

## DS4 : Cinétique chimique et régime sinusoïdal forcé – corrigé

### Exercice 1 : ANTI-RÉSONNANCE EN INTENSITÉ

## 1 Circuit résonant

1. On détermine l'impédance équivalente de  $R$ ,  $L$ , et  $C$  en série, on a

$$\underline{Z} = \frac{1}{jC\omega} + jL\omega + R \quad (1)$$

et l'intensité complexe est donnée par

$$\underline{i} = \frac{\underline{e}}{\underline{Z}} = \frac{\underline{e}}{\frac{1}{jC\omega} + jL\omega + R} \quad (2)$$

2. L'amplitude de l'intensité est  $I = |\underline{i}|$  soit

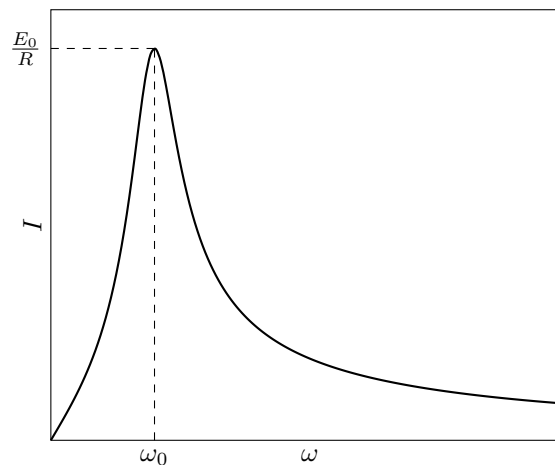
$$I = \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}} \quad (3)$$

3. On fait apparaître  $\omega_0$  et  $Q$  dans l'expression précédente. On obtient alors

$$I = \frac{E_0}{R} \frac{1}{\sqrt{1 + Q^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}} \quad (4)$$

On a utilisé le fait que  $\frac{L\omega}{R} = Q \frac{\omega}{\omega_0}$  et  $\frac{1}{RC\omega} = Q \frac{\omega_0}{\omega}$ .

4. On remarque que  $\lim_{\omega \rightarrow 0} I(\omega) = 0$ ,  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} I(\omega) = 0$  et  $I(\omega_0) = \frac{E_0}{R}$ . On obtient alors le graphique suivant



On parle de résonance en intensité car l'amplitude de l'intensité présente un maximum pour une pulsation particulière.

5. La résonance intervient à  $\underline{\omega = \omega_0}$ . Car c'est à cette pulsation que l'intensité est maximale. On a  $Z(\omega_0) = R \in \mathbb{R}$  donc le déphasage entre  $e(t)$  et  $i(t)$  est  $\underline{\Delta\varphi = \arg(\underline{Z}) = 0}$ . À la résonance, la tension d'alimentation et l'intensité sont en phase.

6. On cherche les solutions de l'équation  $I(\omega) = \frac{I(\omega_0)}{\sqrt{2}} = \frac{E_0}{\sqrt{2}R}$ . On doit donc avoir  $\sqrt{1 + Q^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2} = \sqrt{2}$ , ou encore  $Q^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 = 1$ .  
On pose  $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ , on a donc

$$Q^2 \left( x - \frac{1}{x} \right)^2 = 1 \quad \text{soit} \quad Q \left( x - \frac{1}{x} \right) = \pm 1. \quad (5)$$

Comme  $x \neq 0$ , on multiplie l'équation précédente par  $x$  et on obtient les équations :  $Qx^2 \pm x - Q = 0$  (il y a deux équations). Dont les solutions sont (il y en a quatre en tout)  $x_i = \frac{1}{2Q}(\pm 1 \pm \sqrt{\Delta})$ .

Comme  $\Delta = 1 + 4Q^2 > 1$ , les deux solutions positives sont :  $x_{1,2} = \frac{1}{2Q^2}(\pm 1 + \sqrt{\Delta})$ . Et on a finalement

$$\Delta\omega = \omega_0(x_2 - x_1) = \frac{\omega_0}{Q} \quad (6)$$

On voit donc que plus le facteur de qualité est élevé, plus le pic de résonance est étroit.

## 2 Circuit anti-résonant

7. Le dipôle en question est composé du condensateur  $C$  en parallèle avec  $L$  et  $R$  branchés en série. L'impédance du dipôle est donc

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\frac{1}{jC\omega}(R + jL\omega)}{\frac{1}{jC\omega} + R + jL\omega} = \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \quad (7)$$

8. Le module carré de  $\underline{Z}(\omega)$  est donné par

$$Z^2(\omega) = \frac{R^2 + (L\omega)^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + (RC\omega)^2} = R^2 \frac{1 + \left(\frac{L\omega}{R}\right)^2}{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + (RC\omega)^2} \quad (8)$$

Or,  $\left(\frac{L\omega}{R}\right)^2 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2$  et  $(RC\omega)^2 = \alpha \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2$ . Donc

$$Z^2(\omega) = R^2 \frac{1 + \frac{1}{\alpha} (\omega/\omega_0)^2}{((1 - (\omega/\omega_0)^2)^2 + \alpha(\omega/\omega_0)^2)} = R^2 \frac{\alpha + (\omega/\omega_0)^2}{\alpha((1 - (\omega/\omega_0)^2)^2 + \alpha^2(\omega/\omega_0)^2)} \quad (9)$$

9. On a  $Z^2(x) = R^2 \frac{\alpha + x}{\alpha(1-x)^2 + \alpha^2 x} = R^2 f(x)$ . Les variations de la fonction  $Z^2(x)$  sont donc les mêmes que celles de la fonction  $f(x)$ . Pour montrer que  $f(x)$  atteint un extremum, on cherche  $x$  tel que  $f'(x) = 0$ .

$$f'(x) = 0 \Leftrightarrow \alpha(1-x)^2 + \alpha^2 x - (\alpha + x)(-2\alpha(1-x) + \alpha^2) = 0 \quad (10)$$

$$\Leftrightarrow x^2 \underbrace{(\alpha - 2\alpha)}_{-\alpha} + x \underbrace{(-2\alpha + \alpha^2 + 2\alpha - 2\alpha^2 - \alpha^2)}_{-2\alpha^2} + \alpha + 2\alpha^2 - \alpha^3 = 0 \quad (11)$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 2\alpha x + \alpha^2 - 2\alpha - 1 = 0 \quad (12)$$

Le discriminant de l'équation précédente vaut  $\Delta = 4\alpha^2 - 4(\alpha^2 - 2\alpha - 1) = 8\alpha + 4 = 4(1 + 2\alpha)$  et les solutions sont

$$x_{1,2} = \frac{-2\alpha \pm \sqrt{\Delta}}{2} = -\alpha \pm \sqrt{1 + 2\alpha} \quad (13)$$

Comme  $x \geq 0$ , la seule solution valable est celle avec un  $+$ . En remplaçant  $x$  par son expression en fonction de  $\omega_0$  et  $\omega$  et  $\alpha$  par son expression, on trouve bien le résultat demandé (C'est un maximum car  $f'(x)$  est positive puis négative)

$$\omega_0'^2 = \omega_0^2 \left[ \sqrt{1 + 2\frac{R^2 C}{L}} - \frac{R^2 C}{L} \right] \quad (14)$$

10. On utilise les données numériques de l'énoncé pour calculer

$$\alpha = \frac{R^2 C}{L} = 1,00 \times 10^{-6} \ll 1 \quad (15)$$

On peut donc négliger ce terme dans l'équation 14 et on obtient bien  $\omega'_0 \approx \omega_0$ .

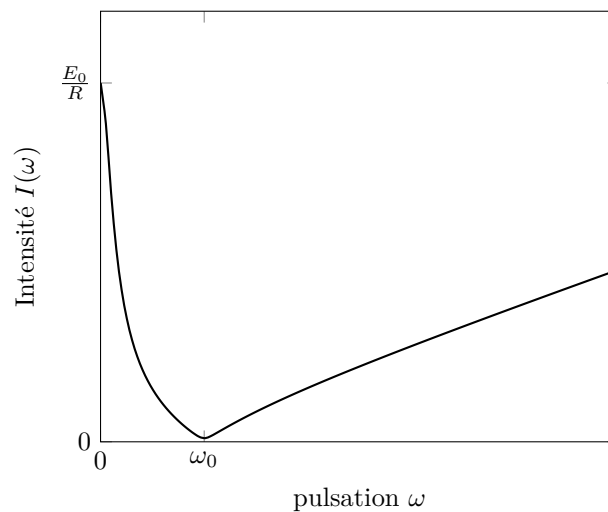
11. On a  $I(\omega) = \frac{E_0}{Z(\omega)}$  Donc

$$\begin{aligned} - \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R \text{ donc } I(0) &= \frac{E_0}{R} \\ - \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0 \text{ donc } \lim_{\omega \rightarrow \infty} I(\omega) &= \infty \end{aligned}$$

Enfin, on a

$$Z(\omega_0) = R \sqrt{\frac{\alpha + 1}{\alpha^2}} = R \underbrace{\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2}}}_{\gg 1} \gg R \text{ donc } I(\omega_0) \ll \frac{E_0}{R} \quad (16)$$

Et on obtient l'évolution suivante :



12. Le déphasage  $\Delta\varphi$  à l'antirésonance entre  $i(t)$  et  $e(t)$  est donné par l'argument de  $\underline{Z}(\omega_0)$ . Or, on a :

$$\underline{Z}(\omega_0) = \frac{R + jL\omega_0}{1 - \underbrace{LC\omega_0^2}_{=1} + jRC\omega_0} = \frac{R + j\frac{R}{\sqrt{\alpha}}}{j\sqrt{\alpha}} \text{ donc } \Delta\varphi = \arg(\underline{Z}(\omega_0)) = \arctan(1/\sqrt{\alpha}) - \frac{\pi}{2} \quad (17)$$

Comme on a vu (15) que  $\alpha \ll 1$  donc  $1/\sqrt{\alpha} \gg 1$  et  $\arctan(1/\sqrt{\alpha}) \approx \frac{\pi}{2}$ . Donc finalement on trouve  $\underline{\Delta\varphi = 0}$ .

L'intensité et la tension sont en phase à l'antirésonance.

13. On repère un pont diviseur de courant et on peut écrire directement

$$\underline{i}' = \underline{i} \frac{1/jC\omega}{1/jC\omega + jL\omega + R} \quad (18)$$

14. À partir du module de l'équation (18), on a directement

$$I'(\omega) = I(\omega) \frac{1/C\omega}{\sqrt{((-1/C\omega + L\omega)^2 + R^2)}} = I(\omega) \frac{1}{\sqrt{(-1 + LC\omega^2)^2 + (RC\omega)^2}} \quad (19)$$

On a alors  $I'(\omega_0) = I(\omega_0)/(RC\omega_0) = I(\omega_0)/\sqrt{\alpha}$  et comme  $\sqrt{\alpha} \ll 1$ , on a bien  $\underline{I'(\omega_0) \gg I(\omega_0)}$

15. On voit donc que l'intensité qui circule dans la bobine est beaucoup plus importante que l'intensité fournie par le générateur. Cela permet de faire circuler un courant sinusoïdal important dans une bobine, par exemple pour produire un champ magnétique oscillant, par exemple dans un système de chauffage par induction, ou dans un lecteur de cartes RFID (cartes sans contact).

**Exercice 2 : CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'URÉE**

- La vitesse volumique de réaction s'écrit  $v = kC(t)^p[\text{H}_2\text{O}]^q$ .
- L'énoncé indique que la quantité d'urée diluée dans l'eau est faible et comme le second réactif est l'eau, on est dans une situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ . L'ordre de la réaction sera donc l'ordre partiel  $p$ .  
— L'unité donnée pour la constante de vitesse apparente ( $\text{s}^{-1}$ ) indique une réaction d'ordre 1.

On en conclut que  $p = 1$ .

- On a alors  $v(t) = k_1 C(t)$ .
- La vitesse de réaction est  $v = -\frac{dC(t)}{dt}$ . On a donc l'équation différentielle

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k_1 C(t) \Leftrightarrow \frac{dC(t)}{dt} + k_1 C(t) = 0 \quad (1)$$

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre, on connaît sa solution :  $C(t) = Ae^{-k_1 t}$ . Avec la condition initiale  $C(0) = C_0$  on obtient finalement  $C(t) = C_0 e^{-k_1 t}$ .

- Si 80 % de l'urée a été décomposée, on a  $C(t_1) = 0,2C_0$ . On résout pour trouver  $t_1$  :  
 $0,2C_0 = C_0 e^{-k_1 t_1} \Leftrightarrow -k_1 t_1 = \ln(0,2)$  d'où finalement  $t_1 = -\ln(0,2)/k_1 \approx 4,0 \times 10^4 \text{ s}$
- C'est la loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

- On écrit la loi d'Arrhenius pour les deux températures, et on a

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{et} \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \quad (3)$$

On a donc  $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ , ainsi on obtient

$$k_2 = k_1 e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 3,0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

- On reprend le raisonnement de la question 5, et on trouve  $t_2 = -\ln(0,2)/k_2 = 5,4 \times 10^8 \text{ s} = 17 \text{ ans}$
- En présence d'uréase, la constante de vitesse est beaucoup plus grande, l'uréase est un catalyseur qui accélère énormément la réaction.
- On écrit la loi d'Arrhenius avec et sans uréase, on a alors

$$\ln(k'_2) = \ln(A) - \frac{E'_a}{RT_2} \quad \text{et} \quad \ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_2} \quad (5)$$

Donc finalement

$$E'_a = E_a - RT_2 \ln\left(\frac{k'_2}{k_2}\right) = 91 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6)$$

**Exercice 3 : CINÉTIQUE CHIMIQUE**

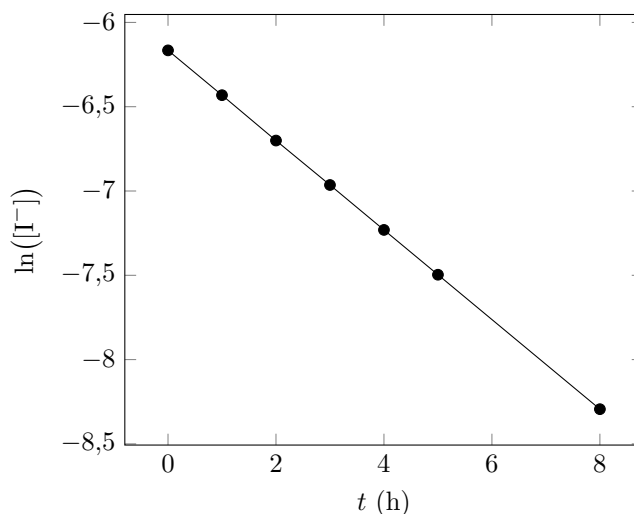
- La vitesse volumique de réaction est

$$v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{d[\text{RI}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} \quad (1)$$

D'autre part, vu la loi de vitesse on a

$$v = k[\text{RBr}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta \quad (2)$$

2. (a) Pour l'expérience I, on remarque que  $[\text{RBr}]_0 \approx 20 \times [\text{I}^-]_0$ , donc RBr est en large excès par rapport à  $\text{I}^-$  et on peut considérer sa concentration comme constante au cours du temps. On a donc une dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
- (b) Pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{I}^-$ , on trace  $\ln[\text{I}^-]$  en fonction du temps et on obtient le graphique suivant :



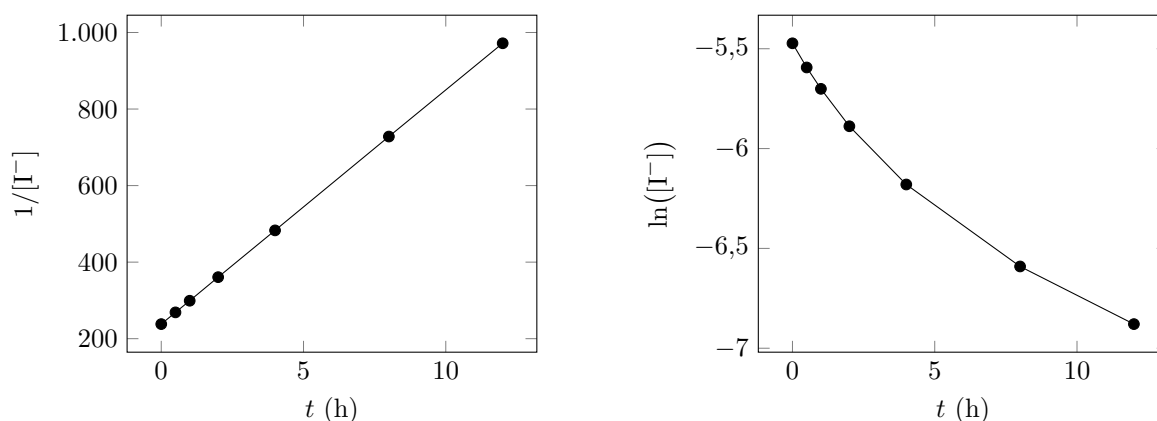
Comme les points s'alignent parfaitement sur une droite de coefficient directeur  $a = -0,266 \text{ s}^{-1}$  et d'ordonnée à l'origine  $b = -6,17$ , on en conclut que l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à  $\text{I}^-$  est validée.

- (c) L'équation théorique de la droite obtenue à la question précédente est  $\ln([\text{I}^-]) = ([\text{I}^-]_0) - k_{\text{app}} t$ . Le coefficient directeur obtenu par la régression linéaire donne directement  $k_{\text{app}} = 0,266 \text{ h}^{-1}$ .
3. (a) On a  $n_{\text{RBr}} = n_{\text{RBr}}(0)(1 - \tau)$  et une relation similaire pour  $n_{\text{I}^-}$ . En divisant par le volume de la solution, on obtient

$$[\text{RBr}] = [\text{RBr}]_0(1 - \tau) \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0(1 - \tau) \quad (3)$$

Comme  $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = C_0$ , on a finalement  $[\text{RBr}] = [\text{I}^-] = C_0(1 - \tau)$ .

- (b) Dans cette expérience, les réactifs sont en proportions stœchiométriques, elle va donc être sensible à l'ordre global de la réaction. La question revient donc à se demander si l'ordre global de la réaction est 1 ou 2. On va donc tracer  $1/[\text{I}^-]$  et  $\ln([\text{I}^-])$  en fonction du temps pour obtenir les graphiques suivants :



Les points sont parfaitement alignés dans le graphique de gauche, et pas vraiment dans celui de droite. On en conclut que la réaction est d'ordre global 2 et donc l'ordre partiel par rapport à RBr est  $\alpha = 1$ .

- (c) On utilise l'expression de la constante de vitesse apparente trouvée avec les résultats de l'expérience 1 :  $k_{\text{app}} = k[\text{RBr}]_0$ . Et on trouve  $k = k_{\text{app}}/[\text{RBr}]_0 = 6,11 \text{ mol}^{-1} \text{ l h}^{-1}$ . On peut aussi utiliser le coefficient directeur de la courbe tracée à la question précédente, le résultat est le même.
4. (a) On commence par établir un tableau d'avancement volumique :

	RBr	+	I <sup>-</sup>	→	RI	+	Br <sup>-</sup>
État initial	$a_0$		$b_0$		0		0
Au temps $t$	$a_0 - x$		$b_0 - x$		$x$		$x$

La loi de vitesse s'écrit alors

$$v = -\frac{d(a_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(b_0 - x)(a_0 - x) \quad \text{soit} \quad \frac{\frac{dx}{dt}}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = k \quad (4)$$

En utilisant la relation fournie par l'énoncé, on a

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \left( \frac{\frac{dx}{dt}}{a_0 - x} - \frac{\frac{dx}{dt}}{b_0 - x} \right) = k \quad \text{ou} \quad \frac{\frac{dx}{dt}}{a_0 - x} - \frac{\frac{dx}{dt}}{b_0 - x} = k(b_0 - a_0) \quad (5)$$

On remarque que  $\frac{dx}{dt}/(a_0 - x) = -\frac{d}{dt}(\ln(a_0 - x))$  et  $\frac{dx}{dt}/(b_0 - x) = -\frac{d}{dt}(\ln(b_0 - x))$ . On obtient

$$\frac{d}{dt} \ln \left( \frac{b_0 - x}{a_0 - x} \right) = k(b_0 - a_0) \quad \text{donc} \quad \ln \left( \frac{b_0 - x}{a_0 - x} \right) = k(b_0 - a_0)t + A \quad (6)$$

En  $t = 0$ , on a  $x(0) = 0$  et donc  $A = \ln \left( \frac{b_0}{a_0} \right)$ . Et finalement

$$\ln \left( \frac{(b_0 - x)a_0}{(a_0 - x)b_0} \right) = k(b_0 - a_0)t \quad (7)$$

(b) À  $T_1 = 323 \text{ K}$ , le réactif limitant est RBr, donc au bout de  $t_{1/2}$ , on a  $x = a_0/2$ , on obtient alors

$$k(T_1) = \frac{1}{(b_0 - a_0)t_{1/2}} \ln \left( \frac{(b_0 - a_0/2)a_0}{(a_0 - a_0/2)b_0} \right) = \frac{1}{(b_0 - a_0)t_{1/2}} \ln \left( \frac{2b_0 - a_0}{b_0} \right) = 2,47 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell \text{ h}^{-1}$$

(8)

(c) Les réactifs sont en proportions stoechiométriques, et au cours de la réaction, on a toujours  $[\text{RBr}] = [\text{I}^-] = a_0 - x$ . La loi de vitesse devient donc

$$\frac{dx}{dt} = k(T_2)(a_0 - x)^2 \quad (9)$$

On suit ce que l'énoncé propose et on pose  $u = \frac{1}{a_0 - x}$ , on a donc  $x = a_0 - \frac{1}{u}$ , et  $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{u^2} \frac{du}{dt}$ . L'équation (9) devient  $\frac{du}{dt} = k(T_2)$  que l'on peut résoudre simplement pour trouver

$$u(t) = k(T_2)t + B \quad \text{avec} \quad B = u(0) = \frac{1}{a_0}. \quad (10)$$

Donc finalement

$$\frac{1}{a_0 - x(t)} = \frac{1}{a_0} + k(T_2)t \quad (11)$$

(d) Le temps de demi-réaction est tel que  $x(t_{1/2}) = a_0/2$ , et on obtient  $t_{1/2} = \frac{1}{k(T_2)a_0}$ , ou

$$k(T_2) = \frac{1}{t_{1/2}a_0} = 10,3 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ h}^{-1} \quad (12)$$

(e) On écrit la loi d'Arrhenius pour les deux températures  $T_1 = 323 \text{ K}$  et  $T_2 = 353 \text{ K}$ , on note  $k = k(T_1)$  et  $k' = k(T_2)$ , et on a

$$\ln \left( \frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \quad \text{donc} \quad E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left( \frac{k'}{k} \right) = 118 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13)$$

L'ordre de grandeur pour  $E_a$  semble raisonnable.