

DS 3 : Électrocinétique, chimie - Samedi 13 décembre

PTSI La Martinière Monplaisir

Durée : 4 heures

⇒ Les calculatrices sont interdites ⇐

Veiller à la clarté de la rédaction et à l'homogénéité des équations. Présenter les résultats sous forme littérale avant de faire les applications numériques. Mettre en évidence (encadrer, souligner...) les résultats. La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.

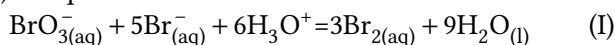
Le barème est donné à titre indicatif et pourra être légèrement ajusté au moment de la correction.

Les différentes parties sont indépendantes et peuvent être abordées dans l'ordre de votre choix.

I Cinétique de formation du dibrome (environ 18% des points)

À température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun-orangé très volatil dégageant des vapeurs toxiques de même couleur. Ce problème s'intéresse à la cinétique d'une réaction permettant la synthèse de dibrome en laboratoire.

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



La réaction (I) est totale. L'étude cinétique de cette réaction montre qu'elle admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces BrO_3^- , Br^- et H_3O^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

1. Citer deux méthodes expérimentales que l'on peut utiliser pour suivre la cinétique d'une réaction chimique.

2. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est donnée dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (s)}$	0	600	1200	1800	2400	3000
$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1,0	0,80	0,64	0,50	0,41	0,32

représentée sur la figure I.1.

3. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente?

4. Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

5. Démontrer la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

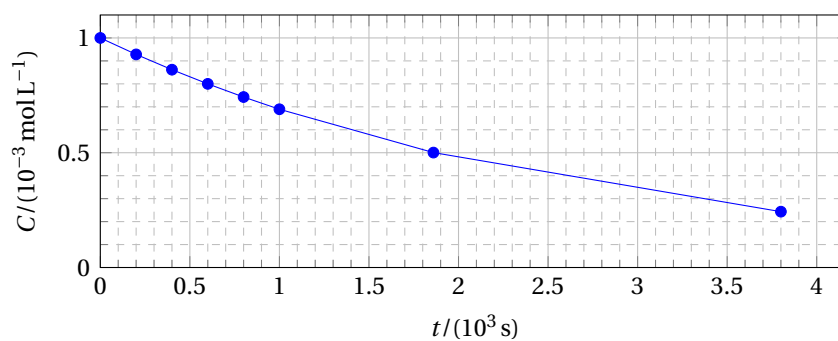


FIGURE I.1 – Évolution de la concentration en ions bromate (mmol L^{-1}) en fonction du temps (10^3 s)

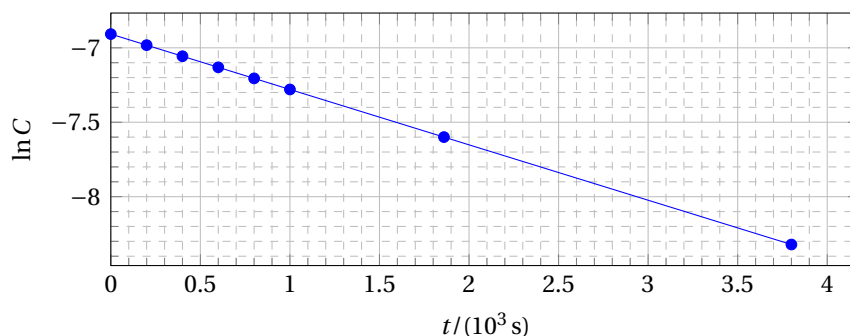


FIGURE I.2 – Évolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s)

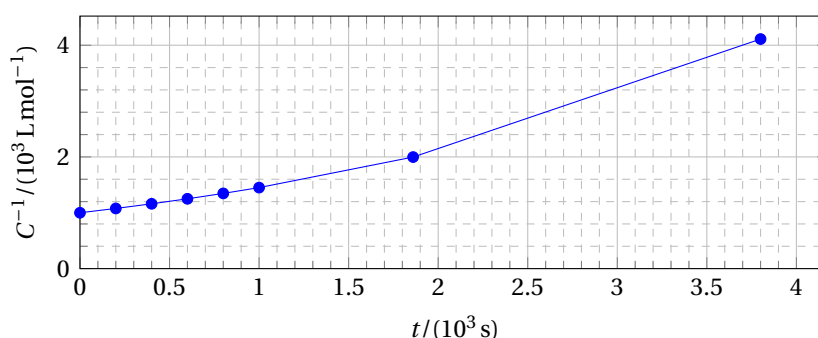


FIGURE I.3 – Évolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s)

6. En vous servant des figures I.2 et I.3 ci-dessus, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expérience	$[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol/L)}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \text{ (mol/L)}$	Vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
N° 1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N° 2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N° 3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

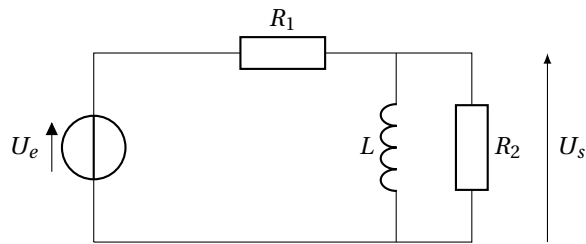
7. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromure et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .

8. Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

9. Quel serait l'effet d'une augmentation de température sur la cinétique de la réaction ? Justifier.

II Diagramme de Bode (environ 16% des points)

On considère le circuit ci-contre.



1. Déterminer la nature de ce filtre à partir de son comportement à basse et à haute fréquence, en utilisant des schémas équivalents.

2. Déterminer la fonction de transfert $\underline{H}$ de ce filtre et la mettre sous la forme :

$$\text{soit } \underline{H} = \frac{H_0}{1 + jx} \quad \text{soit } \underline{H} = H_0 \frac{jx}{1 + jx},$$

avec $x = \frac{\omega}{\omega_c}$, où ω_c est la pulsation caractéristique du circuit. Exprimer H_0 et ω_c en fonction des données de l'énoncé.

3. Après une étude complète, tracer les diagrammes de Bode en gain et en phase en fonction de $\log \omega$. Déterminer la fonction réalisée par ce filtre, et préciser sur quel intervalle.

4. Définir la bande passante en pulsation et donner ses bornes.

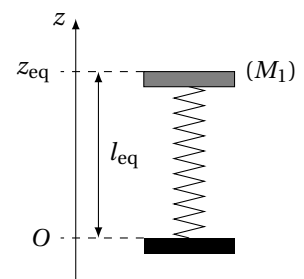
5. Quelle serait l'allure du signal de sortie si l'entrée est un signal créneau de pulsation $\omega \ll \omega_c$?

III Sismographe (environ 23% des points)

Un sismographe est constitué entre autres d'un miroir (M_1) de masse m , fixé à un ressort qui le supporte. Un système optique permet de mesurer l'allongement du ressort.

Le ressort, de raideur k , de longueur à vide l_0 , et de masse négligeable, est assujéti à se déplacer verticalement grâce à un système de guidage. L'ensemble repose sur le sol. Le miroir (M_1) peut donc osciller verticalement le long de l'axe Oz . À l'équilibre le point d'attache du ressort est dans un plan horizontal contenant O (voir le schéma ci-contre). On repère la position de la face réfléchissante du miroir (M_1) par son altitude z par rapport au point d'attache du ressort. On mène l'étude dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

On note g la constante de pesanteur terrestre.



Le sismographe à l'équilibre.

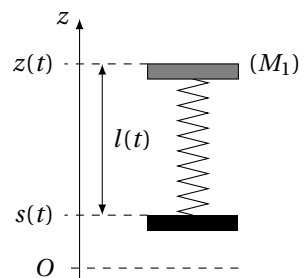
1. Déterminer l'expression de la longueur du ressort à l'équilibre l_{eq} en fonction de l_0 , m , g et k .

Le sol, sur lequel repose le système sismographe, est maintenant animé d'un mouvement de translation verticale par rapport au référentiel terrestre, toujours supposé galiléen.

Ce mouvement s'effectue suivant l'axe z et a pour expression $s(t) = s_0 \cos(\omega t)$ (voir ci-contre).

On suppose que les oscillations du miroir (M_1) sont amorties par une force de frottement fluide proportionnelle à sa vitesse relative par rapport à son point d'attache : $\vec{F}_v = -f(\dot{z} - \dot{s})\vec{u}_z$ où f est un coefficient de frottement positif.

On note ξ l'élongation du ressort par rapport à sa longueur à l'équilibre, c'est-à-dire $\xi(t) = l(t) - l_{eq}$.



Le sismographe en mouvement.

2. Établir l'équation différentielle vérifiée par $z(t)$, puis par $\xi(t)$.

3. On peut alors exprimer l'élongation du ressort en régime permanent par $\xi(t) = \xi_0 \cos(\omega t + \varphi)$. En utilisant la représentation complexe, montrer que l'expression de la transmittance $\underline{Y} = \frac{\underline{\xi}}{\underline{s}}$ du système est :

$$\underline{Y} = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2j\lambda\omega}.$$

Préciser les expressions de ω_0 et λ .

On note Y le module de $\underline{Y}$.

4. Quelle est la limite de Y quand $\omega \rightarrow +\infty$?

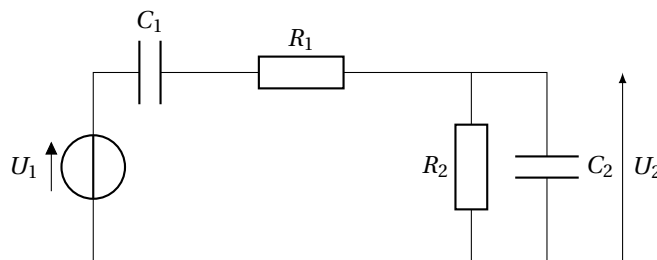
5. Déterminer la plage de valeurs de λ pour lesquelles Y passe par un maximum quand ω varie. Pour alléger les écritures on pourra poser : $x = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$.

6. Représenter l'allure du graphe de Y en fonction de ω , on distinguera deux situations possibles suivant la valeur de λ . On ne fera pas l'étude du maximum.

7. Le but est de réaliser un sismographe, pour cela il faut que les variations de ξ suivent le plus fidèlement possible le mouvement du sol en évitant tout phénomène de résonance. La pulsation ω_0 étant fixée, quelle valeur faut-il choisir pour λ pour que la bande passante du sismographe soit la plus large possible ? Déterminer la pulsation de coupure.

IV Filtrage d'un signal périodique (environ 28 % des points)

On considère le filtre suivant :



1. Faire une analyse qualitative de la nature du filtrage réalisé par le circuit.

2. Calculer la fonction de transfert $\underline{H} = \frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1}$, et la mettre sous sa forme canonique. On fera notamment apparaître un gain H_0 , une pulsation caractéristique ω_0 et un facteur de qualité Q . On exprimera ces trois quantités en fonction des valeurs des composants du circuit.

On déterminera, parmi les formes canoniques suivantes, celle qui correspond, en identifiant les paramètres canoniques :

$$\begin{aligned} \underline{H} &= \frac{H_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}} & \underline{H} &= - \frac{H_0\omega^2/\omega_0^2}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}} \\ \underline{H} &= \frac{H_0 \cdot \frac{j\omega}{Q\omega_0}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}} = \frac{H_0}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)} & \underline{H} &= \frac{H_0 \cdot \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}}. \end{aligned}$$

3. Dédurre de la forme canonique de la fonction de transfert l'équation différentielle reliant U_1 et U_2 .

4. Tracer le diagramme de Bode pour le gain et la phase. On envisagera les cas $Q = 0,1$ et $Q = 10$, et on précisera la pente des asymptotes du diagramme de Bode en gain.

5. Déterminer la bande passante $\Delta\omega$ en fonction de ω_0 et Q .

On donne la décomposition en série de Fourier du signal créneau de moyenne nulle, d'amplitude E et de fréquence f :

$$U_1(t) = \frac{4E}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin[(2n+1)2\pi f t]}{2n+1}.$$

6. Comment choisir les valeurs des paramètres canoniques H_0 , ω_0 et Q du filtre pour que le signal en sortie du filtre soit une sinusoïde de fréquence $3f$?

7. Que vaut l'amplitude de la sinusoïde ainsi obtenue ?

V Classification périodique : à propos des halogènes (environ 15% des points)

V.1 Propriétés générales des halogènes

1. À quelle colonne de la classification périodique correspond la famille des halogènes ?

2. Indiquer le nombre d'électrons de valence des atomes d'halogène.

3. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore, deuxième élément de la famille des halogènes.

4. Attribuer à chaque atome d'halogène (${}_{9}\text{F}$, ${}_{53}\text{I}$, Cl , ${}_{35}\text{Br}$) son électronégativité : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8. Justifier votre réponse.

L'élément brome est essentiellement constitué d'un mélange en proportions égales de deux isotopes dont la différence de masse molaire atomique est de $2,00 \text{ g mol}^{-1}$. La masse molaire atomique moyenne du brome est de $79,90 \text{ g mol}^{-1}$.

5. En déduire l'abondance isotopique de chacun des isotopes.

6. Indiquer la masse molaire de chacun des isotopes du brome.

7. Sachant que la masse molaire d'un nucléon est sensiblement de 1 g mol^{-1} , indiquer la composition du noyau de chaque isotope.

V.2 Structures faisant intervenir des halogènes

Donner, en la justifiant, la formule de Lewis des espèces suivantes :

8. L'ion Cl^- .

9. Le dichlore Cl_2 .

10. L'ion hypochlorite ClO^- et l'acide hypochloreux HClO .

On donne $Z=8$ pour l'oxygène.