

## DM n°5

Pour le mardi 3 novembre 2020

## 1 Cristallographie

### Données :

 $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1} ; \quad M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}.$ 

 Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 

 Rayons ioniques :  $\text{Pb}^{2+} : r_+ = 120 \text{ pm} ; \quad \text{O}^{2-} : r_- = 140 \text{ pm}$ 

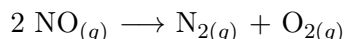
L'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  a une structure cristalline de type  $\text{CsCl}$  : les anions forment une structure cubique simple et les cations occupent le centre de la maille cubique, d'arête  $a$ . Dans une structure idéale, les anions et cations plus proches voisins sont en contact, c'est à dire que les sphères associées au ions de charges opposées sont tangentes entre elles.

1. Déterminer la longueur  $a$  de l'arête de la maille cubique en supposant la structure idéale.
2. Définir et calculer sa compacité  $C$ .
3. En utilisant  $r_+$  et  $r_-$  donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  de  $\text{PbO}$ . Application numérique : calculer  $\rho$ .

## 2 Décomposition du monoxyde d'azote

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

La décomposition à  $\theta = 1151 \text{ }^\circ\text{C}$  du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction d'équation :



avec une constante de vitesse  $k$ . À volume  $V$  constant, on a déterminé la vitesse initiale  $v_0$  de cette réaction pour plusieurs valeurs de la pression partielle initial  $p_0$  en  $\text{NO}_{(g)}$ . Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous. On indique que  $10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$  :

$p_0$ (mmHg)	100	150	200	300	400
$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	1,4	3,0	5,5	12,5	22,5

1. Donner la relation entre  $p_0$  et la concentration initiale  $C_0$  en monoxyde d'azote.
2. À l'aide d'une régression linéaire, déterminer l'ordre de la réaction en vous basant sur les valeurs de  $v_0$ .
3. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse  $k$  pour la température  $\theta = 1151 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Plusieurs mesures de  $k$  à différentes températures ont donné les résultats du tableau ci-dessous :

$\theta$ (°C)	974	1057	1260
$k$ (L.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$1,23 \times 10^{-4}$	$5,22 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-3}$

4. Écrire l'équation différentielle donnant l'évolution de la concentration  $[\text{NO}](t)$ . En déduire l'expression de la pression partielle  $p(t)$  en  $\text{NO}$  en fonction de  $k$ ,  $p_0$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits),  $T$  (température en K) et du temps  $t$ .

- Calculer le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$ . Application numérique à  $\theta = 1057$  °C.
- Donner l'expression de la loi d'Arrhénius et en déduire l'énergie d'activation  $E_a$  de cette réaction.

### 3 Oxydation de l'étain par le fer

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse entre les ions fer(III),  $\text{Fe}^{3+}$  et étain(II)  $\text{Sn}^{2+}$  qui se transforment en ions fer(II) et étain(IV).

- Écrire l'équation de la réaction.

L'expérience montre que la vitesse de réaction ne dépend, pour une température donnée, que des concentrations en ions fer(III) et étain(II) par une formule du type :  $v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{Sn}^{2+}]^b$ .

On constate qu'en présence d'un grand excès d'ions fer(III) le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en ions étain(II).

- Montrer que l'ordre partiel par rapport à  $\text{Sn}^{2+}$  vaut 1.

On réalise maintenant des mélanges tels que les concentrations initiales en ions fer(III) soient les doubles des concentrations initiales en ions étain(II). Pour chaque mélange, on mesure les temps de demi-réaction et on obtient le tableau suivant :

$[\text{Sn}^{2+}]_0$	$c_0$	$1,5 c_0$	$2 c_0$	$3 c_0$
Temps 1/2 réaction	$\tau_0$	$0,44 \tau_0$	$0,25 \tau_0$	$0,11 \tau_0$

- Intégrer la loi de vitesse et en déduire  $[\text{Sn}^{2+}](t)$  en fonction du temps.
- Montrer qu'on peut écrire  $\ln(\tau_{1/2}) = -a \ln[\text{Sn}^{2+}]_0 + \text{Cste}$ . En déduire la valeur de  $a$ .
- Commenter les valeurs de  $a$  et  $b$  trouvées.

### 4 Potentiel de Yukawa

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

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  $\overrightarrow{OM} = r \overrightarrow{u_r}$ , 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.

- Donner les unités de  $q$  et de  $a$ .
- Déterminer l'expression du champ électrostatique  $\overrightarrow{E}(M)$  en tout point  $M$  de l'espace.
- À l'aide du théorème de Gauss, calculer la charge  $Q(r)$  intérieure à la sphère de centre  $O$  et de rayon  $r$ . En déduire sa limite lorsque  $r \rightarrow 0$ . Quelle est la charge totale de la distribution ?

*On peut considérer que la distribution étudiée est formée de la superposition d'une charge répartie dans tout l'espace, caractérisée par une densité volumique de charge  $\rho(r)$  à symétrie sphérique et d'une charge ponctuelle en  $O$ .*

4. Quelle est la charge ponctuelle située en  $O$  ?

*On indique que le volume d'une coquille sphérique située entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$  ( $dr \ll r$ ) est donné par  $d\tau = 4\pi r^2 dr$ .*

5. En raisonnant sur la charge électrique contenue dans cette coquille sphérique, établir la relation entre la densité volumique de charge  $\rho(r)$  et la dérivée de la charge  $Q(r)$  définie à la question 3. En déduire l'expression de  $\rho(r)$ .

## 5 Câble coaxial

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

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 intérieur (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  $(r, \theta, z)$ . La base locale cylindrique sera notée  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$ .

1. La charge totale portée par l'ensemble des deux cylindres est nulle. En déduire la relation entre  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  ?
2. À l'aide d'une étude de symétries, déterminer la direction de  $\vec{E}(M)$  et les coordonnées dont il dépend.
3. En utilisant le théorème de Gauss, déterminer le champ électrostatique  $\vec{E}(M)$  dans l'espace  $R_1 < r < R_2$ , en fonction de  $\sigma_1$ ,  $\varepsilon_0$  et  $r$ .
4. En déduire la différence de potentiel  $U = V_1 - V_2$  entre les deux cylindres.
5. La capacité  $C$  de ce câble coaxial est définie par  $Q_1 = CU$  où  $Q_1$  est la charge électrique portée par ( $C_1$ ). En donner l'expression en fonction de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $h$  et  $\varepsilon_0$ .