TS 11	DEVOIR SURVEILLE N°5	18 janvier 2010

CALCULATRICE NON AUTORISEE • Durée: 2h • Toutes les réponses doivent être justifiées.

Exercice n°1: détermination expérimentale du pK_A d'un couple acide / base (10 points)

• *L'ammoniac est une espèce chimique de formule* $NH_{3\,(aq)}$. *Elle constitue la base d'un couple acide / base dont on cherche à déterminer la valeur du* pK_A *par deux méthodes différentes.*

• ***Donnée :*** *produit ionique de l'eau à 25°C ,* $K_E = 10^{-14}$

• *Aides aux calculs :*

$10^{-11,6} = 2,5\times10^{-12}$ $\quad 10^{-11,6+14} = 2,5\times10^{2}$

$10^{11,6-14} = 4,0\times10^{-3}$ $\quad \dfrac{10^{-14}}{1,6.10^{-5}} = 6,3\times10^{-10}$

$\dfrac{1,6.10^{-5}}{10^{-14}} = 1,6\times10^{9}$ $\quad \log(1,6\times10^{9}) = 9,2$ $\quad \log(6,3\times10^{-10}) = -9,2$

I. Détermination du pK_A d'une solution aqueuse d'ammoniaque par pH-métrie

• *Une solution aqueuse* S_1 *d'ammoniaque de volume* V_1 *et de concentration apportée* $C_1 = 1,0\ mol.L^{-1}$ *a un pH égal à* $pH_1 = 11,6$.

1) La solution aqueuse d'ammoniaque est-elle acide ou basique ? Justifier.
Définir une base au sens de Brønsted.
A quel couple acide/ base appartient l'ammoniac $NH_{3(aq)}$?

2) Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
Compléter littéralement le tableau d'avancement ci-dessous:

Equation		+	=	+	
état initial	x = 0				
en cours	x				
état final (transfo. limitée)	$x = x_f$				
état final (transfo. totale)	$x = x_{max}$				

3) Écrire l'expression du produit ionique de l'eau K_E.
Montrer que la concentration $[HO^-]_{eq}$ en ion hydroxyde dans la solution S_1 est : $[HO^-]_{eq} = 4,0\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$.

4) Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_1. Commenter le résultat obtenu.

5) Établir l'expression de la constante de réaction K_1 de la réaction étudiée et l'exprimée en fonction de la constante d'acidité K_A du couple auquel appartient l'ammoniac et du produit ionique de l'eau.

6) On donne : $K_1 = 1,6\times10^{-5}$. Calculer K_A. En déduire la valeur du pK_A du couple étudié.

II. Détermination du pK_A d'une solution aqueuse d'ammoniaque par titrage pH-métrique.

• *L'acide chlorhydrique* ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) *est un acide entièrement dissocié dans l'eau. L'équation de la réaction de titrage entre une solution aqueuse d'ammoniaque et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique est :*

$$NH_{3\,(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{\,(\ell)}$$

• *On réalise le titrage pH-métrique d'un volume* $V_B = 20,0\ mL$ *d'une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration* C_B *inconnue, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration* $C_A = 0,10\ mol.L^{-1}$ *en présence de rouge de méthyle.*
On obtient la courbe donnée ***en annexe 1*** *(voir ci après).*

• ***Donnée :***
Indicateur coloré : rouge de Méthyle:
teinte acide : rouge ;
teinte basique : jaune ;
zone de virage : 4,2 – 6,2

1) A l'aide d'une construction sur le graphe **de l'annexe 1,** déterminer les coordonnées (V_{AE} et pH_E) du point équivalent, noté E dans la suite.

2) Définir l'équivalence du titrage. En déduire l'expression et la valeur de la concentration C_B de la solution d'ammoniaque étudiée.

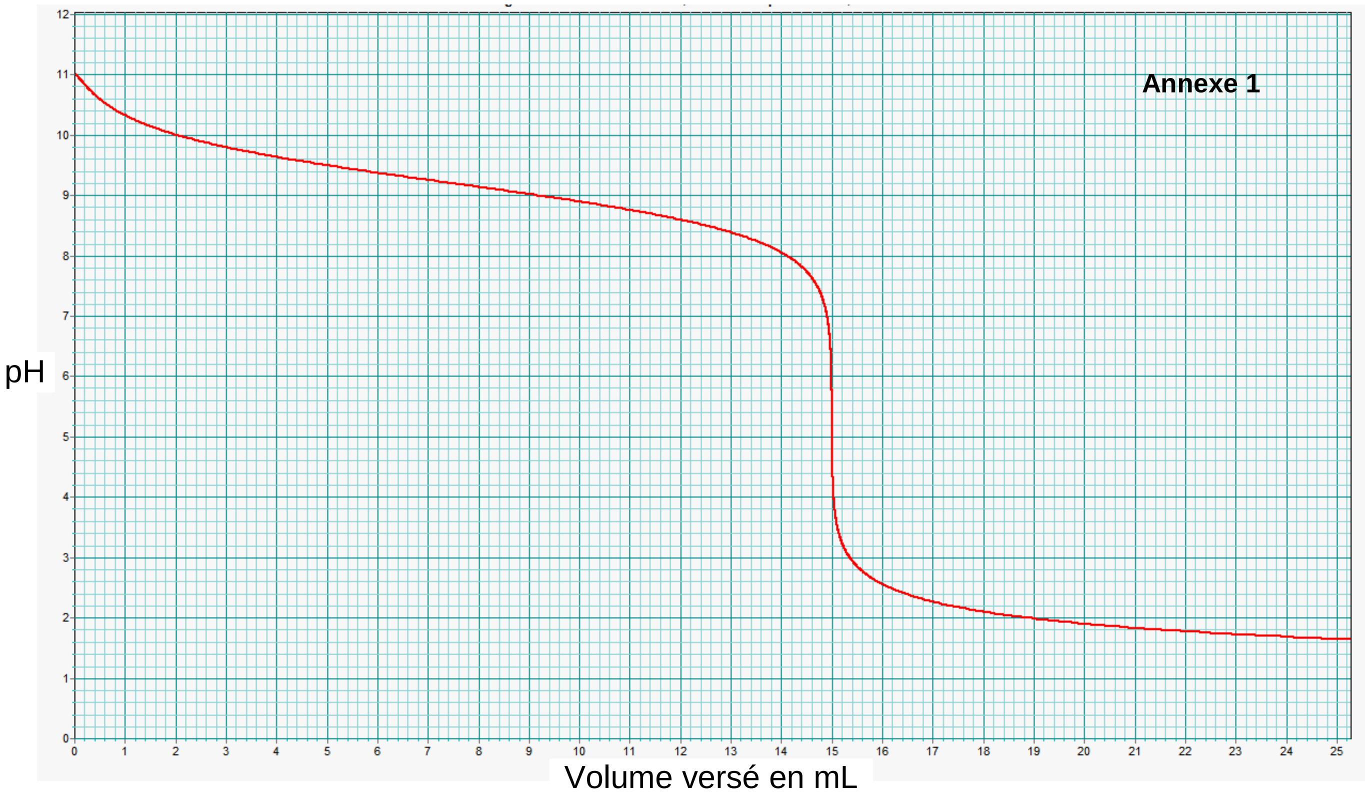
3) Le choix de l'indicateur coloré était-il judicieux ? Si oui, préciser l'évolution de la teinte au cours du titrage.

4) Exprimer la constante d'équilibre K_2 la réaction de titrage en fonction de la constante d'acidité K_A du couple acide / base dans le quel intervient l'ammoniac.

• *On superpose au graphe du suivi pH-métrique les courbes de pourcentage en ion* $NH_4^+{}_{(aq)}$ *et en ammoniac* $NH_{3(aq)}$ *(voir* ***annexe 2****). L'axe des ordonnées en pourcentage est situé sur la droite du graphe.*

5) Comparer les pourcentages en ion $NH_4^+{}_{(aq)}$ et en ammoniac $NH_{3\,(aq)}$ lorsqu'on a versé 7,5 mL de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. En déduire une relation entre les concentrations molaires de ces espèces chimiques en ce point.

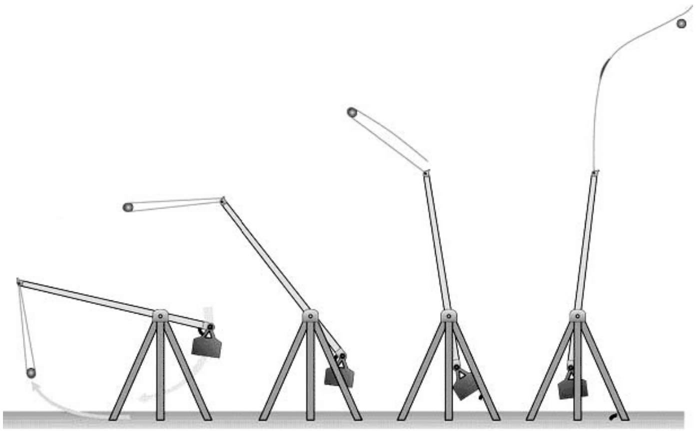
6) En utilisant le résultat de la question précédente, déterminer graphiquement la valeur du pK_A du couple étudié. Indiquer votre méthode et laisser vos tracés.


Annexe 1
pH
Volume versé en mL


Annexe 2
pH
%
pourcentage
Volume versé en mL

Exercice n°2: le trébuchet (10 points)

• *Le trébuchet est une machine de guerre utilisée au Moyen Âge au cours des sièges de châteaux forts. Le projectile pouvait faire des brèches dans les murailles des châteaux forts situés à plus de 200 m du trébuchet. Son principe de fonctionnement est le suivant :*
Un contrepoids relié à un levier est maintenu à une certaine hauteur par des cordages. Il est brusquement libéré. Au cours de sa chute, il agit sur un levier au bout duquel se trouve une poche en cuir dans laquelle est placé le projectile.
Lors de sa libération, le projectile de la poche se trouve à une hauteur H = 10 m et est projeté avec une vitesse $\vec{V}_0$ faisant un angle α avec l'horizontale (voir la ***figure 1).***
Les mouvements du contrepoids et du projectile s'effectuent dans un champ de pesanteur uniforme.



Données :
Masse du projectile m = 130 kg.
Intensité du champ de pesanteur $g \approx 10\ m.s^{-2}$.
Hauteur du projectile au moment du lancer : H = 10 m.
Masse volumique de l'air ρ_{air} = 1,3 kg.m $^{-3}$.
Volume du projectile V = 50 L

Étude du mouvement du projectile après libération

Le *système étudié est le projectile. Les frottements de l'air sur le projectile seront négligés dans cette étude. Le champ de pesanteur $\vec{g}$ est parallèle à l'axe Oz. La situation est représentée sur la* ***figure 1*** *ci-dessous.*

1) Donner les caractéristiques (sens, direction et valeur) du poids $\vec{P}$ et de la poussée d'Archimède $\vec{P}_A$ qui s'exercent sur le projectile.

2) Est-il judicieux de négliger par la suite la poussée d'Archimède ?

3) En appliquant la 2^nde loi de Newton dans le cadre de la chute libre, déterminer les coordonnées a_x et a_z du vecteur accélération du centre d'inertie du projectile dans le repère indiqué.

4) Donner l'expression des coordonnées du vecteur vitesse initiale $\vec{V}_0$, notées $\mathbf{v_{0x}}$ et $\mathbf{v_{0z}}$, en fonction de $\mathbf{v_0}$ et $\boldsymbol{\alpha}$.

• *On appelle composante horizontale de la vitesse la coordonnée* v_x(t) *du vecteur* $\vec{V}$ *et composante verticale la coordonnée* v_z(t).

5) Déterminer l'expression des composantes horizontale et verticale v_x(t) et v_z(t) du vecteur vitesse $\vec{V}$ du système au cours de son mouvement.

6) En déduire la nature du mouvement du projectile en projection sur l'axe horizontal. Justifier.

7) Déterminer l'expression des équations horaires du mouvement du projectile : x(t) et z(t).

8) Montrer que l'équation de la trajectoire du projectile est la suivante :

$$z = -\frac{1}{2} g \frac{x^2}{v_0^2 \cos^2\alpha} + x \tan\alpha + H$$

9) Quelle est la nature de la trajectoire du projectile ? Représenter qualitativement l'allure de la trajectoire sur la **figure 1.**

10) En utilisant l'expression de l'équation de la trajectoire obtenue à la question **8)**, indiquer les paramètres de lancement qui jouent un rôle dans le mouvement du projectile.

11) Dans le cas où le projectile est lancé avec une vitesse initiale horizontale, montrer que l'abscisse de son point de chute est : $x = v_0 . \sqrt{\frac{2H}{g}}$

12) Avec quelle vitesse initiale v_0 horizontale, le projectile doit-il être lancé pour atteindre la base du mur du château situé à une distance x = 100 m ?

Aide au calcul: $\sqrt{0,5} = 7,1 \times 10^{-1}$ **;** $\sqrt{2} = 1,41$.

Figure 1.
Tir a trébuchet

Correction DS n°5 – TS11 – 18 janvier 2010

Exercice n°1: détermination expérimentale du pK_A d'un couple acide / base (10 points)

I. Étude d'une solution aqueuse d'ammoniaque par pH-métrie

1) Comme **$pH_1 = 11,6 > 7$** la solution d'ammoniaque est **basique**.
Une **base**, au sens de Brønsted, est une espèce chimique capable de **capter un proton H^+**.
L'ammoniac **$NH_{3\,(aq)}$** étant la base du couple étudié, le couple acide / base s'écrit : **($NH_4^+{}_{(aq)}$ / $NH_{3\,(aq)}$)**.

2) L'équation de la réaction entre l'ammoniac **$NH_{3\,(aq)}$** et l'eau est :

$$\mathbf{NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(\ell)} = NH_4^+{}_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)}}$$

équation		$NH_{3\,(aq)}$ +	$H_2O_{\,(\ell)}$ =	$NH_4^+{}_{(aq)}$ +	$HO^-{}_{(aq)}$
état initial	$x = 0$	$C_1.V_1$	excès	0	0
en cours	x	$C_1.V_1 - x$	excès	x	x
état final (transfo. limitée)	$x = x_f$	$C_1.V_1 - x_f$	excès	x_f	x_f
état final (transfo. totale)	$x = x_{max}$	$C_1.V_1 - x_{max}$	excès	x_{max}	x_{max}

3) Produit ionique de l'eau : $K_E = [H_3O^+]_{eq}.[HO^-]_{eq}$
$[HO^-]_{eq} = K_E / [H_3O^+]_{eq} = K_E / 10^{-pH1} = 10^{-14+pH1} = 10^{-14+11,6}$
$[HO^-]_{eq} = 4,0\times10^{-3}$ mol.L^{-1}.

4) $\tau_1 = x_f / x_{max}$
x_f = ? $\boxed{x_f = [HO^-]_{eq}.V_1}$
x_{max} = ? En considérant la transformation totale et sachant que l'eau est en excès, le réaction limitant **$NH_{3\,(aq)}$** est totalement consommé donc : $x_{max} - C_1.V_1 = 0 \Leftrightarrow \boxed{x_{max} - C_1.V_1}$
En reportant dans $\tau_1 = x_f / x_{max}$ il vient:
$\boxed{\tau_1 = [HO^-]_{eq} / C_1}$
$\tau_1 = 4,0\times10^{-3} / 1,0 = $ **$4,0\times10^{-3}$ = 0,40 %.**
La réaction entre l'ammoniac et l'eau est très limitée dans le sens direct.

5) Constante de réaction : $K_1 = \dfrac{[HO^-]_{eq}.[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}}$

$$K_1 = \frac{[HO^-]_{eq}.[H_3O^+]_{eq}.[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}.[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_E}{K_A}$$

Rappel : $NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{\,(\ell)} = NH_{3\,(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$ $\qquad K_A = \dfrac{[NH_3]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$.

6) $K_A = \dfrac{K_E}{K_1} = \dfrac{10^{-14}}{1,6.10^{-5}}$ = **$6,3\times10^{-10}$**
pK_A = - logK_A = -log($6,3\times10^{-10}$) = **9,2** .

II. Titrage pH-métrique et détermination du pK_A

1) Avec la méthode des tangentes (voir construction graphique) il vient : (V_{AE} = 15,0 mL ; pH_E = 5,3).

2) A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation de titrage:

$$n_{initiale}(NH_3) = n_{versé,\ équivalence}(H_3O^+)$$
$$C_B.V_B = C_A.V_{AE}$$

$C_B = C_A.V_{AE}$ / V_B = 0,10 × 15,0 / 20 = 0,10 × 3 / 4
C_B = 7,5.10^{-2} mol.L^{-1}

3) Le choix du rouge de méthyle est judicieux car pH_E = 5,2 appartient à la zone de virage de l'indicateur coloré [4,2 ; 6,2].
Avant l'équivalence, pH > 6,2 : l'indicateur coloré prend sa teinte basique donc la solution est jaune. Après l'équivalence pH < 4,2 l'indicateur prend sa teinte acide donc la solution est rouge.

4) Constante d'équilibre de la réaction de titrage :
$K_2 = [NH_4^+]_{eq} / [NH_3]_{eq} . [H_3O^+]_{eq} = 1 / K_A$

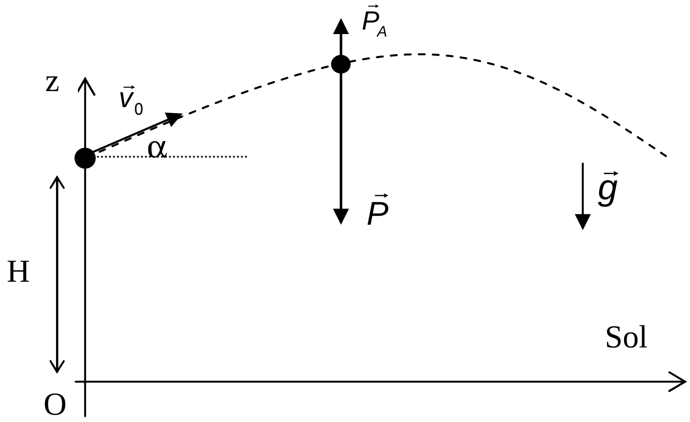
5) Pour V_A = 7,5 mL (V_{AE} / 2), l'intersection des deux courbes en pourcentage montre que : %(NH_4^+) = %(NH_3) = 50 %.
La relation sur les concentrations est alors: $[NH_4^+]_{eq} = [NH_3]_{eq}$

6) Or: $pH = pK_A + \log\dfrac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$

Si $[NH_4^+]_{eq} = [NH_3]_{eq}$ alors log(1) = 0 et **$pH = pK_A$**
Sur le graphe $pH = f(V_A)$ on lit pH = 9,2 à la verticale du point d'intersection.

Exercice n°2: le trébuchet (10 points)

Étude du mouvement du projectile <u>après libération</u>



1) Caractéristiques **du poids** $\vec{P}$:
- direction: verticale
- sens: vers le bas
- valeur: P = m.g ; P = 130 × 10 = **$1,3\times10^3$ N**

Caractéristiques de la **poussée d'Archimède** $\vec{P}_A$:
- direction: verticale
- sens: vers le haut
- valeur: **P_A** = ρ_{air}.V.g

$P_A = 1,3\times50\times10^{-3}\times10 = 1,3\times5,0\times10^{-1}$ = **$6,5\times10^{-1}$ N**
(V = 50 L = 50×10^{-3} m^3)

2) Calculons: $\dfrac{P}{P_A} = \dfrac{1,3\times10^3}{1,3\times5,0\times10^{-1}} = \dfrac{1}{5,0}\times10^4 = 0,20\times10^4$ = **$2,0\times10^3$**

La valeur du poids est environ 2000 fois plus grande que la valeur de la poussée d'Archimède. On peut donc négliger par la suite la poussée d'Archimède devant le poids.

3) Système : Le projectile ;
Référentiel : référentiel terrestre supposé galiléen
Repère (O, $\vec{i}$, $\vec{k}$) d'axes Ox et Oz vertical vers le haut.
Dans le cadre de la **chute libre**, le projectile n'est soumis qu'à la force poids. La 2ème loi de Newton donne: $\vec{P} = m.\vec{a}$
$\Leftrightarrow$ $m.\vec{g} = m.\vec{a}$ soit: $\boxed{\vec{a} = \vec{g}}$

En projection selon les axes Ox et Oz du repère choisi et compte tenu du sens du vecteur $\vec{g}$ indiqué sur la figure 1 ci-dessus, il vient:

$$\vec{a}\begin{cases} a_x = g_x = 0 \\ a_z = g_z = -g \end{cases}$$

4) Coordonnées du vecteur vitesse initiale $\vec{v}_0$:

$$\vec{v}_0\begin{cases} v_{0x} = v_0.cos\,\alpha \\ v_{0z} = v_0.sin\,\alpha \end{cases}$$

5) À chaque instant, $\vec{a} = \dfrac{d\vec{v}}{dt}$ donc : $a_x(t) = \dfrac{dv_x(t)}{dt}$

et $a_z(t) = \dfrac{dv_z(t)}{dt}$, en primitivant on a :

$$\vec{v}\begin{cases} v_x(t) = Cte_1 \\ v_z(t) = -g.t + Cte_2 \end{cases}$$

Compte tenu du vecteur vitesse initiale $\vec{v}_0 = \vec{v}(0)$ on a :

$v_0 \,.\, \cos\alpha = Cte_1$

$v_0 \,.\, \sin\alpha = 0 + Cte_2$

Finalement :

$$\vec{v}\begin{cases} v_x(t) = v_0.cos\,\alpha \\ v_z(t) = -g.t + v_0.sin\,\alpha \end{cases}$$

6) Comme à chaque instant la composante du vecteur vitesse sur l'axe horizontal est constante ($v_x(t) = v_0.\cos\alpha = Cte_1$), **le mouvement du projectile en projection sur l'axe horizontal est uniforme.**

7) À chaque instant $\vec{v} = \dfrac{d\overrightarrow{OG}}{dt}$ donc $v_x(t) = \dfrac{dx(t)}{dt}$

et $v_z(t) = \dfrac{dz(t)}{dt}$, en primitivant on a :

$$\overrightarrow{OG}\begin{cases} x(t) = v_0.cos\,\alpha.t + Cte_3 \\ z(t) = -\dfrac{1}{2}g.t^2 + v_0.sin\,\alpha.t + Cte_4 \end{cases}$$

Or à t = 0 le projectile est au point de coordonnées (x(0) = 0; z(0) = H) donc:

$x(0) = 0 + Cte_3 = 0$

$z(0) = 0 + 0 + Cte_4 = H$

Finalement :

$$\overrightarrow{OG}\begin{cases} x(t) = v_0.cos\,\alpha.t \\ z(t) = -\dfrac{1}{2}g.t^2 + v_0.sin\,\alpha.t + H \end{cases}$$

9) On tire de l'expression de $x(t) = v_0.\cos\alpha.t$, le temps t :

$t = \dfrac{x}{v_0.cos\,\alpha}$ que l'on reporte dans z(t) :

$$z(x) = -\frac{1}{2}.g.\frac{x^2}{v_0^2.cos^2\alpha} + v_0.sin\,\alpha.\frac{x}{v_0.cos\,\alpha} + H$$

Finalement: $\boxed{z(x) = -\dfrac{1}{2}g\dfrac{x^2}{v_0^2\cos^2\alpha} + x\tan\alpha + H}$

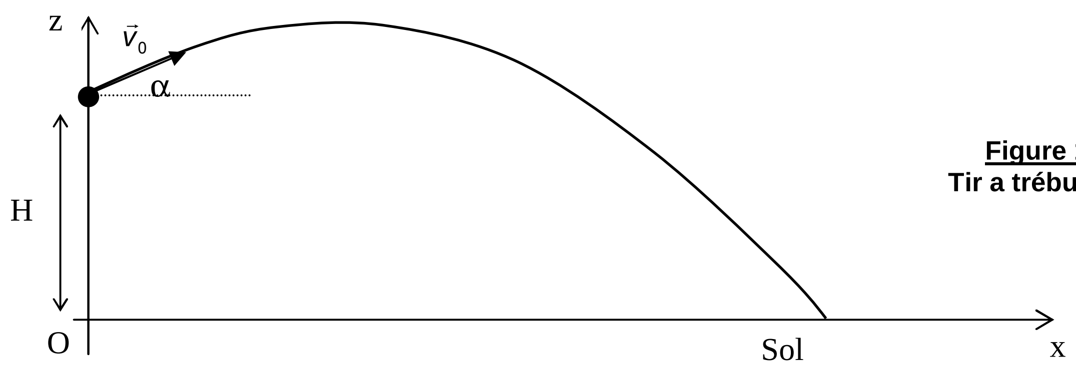


Figure 1.
Tir a trébuchet

9) L'expression z(x) est de la forme: $z(x) = a.x^2 + b.x + c$ avec a qui est négatif.
Il s'agit de l'équation d'une parabole dont la concavité est tournée vers le bas (a <0).

10) À la question 8, on a obtenu :

$$\boxed{z(x) = -\frac{1}{2}g\frac{x^2}{v_0^2\cos^2\alpha} + x\tan\alpha + H}.$$

En supposant la hauteur de libération H constante, les deux paramètres de lancement qui jouent un rôle dans le mouvement du projectile sont :

- **la vitesse initiale v_0**
- **l'angle de tir α**.

L'intensité du champ de pesanteur g étant également constante.

11) Le projectile est lancé avec une vitesse initiale horizontale donc α = 0 ; on a alors cosα = 1 et tanα = 0. L'équation de la trajectoire devient :

$$z(x) = -\frac{1}{2}g\frac{x^2}{v_0^2} + H$$

L'abscisse de son point de chute est telle que z = 0 soit :

$$0 = -\frac{1}{2}g\frac{x^2}{v_0^2} + H \iff \frac{1}{2}g\frac{x^2}{v_0^2} = H \iff x^2 = \frac{2.v_0^2.H}{g}$$

et finalement $\boxed{x = v_0.\sqrt{\dfrac{2H}{g}}}$ (nécessairement positif).

12) D'après la réponse du 11., on a : $\boxed{v_0 = x.\sqrt{\dfrac{g}{2.H}}}$

Si x = 100 m alors:

$v_0 = 100 \times \sqrt{\dfrac{10}{2\times 10}} = 100 \times \sqrt{0,5} = 100 \times 7,1\times10^{-1} =$ **71 m.s^{-1}**

pH
pH = pK_A = 9,2
pH_E = 5,3
E
V_AE = 15,0 mL
% pourcentage
Volume versé en mL