– DS (2) de physique-chimie –

Électrocinétique & Cinétique chimique

Le samedi 14 novembre 2020 - Durée 3h

Prolégomènes : vous êtes invités à porter une attention particulière à la rédaction !

- *Les fautes de français et les copies mal présentées seront pénalisées.*
- *N'utilisez que des* ***copies doubles*** *que vous devrez* ***numéroter en indiquant le total*** *(par exemple 1/3, 2/3, 3/3).*
- *Une* ***marge*** *doit être laissée pour la correction sur la partie* ***gauche*** *de votre copie.*
- *Les réponses non justifiées et les applications numériques ne comportant pas d'unité* ***seront ignorées****.*
- *Vous prendrez soin de bien* ***numéroter les questions*** *et* ***d'encadrer vos réponses****.*

I Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée *(D'après CCINP 2019)*

L'eau oxygénée $H_2O_2(aq)$ se décompose en solution aqueuse selon l'équation de réaction partielle :

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow \text{produits} \tag{1}$$

On effectue sur le mélange réactionnel des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $MnO_4{}^-(aq)$, de pH tamponné à zéro et de concentration molaire volumique $c_1 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}. L'équation de réaction associée au dosage, supposée totale, s'écrit :

$$2MnO_4{}^-(aq) + 5H_2O_2(aq) + 6H_3O^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5O_2(g) + 14H_2O(\ell) \tag{2}$$

À chaque date t, on prélève un volume $V = 10$ cm^3 d'eau oxygéné de concentration c qu'on mélange avec un volume V_1 de permanganate. La température du mélange réactionnel est supposée constante et égale à 25 °C. On donne $R = 8,31$ J · K^{-1} · mol^{-1} la constante des gaz parfaits.

1. Construire le tableau d'avancement en quantité de matière de la réaction de dosage 2. La composition du mélange réactionnel aux instants $t = 0$ initial et t quelconque sera donnée en fonction de c, c_1, V, V_1, de la quantité de matière initiale n_0 en $H_3O^+(aq)$ et de l'avancement ξ.
2. Sachant que V_1 correspond exactement au volume nécessaire pour doser l'eau oxygénée contenue dans le prélèvement, en déduire l'expression de c en fonction de c_1, V et V_1.

Le volume V_1 nécessaire au dosage mesuré à différentes dates t est indiqué dans le tableau suivant :

t (en s)	0	180	360	540	720	900
V_1 (en cm^3)	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

3. On émet l'hypothèse que la réaction 1 est d'ordre de 1 et de constante de vitesse k. Établir dans ce cas l'expression de la concentration c en $H_2O_2(aq)$ à chaque instant en fonction de k, t et de la concentration c_0 en eau oxygénée à $t = 0$.

4. Déduire de ce qui précède l'expression du rapport $\frac{V_1}{V}$ à chaque instant en fonction de c_0, c_1, k et t.

5. En utilisant une régression linéaire, montrer que les données expérimentales sont compatibles avec une hypothèse de cinétique d'ordre 1. En déduire les valeurs numériques de la concentration c_0 et de la constante de vitesse k à 25 °C.

6. Après l'avoir défini, évaluer numériquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction 1 à 25 °C.

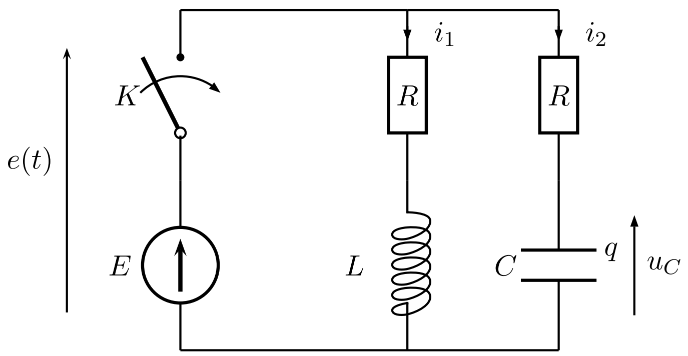
7. Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de réaction de la décomposition 1 est multipliée par 5 quand la température augmente de 25 °C à 75 °C.
   (a) Nommer et énoncer la loi qui permet de rendre compte de cette observation. On précisera le nom et l'unité usuelle de toutes les grandeurs intervenant dans sa formulation.
   (b) Utiliser les résultats des expériences décrites dans ce problème pour déterminer, chaque fois que c'est possible, la valeur numérique des grandeurs introduites dans la réponse à la question 7a.

II Etude d'un circuit RC, RL parallèle

On considère le circuit de la figure ci-dessous, composé de deux branches de même résistance R et comportant pour la première une bobine idéale d'inductance L et pour la seconde un condensateur idéal de capacité C. Ces branches sont alimentées par une source idéale de tension continue de force électromotrice (f.é.m.) $E = 10$ V.

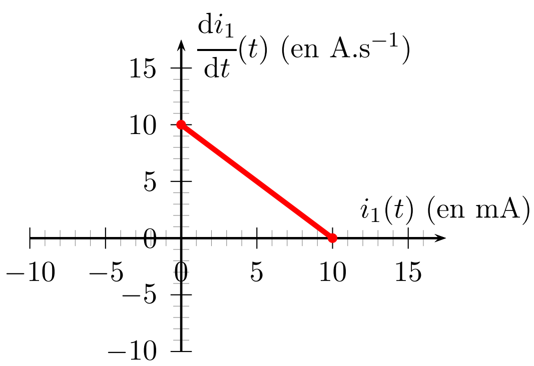
II. A Réponse du circuit à un échelon montant

Le condensateur étant initialement déchargé, l'interrupteur K qui était ouvert depuis très longtemps est fermé à l'instant $t = 0$. On appelle i_1 et i_2 les intensités respectives des courants circulant dans la branche contenant la bobine et dans la branche contenant le condensateur.



1. Etablir l'équation différentielle vérifiée par i_1 après fermeture de l'interrupteur et définir la constante de temps associée notée τ_1.

On s'intéresse à la figure ci-dessous :



2. Que représente ce graphe ?
3. Le reproduire sur votre copie et indiquer, en justifiant votre réponse, le sens de parcours de celui-ci.
4. Identifier la zone correspondant au régime transitoire et celles correspondant aux régimes permanents.
5. En déduire la valeur $i_1(0^+)$ de l'intensité i_1 juste après la fermeture de K. Comment justifier simplement la valeur obtenue ?
6. Déterminer graphiquement la valeur de la constante de temps τ_1 ainsi que l'intensité $i_1(t \to \infty)$ atteinte en régime permanent.
7. À partir des résultats précédents, et sans résoudre l'équation différentielle déjà établie, déterminer les valeurs numériques de R et L.
8. Établir l'équation différentielle vérifiée par i_2 et définir la constante de temps associée notée τ_2.
9. Déterminer analytiquement l'expression de $i_2(t)$ pour $t \geq 0$.
10. Donner un ordre de grandeur de la durée du régime transitoire associée à cette évolution.

On enregistre grâce à un oscilloscope numérique la tension $e(t)$ ainsi que la tension $Ri_2(t)$ aux bornes de la résistance située dans la branche du condensateur. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 1 à la fin de ce sujet sur une page qu'il faudra joindre à la copie. La base de temps choisie est d'1 ms/div alors que la sensibilité sur chacune des voies 1 et 2 est de 2 V/div.

11. Déterminer, en justifiant votre réponse, la valeur de τ_2 et en déduire la valeur de C.
12. Déterminer l'expression littérale puis la valeur numérique de l'instant t_0 pour lequel $i_1 = i_2$.
13. Représenter $i_1(t)$ sur la figure compte tenu de l'ensemble des résultats établis ci-dessus.

II. B Evolution du circuit en régime libre

Le circuit est toujours alimenté par le même générateur. L'interrupteur K étant fermé, le régime permanent est établi. À un instant t_1 que l'on choisira comme nouvelle origine des temps, l'interrupteur est ouvert.

14. Représenter le nouveau circuit à étudier.
15. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par la charge $q = Cu_C$ se met sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}t^2} + 2\lambda\omega_0 \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 q = 0$$

    On donnera les expressions de littérales puis numériques de λ et de ω_0 en fonction de L, C et R.
16. De quel type de système s'agit-il ? Compte tenu des valeurs obtenues pour les deux paramètres ω_0 et λ, quelle est la nature de l'évolution ?
17. Établir en conséquence l'expression complète de $q(t)$ en tenant compte des conditions initiales.
18. Représenter précisément le portrait de phase associé à la charge $q(t)$ portée par les armatures du condensateur.
19. À quel type de système correspond usuellement ce type de portrait de phase ?
20. Exprimer l'énergie instantanée $\mathcal{E}_C(t)$ stockée dans le condensateur, celle $\mathcal{E}_L(t)$ stockée dans la bobine puis celle $\mathcal{E}_R(t)$ dissipée par les résistances. Commenter.
21. On souhaite à présent observer une évolution pseudo-périodique de la charge sans pour autant modifier la pulsation propre du circuit. Sur la valeur de quel paramètre électrique peut-on jouer pour obtenir le résultat souhaité ? Établir dans cette nouvelle configuration l'expression complète de $q(t)$ en tenant compte une fois encore des conditions initiales.

NOM : PRÉNOM :

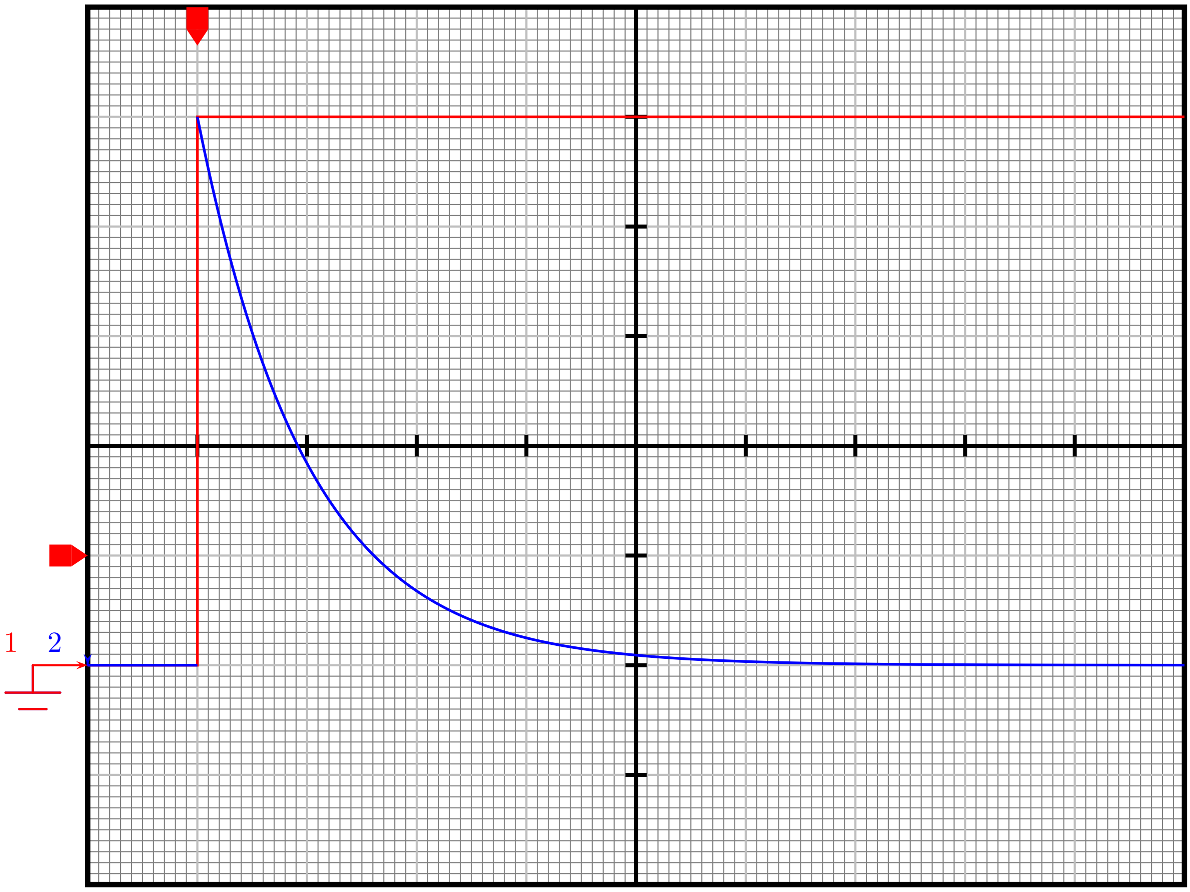


FIGURE 1 – *Evolution de $e(t)$ et $Ri_2(t)$ après fermeture de l'interrupteur.*

FEUILLE A RENDRE AVEC SA COPIE

FIN DE L'ÉNONCÉ

* * *