

DS4 : Cinétique chimique et régime sinusoïdal forcé

- Durée : 3h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : ANTI-RÉSONANCE EN INTENSITÉ

1 Circuit résonant

On commence par étudier le circuit RLC série suivant :

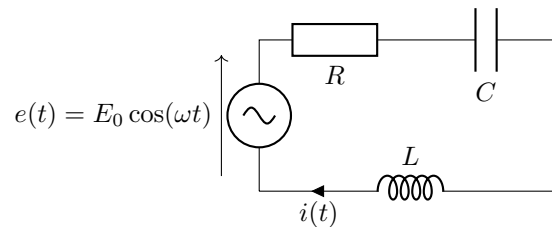


FIGURE 1 – Circuit RLC série, résonant en intensité

1. Dans le circuit de la figure 1, déterminer l'expression de l'intensité complexe \underline{i} associée à $i(t)$ en fonction de R , L , C , ω et \underline{e} la tension complexe associée à $e(t)$.
2. Exprimer l'amplitude I de l'intensité en fonction de E_0 , R , L , C et ω .
3. Transformer l'expression précédente pour exprimer I en fonction de E_0 , R , $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$.
4. Tracer l'allure de $I(\omega)$ et justifier que l'on parle de *résonance en intensité*.
5. À quelle pulsation la résonance intervient-elle ? Que vaut, à la résonance, le déphasage entre l'intensité $i(t)$ et la tension $e(t)$?
6. On définit la largeur de la résonance comme $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ avec ω_1 et ω_2 telles que

$$I(\omega_{1,2}) = \frac{I(\omega_0)}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

Déterminer l'expression de $\Delta\omega$ en fonction de ω_0 et Q . Commenter le résultat.

2 Circuit anti-résonant

On s'intéresse maintenant au circuit suivant alimenté par une source de tension sinusoïdale $e(t) = E_0 \cos(\omega t)$, avec les valeurs suivantes pour les composants : $R = 10 \Omega$, $L = 0,10 \text{ H}$ et $C = 1,0 \text{ nF}$.

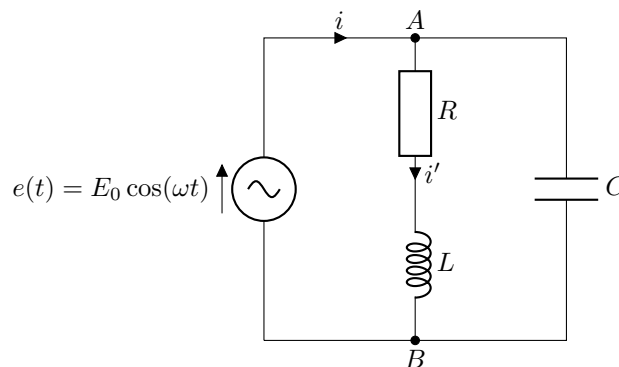


FIGURE 2 – Circuit anti-résonant

- Exprimer l'impédance complexe $\underline{Z}(\omega)$ du dipôle équivalent branché aux bornes du générateur de tension en fonction de R , L , C et ω .
- Exprimer $Z^2(\omega) = |\underline{Z}(\omega)|^2$ en fonction de R , $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, ω et $\alpha = \frac{R^2C}{L}$.
- On note $x = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2$. En étudiant la fonction

$$f(x) = \frac{\alpha + x}{\alpha(1 - x)^2 + \alpha^2 x} \quad , \quad (2)$$

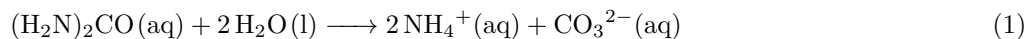
montrer que $Z(\omega)$ passe par un maximum pour une pulsation ω'_0 qui vérifie

$$\omega'^2_0 = \omega^2_0 \left[\sqrt{1 + 2\frac{R^2C}{L}} - \frac{R^2C}{L} \right] \quad (3)$$

- Expliquer pourquoi on peut faire l'approximation $\omega'_0 \approx \omega_0$. On utilisera cette approximation dans toute la suite de l'exercice.
- On note $I(\omega)$ l'amplitude des oscillations de $i(t)$. Tracer l'allure de $I(\omega)$, en précisant l'expression de $I(\omega'_0 \approx \omega_0)$. Justifier que l'on parle d'*antirésonance* dans ce cas.
- Que vaut le déphasage entre $e(t)$ et $i(t)$ dans le circuit à l'antirésonance ?
- Établir une relation entre i , i' , R , L , C et ω .
- On note I' l'amplitude des oscillations de $i'(t)$. Montrer qu'à l'antirésonance, le courant I' est beaucoup plus grand que le courant I .
- Quel intérêt pratique ce type de circuit peut-il représenter ?

Exercice 2 : CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'URÉE

En solution aqueuse, l'urée ((H₂N)₂CO) est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



On suppose que cette réaction admet un ordre avec un ordre partiel p par rapport à l'urée et q par rapport à H₂O.

- Écrire l'expression de la vitesse volumique v de la réaction en fonction des concentrations en réactifs, des ordres partiels et de la constante de vitesse notée k . On notera $C(t)$ la concentration en urée à l'instant t .

Lorsqu'on dilue une petite quantité d'urée dans de l'eau à $T_1 = 350 \text{ K}$, on observe que la constante de vitesse apparente de la réaction est $k_1 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- Que vaut l'ordre partiel p de la réaction par rapport à l'urée ? La réponse doit être justifiée aussi précisément que possible.
- Donner l'expression de $v(t)$ en fonction de $C(t)$ et k_1 .
- Déterminer, en fonction de $C_0 = C(t = 0)$, k_1 et t , l'expression de $C(t)$.
- Calculer la durée t_1 au bout de laquelle 80 % de l'urée a été décomposée.
- Donner l'expression de la constante k de la réaction en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A .
- Déterminer l'expression de la constante de vitesse k_2 à une température T_2 en fonction k_1 , E_a , R , T_1 et T_2 . Calculer k_2 à $T_2 = 300 \text{ K}$, sachant que l'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Calculer le temps t_2 nécessaire pour décomposer 80 % de l'urée à $T_2 = 300 \text{ K}$.
- En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de la décomposition de l'urée à 300 K vaut $k'_2 = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est l'effet de l'uréase sur la réaction ?
- On considère que le facteur de fréquence est le même que l'uréase soit présente ou non. Déterminer l'expression de l'énergie d'activation E'_a en présence d'uréase, en fonction de E_a , T_2 , k'_2 et k_2 . Faire l'application numérique.

Données :

$$— R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Exercice 3 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

On étudie la réaction totale d'équation : $\text{RBr} + \text{I}^- \longrightarrow \text{RI} + \text{Br}^-$ où R est un radical composé d'atomes de carbone et d'hydrogène. On suppose que cette réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs.

Notations et définitions :

- On note $[\text{A}]_0$ la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$.
- Si A est le réactif limitant d'une réaction chimique, on définit le taux d'avancement τ de cette réaction par la relation :

$$\tau = \frac{n_{\text{A}}(0) - n_{\text{A}}(t)}{n_{\text{A}}(0)} \quad (1)$$

où $n_{\text{A}}(t)$ est la quantité de matière de A à l'instant t et $n_{\text{A}}(0)$ la quantité de matière de A à $t = 0$.

On effectue plusieurs expériences dont les résultats (la réaction ayant lieu à volume et à température constants) sont présentés ci-dessous.

Expérience I : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{RBr}]_0 = 4,35 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$, $[\text{I}^-]_0 = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$

| t (en h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{I}^-] (\times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1})$ | 21,0 | 16,1 | 12,3 | 9,45 | 7,24 | 5,55 | 2,50 |

Expérience II : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$

| t (en h) | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 8 | 12 |
|------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| τ | 0 | 0,114 | 0,204 | 0,340 | 0,507 | 0,673 | 0,755 |

Expérience III :

| Température (K) | $[\text{RBr}]_0 (\text{mol } \ell^{-1})$ | $[\text{I}^-]_0 (\text{mol } \ell^{-1})$ | Temps de demi-réaction |
|-----------------|--|--|------------------------|
| 323 | $1,00 \times 10^{-2}$ | $1,70 \times 10^{-2}$ | 199 h 40 min |
| 353 | $2,50 \times 10^{-2}$ | $2,50 \times 10^{-2}$ | 3 h 54 min |

- Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction des dérivées des concentrations de chaque espèce du milieu réactionnel. Donner d'autre part, l'expression de cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs et des ordres partiels. On notera α l'ordre partiel par rapport à RBr et β celui par rapport à I^- .
- On commence par s'intéresser aux résultats de l'**expérience I**.
 - Montrer qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
 - Justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion I^- .
 - Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} correspondant aux concentrations de ce tableau.
- On s'intéresse maintenant aux données de l'**expérience II**.
 - Exprimer $[\text{RBr}]$ et $[\text{I}^-]$ en fonction des concentrations initiales et du taux d'avancement τ .
 - Déterminer si l'ordre partiel α par rapport à RBr est égal à 0 ou 1.
 - En déduire la constante de vitesse k de la réaction à la température de 298 K.
- On utilise maintenant les résultats de l'**expérience III**. On donne :

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{b_0 - a_0} \left(\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right) \quad (2)$$

- On suppose un ordre partiel $\alpha = 1$ par rapport à RBr, en partant de concentrations initiales : $[\text{RBr}]_0 = a_0$ et $[\text{I}^-]_0 = b_0 \neq a_0$.
Montrer que la relation entre l'avancement volumique, noté x , et le temps t est :

$$\ln \left(\frac{(b_0 - x)a_0}{(a_0 - x)b_0} \right) = (b_0 - a_0)kt \quad (3)$$

(Indication : déterminer l'équation différentielle satisfaite par $x(t)$ puis la résoudre en utilisant l'équation 2)

- En déduire la constante de vitesse k en fonction du temps de demi-réaction $t_{1/2}$, de a_0 et de b_0 . Calculer la valeur numérique $k(T_1)$ de la constante k à $T_1 = 323 \text{ K}$.

- (c) Montrer que pour $T_2 = 353\text{ K}$, l'avancement volumique vérifie l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = k(T_2)(a_0 - x)^2 \quad (4)$$

Résoudre cette équation différentielle pour déterminer l'expression de $x(t)$. On pourra poser $u(t) = \frac{1}{a_0 - x(t)}$ et résoudre l'équation différentielle satisfaite par $u(t)$.

- (d) En déduire la relation entre $t_{1/2}$ et la constante de vitesse $k(T_2)$. Calculer la valeur numérique de k à $T_2 = 353\text{ K}$.
- (e) Déterminer l'énergie d'activation E_a de cette réaction (supposée indépendante de la température).

Données :

— $R = 8,31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$