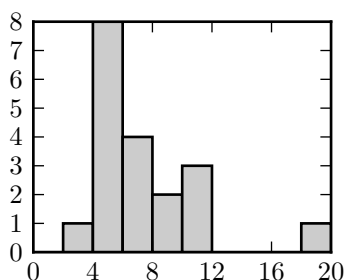


Mécanique, cinétique et équilibre chimique

Bilan du devoir

Notes



- ▷ Partie mécanique : barème brut sur 61, transformé sur 10 par proportionnalité. Le bilan est très mauvais, la moyenne de classe égale à 9,9 est choisie à 3,5/10 avec beaucoup d'indulgence.
- ▷ Partie chimie : barème brut sur 56, transformé sur 10 par proportionnalité. Le bilan est légèrement meilleur, la moyenne de classe égale à 11,7 est choisie à 4/10.
- ▷ Une copie surpasse de très loin toutes les autres. Le niveau des suivants est globalement en baisse, mais quelques bonnes surprises sont à noter. Les copies qui n'atteignent pas 6 ou 7/20 n'ont traité quasiment aucune question de manière satisfaisante, à part quelques questions du programme de lycée.

Commentaires principaux

- ▷ La partie I était difficile et s'est confirmée être un désastre. Outre la difficulté intrinsèque des questions, des lacunes préoccupantes demeurent sur la connaissance basique de la mécanique (2 ressorts = 2 forces, apprentissage des énergies potentielles, somme des forces nulle à l'équilibre, etc.).
- ▷ Au contraire, la partie II était très proche du cours ... mais n'a pas été beaucoup mieux traitée. La connaissance du cours est insuffisante : comment expliquer autrement que la force de Lorentz soit écrite sans la charge ? que le mouvement dans un champ $\vec{B}$ puisse être « étudié » en cartésiennes ?
- ▷ La partie III n'était pas si dure car très guidée mais demandait une assez bonne compréhension, et également une bonne capacité de rédaction. Une petite majorité semble avoir compris les courbes, mais vos connaissances ne sont pas assez solides pour les interpréter correctement.
- ▷ La partie IV était calquée sur le DM 13, et proche du cours. Elle vous apporte la majorité de vos points, mais me semble plutôt décevante. Les dilutions posent des problèmes à la majorité, la dégénérescence de l'ordre aussi. La cinétique formelle est souvent menée au forceps, avec du coup pas mal d'arnaques, sans doute involontaires, dans vos calculs.

Erreurs trop courantes à éviter

- 5 - Deux ressorts donc deux forces, donc aussi deux énergies potentielles ! Attention, ces deux ressorts sont de longueurs différentes.
- 7 - À l'équilibre la somme vectorielle des forces est nulle : cela doit se voir sur votre schéma ... et vous mettre la puce à l'oreille si vous oubliez la réaction du support !
- 8 - Erreur d'énoncé malheureuse : la constante k n'apparaît nulle part ailleurs et n'existe pas. Beaucoup d'entre vous ont voulu alors la faire rentrer de force dans le calcul via un hypothétique ressort : mais pourquoi ? !
- 16 - Le fait que le champ soit selon $+\vec{e}_x$ est à justifier par la charge positive des cations.
- 17 - L'expression $E = U/d$ est à retrouver par exemple par le travail.
- 18 - Quelques incompréhensions : il ne fallait pas résoudre le PFD (le temps de vol n'est ni connu ni cherché), mais appliquer le TEC pour relier v aux données.
- 23, 24 - Ce ne sont que des démonstrations de cours, très rarement faites !!
- 27 - Le lien entre $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$ et K° doit absolument être expliqué.
- 28 - La pression ne modifie pas la constante d'équilibre ! Attention !
- 35 - Une telle question demande de l'analyse, c'est-à-dire des explications argumentées des phénomènes : une description même très exhaustive des données sans interprétation ne peut rapporter de point.
- 36 - C'est la dilution négligeable qui compte, pas la « lenteur initiale de la réaction ».
- 38 - Soyez précis : c'est la concentration **initiale** en HO^- qui rentre dans la constante apparente.
- 43, 44 - Le cours a été fait avec la notation $[A]$ pour désigner la concentration d'une espèce A ... mais ici A désigne l'absorbance de la solution.

I - Modélisation d'un oscillateur

❖ *Barème : 39 pts au total*

I.A - Question de cours : petites oscillations au voisinage de l'équilibre

1 Une position d'équilibre stable correspond à **un minimum d'énergie potentielle**. + faire le schéma.

❖ *Barème : 1 pt*

2 D'après la formule de Taylor, pour x voisin de X_e ,

$$E_p(x) \simeq E_p(X_e) + (x - X_e) \frac{dE_p}{dx}(x=X_e) + \frac{1}{2}(x - X_e)^2 \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) + \mathcal{O}((x - X_e)^3).$$

Or sur une position d'équilibre la dérivée première est nulle, ce qui permet d'identifier à la forme de l'énoncé

$$E_p(x) \simeq E_0 + \frac{1}{2}\alpha(x - X_e)^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_0 = E_p(X_e) \\ \alpha = \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) \end{cases}$$

Comme la position d'équilibre est stable alors il s'agit d'un minimum d'énergie potentielle donc $\alpha > 0$.

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la forme, 1 pour la dérivée première, 1 pour α .*

3 Le mouvement est par hypothèse conservatif, d'énergie mécanique

$$E_m = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + E_0 + \frac{1}{2}\alpha(x - X_e)^2,$$

donc

$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{1}{2}m \times 2\dot{x}\ddot{x} + \frac{1}{2}\alpha \times 2(x - X_e) = 0$$

d'où

$$\dot{x} [m\ddot{x} + \alpha(x - X_e)] = 0.$$

En supposant $\dot{x}$ pas constamment nul, on aboutit à l'équation

$$\ddot{x} + \frac{\alpha}{m}x = \frac{\alpha}{m}X_e$$

qui est celle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ et donc de période propre

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{\alpha}}.$$

❖ *Barème : 5 pts : 1 pour l'idée, 2 pour la dérivation, 1 pour ω_0 et 1 pour la conclusion.*

I.B - Application à un oscillateur masse-ressorts

4 L'énergie potentielle élastique s'écrit

$$E_{pe} = \frac{1}{2}k \Delta\ell^2 + \text{cte}.$$

❖ *Barème : 1 pt*

5 Lorsque la masse se trouve en x , le ressort de gauche a pour longueur x et le ressort de droite $3L_0 - x$. L'énergie potentielle totale s'écrit donc

$$\begin{aligned} E_p(x) &= \frac{1}{2}k(x - L_0)^2 + \frac{1}{2}k(3L_0 - x - L_0)^2 + \text{cte} \\ E_p(x) &= \frac{1}{2}k(x - L_0)^2 + \frac{1}{2}k(2L_0 - x)^2 + \text{cte} \end{aligned}$$

La position d'équilibre correspond au minimum de l'énergie potentielle.

$$\frac{dE_p}{dx} = \frac{1}{2}k \times 2(x - L_0) - \frac{1}{2}k \times 2(2L_0 - x) = k(x - L_0 - 2L_0 + x)$$

L'énergie potentielle est minimale lorsque la dérivée s'annule, c'est-à-dire

$$2X_e = 3L_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{X_e = \frac{3}{2}L_0},$$

ce qui est cohérent avec l'intuition : la position d'équilibre est au centre du dispositif, et les deux ressorts sont identiques.

❖ **Barème** : 4 pts : 1 pour l'énergie potentielle totale, 2 pour dérivation et résultat et 1 pour le commentaire

6 Pour déterminer le paramètre α de la partie précédente, calculons la dérivée seconde,

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} = 2k.$$

On en déduit la période des oscillations,

$$\boxed{T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{2k}} = 0,31 \text{ s.}}$$

❖ **Barème** : 2 pts : 1 pour le résultat + 1 pour AN

I.C - Application à un oscillateur magnétique

7 L'aimant est soumis à

▷ la réaction du banc à coussin d'air $\vec{R}_N = R_N \vec{e}_y$;

▷ la force magnétique $\vec{F} = F \vec{e}_x$;

▷ le poids $\vec{P} = -mg \sin \alpha \vec{e}_x - mg \cos \alpha \vec{e}_y$.

Dans la situation d'équilibre, les trois forces se compensent donc leur somme vectorielle est nulle.

SCHÉMA À FAIRE

❖ **Barème** : 2 pts

8 Par projection de la situation d'équilibre sur l'axe Ox ,

$$-mg \sin \alpha + \frac{A}{X_e^n} = 0 \quad \text{soit} \quad -\frac{mgh}{L} + \frac{A}{X_e^n} = 0.$$

On en déduit

$$\frac{X_e^n}{A} = \frac{L}{mgh}$$

d'où

$$\boxed{X_e = \left(\frac{AL}{mgh} \right)^{1/n}}.$$

❖ **Barème** : 3 pts : 2 pour la projection et 1 pour X_e

9 D'après la question précédente,

$$h = \frac{LA}{mgX_e^n}$$

donc

$$\ln h = \ln \frac{1}{X_e^n} + \ln \frac{LA}{mg}$$

soit

$$\ln h = -n \ln X_e + \ln \frac{LA}{mg}.$$

Ainsi, $-n$ correspond à la valeur de la pente, d'où on déduit par lecture graphique et sachant que n est entier

$$\boxed{n = 4.}$$

La valeur de A pourrait se déterminer à partir de l'ordonnée à l'origine.

❖ **Barème : 5 pts : 2 pts pour l'équation de droite, 2 pts pour n et 1 pt pour A .**

10 Le travail élémentaire de la force magnétique vaut

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{M} = \frac{A}{x^n} dx$$

L'énergie potentielle est donc telle que

$$-dE_{p,\text{magn}} = \frac{A}{x^n} dx \quad \text{soit} \quad \frac{dE_{p,\text{magn}}}{dx} = -\frac{A}{x^n} \quad \text{d'où} \quad E_{p,\text{magn}}(x) = \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}$$

❖ **Barème : 3 pts : 1 pour la méthode, 1 pour la différentielle et 1 pour l'intégration.**

11 L'énergie potentielle totale inclut l'énergie potentielle de pesanteur et vaut

$$E_p = \frac{mgh}{L}x + \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}$$

D'après la question 8,

$$\frac{mgh}{L} = \frac{A}{X_e^n},$$

d'où

$$E_p = \frac{Ax}{X_e^n} + \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}.$$

❖ **Barème : 2 pts**

12 La constante α correspond à la dérivée seconde de l'énergie potentielle. On calcule donc

$$\frac{dE_p}{dx} = \frac{A}{X_e^n} - \frac{A}{x^n}$$

puis

$$\frac{d^2E_p}{dx^2} = +\frac{A}{x^{n+1}}.$$

Ainsi,

$$\alpha = \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) = \frac{A}{X_e^{n+1}},$$

d'où

$$E_p(x) \simeq E_0 + \frac{1}{2} \frac{A}{X_e^{n+1}} (x - X_e)^2.$$

❖ **Barème : 3 pts : 2 pour les dérivées + 1 pour le résultat**

13 On identifie la forme obtenue à la question précédente à celle rappelée question 4 pour identifier l'allongement du ressort équivalent à l'écart de l'aimant à sa position d'équilibre et sa raideur à

$$k = \frac{A}{X_e^{n+1}}.$$

❖ **Barème : 1 pt**

14 La période des petites oscillations de l'aimant vaut

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mX_e^{n+1}}{A}}$$

et en réinjectant l'expression de X_e obtenue question 8

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{A} \left(\frac{AL}{mgh} \right)^{\frac{n+1}{n}}}$$

On en déduit que T est proportionnelle à

$$T \propto \frac{1}{h^{\frac{n+1}{2n}}} = h^{-\frac{n+1}{2n}}$$

❖ **Barème : 3 pts**

15 On peut donc mesurer T pour différentes valeurs de h , représenter $\ln T$ en fonction de $\ln h$ et mesurer la pente, qui est égale à $-(n+1)/2n$.

❖ **Barème : 1 pt**

II - Spectrométrie de masse

❖ **Barème : 23 pts au total**

II.A - Accélération des ions

16 L'ion mercure Hg^{2+} est un cation, chargé positivement. Lorsqu'il est placé dans un champ électrique seul, il subit la force de Lorentz électrique $\vec{F}_E = 2e\vec{E}$ de même direction et même sens que le champ électrique. Pour l'accélérer il faut donc que le champ dans la chambre d'accélération vaille

$$\vec{E}_1 = E_1 \vec{e}_x \quad \text{avec} \quad E_1 > 0.$$

Le sens de $\vec{E}_1$ dépend du signe de la charge accélérée (il serait différent pour des électrons), il doit donc être explicitement justifié.

Comme le champ électrique est dirigé vers les potentiels les plus bas, on en déduit que **la plaque P_2 doit être portée à un potentiel inférieur à la plaque P_1 .**

❖ **Barème : 2 pts**

17 En termes de potentiel $U = V(P_1) - V(P_2)$. La travail de la force électrique subie par une particule de charge q placée dans ce dispositif vaut $qE_1 \times d$ avec l'expression de la force, et est égal à qU par définition de l'énergie potentielle électrostatique. On en déduit

$$W_E = \underbrace{qE_1 d}_{\text{force}} = \underbrace{qU}_{E_p}$$

Ainsi,

$$E_1 = \frac{U}{d} = 1,00 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}.$$

❖ **Barème : 2 pts**

18 L'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz électrique, qui dérive de l'énergie potentielle $E_{pe} = 2eV$ où V est le potentiel électrique. Ainsi, son énergie mécanique est conservée, soit en l'exprimant entre les plaques P_1 et P_2

$$\frac{1}{2} m v(P_1)^2 + 2e V(P_1) = \frac{1}{2} m v(P_2)^2 + 2e V(P_2)$$

$$0 + 2e V(P_1) = \frac{1}{2} m v^2 + 2e V(P_2)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = 2e [V(P_1) - V(P_2)]$$

$$v = \sqrt{\frac{4eU}{m}}$$

❖ **Barème : 2 pts**

19 Les deux isotopes ne comptent que deux neutrons de différence, sur un total de 200 : **leur masse diffère donc de à peine 1 %**, et comme de plus elle apparaît sous une racine dans l'expression de v il n'est pas surprenant que l'écart entre les deux vitesses soit très faible.

❖ **Barème : 1 pt**

II.B - Filtrage en vitesse

20 L'ion ne peut avoir un mouvement rectiligne entre les fentes F_2 et F_3 que si la **résultante des forces qu'il subit est dirigée selon $\vec{e}_x$** .

Attention à ne pas confondre mouvement rectiligne « tout court » et mouvement rectiligne uniforme. Rien n'impose ici a priori que la résultante des forces subies par l'ion soit nulle.

❖ **Barème : 1 pt**

21 L'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz, et son poids est négligeable. Cette force s'écrit

$$\vec{F}_L = 2e \left[\vec{E}_2 + \vec{v} \wedge \vec{B}_2 \right] = 2e \left[E_2 \vec{e}_y + v B_2 (\vec{e}_x \wedge \vec{e}_z) \right] = 2e(E_2 - v B_2) \vec{e}_y.$$

Comme cette force n'est jamais dirigée selon $\vec{e}_x$, on en déduit que l'ion n'a une trajectoire rectiligne que si elle est nulle, c'est-à-dire

$$E_2 - v B_2 = 0 \quad \text{soit} \quad \boxed{v = v_0 = \frac{E_2}{B_2}}.$$

❖ **Barème : 2 pts**

22 En comparant avec les valeurs données question 19, ce sont les ions les plus lents qui traversent le filtre. D'après la question 18, ce sont les plus lourds : ce sont donc **les ions de l'isotope 202** qui passent au travers du filtre.

❖ **Barème : 1 pt**

II.C - Séparation des ions

23 Dans la zone de séparation, l'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz magnétique $\vec{F}_B = 2e \vec{v} \wedge \vec{B}$. Comme elle est orthogonale à la vitesse, alors sa puissance est nulle, et d'après le théorème de la puissance cinétique,

$$\frac{dE_c}{dt} = 0 \quad \text{donc} \quad E_c = \text{cte} \quad \text{et} \quad v = \text{cte} = v_0.$$

Le mouvement de l'ion est bien uniforme.

❖ **Barème : 2 pts**

24 Comme la trajectoire est circulaire, on la décrit en coordonnées cylindriques de centre le centre de la trajectoire et d'axe z . D'après le PFD appliqué à l'ion modélisé comme un point matériel,

$$m \vec{a} = \vec{F}_L \quad \text{soit} \quad -m \frac{v_0^2}{R} \vec{e}_r = 2e \vec{v} \wedge \vec{B}_3$$

en utilisant l'expression de l'accélération pour un mouvement circulaire uniforme. Compte tenu de la géométrie du dispositif, on devine que l'ion tourne en sens trigonométrique, sinon il n'atteindrait jamais les collecteurs : on a donc $\vec{v} = +v_0 \vec{e}_\theta$ car le mouvement est uniforme. On peut le vérifier à partir du sens du champ magnétique $\vec{B}_3 = -B_3 \vec{e}_z$. Cela permet d'exprimer le produit vectoriel,

$$\vec{v} \wedge \vec{B} = -v_0 B_3 (\vec{e}_\theta \wedge \vec{e}_z) = -v_0 B_3 \vec{e}_r.$$

On déduit du PFD projeté sur $\vec{e}_r$

$$m \frac{v_0^2}{R} = 2e v_0 B_3 \quad \text{donc} \quad R = \frac{m v_0}{2e B_3}.$$

En remplaçant v_0 par son expression déterminée à la question 18,

$$R = \sqrt{\frac{m^2}{4e^2 B_3^2} \times \frac{4eU}{m}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{R = \sqrt{\frac{mU}{e B_3^2}}}.$$

❖ **Barème : 6 pts : 2 pour le PFD circulaire uniforme, 2 pour la force de Lorentz si justifié, 2 pour le résultat.**

25 Le rayon est d'autant plus grand que l'ion est massif : **le collecteur C_1 récupère l'isotope 200 et C_2 l'isotope 202**. Les deux cercles trajectoires passent tous les deux en F_3 où ils sont tangents, si bien que les entrées des collecteurs aux points diamétralement opposés doivent être séparées de

$$\boxed{\Delta y = 2(R_{202} - R_{200}) = 1,4 \text{ cm} .}$$

❖ *Barème : 2 pts*

26 La charge totale est proportionnelle au nombre d'ions reçus, puisque chaque ion est chargé $+2e$. On en déduit alors les proportions isotopiques α_{200} et α_{202} ,

$$\alpha_{200} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 77\% \quad \text{et} \quad \alpha_{202} = \frac{N_2}{Q_1 + Q_2} = 23\%.$$

❖ *Barème : 2 pts***III - Optimisation de la synthèse de l'ammoniac****[E3a PC 2016]**❖ *Barème : 21 pts au total***III.A - Influence de la température et de la pression sur la composition à l'équilibre**

27 On raisonne à pression fixée, donc le long d'une courbe. On constate sur le document 1 que la fraction molaire de NH_3 à l'équilibre diminue lorsque la température augmente. Comme NH_3 est le produit de la réaction, cela indique que **la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente**.

❖ *Barème : 1 pt*

28 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur augmente si l'on augmente la pression. Une augmentation de pression est donc **un atout** pour la synthèse de l'ammoniac.

❖ *Barème : 1 pt*

29 L'activité d'un gaz vaut $a_i = p_i/P^\circ = x_i P/P^\circ = (n_i P)/(n_{\text{tot}} P^\circ)$, d'où

$$Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^2/(n_{\text{tot}} P^\circ)^2}{P^4/(n_{\text{tot}} P^\circ)^4}$$

En simplifiant,

$$Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2} n_{\text{tot}}^2}{P^2}.$$

❖ *Barème : 4 pts : 1 pour les pressions partielles, 1 pour les fractions molaires, 2 pour le résultats*

30 Avant la perturbation, le système est à l'équilibre donc

$$Q_{r,i} = K^\circ(T).$$

❖ *Barème : 1 pt*

31 Après l'élévation de la pression, le quotient réactionnel a diminué et se retrouve inférieur à K° , qui n'a pas changé puisque la température est constante. **Le système évolue donc dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre. Ceci a pour effet d'augmenter la fraction molaire d'ammoniac dans le système : c'est donc bien un avantage, comme prévu question 28.

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la variation de Q_r et 2 pour la conclusion.***III.B - Influence de la présence de gaz inertes**

32 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur est plus faible en présence des gaz inertes. Ces gaz sont donc **un obstacle** pour la synthèse de l'ammoniac.

❖ *Barème : 1 pt*

33 Considérons un système à l'équilibre initial : on a $Q_{r,i} = K^\circ(T)$. Juste après l'ajout de gaz inertes, le quotient réactionnel a augmenté et se retrouve supérieur à $K^\circ(T)$, qui n'a pas varié. **Le système évolue donc en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui diminue la fraction molaire en ammoniac.

❖ *Barème : 3 pts*

III.C - Choix de la température de travail

34 Une augmentation de la température peut également **accélérer la cinétique** de la réaction.

❖ *Barème : 1 pt*

35 Lorsque le temps de passage dans le réacteur est très grand, alors quelle que soit la température l'équilibre chimique est atteint. On retrouve alors que le taux d'avancement diminue lorsque la température augmente, ce qui est cohérent avec le document 1.

Au contraire, lorsque le temps de passage dans le réacteur est court, l'équilibre n'est pas forcément atteint. Pour les températures inférieures à 700 K, le taux d'avancement augmente avec la température car la réaction est plus rapide et donc plus avancée en sortie de réacteur. Pour les températures supérieures à 700 K, c'est l'effet de l'équilibre chimique moins déplacé qui l'emporte, mais la différence de valeurs entre les deux tableaux montre que l'équilibre n'est pas atteint en sortie de réacteur, hormis pour la température la plus élevée (850 K) où la réaction est la plus rapide.

❖ *Barème : 6 pts : 2 pts pour le temps long, 4 pts pour le temps court*

IV - Décoloration de la phénolphthaléine

❖ *Barème : 35 pts au total*

IV.A - Étude expérimentale

36 La concentration en HO^- avant l'ajout de phénolphthaléine vaut

$$c_1 = \frac{C_0 V_0}{V_{\text{fiole}}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme $V'_0 \ll V_0$, on peut négliger la dilution induite lors de l'ajout de phénolphthaléine, donc

$$[\text{HO}^-](t=0) \simeq c_1.$$

❖ *Barème : 2 pts*

37 En approximant le volume total à celui de la solution de soude,

$$c_2 = \frac{C'_0 V'_0}{V_{\text{fiole}}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

❖ *Barème : 1 pt*

38 On constate $c_1 \gg c_2$, on peut donc approximer qu'à tout instant $[\text{HO}^-](t) \simeq c_1$: on est dans une situation de **dégénérescence de l'ordre**, la loi de vitesse s'écrit

$$v = k_{\text{app}} [\varphi^{2-}]^n \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k c_1^m.$$

❖ *Barème : 2 pts*

39 On constate sur le spectre figure 4 que la phénolphthaléine absorbe notablement les radiations autour de 550 nm, ce qui correspond à du vert-jaune. Elle apparaît de la couleur complémentaire, qui se trouve être le rose.

❖ *Barème : 2 pts : 1 pour les couleurs absorbées, 1 pour la couleur complémentaire.*

40 La longueur d'onde de travail est celle du maximum d'absorption de la phénolphthaléine, pour que les mesures soient les plus sensibles possible : il faut donc **choisir de travailler à 550 nm**.

❖ *Barème : 1 pt*

41 Tableau d'avancement de la transformation :

	φ^{2-}	+	HO^-	$\longrightarrow$	φOH^{3-}
$t = 0$	c_2		c_1		0
t qcq	$c_2 - x$		$c_1 - x \simeq c_1$		x

L'absorbance de la solution s'écrit donc

$$A = \varepsilon \ell (c_2 - x).$$

Or à l'instant initial

$$A_0 = \varepsilon \ell c_2 \quad \text{soit} \quad \varepsilon \ell = \frac{A_0}{c_2},$$

ce qui permet de remplacer

$$A = \frac{A_0}{c_2} (c_2 - x) \quad \text{d'où} \quad \frac{A}{A_0} = 1 - \frac{x}{c_2}$$

et finalement

$$x = c_2 \left(1 - \frac{A}{A_0} \right).$$

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la TA, 1 pour faire intervenir A_0 et 1 pour la conclusion*

IV.B - Cinétique formelle

42 Par définition de la vitesse de réaction,

$$v \underset{\text{déf}}{=} \frac{dx}{dt} \underset{\text{LV} + \text{BM}}{=} k_{\text{app}} (c_2 - x)^n.$$

❖ *Barème : 2 pts*

43 Raisonnons par séparation des variables.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} dt \\ \int_0^x \frac{dx}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} \int_0^t dt \\ [-\ln(c_2 - x)]_0^x &= k_{\text{app}} t \\ \ln c_2 - \ln(c_2 - x) &= k_{\text{app}} t \\ \ln \frac{c_2}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} t. \end{aligned}$$

Or d'après la question 41,

$$\frac{c_2 - x}{c_2} = \frac{A}{A_0}$$

ce qui conduit directement au résultat cherché

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{\text{app}} t.$$

❖ *Barème : 3 pts : 2 pts pour la séparation des variables, 1 pour A.*

44 Raisonnons de même,

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(c_2 - x)^2} &= k_{\text{app}} dt \\ \int_0^x \frac{dx}{(c_2 - x)^2} &= k_{\text{app}} \int_0^t dt \\ \left[\frac{1}{c_2 - x} \right]_0^x &= k_{\text{app}} t \\ \frac{1}{c_2 - x} - \frac{1}{c_2} &= k_{\text{app}} t \\ \frac{c_2}{c_2 - x} &= 1 + k_{\text{app}} c_2 t. \end{aligned}$$

Comme précédemment,

$$\frac{A_0}{A} = 1 + k_{\text{app}} c_2 t.$$

❖ *Barème : 3 pts : 2 pts pour la séparation des variables, 1 pour A.*

IV.C - Confrontation aux résultats expérimentaux

45 D'après la question 43, si la réaction est d'ordre 1, alors $F(t)$ est une fonction linéaire de pente k_{app} . On constate sur la figure 5 que c'est le cas : on en déduit que $n = 1$. Par lecture graphique, on estime

$$k_{\text{app}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

❖ *Barème : 2 pts : 1 pour CCL claire, 1 pour AN.*

46 La pente p correspond à la constante de vitesse apparente,

$$p = k c_1^m \quad \text{d'où} \quad \ln p = \ln k + m \ln c_1.$$

❖ *Barème : 1 pt*

47 L'ordre partiel m correspond à la pente de la courbe représentée figure 6. On l'estime graphiquement comprise entre 1,1 et 1,2, d'où on conclut $m = 2$ car il est supposé entier. La constante de vitesse k pourrait être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine de la figure 6.

❖ *Barème : 2 pts*

IV.D - Prise en compte de la réaction inverse

48 D'après l'expression donnée de la vitesse de réaction et le bilan de matière,

$$\frac{dx}{dt} = k c_1 (c_2 - x) - k' x,$$

ce qui s'écrit directement

$$\frac{dx}{dt} + (k c_1 + k') x = k c_1 c_2.$$

❖ *Barème : 2 pts*

49 La valeur finale correspond à la solution particulière de l'équation différentielle atteinte en régime permanent, soit

$$0 + (k c_1 + k') x_{\infty} = k c_1 c_2$$

d'où

$$x_{\infty} = \frac{k c_1 c_2}{k c_1 + k'}.$$

D'après le bilan de matière, l'avancement maximal de la réaction est $x_{\text{max}} = c_2$. Comme $k c_1 / (k c_1 + k') < 1$ on en déduit que $x_{\infty} < x_{\text{max}}$: **la transformation est non-totale.**

❖ *Barème : 4 pts : 2 pts pour le calcul, 2 pts pour la comparaison et la conclusion*

50 L'absorbance A_{∞} est due à la phénolphtaléine φ^{2-} qui demeure présente dans l'état final d'équilibre. En utilisant directement le résultat de la question 41, on trouve

$$\frac{x_{\infty}}{c_2} = 1 - \frac{A_{\infty}}{A_0} \quad \text{soit} \quad \frac{k c_1}{k c_1 + k'} = 1 - \frac{A_{\infty}}{A_0}$$

d'où on conclut

$$A_{\infty} = A_0 \left(1 - \frac{k c_1}{k c_1 + k'} \right) \quad \text{soit} \quad A_{\infty} = \frac{k'}{k c_1 + k'} A_0.$$

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour l'explication et 2 pour le calcul*

51 Dans l'état final d'équilibre, la vitesse de la réaction est nulle, d'où

$$k[\text{HO}^-][\varphi^{2-}] - k'[\varphi\text{OH}^{3-}] = 0$$

si bien qu'on a

$$\frac{k}{k'} = \frac{[\varphi\text{OH}^{3-}]}{[\text{HO}^-][\varphi^{2-}]}$$

où l'on reconnaît l'expression de la constante d'équilibre. Ainsi,

$$K^{\circ} = \frac{k}{k'}.$$

❖ *Barème : 2 pts*