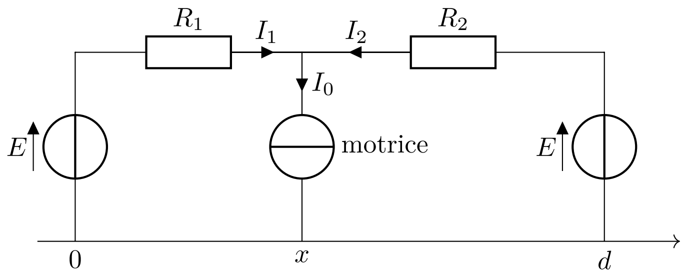
PROBLÈME I

Voie électrifiée

L'alimentation en énergie d'un TGV est fournie à partir de stations électriques que l'on assimilera à des sources idéales de tension de même force électromotrice $E = 25\,\mathrm{kV}$. Ces stations sont implantées le long de la voie et espacées d'une distance $d = 60\,\mathrm{km}$. Elles sont reliées par un fil conducteur, la caténaire, suspendu au dessus des rails. Cette dernière est caractérisée par une résistance linéique (résistance par unité de longueur) $\lambda = 0{,}12\,\Omega\cdot\mathrm{km}^{-1}$.

La motrice TGV reçoit l'alimentation de la caténaire par un contact glissant appelé pantographe situé sur son toit. Le moteur de la motrice est branché entre le pantographe et les rails qui servent de liaison masse à la Terre. L'intensité du courant circulant dans les moteurs est fixée à $I_0 = 600\,\mathrm{A}$.

On peut ainsi schématiser le circuit d'alimentation par la figure ci-dessous, entre deux stations successives. On note x la distance entre le TGV et la station précédente.



I.1) La tension d'alimentation est en réalité alternative de fréquence $50\,\mathrm{Hz}$. Justifier que l'ARQS est valable sur le tronçon entre les stations d'alimentation. On supposera par la suite le régime stationnaire.

I.2) Donner les expressions des résistances $R_1(x)$ et $R_2(x)$ de la caténaire en amont et en aval du TGV situé en x, ainsi que sa résistance totale.

I.3) Exprimer les intensités $I_1(x)$ et $I_2(x)$ des courants délivrés dans la caténaire par les stations d'alimentation encadrant le TGV situé en x, ainsi que la tension $U(x)$ qui règne aux bornes de la motrice.

I.4) Localiser la position x_m de la motrice qui correspond à un minimum de la tension d'alimentation des moteurs. Exprimer cette tension minimale en fonction de E, I_0 et de R la résistance totale de la caténaire entre les stations. Commenter ces résultats ainsi que les applications numériques afférentes.

I.5) Exprimer la puissance $\mathcal{P}(x)$ dissipée par effet Joule dans la caténaire lorsque le TGV est situé en x. Déterminer sa valeur maximale $\mathcal{P}_m$ en fonction de R et I_0.

I.6) Un train passe à la vitesse $v = 360\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{h}^{-1}$ sur ces voies. Calculer l'énergie totale dissipée lors de son trajet entre deux stations successives. Comparer à l'énergie fournie par les stations d'alimentation. Commenter.

Pour améliorer les performances, le dispositif réel d'alimentation dispose en fait d'un second fil (appelé « feeder ») identique à la caténaire déployé entre les deux stations voisines ; au milieu du parcours (en $x = d/2$) un contact est établi entre le feeder et le fil de la caténaire.

I.7) Montrer que dans ce cas, la tension aux bornes de la motrice est $U_f(x) = E - \lambda \dfrac{x(2d-3x)}{2d} I_0$ pour $x \leqslant d/2$ (question difficile).

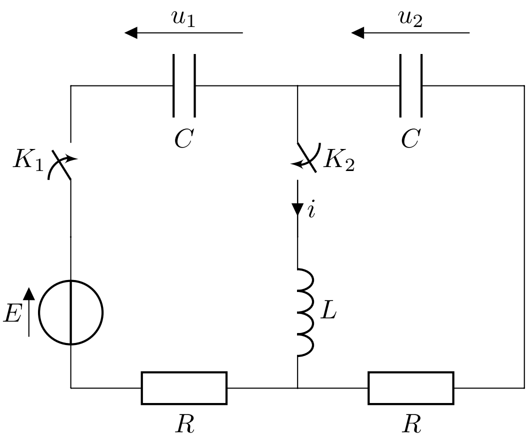
I.8) Exprimer la tension U_f aux bornes de la motrice en $x = d/2$, ainsi que sa valeur minimale. Représenter sur un même graphique les fonctions U et U_f pour $x \in [0, d/2]$. Commenter le rôle du feeder.

PROBLÈME II

Circuit en régime transitoire

Le circuit ci-dessous renferme un générateur continu de f.e.m. $E = 10\,\mathrm{V}$, deux résistors identiques de résistance $R = 200\,\Omega$, deux condensateurs identiques de capacité $C = 1{,}0\,\mu\mathrm{F}$ et une bobine idéale d'inductance $L = 5{,}0\,\mathrm{mH}$.

Initialement les deux interrupteurs sont ouverts, les condensateurs sont déchargés.



On ferme tout d'abord l'interrupteur K_1, l'interrupteur K_2 restant ouvert, et on attend l'installation d'un régime permanent stationnaire.

II.1) Justifier que les deux condensateurs portent à tout instant la même charge.

II.2) Déterminer l'expression de u_1 et de u_2 en régime permanent.

Une fois le régime permanent atteint, on ferme l'interrupteur K_2 à un instant noté $t = 0$.

II.3) Quelles sont les valeurs de u_1, u_2 et du courant i juste après la fermeture de l'interrupteur (à $t = 0^+$) ?

II.4) Obtenir les deux équations différentielles couplées vérifiées par les tensions $u_1(t)$ et $u_2(t)$ pour $t > 0$.

Remarque : ces équations sont dites couplées car elles font intervenir simultanément les deux tensions.

II.5) On découple ces équations en posant $u = u_1 - u_2$ et $U = u_1 + u_2$. Montrer que les tensions $u(t)$ et $U(t)$ vérifient les équations différentielles suivantes :

$$E = RC\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} + U \qquad\qquad E = 2LC\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}t^2} + RC\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + u$$

II.6) Déterminer la solution $U(t)$ de la première équation différentielle.

II.7) Pour $u(t)$, calculer la valeur numérique du facteur de qualité. Dans quel type de régime se trouve-t-on ?

II.8) Déterminer la solution $u(t)$ de la deuxième équation différentielle. En déduire l'expression de $i(t)$.

II.9) Donner les expressions de $u_1(t)$ et $u_2(t)$. Représenter leur allure dans un même graphe.

II.10) Effectuer le bilan énergétique du régime transitoire, en calculant l'énergie fournie par le générateur, la variation d'énergie des condensateurs et de la bobine, et l'énergie dissipée par effet Joule.

PROBLÈME III

Cinétique

Le fructose noté F est un sucre simple de formule brute $C_6H_{12}O_6$. Ils réduit le molybdène (VI) présent sous la forme d'ions molybdate MoO_4^{2-} en molybdène (V) MoO^{2+} ou bleu de molybdène selon la réaction d'équation :

$$\text{F} + \text{Mo(VI)} = \text{Mo(V)} + \text{F'} \qquad \text{constante de vitesse } k_F$$

On désire déterminer la loi de vitesse de cette réaction. On note a et b les ordres partiels respectivement par rapport au fructose et au molybdène (VI).

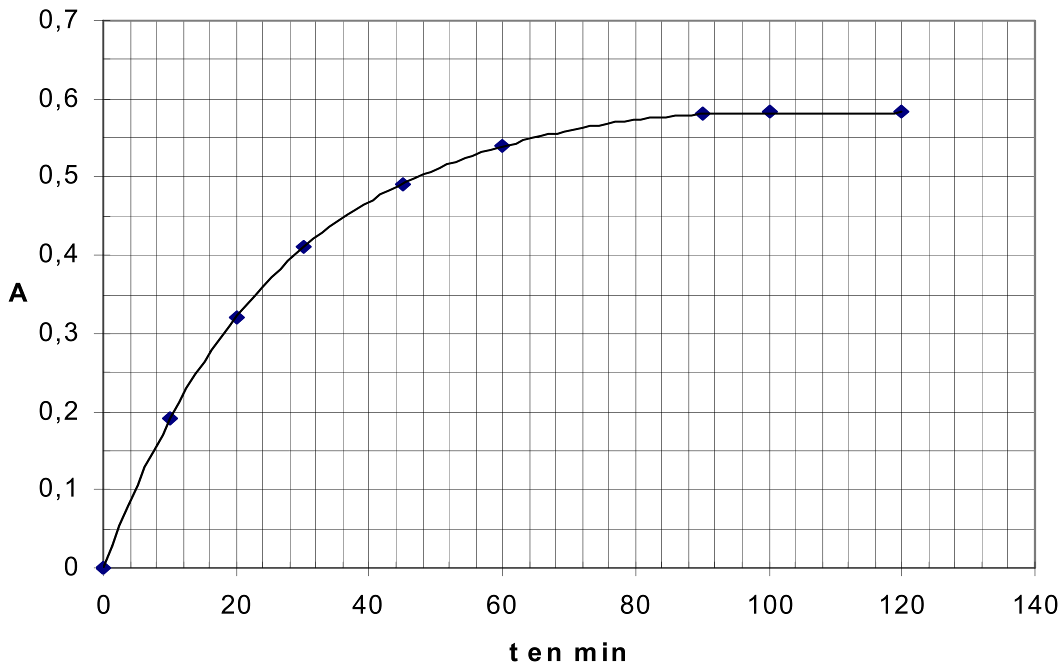
Pour cela on exploite que les solutions aqueuses de bleu de molybdène sont colorées et présentent une bande d'absorption à 720 nm. On suit alors l'évolution du milieu réactionnel par spectrophotométrie à cette longueur d'onde. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration en Mo(V), c'est-à-dire en sucre ayant réagi.

On introduit dans une fiole jaugée de 100 mL :

- 20 mL d'une solution de fructose à $10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 20 mL d'une solution de molybdate d'ammonium à $10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions molybdate
- 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à $4{,}5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

et l'on complète à 100 mL avec de l'eau distillée.

On verse 5 mL de la solution obtenue dans 8 tubes à essais parfaitement propres et secs. On porte ces tubes pratiquement instantanément à 100 °C, puis à 8 dates successives, on plonge un tube dans un bain d'eau glacée et on mesure l'absorbance de la solution obtenue. On obtient la courbe ci-dessous :



III.1) Quelle loi précise l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction ? Pourquoi refroidit-on brutalement le milieu réactionnel avant d'effectuer la mesure ?

III.2) Calculer les concentrations initiales des réactifs dans le mélange $[\text{F}]_0$ et $[\text{Mo(VI)}]_0$ (on suppose qu'aucune réaction n'a eu le temps de se produire).

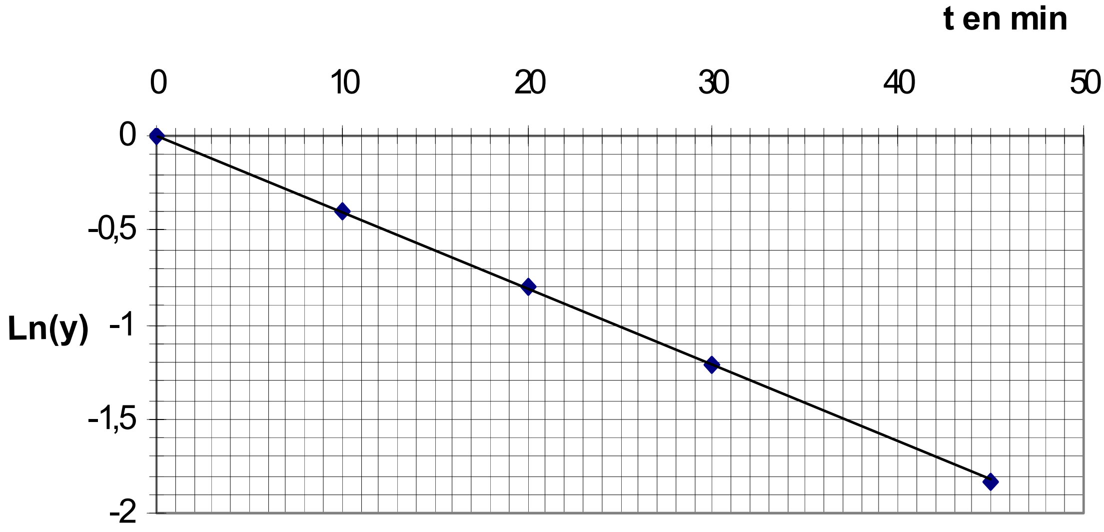
III.3) Justifier que pour cette expérience la vitesse de réaction peut s'écrire $v = k_{\text{app}}[\text{F}]^a$ où on précisera l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app}.

III.4) En déduire l'équation différentielle vérifiée par l'avancement volumique $x(t)$.

III.5) On suppose $a = 1$. Déterminer l'expression de $x(t)$.

III.6) On pose $y(t) = \dfrac{A_\infty - A(t)}{A_\infty}$ avec $A(t)$ l'absorbance à un instant t et A_∞ l'absorbance finale obtenue. Déterminer l'expression de y en fonction de t et de k_{app}.

On trace ci-dessous le graphe de $\ln(y) = f(t)$ (pour les 5 premiers points de mesure).



III.7) Ce graphe permet-il de conclure quant à la valeur de a ? Justifier.

III.8) Déterminer graphiquement la valeur de k_{app}, et en déduire le temps de demi-réaction (expression à démontrer). Vérifier l'accord avec le premier graphe.

PROBLÈME I

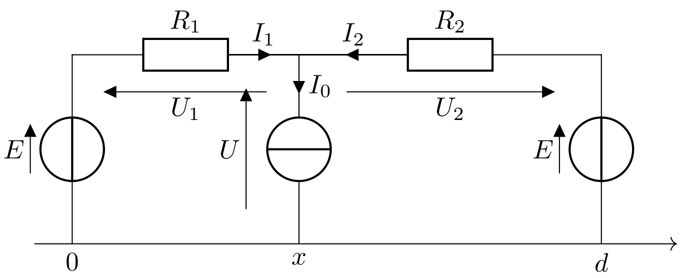
Voie électrifiée

I.1) Pour parcourir la distance entre les stations, les ondes électromagnétiques mettent une durée de l'ordre de $\frac{d}{c} = 2 \times 10^{-4}$ s. Or la période de la tension est $T = \frac{1}{f} = 2 \times 10^{-2}$ s soit 100 fois plus. On peut ainsi négliger la propagation relativement à la variation des grandeurs électriques, ce qui revient à les considérer comme constantes.

I.2) $\boxed{R_1(x) = \lambda x}$ et $\boxed{R_2(x) = \lambda(d-x)}$ par définition d'une résistance linéique.

La résistance totale est $\boxed{R = R_1 + R_2 = \lambda d = 7{,}2\,\Omega}$.

I.3) On utilise les notations du schéma ci-dessous.



En appliquant la loi des mailles, on obtient $E = U_1 + U$ et $E = U_2 + U$ donc $U_1 = U_2$. La loi d'Ohm donne alors $R_1 I_1 = R_2 I_2$. De plus la loi des nœuds s'écrit $I_1 + I_2 = I_0$ donc $I_2 = I_0 - I_1$ et $R_1 I_1 = R_2(I_0 - I_1)$.

On en tire $I_1 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} I$ donc $\boxed{I_1(x) = \frac{d-x}{d} I}$ et $\boxed{I_2(x) = \frac{x}{d} I}$.

On a aussi $U = E - R_1 I_1$ soit $\boxed{U(x) = E - \lambda \frac{x(d-x)}{d} I_0}$.

Remarque : on peut utiliser l'astuce suivante. Les potentiels en haut des stations étant identiques, on peut les considérer comme un nœud unique. Ainsi les résistances R_1 et R_2 sont en parallèle, équivalente à une résistance unique $R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} = \lambda \frac{x(d-x)}{d}$ qui est parcourue par le courant d'intensité I_0. La tension aux bornes de la motrice est alors $U = E - R_{eq} I_0$ et on retrouve le résultat.

I.4) Le terme $x(d-x)$ est maximal en $\boxed{x_m = d/2}$. La tension minimale vaut $\boxed{U_{\min} = E - \frac{1}{4} R I_0 = 24\,\text{kV}}$.

La chute de tension est proportionnelle à la distance entre les stations d'alimentation. Il ne faut donc pas trop les espacer.

I.5) La puissance dissipée par effet Joule dans la caténaire est $\mathcal{P} = R_1 I_1^2 + R_2 I_2^2$. On obtient $\boxed{\mathcal{P}(x) = \lambda \frac{x(d-x)}{d} I_0^2}$.

Elle est maximale en $x = x_m = d/2$, au même endroit que là où la tension U est minimale. Ceci est normal car on peut aussi la calculer comme la puissance fournie par les stations moins la puissance consommée par le moteur, soit $\mathcal{P} = EI_1 + EI_2 - UI_0 = (E-U)I_0$.

La puissance maximale dissipée est $\boxed{\mathcal{P}_{\max} = \frac{1}{4} R I_0^2 = 648\,\text{kW}}$.

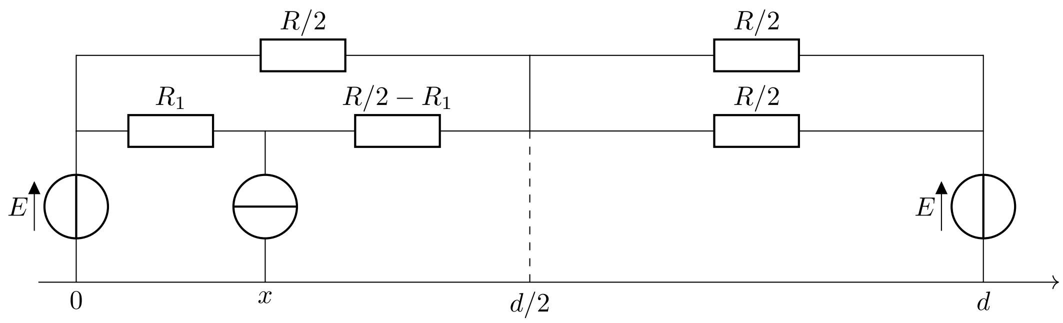
I.6) L'énergie dissipée vaut $\mathcal{E}_{\text{diss}} = \int_0^{\Delta t} \mathcal{P}(t)\text{d}t$ où $\mathcal{P}(t)$ est obtenue en prenant $x = vt$ dans l'expression précédente. La durée du parcours entre les stations étant $\Delta t = d/v$, il vient $\mathcal{E}_{\text{diss}} = \int_0^{d/v} \lambda \frac{vt(d-vt)}{d} I_0^2 \text{d}t = \left[\frac{vt^2}{2} I_0^2 - \frac{v^2 t^3}{3d} I_0^2\right]_0^{d/v}$.

On obtient pour conclure : $\boxed{\mathcal{E}_{\text{diss}} = \frac{\lambda d^2 I_0^2}{6v} = 259\,\text{MJ}}$.

La puissance fournie par les stations est $\mathcal{P}_f = EI_1 + EI_2 = EI_0 = 1{,}5 \times 10^7\,\text{W} = \text{cste}$. La durée du traject entre les stations valant $\Delta t = d/v = 600\,\text{s}$, l'énergie fournie vaut : $\boxed{\mathcal{E}_{\text{fournie}} = \mathcal{P}_f \Delta t = EI_0 d/v = 9\,\text{GJ}}$.

Ainsi, les pertes ne représentent que 2,9 % de l'énergie fournie ce qui est raisonnable.

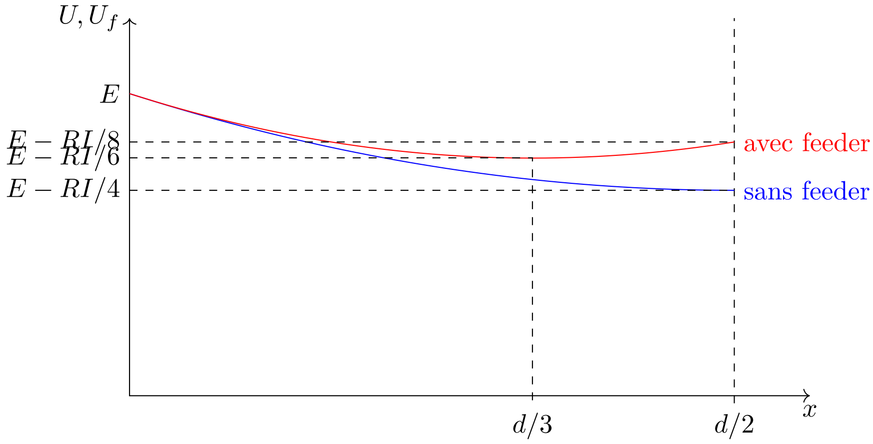
I.7) Avec le feeder le schéma du circuit devient :



On utilise l'astuce évoquée précédemment. Les trois résistances $R/2$ apparaissent alors en parallèle, formant une résistance équivalente : $R_{eq} = \dfrac{1}{3} \times \dfrac{R}{2} = \dfrac{R}{6}$. Cette résistance équivalente est en série avec la résistance $R/2 - R_1$ formant une résistance équivalente $R'_{eq} = \dfrac{2R}{3} - R_1$, qui elle-même est en parallèle avec R_1 : au final on se retrouve avec une résistance unique $R''_{eq} = \dfrac{(2R/3 - R_1)R_1}{2R/3 - R_1 + R_1} = R_1(1 - 3R_1/(2R)) = \lambda x(1 - 3x/(2d))$. Cette résistance est parcourue par le courant I donc $U = E - R''_{eq} I_0 = E - \lambda \dfrac{x(2d - 3x)}{2d} I_0$.

I.8) $\boxed{U_f(d/2) = E - \dfrac{1}{8} R I_0}$.

La tension est dans ce cas minimale en $\boxed{x_{m,f} = d/3}$ où $\boxed{U_{f,\text{min}} = E - \dfrac{1}{6} R I_0}$.



On a en tout point $U_f > U$. Le rôle du feeder est donc de diminuer la chute de tension au niveau des motrices lors du déplacement du TGV, et du même coup les pertes par effet Joule.

PROBLÈME II

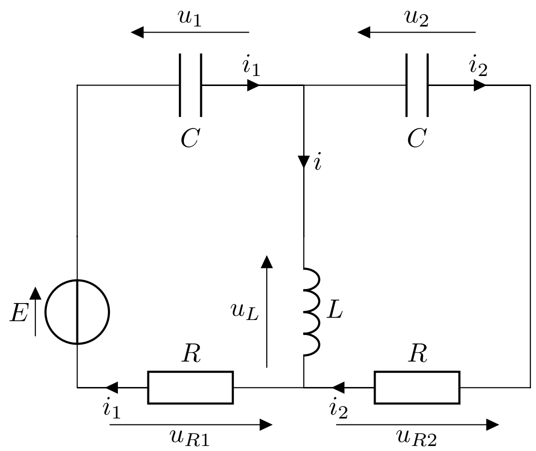
Circuit en régime transitoire

II.1) Soit $q_1 = Cu_1$ la charge portée par l'armature de gauche du condensateur de gauche et $q_2 = Cu_2$ la charge portée par l'armature de gauche du condensateur de droite. La charge située sur les armatures internes des condensateurs est $-q_1 + q_2$ et elle demeure constante car elle ne peut pas s'échapper. Puisque les condensateurs sont initialement déchargés, cette charge est nulle : on a donc $-q_1 + q_2 = 0$ soit $q_1 = q_2$. Les condensateurs portent effectivement la même charge à tout instant. Ayant la même capacité, ils ont aussi la même tension à leurs bornes : $u_1 = u_2$.

II.2) En régime permanent stationnaire, les condensateurs sont équivalents à des interrupteurs ouverts donc aucun courant ne circule. La tension aux bornes des résistances est alors nulle.

En applicant la loi des mailles, il vient alors $E = u_1 + u_2$ donc $\boxed{u_1 = u_2 = \dfrac{E}{2}}$ en régime stationnaire.

II.3) Par continuité de la tension aux bornes d'un condensateur, $\boxed{u_1(0^+) = u_2(0^+) = \dfrac{E}{2}}$. Par continuité de l'intensité circulant dans une bobine, $\boxed{i(0^+) = 0}$.



II.4) Dans le circuit ci-dessus pour $t > 0$ on a $i_1 = C\dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t}$ et $i_2 = C\dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}t}$.

D'après la loi de nœuds $i = i_1 - i_2$ et $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}t^2} - LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_2}{\mathrm{d}t^2}$.

Dans la maille 1, la loi des mailles s'écrit $\boxed{E = u_1 + u_L + Ri_1 = u_1 + RC\dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t} + LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}t^2} - LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_2}{\mathrm{d}t^2}}$.

Dans la maille 2, la loi des mailles s'écrit $\boxed{0 = u_2 - u_L + Ri_2 = u_2 + RC\dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}t} - LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}t^2} + LC\dfrac{\mathrm{d}^2u_2}{\mathrm{d}t^2}}$.

II.5) En additionnant les deux équations précédentes membre à membre on obtient :

$$E = u_1 + u_2 + RC\frac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t} + RC\frac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}t} \text{ soit } \boxed{E = U + RC\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}}$$

En soustrayant les deux équations membre à membre on obtient :

$$E = u_1 - u_2 + RC\frac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t} - RC\frac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}+}2LC\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}t^2} - 2LC\frac{\mathrm{d}^2u_2}{\mathrm{d}t^2} = u + RC\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + 2LC\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}t^2}$$

Sous forme canonique, elle s'écrit : $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}t^2} + \dfrac{R}{2L}\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + \dfrac{1}{2LC}u = \dfrac{1}{2LC}E}$.

II.6) La solution de la première équation est $U(t) = E + Ae^{-t/(RC)}$ où A est une constante à déterminer avec les conditions initiales : $U(0^+) = u_1(0^+) + u_2(0^+) = E$.

Or $U(0^+) = E + A$ donc $A = 0$.

Pour conclure, $\boxed{U = E}$ et est constante.

II.7) La solution de la deuxième équation dépend du régime transitoire de ce système linéaire du deuxième ordre. Sous forme canonique, elle s'écrit $\dfrac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}t^2} + \dfrac{\omega_0}{Q}\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 u = \omega_0^2 E$ où l'on identifie la pulsation propre $\omega_0 = \dfrac{1}{\sqrt{2LC}}$ et le facteur de qualité $Q = \omega_0 \times \dfrac{2L}{R} = \dfrac{1}{R}\sqrt{\dfrac{2L}{C}}$.

Numériquement on obtient $\boxed{\omega_0 = 10^4\ \mathrm{rad \cdot s^{-1}}}$ et $\boxed{Q = 1/2}$ ce qui signifie que l'on se trouve en **régime critique**.

II.8) L'équation caractéristique $0 = r^2 + 2\omega_0 r + \omega_0^2 = (r + \omega_0)^2$ a une racine double $r = -\omega_0$.

La solution de l'équation homogène est alors de la forme $u_0(t) = (A + Bt)e^{-\omega_0 t}$. Une solution particulière est $u_1(t) = E$. La solution générale de l'équation différentielle est alors : $u(t) = u_0(t) + u_1(t) = E+ = (A + Bt)e^{-\omega_0 t}$.

Les constantes A et B sont obtenues avec les conditions initiales.

$u(0^+) = u_1(0^+) - u_2(0^+) = 0$. Or $u(0^+) = E + A$ donc $A = -E$.

La dérivée $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}$ est liée au courant i qui passe dans la bobine. Son expression est $i(t) = i_1(t) - i_2(t) = C\dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t} - C\dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}t} = C\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}$.

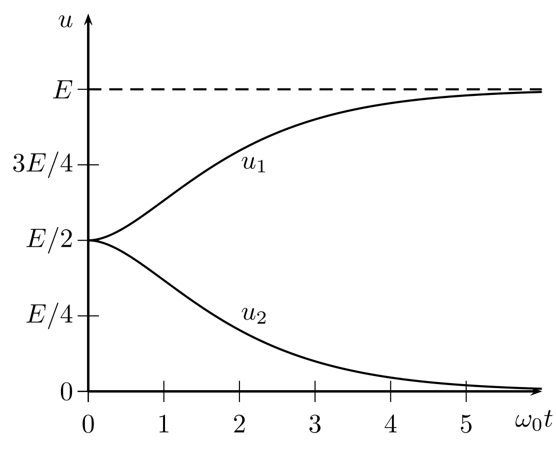
Initialement on a donc $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}(0^+) = 0$.

Or $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}(t) = (B - \omega_0(A + Bt))\,e^{-\omega_0 t}$. Il vient $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}(0^+) = B - \omega_0 A = 0$ d'où $B = A\omega_0 = -E\omega_0$.

Pour conclure, $\boxed{u(t) = E \times \left(1 - (1 + \omega_0 t)e^{-\omega_0 t}\right)}$.

L'intensité du courant vaut $i(t) = C\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = CE\omega_0 e^{-\omega_0 t}(1 - (1 - \omega_0 t))$ soit $\boxed{i(t) = CE\omega_0^2 t e^{-\omega_0 t} = \dfrac{Et}{L}e^{-\omega_0 t}}$.

II.9) $\boxed{u_1(t) = \dfrac{u(t) + U(t)}{2} = \dfrac{E}{2} \times \left(2 - (\omega_0 t + 1)e^{-\omega_0 t}\right)}$ et $\boxed{u_2(t) = \dfrac{u(t) - U(t)}{2} = \dfrac{E}{2} \times (\omega_0 t + 1)e^{-\omega_0 t}}$.



II.10) La puissance donnée au circuit par le générateur vaut $\mathcal{P}_E = Ei_1(t) = EC\dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t}$.

L'énergie fournie pendant la durée du régime transitoire est donc $\mathcal{E}_E = \displaystyle\int_0^\infty \mathcal{P}_E(t)\mathrm{d}t = EC\int_0^\infty \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = EC\,[u_1]_0^\infty$ donc $\boxed{\mathcal{E}_E = \dfrac{1}{2}CE^2 = 5 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}}$.

L'énergie emmagasinée dans un condensateur vaut $\mathcal{E}_C = \dfrac{1}{2}Cu_C^2$.

Pour le condensateur 1, la variation d'énergie vaut $\Delta\mathcal{E}_{C1} = \dfrac{1}{2}C\left(E^2 - (E/2)^2\right) = \dfrac{3}{8}CE^2$.

Pour le condensateur 2, la variation d'énergie vaut $\Delta\mathcal{E}_{C2} = \dfrac{1}{2}C\left(0^2 - (E/2)^2\right) = -\dfrac{1}{8}CE^2$.

Globalement la variation d'énergie dans les condensateurs vaut $\boxed{\Delta\mathcal{E}_C = \dfrac{1}{4}CE^2 = 2{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}}$.

L'énergie emmagasinée dans une bobine vaut $\mathcal{E}_L = (1/2)Li^2$. Or ici le courant qui traverse la bobine au début et à la fin est nul, donc $\boxed{\Delta\mathcal{E}_L = 0}$.

Par conservation de l'énergie, l'énergie reçue par les résistances et qui est dissipée par effet Joule vaut :
$\boxed{\mathcal{E}_J = \mathcal{E}_E - \Delta\mathcal{E}_C - \Delta\mathcal{E}_L = \frac{1}{4}CE^2 = 2{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}}$.

PROBLÈME III

Cinétique

III.1) La **loi d'Arrhénius** indique l'influence de la température sur la constante de réaction : $k = A\exp(-E_a/(RT))$. En refroidissant le milieu réactionnel, k diminue fortement, ce qui ralentit brusquement la réaction. Tout se passe comme si on avait figé le temps. On peut alors procéder aux mesures nécessaires qui porteront sur le milieu réactionnel au moment du refroidissement.

III.2) Calculons les concentrations initiales dans le mélange.

$\boxed{[\mathrm{F}]_0 = \frac{n_\mathrm{F}}{V_{tot}} = \frac{c_\mathrm{F}V_\mathrm{F}}{V_{tot}} = 2 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$.

De même $\boxed{[\mathrm{Mo(VI)}]_0 = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$.

III.3) A priori, la vitesse de réaction s'écrit sous la forme $v = k[\mathrm{F}]^a[\mathrm{Mo(VI)}]^b$.

La concentration initiale en molybdate est 100 plus importante que celle en fructose, elle ne variera que de 1 % en valeur relative pendant la réaction, on peut donc la considérer comme constante. Ainsi, $v = k[\mathrm{F}]^a[\mathrm{Mo(VI)}]_0^b$. Tout se passe comme si la réaction n'avait qu'un unique réactif, le fructose, avec une constante apparente de vitesse $\boxed{k_{app} = k[\mathrm{Mo(VI)}]_0^b}$. C'est la méthode de dégénérescence de l'ordre.

III.4) À un instant donné $[\mathrm{F}](t) = [\mathrm{F}]_0 - x(t)$. La loi de vitesse s'écrit donc $v = k_\mathrm{app}([\mathrm{F}]_0 - x(t))^a$.

La vitesse étant définie par $v = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, on obtient une équation différentielle du permier ordre pour $x(t)$: $\boxed{\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{app}([\mathrm{F}]_0 - x(t))^a}$.

III.5) Si $a = 1$, alors $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{app}([\mathrm{F}]_0 - x(t))$ soit $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + k_\mathrm{app}x(t) = k_\mathrm{app}[\mathrm{F}]_0$.

La solution générale de l'équation homogène est : $x_0(t) = Ae^{-k'_\mathrm{F}t}$ et une solution particulière est la constante $x_1 = [\mathrm{F}]_0$.
La solution générale de l'équation différentielle est donc $x(t) = [\mathrm{F}]_0 + Ae^{-k_\mathrm{app}t}$.

La condition initiale est $x(0) = 0$ soit $[\mathrm{F}]_0 + A = 0$. Il vient $A = -[\mathrm{F}]_0$ et on en déduit la solution : $\boxed{x(t) = [\mathrm{F}]_0\left(1 - e^{-k_\mathrm{app}t}\right)}$.

À l'infini $x(t)$ tend vers $\boxed{x_\infty = [\mathrm{F}]_0}$.

III.6) A étant proportionnel à [Mo(VI)] donc à l'avancement volumique x, $y = \frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty} = \frac{x_\infty - x}{x_\infty}$ soit $\boxed{y = e^{-k_\mathrm{app}t}}$.

III.7) Ainsi $\ln(y) = -k_\mathrm{ap}t$: $\ln(y)$ devrait être une fonction linéaire du temps. C'est bien le cas, le graphe étant modélisé par une droite passant par l'origine. L'hypothèse est donc vérifiée.

III.8) k_app est l'opposé du coefficient directeur. On trouve graphiquement, $\boxed{k_\mathrm{app} = 4 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}}$.

Le temps de demi-réaction est tel que $x(t_{1/2}) = \frac{x_\infty}{2}$ soit $\exp(-k_\mathrm{app}t_{1/2}) = \frac{1}{2}$. Il vient $k_\mathrm{app}t_{1/2} = \ln(2)$ donc
$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_\mathrm{app}} = 17\,\mathrm{min}}$.

Ce résultat se confirme sur le premier graphe, où l'absorbance atteint la moitié de sa valeur finale en 17 minutes environ.