sa concentration commence à prendre de l'importance. On pourra donc négliger l'acidité de l'ion cuivre II hydraté pour l'étude de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

3- a- Pour un dosage pHmétrique, on utilise le plus couramment une électrode de verre (électrode de mesure) et une électrode au calomel saturé (électrode de référence). Ces deux électrodes sont souvent combinées.

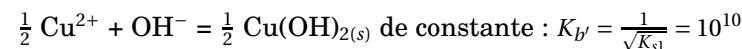
b- Deux réactions se font :
réaction (a) :



réaction (b) :



Pour comparer les deux réactions, on travaille avec la même quantité de OH^- , on considère donc la réaction (b') à la place de réaction (b) :



c- En comparant K_a et $K_{b'}$, on voit que c'est la réaction (a) qui se fait en premier (de toutes façons, pour que la réaction (b') se fasse, il faut que le produit $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^{1/2}$ atteigne la valeur $\sqrt{K_{s1}}$).

d- On lit sur la figure :

$V_{\text{éqa}} = 10 \text{ mL}$ et $V_{\text{éqb}'} = 20 \text{ mL}$.

e- Pour l'acide nitrique à la première équivalence, $C_{\text{acide}} \cdot V_{\text{acide}} = C_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$ soit ici :

$$C_1 \cdot V_0 = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{éqa}} \text{ et } \boxed{C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}}.$$

Pour les ions cuivre II, $\frac{C_2 V_0}{2} = C_{\text{OH}^-} \cdot (V_{\text{éqb}'} - V_{\text{éqa}})$ lors de la deuxième équivalence.

$$\text{On en tire : } \boxed{C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}.$$

f- Si on prend comme point le début de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, soit $\text{pH} = 4,8$,

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = C_2 \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{éqa}}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

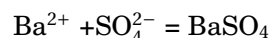
On retrouve alors

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 9,95 \cdot 10^{-21} \approx 10^{-20}.$$

Partie 2 : Précipité avec les ions sulfate

CCP MP 2008 Partie A et B

1. La réaction de dosage s'écrit :



2-1. Avec la constante d'acidité on obtient à l'équilibre :

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,3}} = 10^{-5} \text{ à } \text{pH} = 7$$

2-2. Pour $\text{pH} > 7$,

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,3}} < 10^{-5}$$

la concentration molaire en HSO_4^- est bien négligeable devant celle en SO_4^{2-} .

2-3. À l'équivalence du dosage les ions sulfates et les ions baryum ont été introduits en quantité stœchiométrique. On a donc :

$$C_{b1} = \frac{C_0 V_{\text{eq}}}{V_{b1}} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2-4. l'équivalence la solution est une solution saturée de sulfate de baryum on a donc :

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s} \approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

2-5. Il reste en solution

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{équivalence}}}{C_{b1}} = \frac{10^{-5}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0,35\%$$

des ions baryum initiaux

Partie 3 : Précipitation du sulfure de zinc

Extraits Mines-Ponts PSI 2008

1- La première hypothèse permet de faire une étude cinétique à température constante, de manière à ce que k soit bien une constante au cours de l'expérience. Pour être valide, il faut travailler dans une enceinte thermostatée en ayant préalablement thermostaté les 2 solutions avant de les mélanger.

2- L'hypothèse de pH constant est réaliste si on utilise une solution tampon ou si la concentration initiale en ions H_3O^+ est grande devant celle du TAA (au minimum 10 fois plus grande).

3- En intégrant la loi de vitesse (avec k et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ constants), on obtient :

$$[\text{TAA}] = [\text{TAA}]_0 e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t}$$

De plus, un bilan de matière de la réaction, conduit, à tout instant, à la relation :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= [\text{TAA}]_0 - [\text{TAA}] \\ &= [\text{TAA}]_0 (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t}) \end{aligned}$$

et les expressions des 2 constantes d'acidité donnent :

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

soit :

$$\boxed{[\text{S}^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{TAA}]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t})}$$

4- Pour $t \rightarrow +\infty$, $[\text{S}^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{TAA}]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$. Numériquement, on obtient avec $\text{pH} = 1$,

$$[\text{S}^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-17} (1 - e^{-0,1kt}).$$

En prenant un point de la courbe dont les coordonnées permettront de faire des calculs simples, par exemple : $t = 11 \text{ min}$, $[\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$, on en déduit une valeur de k :

$$k = 0,45 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

5- A $t = 3 \text{ min}$, juste avant la précipitation : $[\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ (lecture sur le graphe). Donc le quotient de la réaction vaut $Q = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-18}$, soit $Q = 2 \cdot 10^{-19}$. Or $K_s = 10^{-20}$; on a $Q > K_s$: à cette date, le précipité a commencé à se former

6- En supposant les réactions acido-basique (passage de H_2S à S^{2-} et la réaction de précipitation entre Zn^{2+} et S^{2-} instantanées (!), le temps nécessaire pour précipiter les $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions zinc correspond au temps nécessaire pour former $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2S par la réaction lente de décomposition du TAA. Or $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{TAA}]_0 (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t})$, soit :

$$t = -\frac{1}{k[\text{H}_3\text{O}^+]} \ln \left(1 - \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{TAA}]_0} \right) \\ = 15,6 \text{ min}$$

Problème 3

1. La relation fondamentale de la dynamique (RFD) appliquée au satellite, dans le référentiel géocentrique galiléen, s'écrit, en projection sur la direction du vecteur radial $\vec{e}_r$

$$-m \frac{v_0^2}{R} = -\frac{\mathcal{G}mM}{R^2} = -mg_0$$

où $\mathcal{G}$ représente la constante de gravitation universelle et M la masse de la Terre.

On a par ailleurs supposé $R + z \simeq R$. La quantité $g_0 = \frac{\mathcal{G}M}{R^2}$ représente le champ de gravitation à la surface de la Terre.

On en déduit :

$$v_0 = \sqrt{g_0 R}$$

2. La vitesse v_0 est égale à $v_0 = 2\pi R/T_0$ d'où :

$$T_0 = \frac{2\pi R}{\sqrt{g_0 R}} = 2\pi \sqrt{\frac{R}{g_0}}$$

3. La vitesse d'un point de l'équateur vaut $v_E = 2\pi R/T_1$ où T_1 est la période de rotation de la Terre. On a ainsi :

$$\left(\frac{v_E}{v_0} \right)^2 = \frac{4\pi^2 R^2}{T_1^2 g_0 R} = \frac{4\pi^2 R}{g_0 T_1^2}$$

4. L'application numérique conduit à :

$$\left(\frac{v_E}{v_0} \right)^2 = \frac{4\pi^2 \cdot 6400 \cdot 10^3}{9,81 \cdot (24 \cdot 3600)^2} = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

5. Le champ gravitationnel est égal à :

$$g = \frac{\mathcal{G}mm_T}{(R+z)^2} = \frac{\mathcal{G}mm_T}{R^2} \frac{R^2}{(R+z)^2} = g_0 \left(\frac{R}{R+z} \right)^2$$

6. La RFD conduit ici à :

$$-mR_1\omega^2 = -mg \quad \text{soit} \quad R_1 \left(\frac{2\pi}{T_1} \right)^2 = g_0 \left(\frac{R}{R+z} \right)^2 = g_0 \left(\frac{R}{R_1} \right)^2$$

d'où on tire :

$$R_1^3 = g_0 R^2 \left(\frac{T_1}{2\pi} \right)^2 \quad \text{d'où} \quad x = \frac{R_1}{R} = \sqrt[3]{\frac{g_0}{R} \left(\frac{T_1}{2\pi} \right)^2}$$

L'application numérique donne $x = 6,62$.

7. La RFD s'écrit ici :

$$\frac{v_1^2}{R_1} = g_0 \left(\frac{R}{R_1} \right)^2 = \frac{1}{R_1} g_0 R \frac{R}{R_1} \quad \text{soit} \quad v_1 = \frac{v_0}{\sqrt{x}}$$

8. Le travail de la force gravitationnelle pour passer de la Terre à l'orbite C_1 est égal à la diminution d'énergie gravitationnelle soit :

$$W_{\text{gravitation}} = -\frac{\mathcal{G}mM}{R} - \left(-\frac{\mathcal{G}mM}{R_1} \right) = -m \frac{\mathcal{G}M}{R} \left(1 - \frac{R}{R_1} \right) = -mg_0 R \left(1 - \frac{1}{x} \right)$$

Le Théorème de l'énergie cinétique (TEC) appliqué dans le référentiel géocentrique galiléen s'écrit :

$$\frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_E^2 = W + W_{\text{gravitation}}$$

où W est le travail à fournir pour passer de la Terre à C_1 .

On a donc :

$$W = \frac{1}{2}m\frac{v_0^2}{x} - \frac{1}{2}mv_E^2 - W_{\text{gravitation}}$$

En supposant $v_E^2 \ll v_0^2/x$ et avec $K_0 = 1/2mv_0^2 = 1/2mg_0R$, on obtient :

$$\begin{aligned} W &= \frac{K_0}{x} + mg_0R \left(1 - \frac{1}{x}\right) \\ &= K_0 \left[\frac{1}{x} + 2\left(1 - \frac{1}{x}\right) \right] = K_0 \left[2 - \frac{1}{x} \right] \end{aligned}$$

Finalement :
$$W = K_0 \left[\frac{2x-1}{x} \right]$$

9. Le travail W_1 s'obtient à partir du théorème de l'énergie cinétique :

$$W_1 = \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{1}{2}mv_E^2 \simeq K_0$$

On ne tient pas compte du travail de la force gravitationnelle car la distance au centre de la Terre ne varie pratiquement pas.

10. Sur la trajectoire C_0 , l'énergie mécanique est égale à :

$$E_{C_0} = \frac{1}{2}mv_0^2 - mg_0R = K_0 - 2K_0 = -K_0$$

Sur l'ellipse, l'énergie mécanique est donnée par la relation :

$$E = -\frac{\mathcal{G}mM}{2a}$$

où a est le demi grand axe de l'ellipse, c'est à dire ici $2a = R + R_1$.

On a donc :

$$E = -mg_0 \frac{R^2}{R+R_1} = -mg_0R \frac{1}{1+x} = -2K_0 \frac{1}{1+x}$$

La différence d'énergie correspond au gain d'énergie cinétique en P :

$$E - E_{C_0} = \frac{1}{2}mv_0'^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 = -2K_0 \frac{1}{1+x} - (-K_0)$$

d'où

$$\frac{1}{2}mv_0'^2 = 2K_0 \left[1 - \frac{1}{1+x} \right] = 2K_0 \frac{x}{1+x}$$

et finalement : $v_0'^2 = 2v_0^2 \frac{x}{1+x}$ soit :

$$v_0' = v_0 \sqrt{\frac{2x}{x+1}}$$

11. Le travail W_2 est tout simplement égal à $E - E_{C_0}$ soit :

$$W_2 = K_0 \left[1 - \frac{2}{1+x} \right] = K_0 \frac{x-1}{x+1}$$

12 La conservation du moment cinétique entre P et A se traduit par l'égalité :

$$mv_0'R = mv_1'R_1$$

d'où
$$v_1' = \frac{v_0'}{x} = v_0 \sqrt{\frac{2}{x(x+1)}}$$

13 Le travail W_3 correspond à la variation d'énergie cinétique d'après le TEC. On en déduit :

$$\begin{aligned} W_3 &= \frac{1}{2}mv_1'^2 - \frac{1}{2}mv_0'^2 = \frac{K_0}{x} - \frac{2K_0}{x^2} \frac{x}{1+x} \\ &= K_0 \frac{1+x-2}{x(1+x)} \end{aligned}$$

Soit encore :

$$W_3 = \frac{K_0}{x} \frac{x-1}{x+1}$$

Finalement, le travail total fourni est :

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 = K_0 \left[1 + \frac{x-1}{x+1} + \frac{x-1}{x(x+1)} \right] \\ &= K_0 \frac{x+x^2+x^2-x+x-1}{x(x+1)} = K_0 \frac{(x+1)(2x-1)}{x(x+1)} \end{aligned}$$

Ainsi $\boxed{W = K_0 \frac{2x-1}{x}}$

On retrouve exactement la valeur calculée à la question 8. La procédure décrite n'est donc pas plus coûteuse en énergie. L'avantage qu'elle présente est d'avoir en A une vitesse parfaitement tangente à la trajectoire C_1 , ce qui ne serait pas nécessairement le cas en prenant une trajectoire quelconque depuis la Terre.

14 D'après la 3^{ème} loi de KEPLER :

$$\frac{a^3}{T^2} = \frac{\mathcal{G}M}{4\pi^2} \text{ et } \frac{R_1^3}{T_1^2} = \frac{\mathcal{G}M}{4\pi^2}$$

Avec ici $a = (R + R_1)/2 = R(1+x)/2$ et $t = T/2$ pour la durée du transfert, on déduit des deux égalités précédentes :

$$\frac{R^3 \left(\frac{1+x}{2}\right)^3}{4t^2} = \frac{R_1^3}{T_1^2}$$

d'où $\boxed{t = \frac{T_1}{2} \left[\frac{1+x}{2x} \right]^{\frac{3}{2}}}.$