

# Cinétique chimique et résonances

Tout moyen de communication est interdit

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés dans les sacs

Les calculatrices sont interdites

## Au programme

Transformations de la matière jusqu'à cinétique chimique, oscillateurs électriques et mécaniques en RSF et résonance, notions élémentaires de fonction de transfert.

## Sommaire

<b>E1</b>	Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine . . . . .	<b>2</b>
<b>E2</b>	Comparaison de deux circuits RLC . . . . .	<b>3</b>
<b>P1</b>	Suspension automobile . . . . .	<b>5</b>
<b>P2</b>	Cinétique de $\text{CaCO}_3$ : dissolution du calcaire et coraux . . . . .	<b>7</b>

Les différentes questions peuvent être traitées dans l'ordre désiré. **Cependant**, vous indiquerez le numéro correct de chaque question. Vous prendrez soin d'indiquer sur votre copie si vous reprenez une question d'un exercice plus loin dans la copie, sous peine qu'elle ne soit ni vue ni corrigée.

Vous porterez une attention particulière à la **qualité de rédaction**. Vous énoncerez clairement les hypothèses, les lois et théorèmes utilisés. Les relations mathématiques doivent être reliées par des connecteurs logiques.

Vous prendre soin de la **présentation** de votre copie, notamment au niveau de l'écriture, de l'orthographe, des encadrements, de la marge et du cadre laissé pour la note et le commentaire. Vous **encadrerez les expressions littérales**, sans faire apparaître les calculs. Vous ferez apparaître cependant le détail des grandeurs avec leurs unités. Vous **soulignerez les applications numériques**.

Ainsi, l'étudiant-e s'expose aux malus suivants concernant la forme et le fond :

### Malus

- ◇ A : application numérique mal faite ;
- ◇ N : numéro de copie manquant ;
- ◇ P : prénom manquant ;
- ◇ E : manque d'encadrement des réponses ;
- ◇ M : marge non laissée ou trop grande ;
- ◇ V : confusion ou oubli de vecteurs ;
- ◇ Q : question mal ou non indiquée ;
- ◇ C : copie grand carreaux ;
- ◇ U : mauvaise unité (flagrante) ;
- ◇ H : homogénéité non respectée ;
- ◇ S : chiffres significatifs non cohérents ;
- ◇  $\varphi$  : loi physique fondamentale brisée.

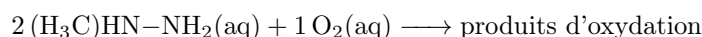
## /26 E1 Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

L'hydrazine, de formule  $\text{N}_2\text{H}_4$ , est, à température ambiante, un liquide incolore cancérigène et toxique pour les organismes aquatiques mais qui ne répond pas aux critères environnementaux de persistance et de bioaccumulation. Son odeur est comparable à celle de l'ammoniac. L'hydrazine est un composé inflammable, extrêmement corrosif et irritant. L'hydrazine est principalement utilisée sous forme d'hydrate de formule  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'hydrate d'hydrazine a été synthétisé pour la première fois en 1889 par Theodor Curtius, un chimiste allemand. Actuellement, sa production mondiale annuelle est estimée à plus de 50 000 tonnes.

Le secteur de l'aérospatial est le plus gros consommateur d'hydrazine pure. En effet, si dès la fin de la seconde guerre mondiale, l'hydrate d'hydrazine a été utilisé comme carburant dans le premier avion de chasse à réaction, l'hydrazine pure et ses dérivés méthylés sont utilisés depuis plus de 50 ans comme propergol en association avec le tétraoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans les fusées (notamment Ariane) ou monergol pour la mise en orbite des satellites et sondes spatiales.

La méthylhydrazine  $(\text{H}_3\text{C})\text{HN}-\text{NH}_2$  est également utilisée comme biergol en association avec un oxydant fort tel que le tétraoxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ).

On s'intéresse ici à l'oxydation de la méthylhydrazine, notée par la suite MH, par le dioxygène dissous en milieu strictement monophasique modélisée par l'équation de réaction :



### Aide au calcul

$$\frac{1}{2 \times 62.5} = 8,00 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{\ln 2}{62.5 \times 5} = 2,22 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{1}{5^2 \times 62.5} = 6,40 \times 10^{-4}$$

$$\frac{298 \times 313}{298 - 313} = -6218,3 \quad ; \quad \ln \frac{2,62}{2,22} = 1,67 \times 10^{-1} \quad ; \quad 8,31 \times 6,22 \times 10^{+3} \times 1,67 \times 10^{-1} = 8,61 \times 10^{+3}$$

- 1 Donner deux définitions de la vitesse de la réaction, l'une avec  $[\text{MH}]$  et l'autre avec  $[\text{O}_2]$ .

Quatre séries de mesures sont réalisées à 298 K en faisant varier la concentration initiale en  $\text{O}_2$ , la concentration initiale en MH étant fixée à  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans le tableau suivant, sont reportées les valeurs de la variation  $v_0 = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}(t=0)$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

$[\text{O}_2]_0$ ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$[\text{MH}]_0$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
0,25	5,00	0,29	60,0
1,07	5,00	1,11	65,0
1,78	5,00	2,27	62,0
3,02	5,00	3,32	63,0

- 2 La réaction est supposée admettre un ordre. La constante de vitesse est notée  $k$  et les ordres partiels par rapport à la méthylhydrazine et au dioxygène sont notés respectivement  $p$  et  $q$ . Exprimer la vitesse de réaction à l'aide de ces paramètres.
- 3 Expliquer en quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre. Est-ce qu'on peut dire que les concentrations initiales en MH et  $\text{O}_2$  sont en accord avec cette méthode ? Si oui, donner une expression approchée de la vitesse de réaction.
- 4 Définir ce qu'est la méthode différentielle. Pour cette réaction admettant un ordre, comment peut-on employer cette méthode afin de déterminer la valeur de l'ordre partiel  $q$  par rapport au dioxygène ? À l'aide de la Figure 4.1, déterminer alors la valeur de  $q$ .
- 5 En supposant que la valeur de cet ordre initial n'est pas modifiée au cours du temps, établir l'expression du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en fonction d'une constante apparente  $k_{\text{app}}$  à définir. Comparer aux données expérimentales et conclure quant à la validité de cette hypothèse.

Des mesures complémentaires ont permis de mesurer un ordre partiel égal à 1 par rapport à la méthylhydrazine.

- 6 En considérant  $t_{1/2} = 62,5 \text{ min}$ , déterminer la valeur de la constante de vitesse à 298 K, en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .
- 7 À 313 K, la détermination expérimentale de la constante de vitesse conduit à une valeur de  $2,62 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de la méthylhydrazine par le dioxygène en supposant que cette grandeur est indépendante de la température. On prendra  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

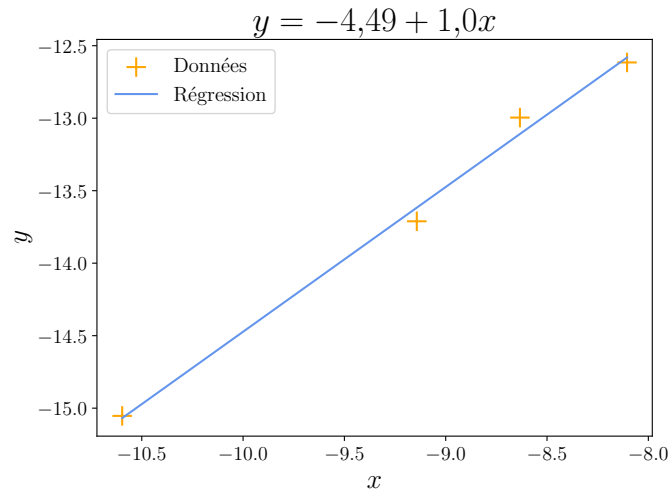


FIGURE 4.1 – Régression linéaire

## /40 E2 Comparaison de deux circuits RLC

Dans toute la suite du problème, on considère les deux circuits suivants, composés d'un résistor de résistance  $R = 0,5 \text{ k}\Omega$ , d'un condensateur de capacité  $C = 1,0 \text{ }\mu\text{F}$  et d'une bobine d'inductance  $L = 1,0 \text{ mH}$ . Ces composants sont branchés sur un générateur idéal de tension de f.e.m.  $E$ .

On considère de plus que les interrupteurs  $K$  sont ouverts lorsque  $t < 0$  et sont fermés à partir de l'instant initial  $t = 0$ . De plus, les condensateurs sont initialement déchargés.

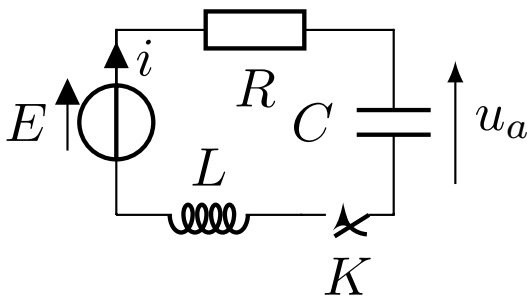


FIGURE 4.2 – Circuit A

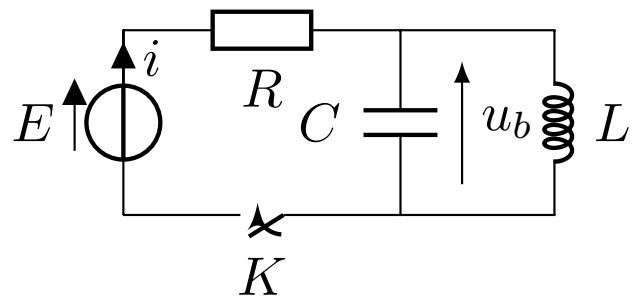


FIGURE 4.3 – Circuit B



Aide au calcul

$$\frac{1}{5} = 0,2 ; \quad 10^{-1/2} \approx 0,32 ; \quad \frac{1}{6.3} \approx 0,16$$

$$\sqrt{2} \approx 1,414$$

### II/A Étude en régime transitoire

On considère dans un premier temps le circuit A et on cherche à obtenir l'expression de  $u_a(t)$

- 1 Obtenir l'équation dont  $u_a$  est solution lorsque  $t > 0$  et la mettre sous la forme

$$\frac{d^2 u_a}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q_a} \frac{du_a}{dt} + \omega_0^2 u_a = \omega_0^2 E \quad (4.1)$$

On veillera en particulier à donner les expressions de  $\omega_0$  et  $Q_a$ , le facteur de qualité du circuit A. Réaliser ensuite l'application numérique pour  $Q_a$ .

- 2 Obtenir l'équation dont  $u_b$  est solution lorsque  $t > 0$  et la mettre sous la forme

$$\frac{d^2 u_b}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q_b} \frac{du_b}{dt} + \omega_0^2 u_b = 0 \quad (4.2)$$

On veillera en particulier à vérifier que l'expression de  $\omega_0$  est compatible avec celle obtenue pour le circuit A et on vérifiera que  $Q_b = 1/Q_a$ . Réaliser ensuite l'application numérique pour  $Q_b$ .

## II/B Etude en régime sinusoïdal forcé

On remplace maintenant le générateur de f.e.m.  $E$  par un générateur délivrant une tension sinusoïdale  $e(t) = E \cos(\omega t)$  avec  $\omega$ , une pulsation pouvant être modifiée. Dans toute la suite, on notera  $\underline{U}$ , l'amplitude complexe associée à la tension  $u(t)$  en régime sinusoïdal forcé telle que  $u(t) = \text{Re}(\underline{U}e^{j\omega t}) = \text{Re}(\underline{u}(t))$  avec  $j$ , le nombre complexe de module unité et d'argument  $+\pi/2$  puis  $x = \omega/\omega_0$ , la pulsation réduite identique aux deux circuits.

On considère de plus que l'interrupteur  $K$  est remplacé par un fil.

### II/B) 1 Etude du circuit A

- 3 En partant de l'équation (4.1), dont on adaptera le second membre en remplaçant  $E$  par  $E \cos(\omega t)$ , montrer que

$$\underline{U}_a = \frac{E}{1 - x^2 + j\frac{x}{Q_a}}$$

- 4 Exprimer alors l'amplitude des oscillations  $U_a = |\underline{U}_a|$ . Qu'est-ce que la résonance? Donner une condition sur  $Q_a$  pour que cette amplitude atteigne la résonance. On ne cherchera **pas** à déterminer la pulsation de résonance. Cette condition est-elle remplie au regard de la valeur de  $Q_a$  obtenue dans la première partie du problème?

### II/B) 2 Etude du circuit B

Pour le circuit B, on ne peut appliquer la méthode précédente à partir de l'équation (4.2) car on y a dérivé des constantes qu'il aurait fallu remplacer par des fonctions harmoniques. On se propose alors de débiter une nouvelle étude à partir du circuit électronique.

- 5 Dessiner la représentation équivalente du circuit B en régime sinusoïdal forcé.
- 6 Obtenir alors l'expression de  $\underline{U}_b$  en fonction de  $x$ ,  $Q_b$  et  $E$ .
- 7 Montrer alors que l'amplitude des oscillations  $U_b = |\underline{U}_b|$  s'exprime selon

$$U_b = \frac{E}{\sqrt{1 + Q_b^2 \left(x - \frac{1}{x}\right)^2}}$$

puis montrer que cette dernière atteint toujours la résonance, quel que soit la valeur de  $Q_b \in \mathbb{R}^+$ . Donner la pulsation de résonance.

- 8 Comment se définit la bande passante? Déterminer l'expression de la largeur de la bande passante  $\Delta\omega$  en fonction de  $\omega_0$  et  $Q_b$ . On pourra travailler avec la pulsation réduite ou conserver les pulsations.

### II/B) 3 Synthèse

- 9 Quelle est la valeur de  $U_a(x = 1)$ ? La valeur de  $U_b(x = 1)$ ? La valeur de  $\Delta x$ ?

Tracer alors, approximativement mais proprement et sur le même graphique, les courbes de  $U_a$  et  $U_b$  en fonction de  $x \in [0, 2]$  pour les valeurs des facteurs de qualité obtenues dans la première partie. On prendra  $E = 5 \text{ V}$ . On donne  $U_a(x = 0,74) = U_b(x = 0,74) \approx 0,4 \text{ V}$ .

## /87 P1 Suspension automobile

## I/A Comportement sur un sol non plat

Dans le cadre d'un modèle simplifié de suspension, on assimile un véhicule à un point matériel  $G$  (masse  $M = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}$ ) repéré par sa position  $z_G \vec{e}_z$ , posé sur sa suspension.

Celle-ci est modélisée par un ressort de raideur  $k = 1,0 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  et de longueur à vide  $\ell_0$ , associé à un amortisseur de constante d'amortissement  $k' = 4,0 \times 10^3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}$ .

Le véhicule se déplace à vitesse constante  $V_a = 50 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$  sur un sol ondulé horizontal (axe  $Oz$  vers le haut).

En outre,  $G$  est soumis à l'action d'un amortisseur fluide dont la force est de la forme  $-k'\vec{u}$  où  $\vec{u}$  est la vitesse relative de ses deux extrémités. On admet que l'on peut donc l'écrire :

$$\vec{f} = -k' \frac{d}{dt}(z_G - z_S) \vec{e}_z$$

L'ondulation du sol est assimilée à une sinusoïde de période spatiale  $L = 2 \text{ m}$  et d'amplitude  $z_{S0} = 10 \text{ cm}$  comptée à partir de la ligne moyenne.

Pour des raisons de simplicité, on supposera ici que le rayon de la roue est nul, c'est-à-dire que le centre  $O$  de la roue suit exactement l'ondulation du sol ( $z_O = z_S$ ). **On néglige également les distances  $OI$  et  $GJ$ .**

On ne s'intéressera qu'au mouvement sur  $\vec{e}_z$  bien que le véhicule se déplace horizontalement.

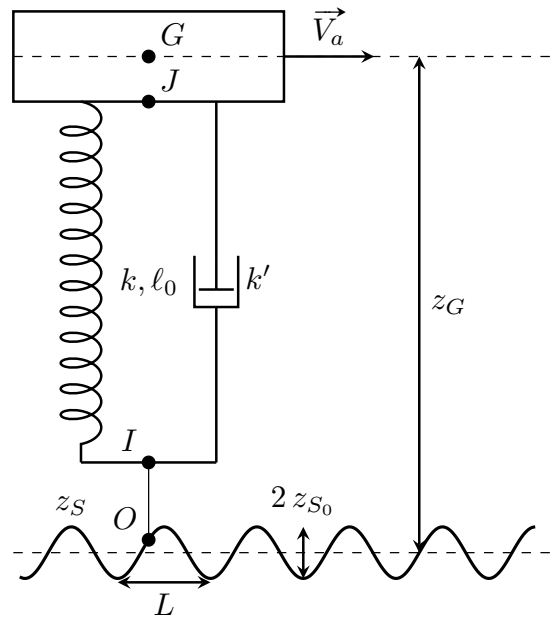


FIGURE 4.4

## Aide aux calculs

1

$$2\pi \approx 6 \quad ; \quad \frac{150}{3,6} = 42$$

7

$$H(4,2) = 0,10$$

8

$$3,3 \times 3,6 \approx 12$$

- 1 Donner l'expression de la pulsation d'excitation  $\omega$  du sol en fonction de la vitesse  $V_a$  du véhicule et de la période spatiale  $L$ . Justifier. Faire l'application numérique avec  $\omega$  en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 2 Établir proprement le cadre d'étude. Sur quoi repose le véhicule ? Faire un bilan des forces pour la mise en équation du système où seront explicitées les forces agissant sur celui-ci. Les représenter sur un schéma.
- 3 Déterminer l'équation régissant  $z_{G,eq}$  la valeur de  $z_G$  à l'équilibre pour  $z_S = 0$  (route horizontale). Montrer que :

$$z_{G,eq} = \ell_0 - \frac{Mg}{k}$$

- 4 Exprimer l'équation différentielle vérifiée par  $z = z_G - z_{G,eq}$ . On rappelle pour cela que  $z_S$  n'est pas constante.
- 5 Donner les expressions de la réponse complexe  $\frac{\underline{Z}}{\underline{Z}_S}$  ainsi que son module  $|\frac{\underline{Z}}{\underline{Z}_S}|$  où  $\underline{Z}$  est l'amplitude complexe de la grandeur complexe  $\underline{z}$  associée à  $z(t)$  et  $\underline{Z}_S$  l'amplitude complexe de celle associée à  $z_S(t)$ . On posera  $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ . Montrer que :

$$\frac{\underline{Z}}{\underline{Z}_S} = \frac{1 + j\frac{x}{Q}}{1 - x^2 + j\frac{x}{Q}}$$

où les expressions ainsi que les valeurs numériques de  $Q$  et de  $\omega_0$  sont à déterminer.

- 6 Tracer l'allure de  $|\underline{H}| = |\frac{\underline{Z}}{\underline{Z}_S}|$  en fonction de  $x$ . Quelle est la signification physique de  $|\underline{H}|$  ?
- 7 Calculer l'amplitude des oscillations du véhicule se déplaçant à la vitesse  $V_a$ .
- 8 À quelle(s) allure(s) ne faudrait-il surtout pas rouler sur ce sol ondulé, et pourquoi ? Répondre en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et en  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ . Calculer l'amplitude du mouvement.  
On supposera que la valeur de  $Q$  déterminée précédemment permet de répondre simplement.
- 9 À la lueur des résultats obtenus, proposer un moyen de ralentissement des véhicules à l'entrée des zones urbaines, limitant la vitesse d'entrée à  $60 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ .

## I/B Comportement lors du franchissement d'une bordure

On s'intéresse maintenant au cas du franchissement d'une bordure (le niveau du sol s'élève brusquement) avec  $z_S(t) = 0 \forall t < 0$  et  $z_S(t) = z_0 \forall t > 0$  (échelon d'altitude).

Cette fonction n'est ni dérivable, ni continue en  $t = 0$  et on ne pourra ainsi pas résoudre simplement l'équation mécanique obtenue dans la partie précédente.

On se propose alors d'étudier le régime transitoire correspondant au franchissement de la bordure à l'aide d'un circuit électrique équivalent, c'est-à-dire régi par une équation différentielle similaire.

Le circuit ci-contre est alimenté par un générateur de tension parfait délivrant une tension sinusoïdale  $\underline{u}_e$  de pulsation  $\omega$ . On cherche dans un premier temps à identifier la tension qui correspondra à l'inconnue  $z(t)$  du problème mécanique.

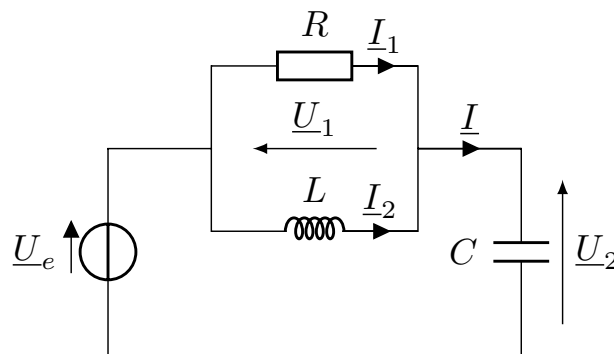


FIGURE 4.5 – Circuit électrique équivalent.

- 10 Déterminer l'impédance équivalente  $\underline{Z}$  de ce circuit vue depuis le générateur. L'écrire sous la forme  $\frac{1}{jC\omega}$  multipliant une fraction de 2 expressions adimensionnées, sans chercher à faire apparaître des constantes  $\omega_0$  ou  $Q$ .
- 11 Par une analyse du comportement à basses et hautes fréquences, quelle grandeur de sortie  $\underline{U}_s$  doit être choisie (parmi  $\underline{U}_1$  ou  $\underline{U}_2$ ) pour obtenir une fonction de transfert harmonique équivalente à celle de la suspension automobile  $\{ M, k, k' \}$  sur une route déformée sinusoïdalement, c'est-à-dire que :

$$\frac{\underline{U}_s}{\underline{U}_e} = \frac{1 + j\frac{x}{Q}}{1 - x^2 + j\frac{x}{Q}} \quad (4.1)$$

où  $x = \frac{\omega}{\omega_0}$  est la pulsation réduite ;  $\omega_0$  une pulsation propre et  $Q$ , le facteur de qualité. Déterminer alors les expressions de ces constantes en fonction de  $R$ ,  $L$  et  $C$ .

- 12 En comparant les expressions obtenues dans les deux modélisations (mécanique et électrique), proposer des équivalences électromécaniques. Attention, ce ne sont pas forcément les équivalences classiques du RLC série.
- 13 Montrer que l'équation différentielle reliant  $u_s(t)$  ( $u_1$  ou  $u_2$ ) à  $u_e(t)$  et aux données du problème s'écrit :

$$\frac{d^2}{dt^2}u_s + \frac{1}{RC} \frac{d}{dt}u_s + \frac{1}{LC}u_s = \frac{1}{RC} \frac{d}{dt}u_e + \frac{1}{LC}u_e$$

avec  $u_e(t)$  la tension aux bornes du générateur non constante.

Pour l'étude du régime transitoire associé au franchissement de la bordure, on considère la fonction échelon

$$u_e : t \mapsto 0, \forall t \leq 0 \quad \text{et} \quad u_e : t \mapsto E, \forall t > 0$$

Dans toute la suite, on raisonnera sur les équations faisant intervenir des grandeurs  $\omega_0$  et  $Q$  afin de pouvoir relier aisément le système mécanique au système électrique.

- 14 En quoi le choix pour  $u_e$  est-il pertinent pour la description du franchissement d'une bordure ?
- 15 Obtenir deux conditions initiales sur  $u_s$  en  $t = 0^+$ . Une réponse rigoureusement rédigée est attendue. Exprimez ensuite ces dernières à l'aide de  $E$ ,  $\omega_0$  et  $Q$ .
- 16 Résoudre ensuite l'équation différentielle obtenue pour  $t > 0$  (on retiendra la valeur du facteur de qualité obtenue dans la première partie).
- 17 Représenter sur un même graphique la solution obtenue pour la valeur du facteur de qualité trouvée précédemment, ainsi que pour  $Q = 0,51$  et  $Q = 10$ . On prendra soin de déterminer la valeur de la période et/ou du temps de réponse pour chaque graphique, sans chercher à démontrer les expressions utilisées. Pour les applications numériques, on prendra  $E = 1 \text{ V}$  et  $\omega_0 = 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## I/C Conclusion

- 18 Afin de construire un système de suspension efficace, que préconisez-vous pour le choix du facteur de qualité au regard des résultats obtenus dans les précédentes parties ?

/40 **P2** Cinétique de  $\text{CaCO}_3$  : dissolution du calcaire et coraux**II/A** Introduction

**Le calcium.** Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents...

Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

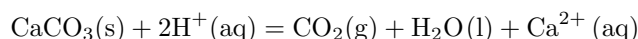
Les coraux sont généralement des colonies de polypes qui vivent regroupées pour former des superorganismes partageant un squelette calcaire. Les coraux durs, « constructeurs de récifs », ont formé par accumulation de ces squelettes minéraux des récifs coralliens dont certains sont devenus les plus grandes structures complexes connues créées par des organismes vivants (les grandes barrières de corail).

**Potentiel hydrogène pH.** On rappelle la définition du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

où  $\log$  est le logarithme en base 10 et  $[\text{H}^+]$  est la concentration d'ion oxonium en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Réaction de dissolution.** On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes. Pour cela, on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équation de la réaction s'écrit :



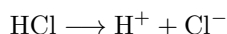
On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

**Aide aux calculs**

10

$$\frac{8,69}{2} \approx 4,35 \quad ; \quad \frac{1,47}{2} \approx 0,735$$

- 1 Sachant que la réaction de dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène est totale :



quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique ?

**II/B** 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  $V = 1,0 \text{ L}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.1 ci-dessous :

**TABEAU 4.1** – Pression de dioxyde de carbone au cours du temps.

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

- 2 Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone  $n(\text{CO}_2)$  à chaque instant  $t$  en fonction de  $P(\text{CO}_2)$ .
- 3 Établir la relation entre l'avancement  $x$  et  $n(\text{CO}_2(\text{g}))$ . Effectuer l'application numérique à  $t = 100 \text{ s}$  afin de compléter le tableau de valeurs 4.2 suivant. On prendra  $\frac{1}{RT} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ .

**TABEAU 4.2** – Avancement *via* la pression en fonction du temps.

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

## II/C Deuxième méthode

Dans une deuxième expérience, on mesure le pH de la solution afin de déterminer  $[H^+(aq)]$  en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.3 ci-dessous :

TABLEAU 4.3 – Quantité de matière en ions oxonium au cours du temps.

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

- 4 Quelle relation existe-t-il entre  $n(H^+)$  et  $[H^+(aq)]$  à tout instant ? Établir la relation entre  $n(H^+)$  et l'avancement  $x$ . Effectuer l'application numérique à  $t = 10,0s$  afin de compléter le tableau de valeurs 4.4 suivant :

TABLEAU 4.4 – Avancement *via* le pH en fonction du temps.

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

- 5 Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

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 :

$$v = k[H^+(aq)]^p$$

où  $p$  est l'ordre de la réaction.

- 6 Définir la vitesse de la réaction par rapport à  $[H^+(aq)]$ .
- 7 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 entre l'avancement et le temps et la mettre sous la forme :

$$x = V_0 kt$$

- 8 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 :

$$\ln\left(\frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0}\right) = -2kt$$

- 9 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 :

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

On obtient les graphes suivants :

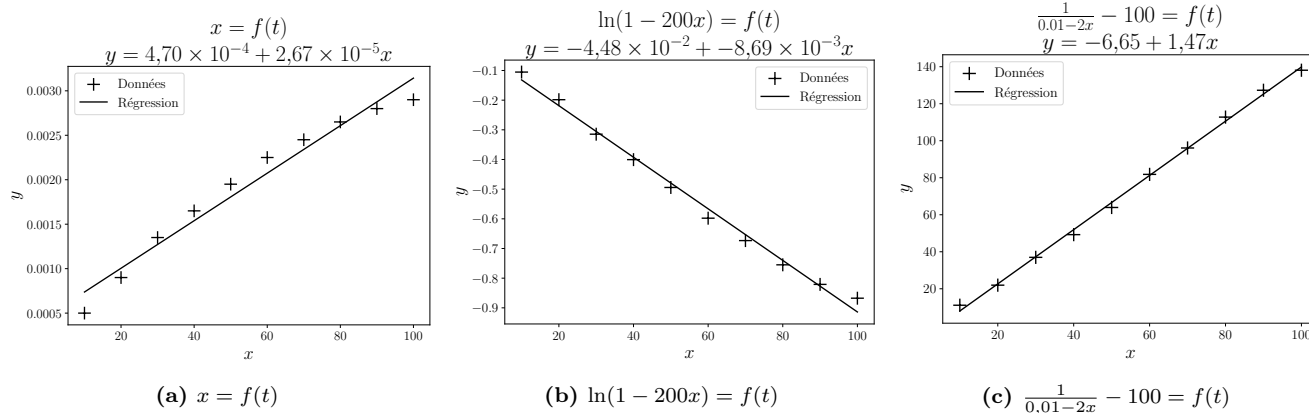


FIGURE 4.6 – Graphiques.

- 10 À l'aide d'un des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.
- 11 Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?