

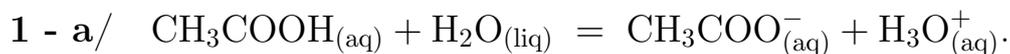
# Physique-chimie – DS 5

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

## I Synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique \_\_\_\_\_

### I.1 Entraînement

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



### I.2 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac, de formule  $\text{NH}_3$ , détient le record mondial de production d'un gaz. Sa production massive industrielle a débuté en 1913 avec le procédé sous catalyse haute pression mis au point par Haber et Bosch, qui est encore celui utilisé aujourd'hui, et qui exploite la réaction



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



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

La réaction (1) est non totale. On s'intéresse donc à son rendement, que l'on définit comme  $\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$ .

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

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

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

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

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

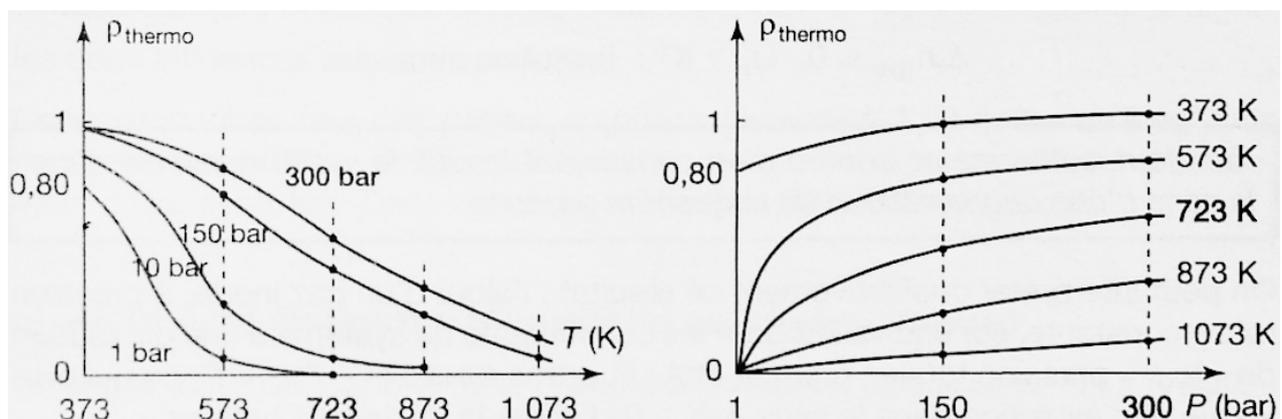
4 - Écrire un tableau d'avancement en quantité de matière.

Montrer que dans l'état final, on peut écrire  $n_{N_2} = n_0(1 - \alpha)$ ,  $n_{H_2} = 3n_0(1 - \alpha)$ , et  $n_{NH_3} = 2n_0\alpha$ .

5 - En déduire alors une expression de  $Q_r$  en fonction de  $\alpha$ ,  $p^\circ$  et  $p_{\text{tot}}$ .

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

Ceci permet de tracer la valeur du rendement  $\alpha$  (appelé  $\rho_{\text{thermo}}$  ci-dessous) pour différentes températures et pressions :



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

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

Donner un facteur limitant dans chaque cas.

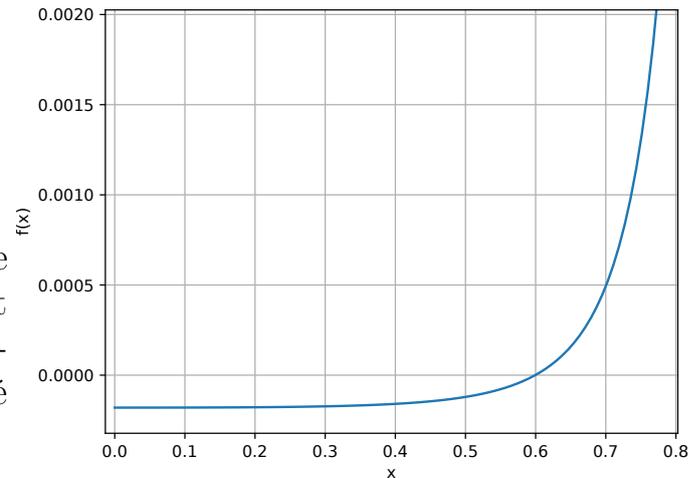
## I.3 Résolution de la LAM par dichotomie

Afin de résoudre l'équation  $Q_r(\alpha) = K^\circ$ , il est possible d'utiliser une méthode numérique. Nous voyons donc ici comment écrire un algorithme de résolution d'une équation qui utilise la méthode dichotomique.

On s'intéresse à l'équation  $f(x) = 0$ , avec

$$f(x) = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4} \frac{1}{P^2} - K^\circ,$$

où  $x \in [0,1]$  est le rendement,  $P$  une constante (la pression totale en bar), et  $K^\circ(723\text{ K}) = 1.8 \times 10^{-4}$  la constante d'équilibre pour une température donnée. Le tracé de la fonction est présenté ci-contre.



On utilise le langage Python, on suppose que les bibliothèques nécessaires sont importées et que le script commence déjà par les lignes suivantes :

```
P = 300
K0 = 1.8e-4
def f(x):
    return 16*x**2*(2-x)**2 / (27*(1-x)**4*P**2) - K0
```

- 9 - Quelles sont les propriétés de  $f$ , visibles sur le graphique, qui permettent d'appliquer la méthode de dichotomie ?
- 10 - Compléter l'algorithme de dichotomie ci-dessous pour qu'il retourne la valeur approchée de la solution de l'équation  $f(x) = 0$ .

```
epsilon = 1e-6
a = 0
b = 0.95

while
    m = (a+b)/2
    if
        a=
        b=
    else:
        a=
        b=

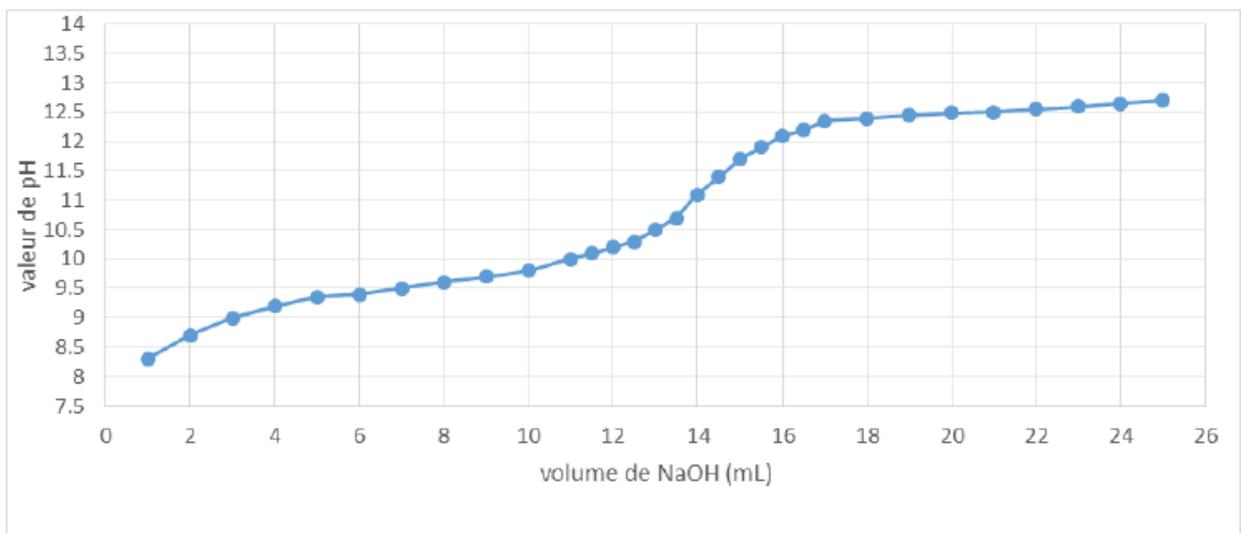
print(m)
```

## II Teneur en azote d'un engrais

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

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

- 11 - Le numéro atomique de l'azote N est  $Z = 7$ . Écrire sa structure électronique.  
Donner le schéma de Lewis de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , et de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ .
- 12 - Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- 13 - L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  est-il un acide ou une base selon Brønsted? Justifier la réponse et donner l'espèce conjuguée du couple.
- 14 - Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- 15 - La figure ci-après représente la courbe  $\text{pH} = f(V)$ , avec  $V$  le volume versé depuis la burette. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.

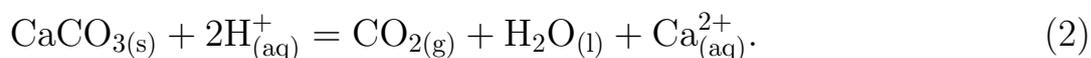


- 16 - Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 17 - Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  dans la fiole jaugée en fonction des données.

- 18 - L'application numérique donne  $7,00 \times 10^{-2}$  mol d'ions  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ . En déduire la quantité de matière de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
- 19 - Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

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

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



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

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

On envisage deux méthodes qui permettent chacune de mesurer l'évolution de l'avancement  $x$  de cette réaction au cours du temps, et donc d'étudier sa cinétique. Attention, contrairement aux notations habituelles, dans tout ce problème  $x$  est l'avancement en mole (et non pas en concentration).

Les trois sous-parties sont plutôt indépendantes.

#### III.1 Première méthode

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

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

- 21 - Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone  $n(\text{CO}_2)$  à chaque instant  $t$  en fonction de la pression  $p(\text{CO}_2)$ .
- 22 - Établir la relation entre l'avancement  $x$  (avancement en moles) de la réaction (2) et  $n(\text{CO}_2)$ . Effectuer l'application numérique à  $t = 100$  s afin de compléter le tableau de valeurs suivant. On prendra  $\frac{1}{RT} \simeq 4 \times 10^{-4} \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$ .

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

## III.2 Seconde méthode

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

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

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

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

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

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

**24** - Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

## III.3 Étude de la cinétique

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

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

où  $\alpha$  est l'ordre de la réaction.

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

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

Établir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t.$$

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

Établir alors la relation suivante :

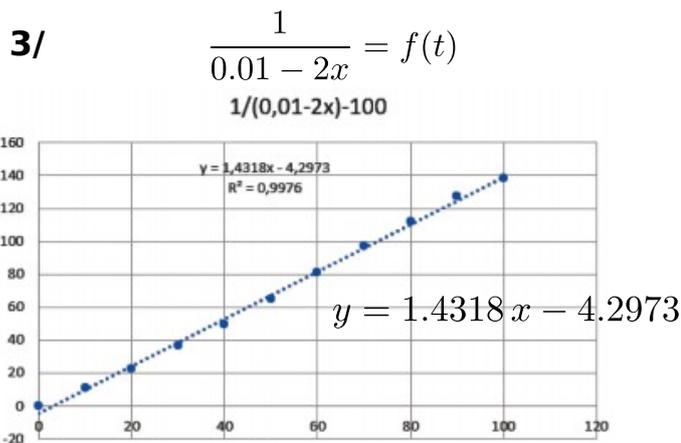
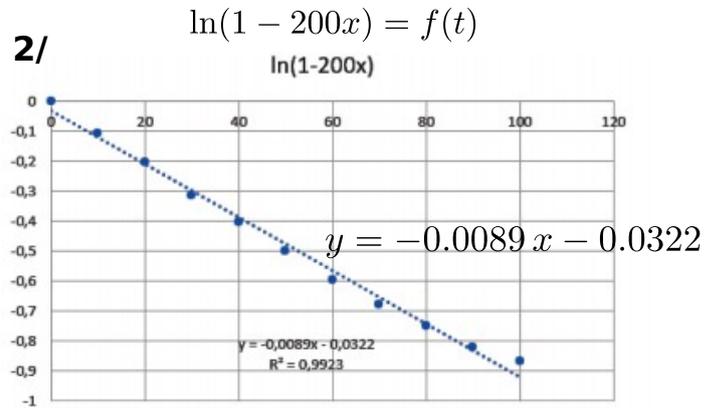
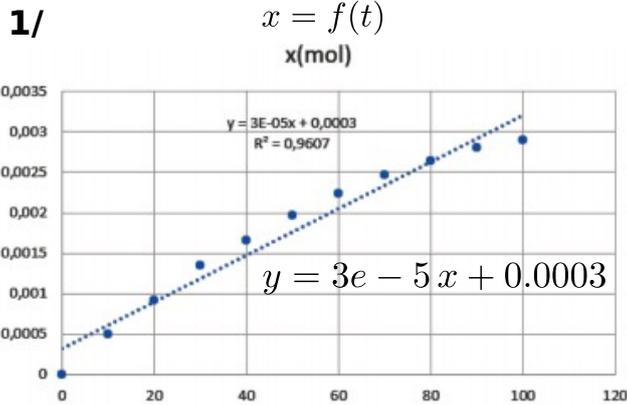
$$\ln\left(\frac{c_aV_0 - 2x}{c_aV_0}\right) = -2kt.$$

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

Établir alors la relation suivante :

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

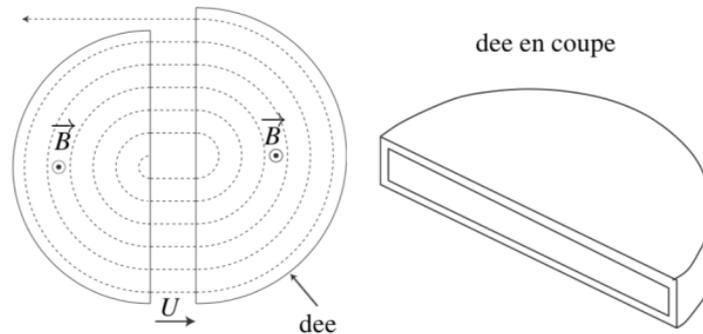
On obtient les graphes suivants :



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

# IV Cyclotron

Un cyclotron est un des premiers accélérateurs de particules utilisés pour l'étude de la matière. Il est constitué de deux demi-cylindres conducteurs creux horizontaux appelés "dees", séparés par un intervalle étroit. Les deux "dees" plongent dans un champ magnétique uniforme vertical. Une tension électrique alternative  $U(t)$  est appliquée entre les deux "dees".



La valeur du champ magnétique dans les dees est  $B = 0,1 \text{ T}$ . L'amplitude de la tension crête générant le champ électrostatique entre les dees est  $U_m = 2,5 \cdot 10^3 \text{ V}$ . Les particules accélérées sont des protons (masse  $m_p = 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , charge  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

- 30** - On admet que dans un dee, le mouvement est circulaire et uniforme. Établir l'expression du rayon  $R$  de la trajectoire en fonction de la vitesse  $v$  de la particule, de sa masse  $m$  et charge  $q$ , et de la norme  $B$  de  $\vec{B}$ .
- 31** - Exprimer le temps mis pour parcourir un demi-tour dans un dee. Ce temps dépend-il de la vitesse du proton ?
- 32** - En déduire l'expression de la fréquence  $f$  de la tension à appliquer entre les dees pour que le champ électrique entre les dees accélère les protons à chaque passage (on considère que le temps de passage entre les deux dees est négligeable devant le temps passé dans chaque dee).
- 33** - Exprimer l'augmentation d'énergie cinétique à chaque accélération. L'application numérique donne  $4,0 \times 10^{-16} \text{ J}$ .
- 34** - La vitesse d'injection du proton étant quasi nulle, on désire que sa vitesse atteigne  $15 \cdot 10^3 \text{ km/s}$ , ce qui correspond à une énergie cinétique de  $1,9 \times 10^{-13} \text{ J}$ . Exprimer le nombre de demi tours que doit faire le proton dans le cyclotron ainsi que le temps nécessaire à cette opération. Faire l'application numérique approchée pour le nombre de demi tours.



Cyclotron du Collège de France (Paris, 1937).  
On voit sur l'image en arrière plan une représentation des bobines permettant de créer le champ magnétique.