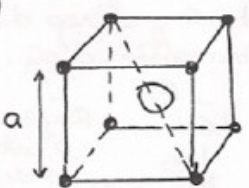


Corrigé du DM n°5

I. Cristallographie

5. c) 

 $\bullet = O^{2-}$
 $O = Pb^{2+}$
 les ions sont en contact le long de la grande diagonale du cube: $2r_+ + 2r_- = \sqrt{3}a$

d'où $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \stackrel{AN}{=} 300 \text{ pm}$

5. d) la compacité C est le quotient entre le volume occupé par les ions et le volume de la maille. Il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion O^{2-} en propre dans la maille et un ion Pb^{2+} , d'où:

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi r_-^3 + 1 \times \frac{4}{3}\pi r_+^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{2} \frac{r_-^3 + r_+^3}{(r_- + r_+)^3}$$

AN
= 0,69

5. e) la masse volumique est:

$$\rho = \frac{1 \times M(O)/N_A + 1 \times M(Pb)/N_A}{a^3} = \frac{3\sqrt{3}}{8N_A} \frac{M(O) + M(Pb)}{(r_- + r_+)^3}$$

A.N.: $\rho = 137,40^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

II Décomposition du monoxyde d'azote

1. D'après la loi des gaz parfaits, on sait que la pression partielle en $NO(g)$ vérifie:

$$p = [NO]RT \Rightarrow \text{à } t=0 \quad [NO]_0 = \frac{p_0}{RT}$$

en Pa
en K

mais attention aux unités!!
 On peut donc dresser le tableau ci-dessous dans lequel la concentration initiale a été convertie en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, unité plus adaptée en chimie.

$[NO]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$11 \cdot 10^{-3}$	$167 \cdot 10^{-3}$	$222 \cdot 10^{-3}$	$333 \cdot 10^{-3}$	$444 \cdot 10^{-3}$
$v_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,4 \cdot 10^4$	$30 \cdot 10^4$	$55 \cdot 10^4$	$12 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$

La loi de vitesse s'écrit: $v = k[NO]^a$ donc, à $t=0$,
 $v_0 = k[NO]_0^a \Rightarrow \ln v_0 = a \ln [NO]_0 + \ln k$. On doit donc vérifier que $\ln v_0$ est une fonction affine de $\ln [NO]_0$. Le coefficient directeur de la droite sera l'ordre a de la réaction.

Régression linéaire: on obtient un coefficient de corrélation $r = 0,9996 > 0,99$ ce qui valide la loi et on en déduit:

$a = 2$ Valeur entière la plus proche

2. la régression linéaire donne l'ordonnée à l'origine de la droite: $\ln k = 4,786$ d'où

$$k = 12 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Cette valeur numérique est concordante avec les valeurs des tableaux donnant les constantes k en fonction de θ .

3. À partir de $-\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = k [NO]^2$ on déduit que :

$$\int_{[NO]_0}^{[NO](t)} \frac{d[NO]}{[NO]^2} = -2k \int_0^t dt$$

donc $-\frac{1}{[NO](t)} + \frac{1}{[NO]_0} = -2kt$

d'où $[NO](t) = \frac{[NO]_0}{1 + [NO]_0 2kt}$

4. Au temps de demi-réaction, nous avons : $[NO](\tau_{1/2}) = [NO]_0/2$ et donc :

$$\frac{2}{[NO]_0} - \frac{1}{[NO]_0} = 2k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{2k[NO]_0}$$

AN A 1057°C, $R = 28 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et pour $p_0 = 200 \text{ mmHg}$ nous avons $[NO]_0 = 22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, d'où :

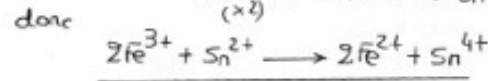
$$\tau_{1/2} = 8,0 \text{ minutes}$$

5. $k(T) = A e^{-E_a/RT}$ où A est le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation. On en déduit :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \rightarrow \ln k \text{ fonction affine de } \frac{1}{T}$$

Une régression linéaire sur les 3 valeurs du tableau donne un coefficient de corrélation $|r| = 0,9999 \dots \rightarrow 0,99$ ce qui valide la loi, et :

$$E_a = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$$



2. Il y a dégénérescence de d'ordre : $[Fe^{3+}] \approx [Fe^{3+}]_0$ et donc :

$$v = k [Fe^{3+}]^a [Sn^{2+}]^b = k_{app} [Sn^{2+}]^b$$

loi de vitesse s'écrit : $-\frac{d[Sn^{2+}]}{dt} = k_{app} [Sn^{2+}]^b$

(a) si $b \neq 1$ on intègre par la méthode des variables séparables et :

$$\int_{[Sn^{2+}]_0}^{[Sn^{2+}](t)/2} \frac{d[Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}]^b} = -k_{app} \int_0^{\tau_{1/2}} dt = -k_{app} \tau_{1/2}$$

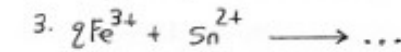
$$\Leftrightarrow \frac{1}{1-b} [Sn^{2+}]^{1-b} \Big|_0^{\tau_{1/2}} = -k_{app} \tau_{1/2}$$

et donc $\tau_{1/2}$ dépend de b .

(b) si $b = 1$ l'équation différentielle devient $\frac{d[Sn^{2+}]}{dt} + k_{app} [Sn^{2+}] = 0$ donc :

$$[Sn^{2+}](t) = [Sn^{2+}]_0 e^{-k_{app} t} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$$

C'est donc le seul cas où le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale. c.q.f.d.



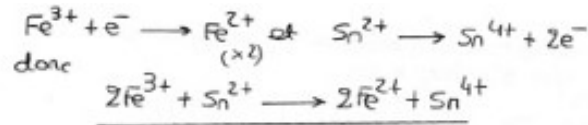
t: 0 2 c c-x x au moment où l'un des réactifs est épuisé

on en déduit que, $\forall t$ $[Fe^{3+}](t) = 2 [Sn^{2+}](t)$.

Loi de vitesse : $-\frac{d[Sn^{2+}]}{dt} = k [Fe^{3+}]^a [Sn^{2+}]^b = 2^a k [Sn^{2+}]^{a+b}$

III. Oxydation de l'étain par le fer

1. C'est une réaction d'oxydoréduction :



2. Il y a dégénérescence de l'ordre : $[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_0$
 et donc :

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]^b = k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^b$$

loi de vitesse s'écrit : $-\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^b$

(a) si $b \neq 1$ on intègre par la méthode des variables séparables et :

$$\int_{[\text{Sn}^{2+}]_0}^{[\text{Sn}^{2+}]_{1/2}} \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]^b} = -k_{\text{app}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt = -k_{\text{app}} \tau_{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{-1}{1-b} [\text{Sn}^{2+}]_0^{1-b} \left\{ \frac{1}{2^{1-b}} - 1 \right\} = -k_{\text{app}} \tau_{1/2}$$

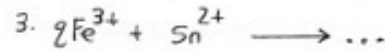
et donc $\tau_{1/2}$ dépend de b .

(b) si $b = 1$ l'équation différentielle devient

$$\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} + k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}] = 0 \quad \text{donc :$$

$$[\text{Sn}^{2+}](t) = [\text{Sn}^{2+}]_0 e^{-k_{\text{app}} t} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}$$

C'est donc le seul cas où le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale. cqfd.



$t=0$ 2 c
 t 2c-2x c-x x avancement usuellement

On en déduit que $\forall t$ $[\text{Fe}^{3+}](t) = 2[\text{Sn}^{2+}](t)$.

Loi de vitesse : $-\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]$
 $= 2^a k [\text{Sn}^{2+}]^{1+a}$

C'est une équation différentielle à séparation des variables qui s'intègre en :

$$\int_{[\text{Sn}^{2+}]_0}^{[\text{Sn}^{2+}](t)} \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]^{1+a}} = -2^a k \int_0^t dt = -2^a k t$$

$$\Rightarrow \frac{-1}{-a} \left\{ [\text{Sn}^{2+}]^{-a}(t) - [\text{Sn}^{2+}]_0^{-a} \right\} = -2^a k t$$

donc $\frac{1}{[\text{Sn}^{2+}]^a(t)} - \frac{1}{[\text{Sn}^{2+}]_0^a} = 2^a k t$

4. Au temps de demi-réaction : $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}]_0 / 2$
 et donc :

$$\frac{1}{([\text{Sn}^{2+}]_0 / 2)^a} (2^a - 1) = 2^a k \tau_{1/2}$$

d'où en passant au log :

$$\ln(\tau_{1/2}) = -a \ln([\text{Sn}^{2+}]_0) + C_{\text{ste}}$$

On peut faire une régression linéaire sur les valeurs du tableau, en prenant C_0 comme unité de concentration et τ_0 comme unité de temps. On obtient :

$$a = 2 \quad \text{avec un coefficient de corrélation} \\ |r| = 0,9999 > 0,99$$

5) a et b sont égaux aux coefficients stoechiométriques (la réaction suit la loi de Van't Hoff).

IV. Potentiel de Yukawa

On donne en coordonnées sphériques : $\overrightarrow{\text{grad}} f(r) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r$

On considère une distribution (D) de charges à symétrie sphérique autour d'un point O, origine d'un repère d'espace. En un point M tel que $\overrightarrow{OM} = r \vec{u}_r$, le potentiel électrostatique est donné par :

$$V(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

où q et a sont des constantes positives.

1. La grandeur $\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$ est homogène à un potentiel électrique. On en déduit que q est une charge électrique.

L'argument de l'exponentielle est sans dimension : a est donc une longueur. On a donc :

$$[q] = C \quad \text{et} \quad [a] = m$$

2. On part de $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$, en coordonnées sphériques, pour une fonction qui ne dépend que de r :

$$\vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial r} \vec{u}_r = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{ar}\right) \vec{u}_r$$

3. On calcule le flux de \vec{E} à travers la sphère de centre O et de rayon r. Sa charge intérieure étant Q(r) on obtient :

$$Q(r) = \epsilon_0 \iint_{S(O,r)} \vec{E}(M) \cdot d\vec{S}_M = \epsilon_0 \iint_{S(O,r)} E(r) dS_M = \epsilon_0 E(r) 4\pi r^2$$

et donc :

$$Q(r) = q \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \left(1 + \frac{r}{a}\right)$$

Si $r \rightarrow 0$, $Q(r) \rightarrow q$. À l'inverse, si $r \rightarrow +\infty$, $Q(r) \rightarrow 0$; la charge totale de la distribution est donc nulle.

4. C'est celle obtenue lorsque $r \rightarrow 0$. Elle vaut q.
5. La charge électrique δQ contenue dans la coquille sphérique située entre les sphères de rayon r et $r + dr$ s'écrit de deux façons différentes :

$$\delta Q = \rho(r) 4\pi r^2 dr = Q(r + dr) - Q(r)$$

d'où, en divisant par dr et en assimilant le taux d'accroissement à la dérivée (valable lorsque $dr \rightarrow 0$), on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dQ}{dr} = \frac{q}{4\pi ar} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

V. Câble coaxial

On donne en coordonnées cylindriques : $\overrightarrow{\text{grad}} f(r) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r$

Un câble coaxial est formé d'un conducteur cylindrique plein (C_1) de rayon R_1 , d'axe Oz et de hauteur h selon cet axe, entouré d'un second conducteur (C_2) en forme de cylindre creux, de rayon intérieur $R_2 > R_1$, de même axe Oz et de même hauteur h.

On suppose que h est très grand et on pourra donc considérer que, du point de vue des symétries, tout se passe comme si les deux conducteurs étaient infinis (pas d'effets de bord).

(C_1) porte une charge électrique uniquement répartie sur sa surface, avec une densité uniforme $\sigma_1 > 0$. (C_2) porte sur sa surface intérieure (cylindre de rayon R_2) une charge caractérisée par sa densité surfacique uniforme $\sigma_2 < 0$. Il n'y a pas d'autres charges électriques sur (C_2).

Un point M sera repéré par ses coordonnées cylindriques (r, θ , z). La base locale cylindrique sera notée ($\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$).

1. Les deux densités surfaciques de charges σ_1 et σ_2 sont supposées uniformes. Si Q_1 et Q_2 sont les charges électriques de (C_1) et de (C_2) on a donc :

$$Q_1 = 2\pi R_1 h \sigma_1 \quad \text{et} \quad Q_2 = 2\pi R_2 h \sigma_2$$

Comme $Q_1 = -Q_2$ par hypothèse, on a donc :

$$\boxed{R_1 \sigma_1 = -R_2 \sigma_2}$$

2. On fait comme si les deux cylindres étaient infinis. À priori, dans le système des coordonnées cylindriques, le champ électrostatique s'écrit :

$$\vec{E}(M) = E_r(r, \theta, z) \vec{u}_r + E_\theta(r, \theta, z) \vec{u}_\theta + E_z(r, \theta, z) \vec{u}_z$$

• **Plans de symétrie :**

Les plans $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_z)$ et $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ sont deux plans de symétrie contenant M . On en déduit que $E_\theta = E_z = 0$

• **Invariances :**

La distribution de charges est invariante par toute rotation autour de Oz et par toute translation le long de Oz . On en déduit que :

$$E_r(r, \theta, z) = E_r(r) \stackrel{\text{noté}}{=} E(r)$$

Finalement :

$$\boxed{\vec{E}(M) = E(r) \vec{u}_r}$$

Il s'agit donc d'un champ à symétrie cylindrique.

3. On prend comme surface de Gauss un cylindre d'axe Oz , de hauteur h et de rayon r fermé par ses deux bases. Le flux à travers les bases étant nul, nous avons :

$$\iint_{C(r)} \vec{E}(M) \cdot d\vec{S}_M = \iint_{C(r)} E(r) dS_M = 2\pi r h E(r) = \frac{2\pi R_1 h \sigma_1}{\varepsilon_0}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{E(r) = \frac{\sigma_1 R_1}{\varepsilon_0 r}}$$

4. À partir de $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$, on déduit que :

$$E(r) = -\frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{et} \quad \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

Ainsi, le potentiel ne dépend que de r et :

$$\frac{dV}{dr} = -\frac{\sigma_1 R_1}{\varepsilon_0 r} \quad \text{d'où} \quad V(r) = -\frac{\sigma_1 R_1}{\varepsilon_0} \ln(r) + K$$

où K est une constante. La différence de potentiel s'écrit donc :

$$\boxed{V_1 - V_2 = V(R_1) - V(R_2) = \frac{\sigma_1 R_1}{\varepsilon_0} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

5. En reprenant l'expression de Q_1 donnée à la question 1., on obtient :

$$U = V_1 - V_2 = \frac{Q_1}{2\pi\varepsilon_0 h} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$$

et donc :

$$\boxed{C = \frac{2\pi\varepsilon_0 h}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}}$$