

Cinétique chimique et résonances

Tout moyen de communication est interdit

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés dans les sacs

Les calculatrices sont *autorisées*

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

E1	Étude d'un circuit RLC parallèle	2
E2	Monoxyde et dioxyde d'azote	3
P1	Suivi cinétique de la formation du dibrome	4
P2	Résonance d'un verre	6

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

Attention

Au moins un exercice/problème de transformation de la matière et un exercice d'électrocinétique doivent être traités !

Remarques antérieures

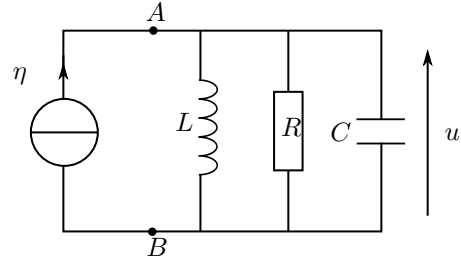
- 1) Inscrire dans le cadre attitré une remarque **pertinente** issue du **DS04** de l'**année précédente**.
- 2) De même avec une remarque pertinente du **DS03** de **cette année**.

/65

E1

Étude d'un circuit RLC parallèle

Le circuit ci-contre est constitué d'une source idéale de courant de c.e.m. $\eta(t) = \eta_0 \cos(\omega t)$. Cette source alimente une association parallèle constituée d'un condensateur, d'une bobine et d'une résistance. La tension aux bornes de cette association est $u(t) = U_0 \cos(\omega t + \phi)$. On note $\underline{U}_0 = U_0 e^{j\phi}$ l'amplitude complexe de $u(t)$.



I/A

Étude de l'amplitude et de la phase

- 1 Exprimer l'impédance équivalente \underline{Z} du dipôle AB .
- 2 Montrer que l'amplitude complexe de la tension u se met sous la forme :

$$\underline{U}_0 = \frac{R\eta_0}{1 + jQ \left(x - \frac{1}{x} \right)} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\omega}{\omega_0}$$

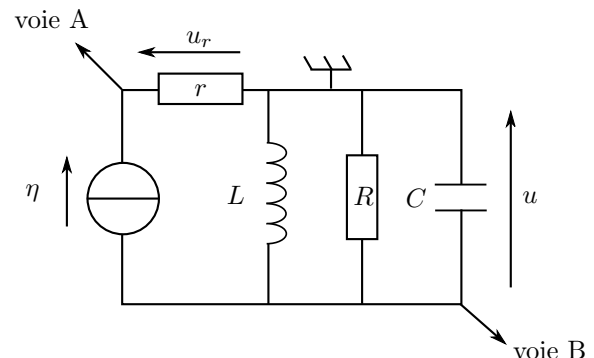
Exprimer Q et ω_0 en fonction de R , L et C . Comment s'appellent ces deux constantes ?

- 3 Exprimer l'amplitude réelle U_0 de la tension u en fonction de R , η_0 , Q et x .
- 4 Définir ce qu'est la résonance. Peut-il toujours y avoir résonance en tension ici ? Si oui, préciser la valeur de x puis de ω à la résonance. Quelle est la valeur maximal U_{\max} de U_0 ?
- 5 Comment définit-on la bande passante $\Delta\omega$? Montrer que $\Delta\omega = \omega_0/Q$.
- 6 Faire l'étude asymptotique de la fonction $U_0(x)$. Indiquer alors les limites de $U_0(x)$ en basses et hautes fréquences. Indiquer la valeur de $U_0(x = 1)$. Tracer l'allure de U_0 en fonction de x .
- 7 Exprimer la phase ϕ en fonction de Q et x . Préciser le domaine de variation de ϕ .
- 8 Faire l'étude asymptotique de la fonction $\phi(x)$. Indiquer alors ses limites en hautes et basses fréquences. Indiquer l'allure de $\phi(x = 1)$. Tracer l'allure de ϕ en fonction de x .

I/B

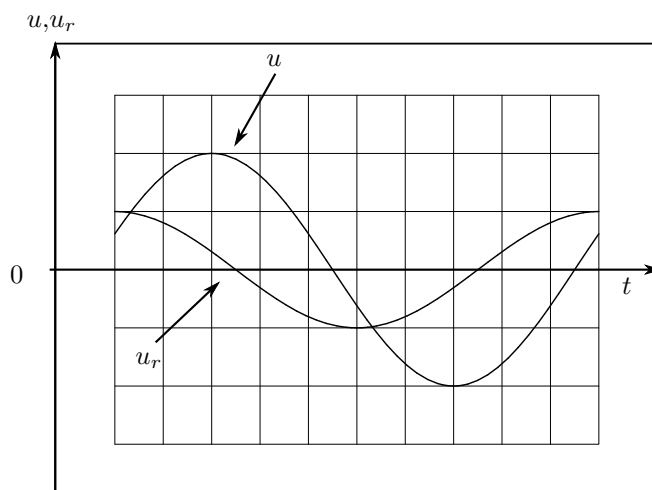
Expérience

Pour tracer les graphiques U_0 et ϕ en fonction de ω , il faut pouvoir observer simultanément le courant $\eta(t)$ et la tension $u(t)$. On ajoute une résistance r en série avec le générateur de courant afin de visualiser le courant $\eta(t)$ par l'intermédiaire de la tension $u_r(t)$. On propose le montage ci-contre.



- 9 À quelle condition le montage proposé est-il valable ? On suppose cette condition vérifiée dans la suite. Quelle tension visualise-t-on sur la voie A ? sur la voie B ? Que faut-il faire pour visualiser $\eta(t)$ et $u(t)$?

La figure suivante montre une acquisition des tensions u_r et u faite pour une pulsation ω donnée. Le calibre vertical est de 1 V sur les deux voies. **On ne connaît pas l'échelle de temps.**



- 10 La tension u est-elle en avance ou en retard par rapport au courant i ? Justifier. En degrés, quel est la valeur de déphasage correspondant à un décalage d'une période? Déterminer alors, toujours en degrés, la valeur du déphasage $\Delta\varphi_{u/i} = \phi$ de la tension u par rapport au courant i .
- 11 Que vaut l'amplitude U_0 de la tension u ? Définir mathématiquement la valeur efficace s_{eff} d'un signal $s(t)$ périodique de période T . Que représentent physiquement s_{eff}^2 et s_{eff} ?
- 12 Soit un signal $s(t)$ sinusoïdal de période T , d'amplitude S_0 et de phase à l'origine nulle. Établir l'expression de sa valeur efficace s_{eff} en fonction de S_0 . En déduire la valeur efficace de la tension $u(t)$. On donne $\sqrt{2} = 1,4$.

/37 E2 Monoxyde et dioxyde d'azote

En consommant du kérosène, les moteurs d'avions entraînent le rejet de nombreux polluants parmi lesquels les monoxyde d'azote NO et dioxyde d'azote NO₂, regroupés sous l'appellation NOx. Ces composés sont responsables d'une augmentation de la production d'ozone O₃, gaz à effet de serre, dans la basse atmosphère.

Le monoxyde d'azote NO est obtenu par oxydation du diazote N₂ à haute température lors de la phase de combustion, modélisée par l'équation de réaction



- 1 La réaction se produit dans l'air. Rappeler la fraction molaire du diazote et du dioxygène dans l'air. En déduire le tableau d'avancement de la réaction en notant n_0 la quantité de matière initiale en O_{2(g)}. Vous garderez une ligne libre pour la compléter ensuite.
- 2 En faisant une hypothèse sur l'avancement à l'équilibre, évaluer la fraction molaire de monoxyde d'azote NO présente à l'équilibre dans de l'air chauffé à 1450 K. En déduire la quantité $n_{\text{NO,eq}}$ à l'équilibre en fonction de n_0 . Compléter alors la dernière ligne du tableau d'avancement précédent.

Dans un deuxième temps, il y a production de dioxyde d'azote NO₂ à partir du monoxyde d'azote NO, modélisée par l'équation de réaction



La figure D4.1 fournit pour cette réaction les résultats d'une étude cinétique réalisée à 400 K, où v représente la dérivée temporelle de l'avancement volumique de la réaction. Les concentrations initiales utilisées dans cette étude sont

- ◇ **Expérience 1** (tracé avec \times) : $[\text{O}_2]_{01} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_{01} = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_2]_{01} = 0$;
- ◇ **Expérience 2** (tracé avec $+$) : $[\text{O}_2]_{02} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_{02} = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_2]_{02} = 0$.

- 3 Commenter la valeur de la constante de réaction. Écrire l'expression de la vitesse de la réaction. On appelle p l'ordre partiel sur NO et q l'ordre partiel sur O₂, **supposés entiers**. En analysant les concentrations initiales des expériences proposées, simplifier la loi de vitesse en faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} . Comment s'appelle cette méthode?

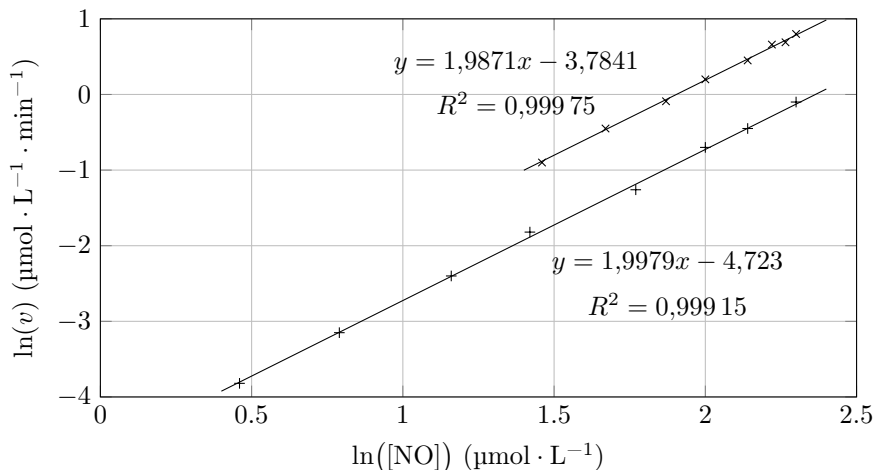


FIGURE D4.1

- 4 Expliquer l'intérêt de la régression linéaire effectuée. Comment s'appelle cette méthode ? Déterminer alors l'ordre partiel p .
- 5 Toujours dans le cadre des expériences 1 et 2, montrer que

$$q = \frac{\ln(k_{\text{app},1}) - \ln(k_{\text{app},2})}{\ln([O_2]_{01}) - \ln([O_2]_{02})}$$

Calculer alors la valeur de q .

- 6 Que peut-on déduire sur la nature de la réaction décrite par l'équation-bilan précédente ? Comment s'appelle la loi qui donne la loi de vitesse de ce type de réactions ?
- 7 Calculer la valeur de la constante de vitesse. L'exprimer en utilisant des mol, des L et des s.

/52 P1 Suivi cinétique de la formation du dibrome

À température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun-orangé très volatil, dégageant des vapeurs toxiques de même couleur.

- 1 Justifier la couleur du dibrome en vous servant de son spectre d'absorption, donné ci-après.

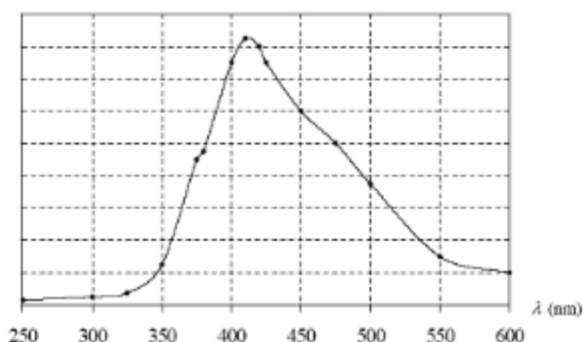


FIGURE D4.2 – Spectre d'absorption du dibrome gazeux.

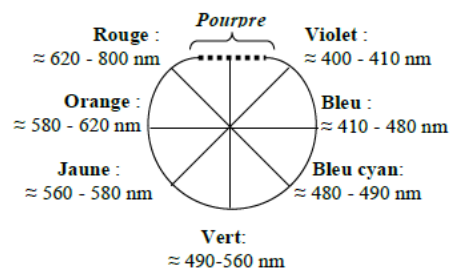
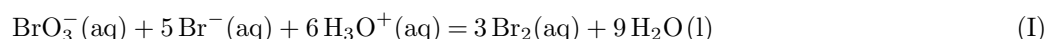


FIGURE D4.3 – Cercle chromatique simplifié.

On effectue la synthèse du dibrome en mélangeant un même volume V d'une solution de bromate de sodium (NaBrO_3) de concentration $C_{01} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de bromure de sodium (NaBr) de concentration $C_{02} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ sont naturellement présents en solution. Une coloration brune apparaît alors après un certain temps.

L'équation de la réaction est la suivante :



- 2 Faire un schéma de la préparation. Cette réaction est réalisée dans des conditions où on constate que 90% des ions bromate ont réagi une fois l'équilibre atteint. Déterminer les concentrations des différentes espèces bromées à l'équilibre.

L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement p , q et r les ordres partiels des espèces BrO_3^- , Br^- et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes :

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Br}^-]_0 = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- 3 Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Comment s'appelle cette méthode ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
- 4 Établir les expressions reliant la concentration en ions bromate, **notée $C(t)$ par commodité**, et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 0, 1 et 2 par rapport aux ions bromates. Indiquer pour chaque cas la régression linéaire à effectuer pour vérifier chaque hypothèse.

On a relevé les données suivantes (Tableau D4.1) de la concentration en ions BrO_3^- , notée C par commodité, en fonction du temps :

TABLEAU D4.1 – Données de $c(t)$

t (s)	0	2,0	3,5	5,0	10,0	19,0	38,5
$C(t)$ (mmol·L ⁻¹)	1,00	0,93	0,88	0,83	0,69	0,50	0,25

- 5 Tracer chaque régression sur votre calculatrice et reproduire sommairement l'allure des courbes sur votre copie. Vous prendrez soin d'indiquer l'unité des axes pour chacun d'eux. En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier. Déterminer alors la constante de vitesse apparente.
- 6 Définir et déterminer ensuite le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Vitesse initiale ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
N°1	0,10	0,10	$4,1 \times 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \times 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \times 10^{-5}$

- 7 Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .
- 8 Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

/86 P2 Résonance d'un verre

Dans le vingt-et-unième album de la série *Les Aventures de Tintin*, intitulé *Les Bijoux de la Castafiore*, cette dernière est en mesure de faire exploser un verre par la simple utilisation de sa voix. Le présent sujet se penche sur les aspects physiques de ce phénomène. Nous tenterons ainsi de déterminer les circonstances dans lesquelles il est effectivement possible de réaliser une telle prouesse et nous nous pencherons sur les rôles joués par les différents paramètres physiques susceptibles d'influer sur ces circonstances.

Les deux parties sont indépendantes.

II/A Analyse expérimentale des vibrations du verre suite à un choc

Il est extrêmement facile, en frappant un verre à pied, d'entendre le son que celui-ci émet. On se propose dans cette partie de déterminer, à partir d'une modélisation simple, quelques propriétés des oscillations libres d'un verre mis ainsi en vibration.

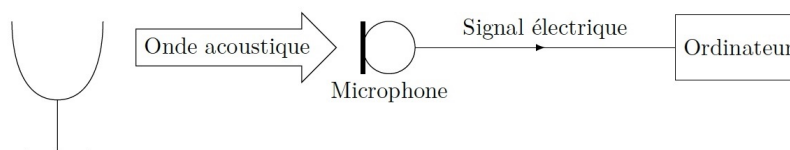


FIGURE D4.4 – Schéma de principe.

Un verre à pied, d'un diamètre de 12 cm, est frappé, à l'instant $t = 0$, au niveau du bord supérieur à l'aide d'un petit marteau. Le son émis est enregistré par ordinateur et représenté sur la figure D4.5. Le spectre de ce signal temporel est représenté sur la figure D4.6.

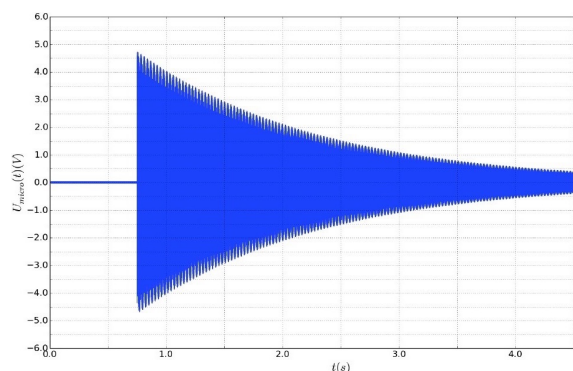


FIGURE D4.5 – Chronogramme de l'enregistrement sonore du verre.

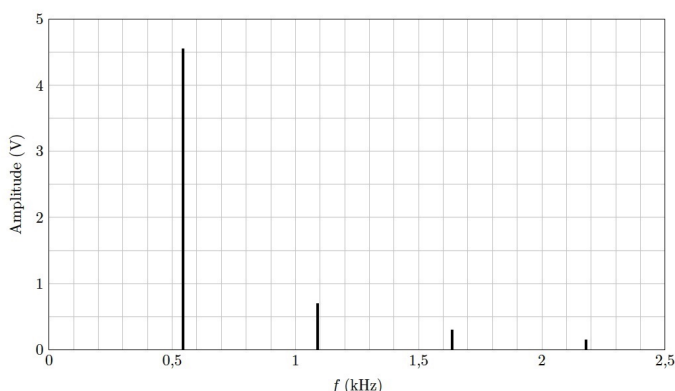


FIGURE D4.6 – Analyse spectrale du son réalisé peu après la frappe du verre.

Les « pics » représentés dans la figure D4.6 correspondent à des modes propres de vibration du verre.

- 1 Donner les fréquences des différents modes propres. Elles sont liées par une relation simple, laquelle ? Comment nomme-t-on ces différents modes propres ? Quelle est la fréquence du signal ?

Quand le verre est en vibration, son bord supérieur oscille autour de sa position au repos. Afin d'estimer le facteur de qualité du verre, on le modélise par une masse m mobile sur l'axe (Ox) horizontal associée à un ressort de raideur k , de longueur à vide nulle (figure D4.7). Les frottements seront, quant à eux, modélisés par un frottement fluide de type $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ où \vec{v} désigne le vecteur vitesse de la masse m .



FIGURE D4.7 – Modèle mécanique du déplacement.

- 2 Établir proprement le système d'étude.
- 3 Montrer que l'équation différentielle traduisant l'évolution temporelle de $x(t)$ s'écrit de la façon suivante, avec ω_0 et Q deux constantes que l'on exprimera en fonction de α , k et m :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

- 4 Quels sont les noms, les unités et les significations physiques de ω_0 et de Q ?
- 5 Compte tenu du choc initial avec le marteau, déterminer, dans le cas de frottements « faibles », l'expression approchée de la solution $x(t)$. Montrer en particulier que la fonction $x(t)$ peut se mettre sous la forme d'un signal sinusoïdal de pulsation Ω délimité par une enveloppe exponentielle décroissante, dont on précisera l'expression du temps caractéristique τ en fonction de ω_0 et Q .
- 6 Déterminer l'expression complète de $x(t)$ avec les conditions initiales $x(0) = 0$ et $\frac{dx}{dt} = V_0$.
- 7 À l'aide de la figure D4.5, que vous recopierez sommairement sur votre copie pour montrer votre construction graphique, déterminer numériquement τ .
- 8 Comment se simplifie l'expression de la pseudo-pulsation Ω avec l'hypothèse des faibles frottements (justifier précisément) ?
- 9 Dédurre des questions précédentes les valeurs numériques de ω_0 et Q . Commenter le résultat.

II/B Étude de la résonance en amplitude du verre en régime sinusoïdal forcé

On souhaite étudier plus finement la réponse en amplitude du verre au voisinage de la fréquence de résonance du mode 1 précédemment déterminée.

Un haut-parleur relié à un générateur basse fréquence produit une onde sonore sinusoïdale de fréquence f . Le verre, placé à proximité du haut-parleur (figure D4.8), est ainsi placé en régime sinusoïdal forcé.

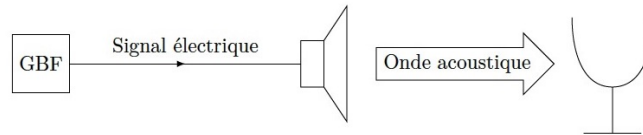


FIGURE D4.8

L'équation différentielle traduisant l'évolution temporelle de $x(t)$ est alors de la forme suivante, avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation et Φ la phase du signal acoustique délivré par le générateur basse fréquence :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = A_0 \cos(\omega t + \Phi)$$

En régime sinusoïdal forcé, la solution est de la forme $x(t) = X \cos(\omega t + \varphi)$. On introduit la grandeur complexe associée $\underline{x}(t) = \underline{X} \exp(j\omega t)$ avec $j^2 = -1$.

- 10 Expliquer pourquoi on cherche une solution de cette forme.
- 11 Comment nomme-t-on la grandeur \underline{X} ? Que représente son module, son argument ?
- 12 Établir l'expression de \underline{X} puis de son module en fonction de A_0 , Φ , Q et $u = \omega/\omega_0$.
- 13 À partir d'une étude qualitative mais précise, justifier le numéro de graphe de la figure D4.9 compatible avec le tracé du module de \underline{X} en fonction de la pulsation ω .

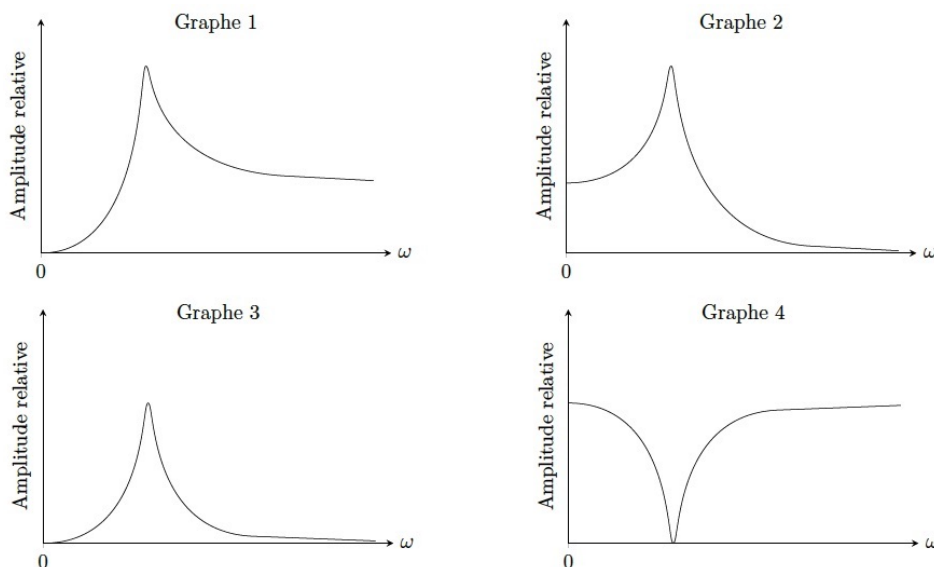


FIGURE D4.9 – Module de \underline{X} en fonction de ω .

- 14 Montrer qu'il ne peut y avoir de résonance que si $Q > Q_{\text{lim}}$ et déterminer Q_{lim} . Donner alors l'expression de la pulsation ω_r correspondant à la résonance.

Dans la suite, on suppose $Q \gg Q_{\text{lim}}$.

- 15 Comment se simplifie alors l'expression de la pulsation de résonance ω_r ? On note X_r le module de \underline{X} pour $\omega = \omega_r$. Établir son expression en fonction de ω_0 , A_0 et Q .
- 16 Quelles sont les définitions des pulsations de coupure ω_1 et ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$) du module de \underline{X} ? On ne cherchera pas ici à établir leurs expressions.

Quelle relation existe-t-il entre ω_0 , Q et $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$? On admettra que cette relation est la même que dans le cas d'une résonance de type « passe-bande » et on cherchera pas à la démontrer.

Une série de mesures de l'amplitude X au voisinage de la résonance (réalisée par un dispositif interférentiel non présenté ici) permet de tracer le graphe représenté sur la figure D4.10.

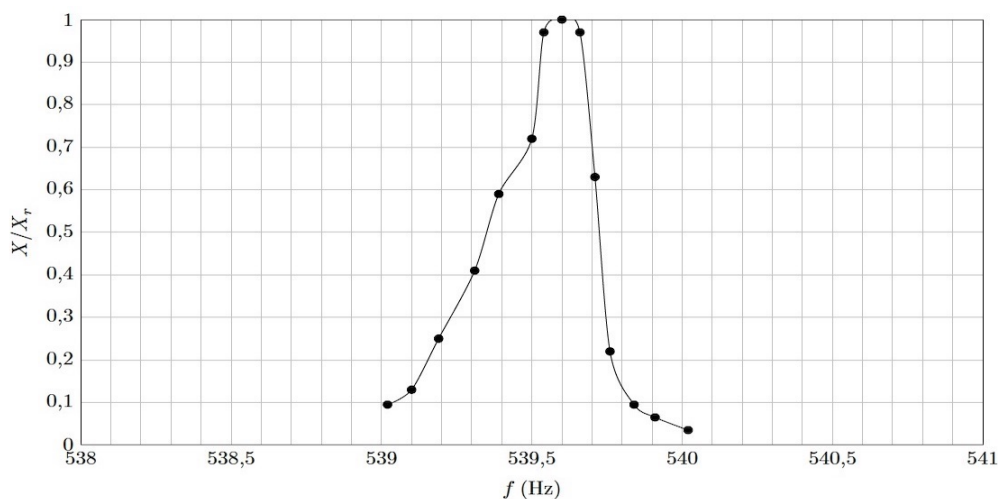


FIGURE D4.10 – Amplitude relative en fonction de la fréquence.

- 17 Déterminer, à l'aide de la figure D4.10, la pulsation propre ω_0 et le facteur de qualité Q du verre dans son mode 1. Vous recopierez sommairement la figure sur votre copie pour faire apparaître votre construction graphique. Comparer avec les résultats de la première partie.
- 18 En musique, la gamme tempérée comporte 12 demi-tons (Do - Do \sharp - Ré - Ré \sharp - Mi - Fa - Fa \sharp - Sol - Sol \sharp - La - La \sharp - Si). Pour passer d'une note à la note suivante, on multiplie sa fréquence par $2^{1/12}$. Sachant que le La3 se trouve à 440 Hz, quelle note doit chanter la CASTAFIORE pour briser le verre? Chante-t-elle juste?