

**Electrocinétique et cinétique chimique**

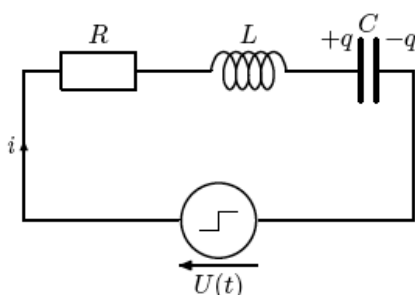
**Problème d'électrocinétique :** (Ecoles des « Petites » Mines, 2005)

Un circuit électrique est composé d'une résistance  $R$ , d'une bobine d'inductance pure  $L$  et d'un condensateur de capacité  $C$ . Ces dipôles sont disposés en série et on soumet le circuit à un échelon de tension  $U(t)$  de hauteur  $E$  tel que

$$U(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0, \\ E & \text{pour } t \geq 0. \end{cases}$$

Les choix du sens du courant  $i$  dans le circuit et de la plaque portant la charge  $q$  du condensateur sont donnés sur la figure ci-dessous.

On pose  $\gamma = \frac{R}{2L}$  et  $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ .



- 9) Expliquer simplement pourquoi à  $t = 0^-$  la charge  $q$  et le courant  $i$  sont nuls.
- 10) Établir l'équation différentielle vérifiée par la charge  $q(t)$  du condensateur pour  $t > 0$ .  
Préciser, en les justifiant soigneusement, les valeurs initiales de la charge  $q(0^+)$  et de sa dérivée  $dq/dt(0^+)$ .

Le circuit présente différents régimes suivant les valeurs de  $R$ ,  $L$  et  $C$ .

On suppose, dans la suite, la condition  $\omega_0 > \gamma$  réalisée.

- 11) Montrer que l'expression de la charge pour  $t > 0$  peut se mettre sous la forme

$$q(t) = (A \cos \omega t + B \sin \omega t) e^{-\gamma t} + D,$$

où on déterminera  $\omega$ ,  $A$ ,  $B$  et  $D$  en fonction de  $C$ ,  $E$ ,  $\omega_0$  et  $\gamma$ .

- 12) Exprimer le courant  $i(t)$  dans le circuit pour  $t > 0$  en fonction de  $C$ ,  $E$ ,  $\omega_0$  et  $\gamma$ .

- 13) Donner l'allure des courbes  $q(t)$  et  $i(t)$ .

Quelles sont leurs valeurs à la fin du régime transitoire ?

Justifier par des considérations simples ces valeurs atteintes.

- 14) Déterminer l'énergie totale  $\mathcal{E}_G$  fournie par le générateur ainsi que l'énergie  $\mathcal{E}_{LC}$  emmagasinée dans la bobine et le condensateur à la fin du régime transitoire en fonction de  $C$  et  $E$ .

En déduire l'énergie dissipée par effet Joule dans la résistance.

Ces résultats dépendent-ils du régime particulier dans lequel se trouve le circuit ?

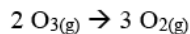
Interpréter le résultat paradoxal qui apparaît dans le cas limite  $R \rightarrow 0$ .

## Problème 2 : Mécanisme réactionnel : (Ecoles des « Petites » Mines, 2003)

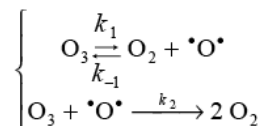
L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone  $O_3$ . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

**D.3.1.** L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :



pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :



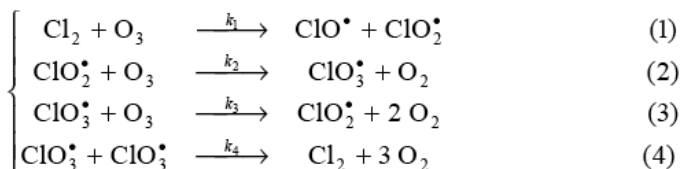
**D.3.1.a.** Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel. Illustrez votre définition d'un exemple tiré du mécanisme précédent.

**D.3.1.b.** Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de  $[O_3]$ ,  $[O_2]$  et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi-stationnaires.

**D.3.1.c.** On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

**D.3.2.** Il y a une petite vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les C.F.C. d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



(Le radical  $ClO\cdot$  formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne).

**D.3.2.a.** Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

**D.3.2.b.** La loi de vitesse obtenue à partir de ce mécanisme peut s'écrire :

$$v = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} k_3 [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}.$$

Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

**D.3.2.c.** On définit la longueur moyenne de chaîne, notée  $l$ , par :

$$l = \frac{\text{vitesse globale de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}}$$

Déterminer l'expression de  $l$  en fonction de  $[O_3]$ ,  $[Cl_2]$  et des  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$  ou  $4$ ). Quelle est l'influence de  $[Cl_2]$  sur cette longueur de chaîne ?

**D.3.2.d.** Montrer, en utilisant la relation du 3.2.b., que la réaction globale obéit à la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

### Problème 3 : Cinétique expérimentale : (Ecoles des « Petites » Mines, 2004)

La silice peut être incorporée par des organismes vivants, comme les diatomées ou les radiolaires. On parle alors de silice biogénique,  $\text{SiO}_2$  ou BSi. Des études récentes ont montré que cette silice, d'origine semi-aquatique ou même terrestre, pouvait avoir un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Quand la silice est incorporée dans les plantes, on parle de phytolithes. Ces phytolithes s'accumulent dans les estuaires des fleuves. On se propose d'étudier la cinétique de dissolution des phytolithes dans l'eau des fleuves.

Pour étudier la dissolution en laboratoire, on place une certaine quantité initiale  $n_{Bo} = 10^{-3}$  mol de silice biogénique, dans un volume  $V_0 = 1\text{L}$  d'eau. La silice biogénique se présente sous la forme de microcristaux que l'on suppose répartis de manière uniforme dans l'eau. On définit alors à l'instant  $t$  une concentration en silice biogénique par le rapport  $\frac{n_B(t)}{V_0}$ . L'expérience est réalisée à  $60^\circ\text{C}$ , en bain-marie agitant, avec adjonction de chlorure de sodium à  $0,7\text{ mol/L}$  et en présence d'un tampon à  $\text{pH}=8$ . La silice biogénique va se dissoudre pour former de la silice DSi ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) que l'on sait doser au cours du temps. L'équation de dissolution est :  $\text{BSi} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{DSi}$ .

V-1) Pourquoi utilise-t-on un tampon à  $\text{pH}=8$  ici ?

V-2) Pourquoi l'expérience est réalisée à une température de  $60^\circ\text{C}$  alors que dans les conditions naturelles, les eaux sont à moins de  $20^\circ\text{C}$  ?

La silice dissoute est dosée par une technique de spectrophotométrie assez délicate à mettre en œuvre ici. On relève au cours du temps la concentration en  $\text{mmol/L}$  de silice dissoute DSi. Le tableau des relevés est donné ci-dessous.

Concentration en DSi ( $\text{mmol/L}$ )	0,014	0,026	0,040	0,066	0,097	0,127	0,156	0,184
Temps écoulé en heures	4	8	12	20	30	40	50	60

V-3) Etablir la loi d'évolution temporelle de la concentration en DSi dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en silice biogénique BSi restante. On appellera  $k$  la constante de vitesse.

V-4) Quelle courbe faut-il tracer en fonction du temps pour vérifier l'hypothèse d'un ordre 1 ?

V-5) Par une régression linéaire ou par une méthode graphique, vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1. En déduire la valeur de  $k$ .

V-6) Dans l'hypothèse où  $k$  suit la loi d'Arrhénius, exprimer la constante de vitesse  $k_2$  à la température  $T_2$  en fonction de la constante de vitesse  $k_1$  à la température  $T_1$ . Calculer alors numériquement la constante de vitesse de la dissolution à température de  $20^\circ\text{C}$ . On donne l'énergie d'activation  $E_a = 60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; la constante des gaz parfaits  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Conclure.