– Correction du DS (2) de physique-chimie –
Électrocinétique & Cinétique chimique

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

1. Tableau d'avancement en quantité de matière :

	$2\,MnO_4^-$	+	$5\,H_2O_2$	+	$6\,H_3O^+$	$\longrightarrow$	$2\,Mn^{2+}$	+	$5\,O_2$	+	$14\,H_2O$
$t=0$	c_1V_1		cV		n_0		/		/		excès
t	$c_1V_1-2\xi$		$cV-5\xi$		$n_0-6\xi$		2ξ		5ξ		excès

2. D'après l'énoncé, à l'équivalence il n'y a plus ni eau oxygénée ni permanganate dans la solution. L'avancement à l'équivalence est dans ce cas solution du système :

$$\begin{cases} c_1V_1 - 2\xi_{\text{éq}} = 0 \\ cV - 5\xi_{\text{éq}} = 0 \end{cases}$$

On en déduit :

$$\boxed{c = \frac{5V_1}{2V}c_1} \tag{1}$$

3. Loi de vitesse : $v = k\,[H_2O_2]$. Définition de la vitesse : $v = -\dfrac{\mathrm{d}\,[H_2O_2]}{\mathrm{d}t}$. Identifions ces deux expressions :

$$-\frac{\mathrm{d}\,[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = k\,[H_2O_2] \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}\,[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} + k\,[H_2O_2] = 0$$

Les solutions de cette équation linéaire du premier ordre sont du type $[H_2O_2]\,(t) = \alpha \mathrm{e}^{-kt}$. La constante α se déduit de la condition initiale $[H_2O_2]\,(0) = c_0 \Leftrightarrow \alpha = c_0$. En posant plus simplement $c = [H_2O_2]\,(t)$:

$$\boxed{c = c_0\mathrm{e}^{-kt}} \tag{2}$$

4. En identifiant les expression 1 et 2, on obtient après reformulation :

$$\boxed{\frac{V_1}{V} = \frac{2c_0}{5c_1}\mathrm{e}^{-kt}} \tag{3}$$

5. L'équation 3 peut se réécrire :

$$\ln\left(\frac{V_1}{V}\right) = \ln\left(\frac{2c_0}{5c_1}\right) - kt$$

Une régression linéaire de $\ln\left(\dfrac{V_1}{V}\right) = f(t)$ à la calculatrice conduit à un coefficient de corrélation $\boxed{r = -0,99977}$ tel que $|r| \geq 0,999$: la distribution de points étudiée correspond donc bien à une droite, ce qui valide l'hypothèse de cinétique d'ordre 1. La pente $a = -2,0 \times 10^{-3}$ et l'ordonnée à l'origine $b = 2,0 \times 10^{-1}$ permettent s'identifient à $a = -k \Leftrightarrow \boxed{k = -a}$ et $b = \ln\left(\dfrac{2c_0}{5c_1}\right) \Leftrightarrow \boxed{c_0 = \dfrac{5}{2}c_1\mathrm{e}^b}$.

Application numérique : $\boxed{k = -2,0 \times 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}}$ et $\boxed{c_0 = 3,1 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$.

6. Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire à la consommation de la moitié de la quantité de matière initiale du réactif (limitant). À volume constant, il est ainsi solution de :

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \mathrm{e}^{-kt_{1/2}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

Numériquement, on trouve $\boxed{t_{1/2} = 338 \text{ s} = 5 \text{ min } 45 \text{ s}}$.

7. (a) Il s'agit de la $\boxed{\text{loi d'Arrhenius}}$ donnant la constante de vitesse en fonction notamment de la température :

$$\boxed{k = A \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}\right)}$$

où :

- A est un facteur géométrique, appelé facteur pré-exponentiel, caractérisant l'efficacité des collisions à l'échelle microscopique lors de la réaction
- E_A est l'énergie d'activation qu'il faut apporter pour atteindre l'état de transition et permettre la formation des produits ; elle s'exprime en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
- $R = 8,31 \ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ est la constante des gaz parfaits
- T est la température du système exprimée kelvin.

(b) La vitesse de réaction étant multipliée par 5 quand la température augmente de $T_1 = 298$ K à $T_2 = 348$ K, toutes choses égales par ailleurs, le rapport des vitesses s'identifie au rapport des constantes de vitesses :

$$5 = \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad \Leftrightarrow \quad E_\mathrm{A} = \frac{RT_1T_2 \ln 5}{T_2 - T_1}$$

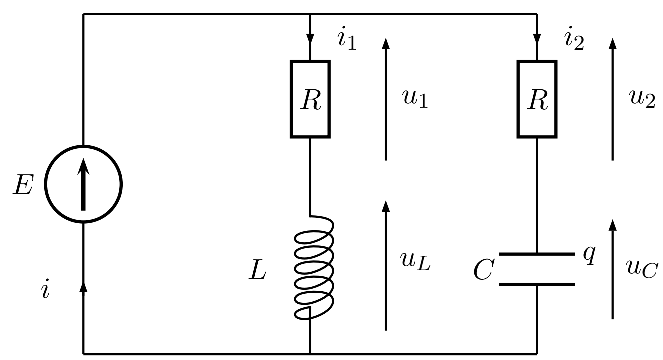
Numériquement, on obtient $\boxed{E_\mathrm{A} = 20 \ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$. On peut alors exploiter :

$$\boxed{A = k \exp\left(\frac{E_\mathrm{A}}{RT}\right)}$$

à $T_1 = 298$ K où $k = -2,0 \times 10^{-3} \ \mathrm{s^{-1}}$. On en déduit $\boxed{A = 5,9 \ \mathrm{s^{-1}}}$.

II Etude d'un circuit RC, RL parallèle

1. Pour $t > 0$ après fermeture de l'interrupteur, le circuit est équivalent à :



Mise en équation :

- Loi des nœuds (LDN) : $i = i_1 + i_2$
- Lois des mailles (LDM) : $E = u_1 + u_L$ et $E = u_2 + u_C$
- Relations caractéristiques : $u_1 = Ri_1$, $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}$, $u_2 = Ri_2$ et $i_2 = C\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$

Pour trouver l'équation demandée, la loi des mailles et les relations caractéristiques faisant intervenir la branche contenant la bobine suffit :

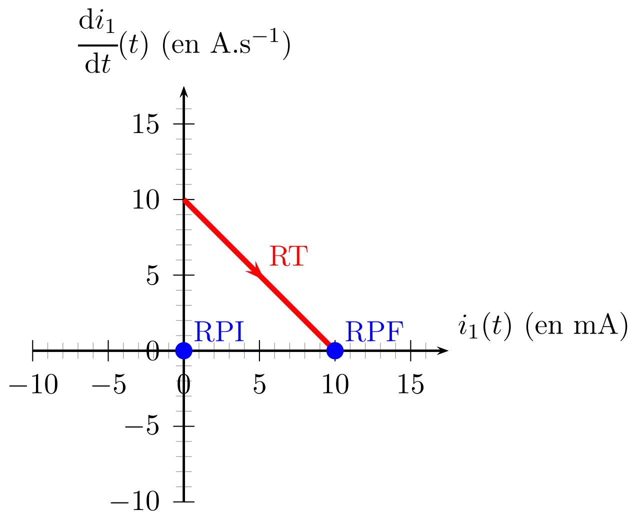
$$E = Ri_1 + L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}$$

soit :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} + \frac{i_1}{\tau_1} = \frac{E}{L}} \qquad \text{avec} \qquad \boxed{\tau_1 = \frac{L}{R}}$$

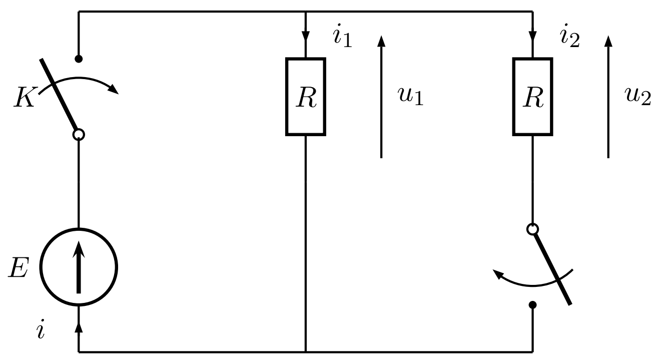
2. Ce graphe représente le $\boxed{\text{portrait de phase de l'intensité } i_1}$ c'est à dire l'évolution de la dérivée de celle-ci en fonction de cette même intensité. Ce graphe permet de comprendre l'évolution du système sans avoir recours à la résolution analytique de l'équation différentielle obtenue à la question précédente. Il s'agit aussi d'un représentation de la caractéristique dynamique de la bobine.

3. La trajectoire de phase est parcourue de gauche à droite. En effet, $\dfrac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}(t) > 0$ donc $i_1(t)$ est strictement croissante.



4. Régime permanent initial : point de départ
Régime permanent final : point d'arrivée
Régime transitoire : le reste.

5. Pour $t < 0$ avant fermeture de l'interrupteur, le circuit est dans un régime permanent où la bobine peut être modélisée par un fil et le condensateur par un interrupteur ouvert :



La présence des deux interrupteurs ouverts impose $i = 0$ et $i_2 = 0$. La loi des nœuds $i = i_1 + i_2$ fournit ainsi $i_1 = 0$. En particulier, juste avant fermeture de l'interrupteur, on peut écrire $i_1(0^-) = 0$. Par continuité de l'intensité du courant traversant une bobine, on en déduit $\boxed{i_1(0^+) = 0}$.

6. D'après l'équation différentielle obtenue précédemment :

$$\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{i_1}{\tau_1} + \frac{E}{L}$$

Le portrait de phase $\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} = f(i_1)$ est donc une droite de pente $-\frac{1}{\tau_1}$. Ici on a donc numériquement :

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{10}{10.10^{-3}} = 10^3$$

On en conclut que $\boxed{\tau_1 = 1\ \mathrm{ms}}$. Par lecture graphique directe, on obtient : $\boxed{i_1(t \to \infty) = 1 \times 10^{-2}\ \mathrm{mA}}$.

7. On a déjà établi que $\tau_1 = \frac{L}{R}$. En outre, pour $t \to \infty$, un régime permanent est atteint où $i_1(t \to \infty)$ est constant. En réécrivant l'équation différentielle sur i_1 dans le cas où la dérivée première est ainsi nulle, on obtient :

$$0 = -\frac{i_1(t \to \infty)}{\tau_1} + \frac{E}{L}$$

On obtient finalement les expressions suivantes :

$$\boxed{L = \frac{E\tau_1}{i_1(t \to \infty)}} \qquad \text{et} \qquad R = \frac{L}{\tau_1} \Leftrightarrow \boxed{R = \frac{E}{i_1(t \to \infty)}}$$

La résolution de ce système donne :

$$\boxed{L = 1\ \mathrm{H}} \quad \text{et} \quad \boxed{R = 1\ \mathrm{k\Omega}}$$

8. En utilisant la mise en équation de la question 1, la deuxième loi des mailles fournit :

$$E = Ri_2 + u_C$$

Il suffit alors de la dériver par rapport au temps et d'exploiter $i_2 = C\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$ pour obtenir

$$0 = R\frac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t} + \frac{i_2}{C}$$

soit

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t} + \frac{i_2}{\tau_2} = 0} \qquad \text{avec} \qquad \boxed{\tau_2 = RC}$$

9. La solution homogène de cette équation est la solution générale car il n'y a pas de second membre à l'équation. Elle est de la forme :

$$i_2(t) = i_{2_h}(t) = A\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Pour déterminer la condition initiale $i_2(0^+)$, on peut utiliser la LDM $E = Ri_2 + u_C$ valable pour $t > 0$. Le condensateur étant d'après l'énoncé initialement déchargé, on a $u_C(0^-) = 0$. Par continuité de la tension à ses bornes, on en déduit $u_C(0^+) = 0$. La loi des mailles précédemment évoquée s'écrit

donc à l'instant particulier $t = 0^+$: $E = Ri_2(0^+) + u_C(0^+)$. On en déduit $i_2(0^+) = \dfrac{E}{R}$ d'où $A = \dfrac{E}{R}$.
Finalement :

$$\boxed{i_2(t) = \frac{E}{R}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}$$

10. Le régime transitoire a une $\boxed{\text{durée de l'ordre de } \tau}$. Plus précisément, au bout de $5\tau_2$ la différence entre le régime permanent et le régime transitoire est inférieure à 1%.

11. Pour plus de précision que la méthode de la tangente à l'origine, on peut par exemple utiliser le fait que :

$$i_2(\tau_2) = \exp(-1)\frac{E}{R} = 0,37 \times \frac{E}{R} = 3,7 \text{ mA}$$

soit $Ri_2(\tau_2) = 3,7$ V $= 1,85$ DIV. On obtient $\boxed{\tau_2 = 1 \text{ ms}}$ ce qui entraine $\boxed{C = 1\ \mu\text{F}}$ d'après la relation $\tau_2 = RC$.

12. On identifie ici :

$$i_1(t) = \frac{E}{R}\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) \quad \text{et} \quad i_2(t) = \frac{E}{R}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

ce qui donne :

$$1 - \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_1}\right) = \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_2}\right)$$

ou encore :

$$\exp\left(\frac{t_0}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_1} + \frac{t_0}{\tau_2}\right) = 1$$

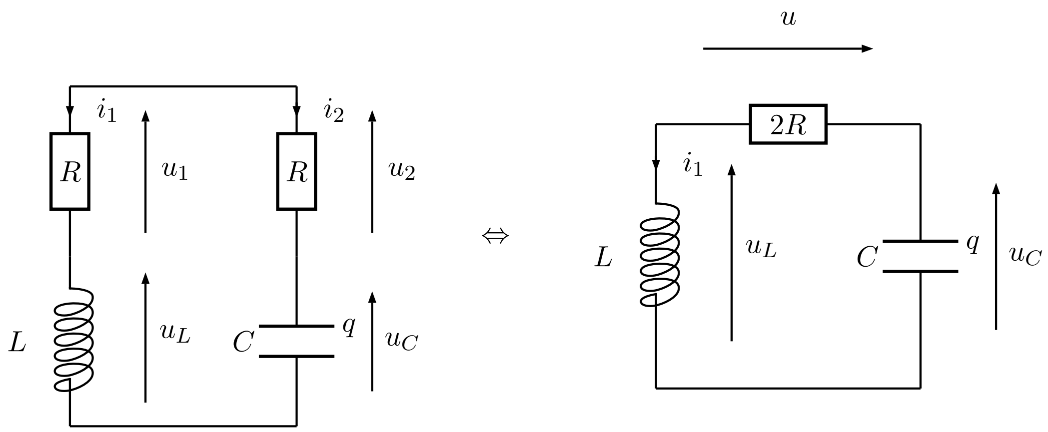
Or, $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ ce qui donne simplement :

$$\exp\left(\frac{t_0}{\tau_2}\right) = 2 \qquad \text{soit} \qquad \boxed{t_0 = \tau \ln 2}$$

Numériquement, on obtient : $\boxed{t_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ s}}$

13. cf figure 1

14. L'interrupteur K étant ouvert, on peut supprimer la branche qui le contient :



Nous sommes donc ramenés à un circuit R'LC série, de résistance équivalente $R' = 2R$, étudié en régime libre.

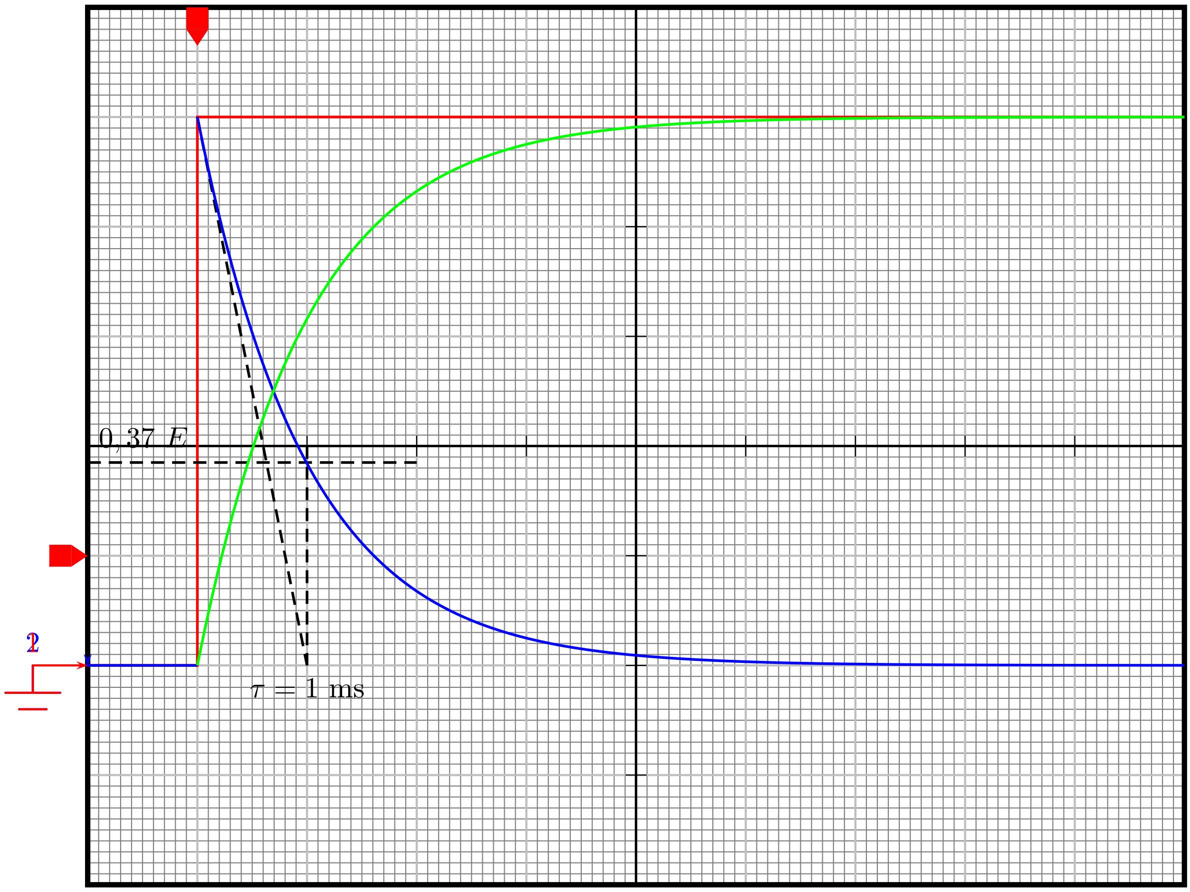


FIGURE 1 – Evolution de $e(t)$, $i_1(t)$ et $i_2(t)$ après fermeture de l'interrupteur.

15. On applique la loi des mailles :

$$-u_C + u_L + u = 0$$

En exploitant les relations caractéristiques aux bornes de chaque dipôle (attention, le condensateur est ici en convention générateur), on en déduit :

$$\frac{q}{C} + L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} + 2Ri_1 = 0$$

ou encore :

$$L\frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}t^2} + 2R\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} + \frac{q}{C} = 0$$

et donc :

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

avec :

$$\boxed{\lambda = R\sqrt{\frac{C}{L}}} \quad \text{et} \quad \boxed{\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}}$$

16. Il s'agit d'un oscillateur harmonique amorti avec $Q = \dfrac{1}{2\lambda}$. On a ici $Q = \dfrac{1}{2R}\sqrt{\dfrac{L}{C}} = \dfrac{1}{2} = Q_{\text{crit}}$, l'évolution de l'oscillateur suit un régime critique.

17. La solution générale est ici la solution de l'équation homogène car l'équation différentielle n'a pas de second membre. La solution est donc de la forme :

$$\boxed{q(t) = (At + B)\exp(-\omega_0 t)}$$

À la fin du régime transitoire précédent, on montre d'après les question 7 et 9 par exemple que $i_1(t \to \infty) = \frac{E}{R}$ et $u_C(t \to \infty) = E$. Avec la nouvelle origine des temps, ces deux relations deviennent $i_1(0^-) = \frac{E}{R}$ et $u_C(0^-) = E$. Par continuité de ces deux grandeurs, $i_1(0^+) = \frac{E}{R}$ et $u_C(0^+) = E$, soit $-C\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(0^+) = \frac{E}{R}$ et $\frac{q(0^+)}{C} = E$, ou encore $\boxed{\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}(0^+) = -\frac{E}{R}}$ et $\boxed{q(0^+) = CE}$.

Comme $\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}(t) = (A - \omega_0(At+B))\exp(-\omega_0 t)$, on en déduit le système :

$$\begin{cases} -\frac{E}{R} = A - B\omega_0 \\ CE = B \end{cases}$$

d'où $\boxed{B = CE}$ et $\boxed{A = E\left(\sqrt{\frac{C}{L}} - \frac{1}{R}\right)}$.

Pour une aller plus loin, on peut remarquer d'après la première partie que les valeurs numériques conduisent à $\frac{L}{R} = RC$ d'où $\boxed{A = 0}$ et finalement, on aura donc :

$$\boxed{q(t) = CE\exp\left(-\frac{t}{\sqrt{LC}}\right)}$$

18. Calculons $\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$:

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}(t) = -\frac{CE}{\sqrt{LC}}\exp\left(-\frac{t}{\sqrt{LC}}\right) = -\frac{1}{\sqrt{LC}}q(t) = -\frac{E}{R}\exp\left(-\frac{t}{\sqrt{LC}}\right)$$

Le portrait de phase est donc une droite de pente $-\omega_0$ partant du point $(CE, -\frac{E}{R})$ et arrivant en $(0,0)$.

19. Ce type de portrait de phase correspond usuellement à un système d'ordre 1 comme en témoigne l'expression de la charge portée par le condensateur.

20. Energie stockée dans le condensateur :

$$\mathcal{E}_C = \frac{q^2}{2C} = \frac{CE^2}{2}\exp\left(-\frac{2t}{\sqrt{LC}}\right)$$

Energie stockée dans la bobine :

$$\mathcal{E}_L = \frac{Li^2}{2} = \frac{CE^2}{2}\exp\left(-\frac{2t}{\sqrt{LC}}\right)$$

Energie dissipée dans les résistances :

$$\mathcal{E}_R = 2Ri^2 = 2\frac{E^2}{R}\exp\left(-\frac{2t}{\sqrt{LC}}\right)$$

21. Pour modifier le facteur de qualité en laissant inchangée ω_0, on peut diminuer R.