

Correction DS n°4

I Skieur

1) $u(k) = N.s.m^{-1} = kg.s^{-1}$ et μ est **sans unité** et **sans dimension**.

2) Schéma similaire à **ExM2.9**. $N = mg \cdot \cos \alpha = 520 \text{ N}$ et $T = \mu \cdot mg \cdot \cos \alpha = 426 \text{ N}$. Attention \vec{T} s'oppose au mouvement, donc : $\vec{T} = -T \cdot \vec{e}_x$.

3) $\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = g(\sin \alpha - \mu \cdot \cos \alpha)$ avec : $\tau = \frac{m}{k}$.

Lorsque le skieur atteint la vitesse limite v_l , $v = \text{Cte} = v_l = \tau \cdot g(\sin \alpha - \mu \cdot g \cos \alpha)$

donc : $v_l = \frac{mg}{k} \cdot (\sin \alpha - \mu \cdot \cos \alpha) = 20,8 \text{ m.s}^{-1} = 74,8 \text{ km.h}^{-1}$

4) L'équation différentielle linéaire que vérifie v admet pour solution la somme d'une solution particulière et de la solution de l'équation sans second membre. La solution particulière correspond à la vitesse limite. La solution de l'équation sans second membre est de la forme : $v_G = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$. La solution de l'équation est donc $v(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + v_l$. Et connaissant la vitesse initiale $v(t=0) = 0$, on en déduit : $v(t) = v_l \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$

La position x s'obtient par intégration de la vitesse par rapport au temps : $x = v_l \cdot (t + \tau \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}) + B$. La constante d'intégration s'obtient avec la condition initiale $x(t=0) = 0$.

Nous obtenons $B = -v_l \cdot \tau$.

Finalement : $x(t) = v_l \cdot [t + \tau \cdot (-1 + e^{-\frac{t}{\tau}})]$

5) $t_1 = \tau \cdot \ln 2 = 10,4 \text{ s}$

6) Appliquons le théorème de l'énergie cinétique sur la distance D de freinage qui sépare le point de chute A du point de d'arrêt B :

$$\Delta_{A \rightarrow B} \mathcal{E}_k = W(m \vec{g}) + W(\vec{N}) + W(\vec{T}) \Leftrightarrow 0 - \frac{1}{2} m \left(\frac{v_l}{2} \right)^2 = -\Delta \mathcal{E}_{p_g} - \int_{x_A}^{x_B} -2\mu \cdot mg \cos \alpha \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x$$

Soit : $-\frac{\cancel{m} \cdot v_l^2}{8} = \cancel{m} g \cdot D \sin \alpha - 2\mu \cdot \cancel{m} g \cos \alpha \cdot D \Rightarrow$ D'où : $D = \frac{v_l^2}{8g \cdot (2\mu \cdot \cos \alpha - \sin \alpha)} = 13 \text{ m}$

II Vitesse minimale → Cf. ExM3.11 corrigé en TD.

III Force de rappel élastique et stabilité d'un équilibre

1) $\delta W_C = -d\mathcal{E}_p$

2) À une constante près : $\mathcal{E}_{p_g} = +mgx$ si Ox est ascendant ; $\mathcal{E}_{p_g} = -mgx$ si Ox est descendant.

3) $\mathcal{E}_{p_{\text{élas}}} = \frac{1}{2} k(l - l_0)^2$

4) $l = O'P = 2a \cdot \cos \frac{\theta}{2}$

5) Puisque $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_{p_g} + \mathcal{E}_{\text{élas}} = -Mgx + \frac{1}{2} k \cdot (l - l_0)^2$ avec $x = a \cos \theta$, après développement de $(l - l_0)^2$ et linéarisation de $\cos^2 \frac{\theta}{2}$: $\mathcal{E}_p = (-Mga + ka^2) \cdot \cos \theta - 2k \cdot a \cdot l_0 \cdot \cos \frac{\theta}{2} + \text{Cte}$

6) On cherche θ_e tel que $\left(\frac{d\mathcal{E}_p}{d\theta}\right)(\theta_e) = 0$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}_p}{d\theta} &= Mga \left(-\sin\theta + \sqrt{3} \cdot \sin\frac{\theta}{2} \right) \\ &= Mga \cdot \sin\frac{\theta}{2} \cdot \left(\sqrt{3} - 2 \cdot \cos\frac{\theta}{2} \right) \\ &= 0 \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow \begin{cases} \sin\frac{\theta_{eq}}{2} = 0 & \text{soit : } \boxed{\theta_{eq1} = 0} \\ \text{ou :} \\ \cos\frac{\theta_{eq}}{2} = 0 & \text{soit : } \boxed{\theta_{eq2} = \frac{\pi}{3}} \end{cases}$$

La stabilité des équilibres s'obtient en regardant le signe de $\left(\frac{d^2\mathcal{E}_p}{d\theta^2}\right)(\theta_e)$.

Comme : $\frac{d^2\mathcal{E}_p}{d\theta^2} = Mga \cdot \left(-\cos\theta + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \cos\frac{\theta}{2} \right)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cas } \theta_{eq1} = 0 \quad \left(\frac{d^2\mathcal{E}_p}{d\theta^2}\right)(\theta_{eq1}) = Mga \cdot \left(-1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\right) < 0 \Rightarrow \text{équilibre instable} \\ \text{Cas } \theta_{eq2} = \frac{\pi}{3} \quad \left(\frac{d^2\mathcal{E}_p}{d\theta^2}\right)(\theta_{eq2}) = \frac{Mga}{4} > 0 \Rightarrow \text{équilibre stable} \end{array} \right.$$

7) En dérivant $\mathcal{E}_m = \text{Cte}$: $\boxed{\ddot{\theta} + \frac{g}{a} \cdot \left(-\sin\theta + \sqrt{3} \cdot \sin\frac{\theta}{2} \right) = 0}$

8) Si on remplace θ par $\theta_{eq} + \epsilon$ dans l'équation du mouvement, avec $\epsilon \ll \theta_{eq}$ (petites oscillations autour de la position d'équilibre stable), on obtient :

$$\ddot{\epsilon} + \omega^2 \epsilon = 0 \quad \text{avec : } \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{g}{a}} \Rightarrow \boxed{T = 4\pi \cdot \sqrt{\frac{a}{g}}}$$

IV Réduction des ions Co^{3+} [PT 04]

1) Réaction bilan : $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Pour une réaction où les ordres partiels en Co^{3+} et Fe^{2+} sont 1, on a la loi de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$$

Comme $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Ils restent donc en proportions stœchiométriques au cours de la réaction et on a, à chaque instant, en introduisant l'avancement volumique de la réaction :

$$[\text{Co}^{3+}]_t = [\text{Fe}^{2+}]_t = C = C_0 - x$$

On fait un tableau d'avancement (en termes de concentration) :

	Co^{3+}	+	Fe^{2+}	\rightarrow	Co^{2+}	+	Fe^{3+}
$t = 0$	C_0		C_0		0		0
t	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x

On a donc $v = -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$, soit :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \Leftrightarrow -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{[\text{Fe}^{2+}]_0}^{[\text{Fe}^{2+}]_t} -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = \int_0^t k \cdot dt$$

Soit : $\boxed{\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = k \cdot t + \frac{1}{C_0}}$

Pour vérifier la cinétique d'ordre 2, on représente $\frac{1}{[Fe^{2+}]}$ en fonction du temps. On doit avoir une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C_0} = 2.10^3 \text{ L.mol}^{-1}$.
On utilise le tableau de données :

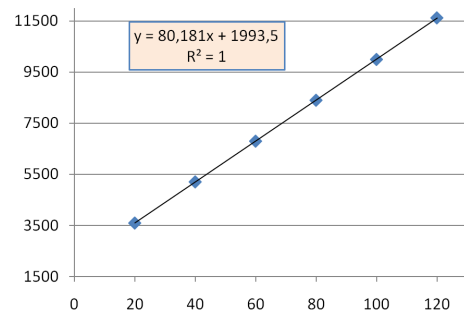
$t \text{ (s)}$	20	40	60	80	100	120
$10^4 \cdot [Fe^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86
$\frac{1}{[Fe^{2+}]} \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$	3 597	5 208	6 802	8 403	10 000	11 628

Une régression linéaire confirme l'hypothèse puisqu'on trouve :

- un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,999992 \simeq 1$ (la courbe est bien une droite)

- une ordonné à l'origine en accord avec $\frac{1}{C_0}$

On en déduit : $k \simeq 80,2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



2) Il faut montrer que k est une fonction affine de $\frac{1}{H^+}$. On utilise le tableau :

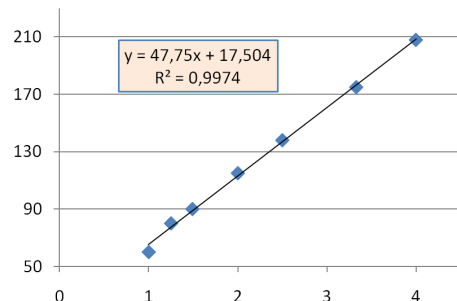
$k \text{ (L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	60	80	90	115	138	175	208
$[H^+] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
$\frac{1}{[H^+]} \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$	1	1,25	1,49	2	2,5	3,33	4

Une régression linéaire confirme l'hypothèse puisqu'on trouve un coefficient de régression linéaire $R^2 = 0,997 \simeq 1$.

On a bien :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{[H^+]}$$

avec $\alpha = 17,5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\beta = 47,7 \text{ s}^{-1}$



3.a) On a : $K_1 = \frac{a(\text{CoOH}^{2+}) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{Co}^{3+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{CoOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{3+}] \cdot C^\circ}$ car $\begin{cases} \text{pour un soluté : } a(A_i) = \frac{[A_i]}{C^\circ} \\ \text{pour le solvant : } a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \end{cases}$

3.b) Les mécanismes (a) et (b) étant simultanés, la vitesse d'apparition des ions Fe^{3+} est :

$$v_f(Fe^{3+}) = \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = v_a + v_b = k_0 \cdot [Co^{3+}] \cdot [Fe^{2+}] + k_2 \cdot [CoOH^{2+}] \cdot [Fe^{2+}]$$

Soit, puisque $[CoOH^{2+}] = \frac{K_1 \cdot C^\circ \cdot [Co^{3+}]}{[H^+]}$: $v_f(Fe^{3+}) = \left(k_0 + \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot C^\circ}{[H^+]} \right) \cdot [Co^{3+}] \cdot [Fe^{2+}]$

Comme la vitesse de formation de Fe^{3+} est aussi la vitesse de la réaction étudié, le modèle proposé rend compte des résultats expérimentaux :

$$v_f(Fe^{3+}) = v = \left(\alpha + \frac{\beta}{[H^+]} \right) \cdot [Co^{3+}] \cdot [Fe^{2+}]$$

3.c) Par identification : $k_0 = \alpha = 17,5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_2 = \frac{\beta}{K_1 \cdot C^\circ} \simeq 8830 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

V Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle

1) Tableau d'avancement :

	$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$	$+ \text{Cl}^-$
$t = 0$	C_0	excès		0	$\simeq 0$	0
t	$C_0 - x$	excès		x	x	x
t_∞	0	excès		C_0	C_0	C_0

Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à tBuCl : $v = k \cdot [\text{tBuCl}]$

Lien entre v et $v_f(\text{tBuCl})$: $v = \frac{1}{-1} \cdot \frac{d[\text{tBuCl}]}{dt}$

On en déduit l'éq. différentielle : $-\frac{d[\text{tBuCl}]}{dt} = k \cdot [\text{tBuCl}]$

Soit, en séparant les variables : $\frac{d[\text{tBuCl}]}{[\text{tBuCl}]} = -k \cdot dt$

On intègre entre l'instant 0 et t : $\int_{C_0}^{C_0-x} \frac{d[\text{tBuCl}]}{[\text{tBuCl}]} = -k \cdot \int_0^t dt$

On en déduit : $\ln\left(\frac{C_0-x}{C_0}\right) = -k \cdot t$ (*) Soit : $x = [\text{tBuOH}] = C_0 \cdot (1 - e^{-kt})$

2) Il y a deux espèces chargées : H_3O^+ et Cl^- (on néglige les ions HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau)

On a donc : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \cdot x + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \cdot x = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot x$ Soit : $\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot C_0$

On en déduit : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = \ln\left(\frac{C_0 - x}{C_0}\right) \xrightarrow{(*)} \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k \cdot t$ (**)

Rq : On a donc : $\sigma = \sigma_\infty \cdot (1 - e^{-kt})$ et (**) correspond à une droite passant par l'origine et de pente négative :

$$y = a \cdot x + b \quad \text{avec} \quad y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right), \quad x = t, \quad a = -k \quad \text{et} \quad b = 0$$

3)

on trace $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction du temps.

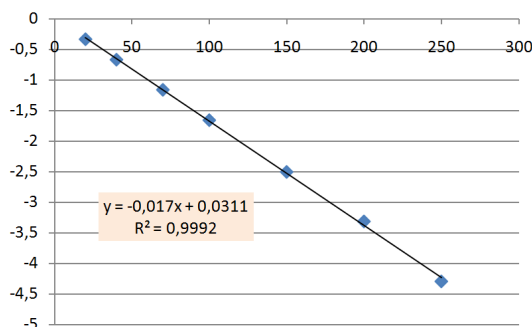
La régression linéaire fournissant un coefficient de régression $R^2 = 0,9992$, on obtient bien une droite :

- de pente $a = -k \simeq -0,017 \text{ s}^{-1}$

- et passant par l'origine $b = 0 \simeq 0,031$

Cl : La première modélisation permet de vérifier que la cinétique est celle d'une **réaction du premier ordre**.

On en déduit : $k \simeq 0,017 \text{ s}^{-1}$ (unités!)



4) Comme la cinétique est d'ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,0165} \simeq 42 \text{ s}$

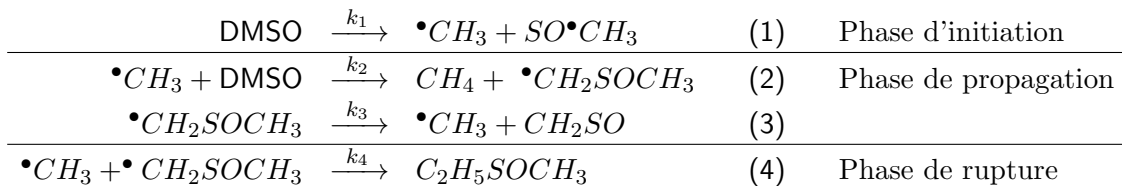
5) On écrit la loi d'Arrhénius pour chacun des deux cas et on évalue \mathcal{E}_a :

$$\left. \begin{aligned} k &= A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right) \\ k' &= A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT'}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{k'}{k} = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT'}\right)}{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)} \Leftrightarrow \mathcal{E}_a = R \cdot \frac{T \cdot T'}{T' - T} \cdot \ln\left(\frac{k'}{k}\right)$$

Soit : $\mathcal{E}_a = 8,314 \times \frac{295 \times 304}{304 - 295} \times \ln\left(\frac{0,0500}{0,0165}\right) \Rightarrow \mathcal{E}_a \simeq 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (unités!)

VI Décomposition thermique du DMSO [CCP PC 06]

1)

2) (2)+(3) donne l'équation-bilan : $\boxed{\text{DMSO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{SO}}$

3)
$$\boxed{v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}$$

4) Les intermédiaires réactionnels porteurs de chaînes sont les radicaux qui apparaissent dans la phase de propagation. Le principe de Bodenstein donne :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} &= v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \simeq 0 \quad (\text{a}) \\ \frac{d[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3]}{dt} &= v_2 - v_3 - v_4 \simeq 0 \quad (\text{b}) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\Rightarrow \boxed{v_1 = 2 \cdot v_4} \\ &\Leftrightarrow \\ &k_1 \cdot [\text{DMSO}] = 2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] \end{aligned}$$

Soit :
$$\boxed{[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1 \cdot [\text{DMSO}]}{2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3]}} \quad (*)$$

5) Lorsque la vitesse de la réaction de rupture est négligée, la relation (b) devient :

$$v_2 - v_3 - v_4 = 0 \Leftrightarrow \boxed{v_2 = v_3} \Leftrightarrow k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}] = k_3 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3]$$

Soit :
$$[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}{k_3} \quad (**)$$

$$\frac{(*)}{(**)} \rightarrow \frac{k_1 \cdot [\text{DMSO}]}{2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3]} = \frac{k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}{k_3} \Rightarrow \boxed{[\bullet\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{2k_2 \cdot k_4}}}$$

En reprenant l'expression de la vitesse établie en 3) :

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2k_4}} \cdot [\text{DMSO}]}$$

6) $\boxed{\text{La réaction est d'ordre 1}}$ et $\boxed{\mathcal{E}_a = \frac{1}{2} \cdot (\mathcal{E}_{a_1} + \mathcal{E}_{a_2} + \mathcal{E}_{a_3} - \mathcal{E}_{a_4})}$