

DS n°5

de PHYSIQUE-CHIMIE

durée : 4h

Consignes :

Calculatrice interdite !

- Rédiger votre devoir sur une **copie double**, avec une **marge en en-tête** et une **marge à gauche** de chaque page.
- Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.
- Encadrer vos **expressions littérales** (EL) ; souligner les **applications numériques** (AN) avec un stylo de couleur bien visible.
- N'écrivez **rien au crayon de papier** sur votre copie.
- Ne rendez pas l'énoncé (ou une partie de l'énoncé) avec votre copie.

Conseils :

- Vérifier l'**homogénéité** de vos expressions littérales.
- Une AN sans unité ne vaut en général rien et dégrade l'humeur du correcteur...

1^{ère} Problème : Lampe de secours rechargeable ($\approx 1h$)

Pour ne pas avoir à gérer des piles défaillantes ou des accumulateurs non chargés, une "lampe à secouer" peut s'avérer utile.

Document 1 - Extrait d'une publicité pour une lampe à secouer

En secouant la lampe 30 secondes (un peu comme une bombe de peinture), de l'énergie électrique est produite et stockée dans un condensateur. Vous obtenez alors environ 20 minutes d'une lumière produite par une DEL (diode électroluminescente).

Si vous n'utilisez pas toute l'énergie produite, elle restera stockée dans le condensateur pendant plusieurs semaines pour être ensuite immédiatement disponible sur simple pression du bouton marche/arrêt.

On part d'une situation où on suppose que le condensateur vient d'être chargé et que la tension à ses bornes est $U_0 = 3,3$ V. On cesse alors d'agiter la lampe et donc de recharger le condensateur.

Tout d'abord, on étudie la décharge de ce condensateur de capacité $C = 10$ F ("super-condensateur") dans un conducteur ohmique de résistance R (pouvant modéliser une lampe à incandescence).

Le circuit étudié est donc représenté par le schéma de la **figure 1**. La partie de circuit utile lors de la phase de charge du condensateur n'est pas représentée :

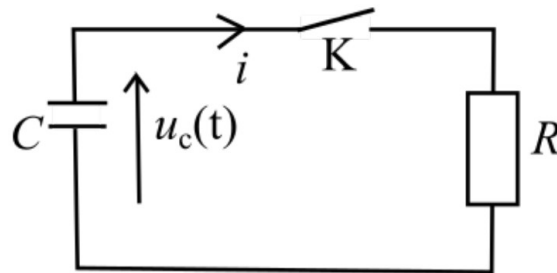


Figure 1 - Circuit électrique équivalent lors de la phase de décharge du condensateur

À l'instant initial $t_0 = 0$ s, on ferme l'interrupteur K et la décharge commence.

Q1. Établir l'équation différentielle vérifiée par la tension $u_c(t)$ pendant la décharge en faisant apparaître une constante de temps τ dont on donnera l'expression.

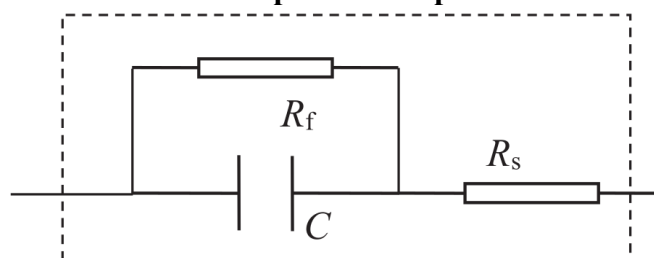
Q2. Déterminer l'expression littérale de la solution de cette équation différentielle.

Au bout d'une durée environ égale à 5τ , la décharge du condensateur est quasi-complète.

Q3. Si l'on considère que cette durée est égale à 20 minutes, déterminer la valeur de la résistance R du conducteur ohmique qu'il faut alors associer au condensateur de capacité $C = 10$ F.

Certains modèles électriques plus élaborés du "super-condensateur" utilisé ici permettent de traduire, plus fidèlement à la réalité, son comportement réel dans un circuit. Un des modèles possibles fait apparaître, autour de la capacité C , une résistance R_f en parallèle et une résistance série R_s conformément au schéma ci-dessous :

Document 2 - Modèle plus fidèle à la réalité pour le " super-condensateur "



Q4. Dans cette application de stockage et de restitution d'énergie, faut-il avoir R_s la plus grande ou la plus petite possible ? Justifier.

Q5. Même question pour R_f .

Pour la suite des questions, on revient au modèle du condensateur idéal (C seul), toujours initialement chargé sous une tension $U_0 = 3,3$ V. On remplace maintenant le conducteur ohmique de résistance R par une DEL dont les caractéristiques sont précisées en **figure 2** et dans le **tableau 1** :

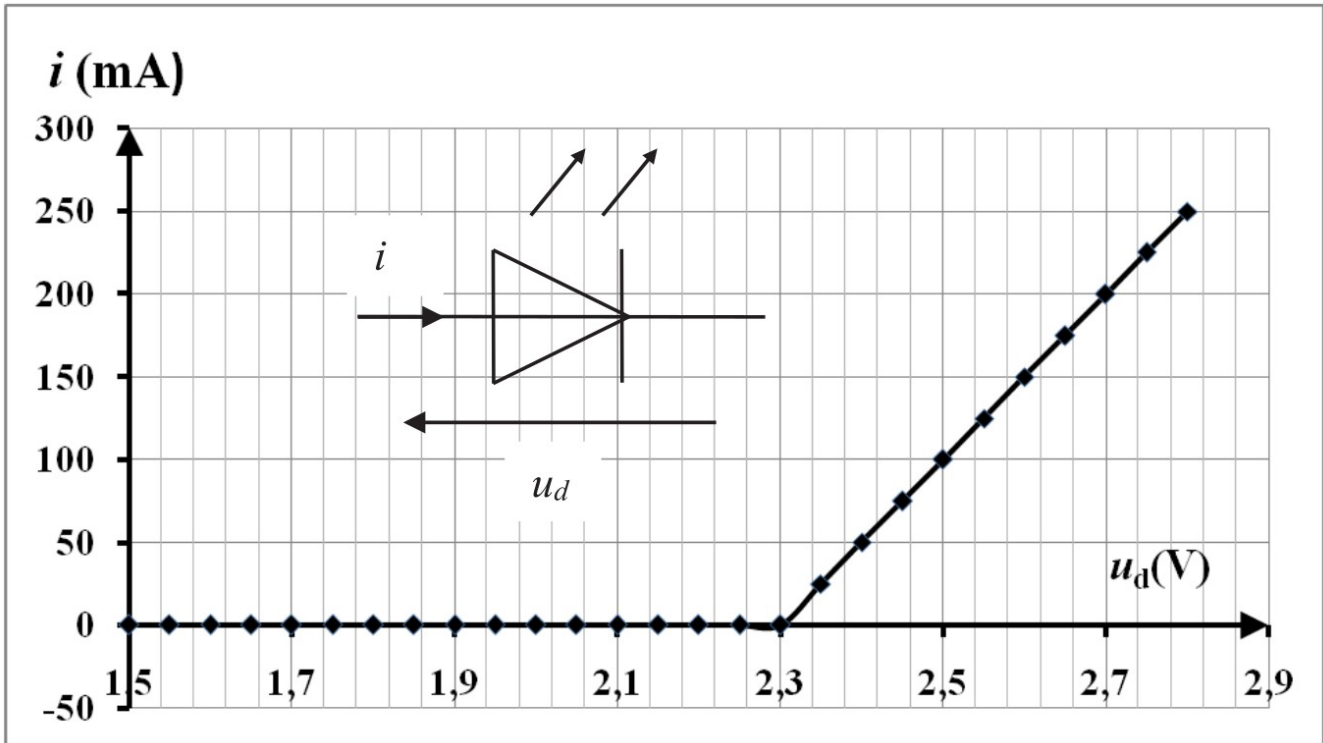


Figure 2 - Caractéristique $i = f(u_d)$ pour la diode électroluminescente DEL

Tableau 1 - Electrical & Optical Characteristics of the LED

Parameter	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit
Luminous Flux	Φ_V	$i = 200$ mA	6	8,5	-	lm
Forward Voltage	u_d	$i = 200$ mA	-	2,5	2,8	V
D.C. Forward Current Max	i_M	-	-	-	250	mA
Peak Wavelength	λ_p	$i = 200$ mA	-	635	-	nm
Dominant Wavelength	λ_d	$i = 200$ mA	-	624	-	nm
Reverse Current	i_r	$u_r = 5$ V	-	-	50	μ A
Viewing Angle	$2\Phi_{1/2}$	$i = 200$ mA	-	120	-	deg
Spectrum Line Halfwidth	$\Delta\lambda$	$i = 200$ mA	-	20	-	nm

Pour cette diode, on appelle U_{seuil} la tension minimale au-delà de laquelle la diode devient passante. On convient alors que la diode électroluminescente cesse d'émettre suffisamment de lumière dès que :

$$u_d < U_{seuil} + 0,1 \text{ V} .$$

Q6. Prouver que la DEL se comporte comme une source réelle lorsqu'elle est passante, et préciser les valeurs numériques des grandeurs caractéristiques de cette source : force électromotrice E et résistance interne r .

Q7. Montrer alors, en justifiant par un schéma, que la nouvelle équation différentielle régissant l'évolution de la tension $u_c(t)$ lorsque le condensateur se décharge dans la diode électroluminescente est : $\frac{du_c}{dt} + \frac{u_c}{\tau'} = \frac{U_{\text{seuil}}}{\tau'}$. Préciser l'expression de τ' .

Q8. Déterminer la solution $u_c(t)$ de cette nouvelle équation différentielle.

Q9. Représenter graphiquement l'allure de l'évolution de $u_c(t)$ en mettant en évidence les points importants du graphe (valeur et tangente à l'origine ainsi que asymptote éventuelle).

Q10. Déterminer l'expression littérale de $i(t)$.

Q11. Représenter graphiquement l'allure de l'évolution de $i(t)$ en mettant en évidence les points importants.

Q12. À l'aide des caractéristiques techniques fournies dans le **tableau 1**, indiquer si le fonctionnement correct de la DEL est garanti sans dommage. Proposer une solution pour éventuellement remédier au problème rencontré (valeur numérique attendue).

Q13. Prévoir, sans la mise en œuvre de la solution précédente, la durée approximative d'éclairage de cette lampe (on précise que $\ln(10) = 2,3$).

Q14. Exprimer, en fonction de U_0 et de $U_{\text{fin}} = U_{\text{seuil}} + 0,1 \text{ V}$, le pourcentage d'énergie restante dans le condensateur lorsque la DEL cesse d'émettre de la lumière par rapport à l'énergie initiale accumulée. Estimer numériquement ce pourcentage et conclure.

2^{ème} Problème : Combustion dans un moteur Viking (≈ 30 min)

Le premier étage de la fusée Ariane IV était équipé de moteurs Viking qui utilisent la diméthylhydrazine (DMHA), de formule $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, comme combustible et le tétraoxyde de diazote, de formule N_2O_4 comme comburant. Ces espèces chimiques réagissent de manière totale entre elles à l'état gazeux pour produire du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone, tous à l'état gazeux. La fusée embarque avant le décollage une masse $m_0 = 48$ tonnes de DHMA et une masse m de N_2O_4 .

Données :

En annexe : tableau périodique des éléments chimiques ;

Volume molaire des gaz éjectés par le moteur : $V_m = 90 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Q15. Proposer des schémas de Lewis pour toutes les espèces chimiques intervenant dans la réaction, sachant que la DMHA et le tétraoxyde d'azote possèdent tous les deux une liaison simple N-N et sont centro-symétriques.

Q16. Écrire l'équation associée à la réaction chimique modélisant la combustion réalisée, en utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possible.

Q17. Calculer la quantité n_0 de DHMA embarquée avant le décollage.

On note n la quantité initiale de N_2O_4 embarquée avant le décollage.

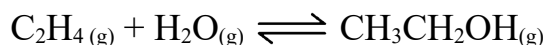
Q18. Décrire la composition (en quantités) du système à l'état final dans le cas où $n = 2,0 \cdot 10^6 \text{ mol}$.

Q19. Calculer la quantité n de N_2O_4 à embarquer au décollage pour que le mélange initial soit stœchiométrique.

Q20. Déterminer dans ces conditions, le volume total de gaz expulsé par le moteur.

3^{ème} Problème : Synthèse de l'éthanol (≈ 1h)

L'éthanol, de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, peut être synthétisé par hydratation de l'éthène en phase gazeuse vers 300°C , sous une pression de 70 bars, et en présence d'un catalyseur. Dans ces conditions expérimentales, tous les constituants chimiques sont présents sous forme gazeuse, et la constante de l'équilibre d'équation donnée ci-dessous vaut $K^\circ = 4,0 \cdot 10^{-3}$.



Q21. On part d'un mélange contenant $n_0 = 2,0$ moles d'eau et $n_0 = 2,0$ moles d'éthène. Établir le bilan de la réaction en fonction de l'avancement ξ .

Q22. Relier la constante d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard $P^\circ = 1$ bar.

Q23. Relier la constante d'équilibre K° à l'avancement à l'équilibre ξ_{eqb} , à la pression totale $P_{\text{eqb}} = 70$ bars et à la pression standard P° .

```

1 K=4e-3
2 P=70.
3 n0=2.
4 xi=0
5 dxi=0.001
6 Q=0
7 while ...
8     xi+=...
9     Q=...
10 print("Valeur de l'avancement à l'équilibre : xi_eqb=",xi,"mol")

```

Q24. Recopier et compléter les lignes 7, 8 et 9 du programme Python ci-dessous, permettant de déterminer numériquement la valeur de l'avancement à l'équilibre ξ_{eqb} :

Le résultat de l'exécution du programme mène à :

```

Python 3.12.1 (main, Nov 15 2024 14:17:00)
Type "help", "copyright", "credits" or "license" for more information.
>>> # script executed
Valeur de l'avancement à l'équilibre : xi_eqb= 0.233000000000000018 mol

```

Q25. Proposer une manière d'augmenter la précision sur la valeur de ξ_{eqb} numériquement déterminée. Est-il intéressant d'augmenter cette précision dans cette étude ?

On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité d'éthanol obtenue à l'équilibre et de la quantité maximale susceptible d'être obtenue si la réaction était totale.

Q26. Estimer la valeur numérique du rendement ρ de la réaction réalisée avec ces conditions opératoires.

On part désormais d'un mélange contenant $n_1 = 1,0$ mole d'éthène et n moles d'eau (avec $n \gg n_1$) à 300°C sous 70 bars.

Q27. Estimer la valeur numérique du rendement que l'on peut atteindre en présence d'un large excès d'eau, et commenter le résultat obtenu.

À partir de la situation d'équilibre, on applique une augmentation de la pression totale à température constante :

Q28. En déduire comment le quotient de réaction varie.

Q29. En déduire dans quel sens la réaction évolue.

Q30. En déduire l'effet sur le rendement de la synthèse.

Q31. Commenter les conditions choisies pour la synthèse industrielle.

Sachant que pour cette réaction, la constante d'équilibre K° est une fonction décroissante de la température :

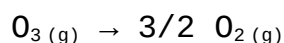
Q32. Déterminer l'effet d'une augmentation de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse.

Q33. Commenter le choix pour la synthèse industrielle de travailler à 300°C , une température relativement élevée.

4^{ème} Problème : Cinétique de décomposition de l'ozone (≈ 40 min)

L'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, formant dans la stratosphère une couche d'ozone entre 13 et 40 km d'altitude qui intercepte plus de 97 % des rayons ultraviolets du Soleil, mais est néfaste dans les basses couches de l'atmosphère (la troposphère) où il dégrade les substances organiques. Cette propriété est utilisée dans l'industrie à des fins désinfectantes.

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de la décomposition de l'ozone dissout en solution aqueuse. En effet, l'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer suivant la réaction très lente, d'équation :



On suppose que la réaction de décomposition de l'ozone admet un ordre α par rapport à l'ozone, dont la concentration dans l'atmosphère est notée $[\text{O}_3]$. On note k la constante de vitesse.

Données : $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$; $\ln 2 \approx 0,7$; $\frac{1}{20} - \frac{1}{30} \approx 0,02$; $\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \approx 1.10^{-4}$

Q34. Déterminer puis résoudre l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone dans l'hypothèse où $\alpha = 0, 1$ ou 2 .

Q35. En déduire, pour chacune des valeurs de α envisagées, les expressions respectives des temps de demi-réaction en fonction de k et $[\text{O}_3]_0$: concentration initiale en ozone.

Les suivis cinétiques obtenus pour diverses concentrations initiales en ozone, en présence de charbon actif (catalyseur), à la température $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$, sont donnés en **figure 3**.

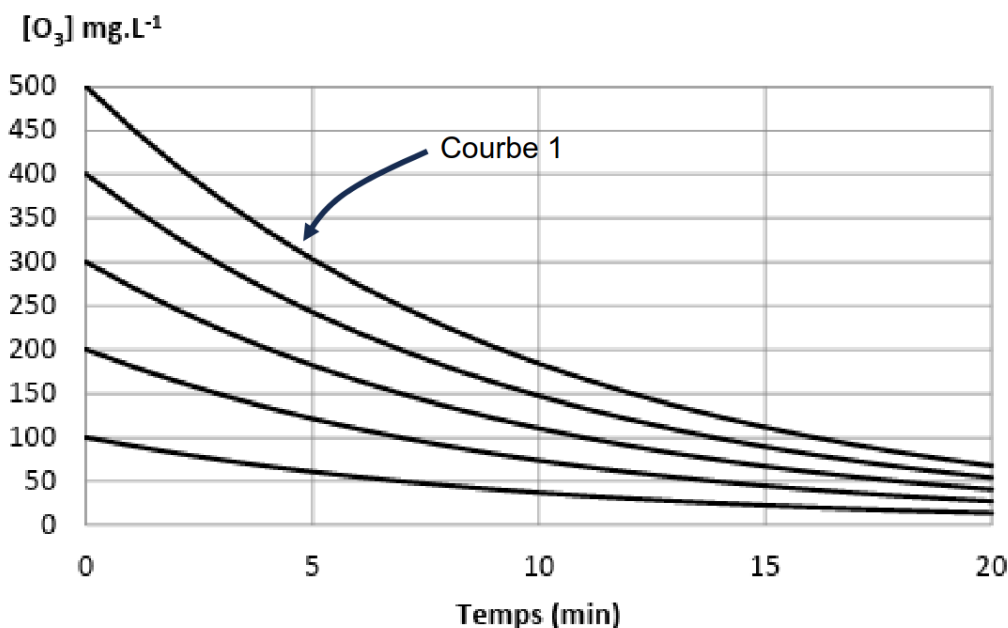


Figure 3 - Evolution temporelle de la concentration en ozone à partir de différentes concentrations initiales, en présence de charbon actif et à la température $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$.

Q36. À partir de la détermination des temps de demi-réaction, indiquer la valeur de α .

Q37. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse $k(\theta_1)$.

D'autres méthodes que celle des temps de demi-réaction sont basées sur des régressions linéaires.

Q38. Proposer une régression linéaire permettant d'obtenir la constante de vitesse $k(\theta_1)$, en précisant la grandeur X à poser en abscisse, la grandeur Y à poser en ordonnée, ainsi que les expressions attendues pour les coefficients a et b de la régression $Y = aX + b$.

On admet pour la suite du problème que la régression linéaire appliquée aux données de la courbe 1 mène à : $k(\theta_1) = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. On détermine par ailleurs qu'à $\theta_2 = 30^\circ\text{C}$, et toujours en présence de charbon actif, la constante de vitesse vaut $k(\theta_2) = 0,18 \text{ min}^{-1}$.

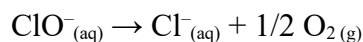
Q39. Rappeler l'expression de la loi d'Arrhénius.

Q40. En déduire l'expression de l'énergie d'activation E_A de la réaction en fonction des paramètres : R , T_1 , T_2 , $k(\theta_1)$ et $k(\theta_2)$.

Q41. Calculer l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de cette réaction de décomposition catalysée.

5^{ème} Problème : Cinétique de décomposition de l'ion hypochlorite en solution (≈ 30 min)

Le traitement de l'eau des piscines grâce à l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est fréquent. Dans ce cas, le principe actif n'est pas rémanent, car l'ion $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ peut se décomposer d'après la réaction d'équation :



Il faut donc sans cesse surveiller le taux de $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et l'ajuster si nécessaire en ajoutant, par exemple, une solution d'eau de Javel.

La décomposition de l'ion hypochlorite est lente, de sorte que la concentration de l'ion hypochlorite dans les solutions commerciales d'eau de Javel diminue lentement au cours du temps. La courbe de la **figure 4** représente l'évolution de la concentration en ion hypochlorite $[\text{ClO}^-]$ pour une solution de concentration initiale $[\text{ClO}^-]_0 = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ maintenue à la température $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$. L'unité utilisée pour l'axe des abscisses est la semaine.

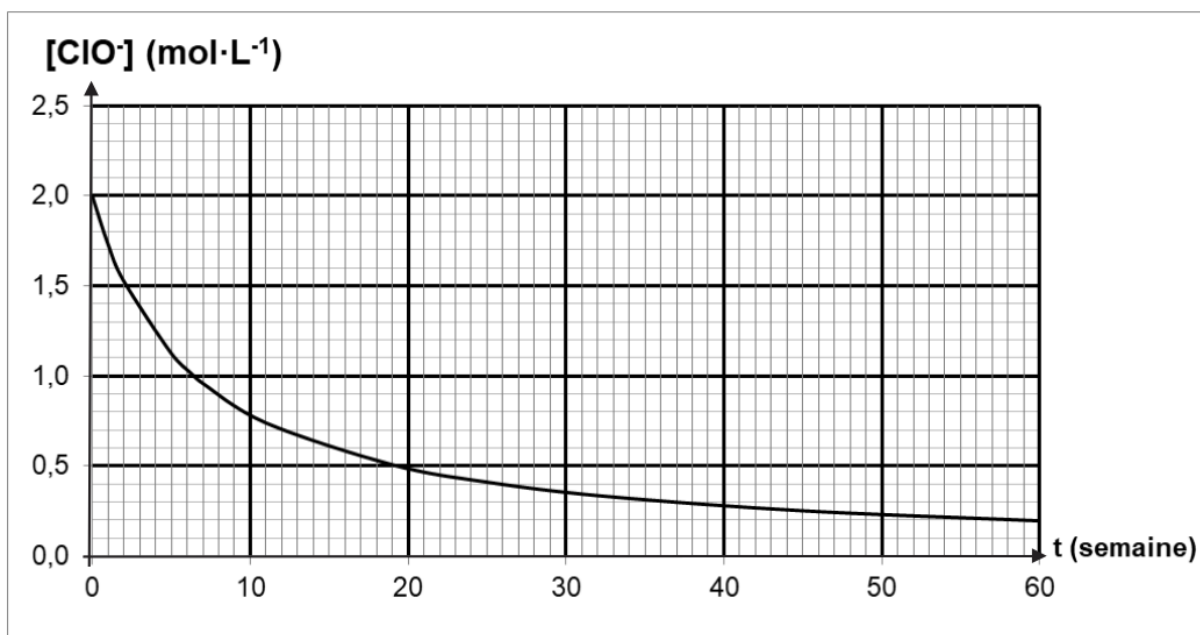


Figure 4 - Évolution de la concentration en ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ au cours du temps

Q42. Donner l'expression de la vitesse volumique v de disparition de l'ion hypochlorite.

Q43. En expliquant votre démarche, calculer à l'aide du graphique la valeur (en moles par litre par semaine) de cette vitesse juste après la date $t = 0$ semaine.

Q44. Préciser, toujours à l'aide du graphique, comment évolue la valeur de la vitesse v au cours du temps. Expliquer qualitativement l'origine de cette évolution.

Le **tableau 2** donne les valeurs de la vitesse v à différentes dates :

t (semaine)	6,5	19,5
$[\text{ClO}^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	0,5
v ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{semaine}^{-1}$)	0,076	0,019

Tableau 2 - Données expérimentales de vitesses de disparition de l'ion $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$

Q45. Préciser la relation entre la vitesse v et la concentration en ion hypochlorite dans le cas d'une réaction d'ordre 2. On notera k la constante de vitesse de la réaction.

Q46. Montrer que les valeurs données dans le **tableau 2** sont en accord avec l'hypothèse d'une réaction de décomposition de l'ion hypochlorite d'ordre 2, et préciser la valeur numérique de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition à 30°C .

Q47. Formuler un conseil à donner aux utilisateurs quant aux conditions de stockage des solutions de traitement de l'eau, telles que celles à l'oxygène actif ou aux ions hypochlorite, afin d'allonger leur durée de conservation.

6^{ème} Problème : Plongeurs synchronisés (≈ 20 min)

Lors d'un spectacle, deux plongeurs de haute voltige prennent place sur une tour. La première plongeur P_1 part d'une plateforme de hauteur $h_1 = 20$ m, et la deuxième plongeur P_2 d'une plateforme de hauteur $h_2 = 10$ m. Les plongeurs sont soumis à une accélération commune, constante, verticale, dirigée vers le bas, et de norme $a = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Aide au calcul : $\sqrt{464} \simeq 22$

Pour un premier plongeur, les plongeurs se laissent tomber sans vitesse initiale, mais doivent atteindre l'eau au même moment.

Q48. Déterminer l'expression littérale puis la valeur numérique de la durée Δt d'attente de P_2 , entre l'instant où P_1 se laisse tomber et celui où P_2 doit elle-même se laisser tomber.

Q49. Déterminer la vitesse de chacune des deux plongeurs à leur entrée dans l'eau.

Le second plongeur repose sur l'acquisition, grâce à un tremplin, d'une vitesse initiale \vec{v}_0 verticale dirigée vers le haut avant de retomber dans l'eau (le tremplin s'étant entre temps rétracté...). Les deux plongeurs partent en même temps, mais doivent toujours atteindre l'eau au même moment.

Q50. Déterminer la norme de la vitesse initiale $v_{0,2}$ de la plongeur P_2 sachant que la plongeur P_1 possède une vitesse initiale $v_{0,1} = 8,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.