Devoir Surveillé n^{o}4

Consignes de rédaction :
- chaque réponse doit être précédée du raisonnement qui la justifie.
- les résultats devront être encadrés à la règle.
- **La calculatrice est autorisée**.
- les applications numériques sans unités seront considérées fausses.

Partie A : Mécanique

I Skieur

On étudie le mouvement d'un skieur M de masse m descendant une piste selon une pente faisant un angle α avec l'horizontale. L'air exerce une force de frottement $\overrightarrow{F} = -k.\overrightarrow{v}$, où k est un coefficient constant positif et $\overrightarrow{v}$ la vitesse du skieur. La neige exerce sur le skieur, une force de frottement de composante tangentielle $\overrightarrow{T}$ et de composante normale $\overrightarrow{N}$. Les modules de ces composantes sont reliés par la relation $\| \overrightarrow{T} \| = \mu. \| \overrightarrow{N} \|$ où μ est appelé le coefficient de frottement solide.
L'origine de l'axe Ox (axe le long de la la pente orienté dans le sens de la descente) est la position initiale du skieur, supposé partir à l'instant initial avec une vitesse négligeable. On note Oy la normale à la piste dirigée vers le haut. On prendra pour les applications numériques : $k = 5\ u.S.I.$, $\mu = 0,8\ u.S.I.$, $m = 75\ u.S.I.$ et $\cos\alpha = \sin\alpha = \dfrac{\sqrt{2}}{2}$.

1) Déterminer l'unité SI des coefficients k et μ.

2) Faites un schéma et calculer les normes T et N des forces $\overrightarrow{T}$ et $\overrightarrow{N}$.

3) Établir l'équation différentielle que vérifie la vitesse v. On posera $\tau = \dfrac{m}{k}$.
Montrer que le skieur atteint une vitesse limite $v_l = \dfrac{mg}{k}.(sin\alpha - \mu.\cos\alpha)$ que l'on calculera.

4) Exprimer la vitesse v et la position x du skieur en fonction de t, τ et v_l seulement.

5) Calculer la date t_1 pour la quelle le skieur à une vitesse égale à $\dfrac{v_l}{2}$

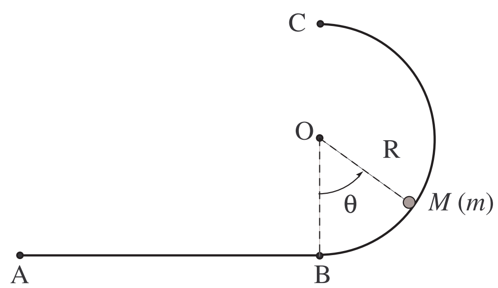
6) À la date t_1, le skieur tombe. **On néglige alors** la résistance de l'air et on considère que le coefficient de frottement sur le sol est **multiplié par 2**.
À l'aide du théorème de l'énergie cinétique, calculer la distance D parcourue par le skieur avant de s'arrêter.

II Vitesse minimale

Un solide ponctuel de masse m est lancé en A sur une piste horizontale prolongée par un demi-cercle vertical de rayon R.
On donne : $AB = 1\ m$; $R = 1\ m$; $m = 0,5\ kg$; $g = 9,81\ m.s^{-2}$.

1) Les frottements étant négligeables, calculer en A la vitesse minimale $v_{A,\text{min}}$ que doit avoir la masse pour qu'elle atteigne le point C.

2) Même question lorsque les frottements entre l'objet et la piste sont assimilables à une force constante de norme $f = 1\ N$.



III Force de rappel élastique et stabilité d'un équilibre

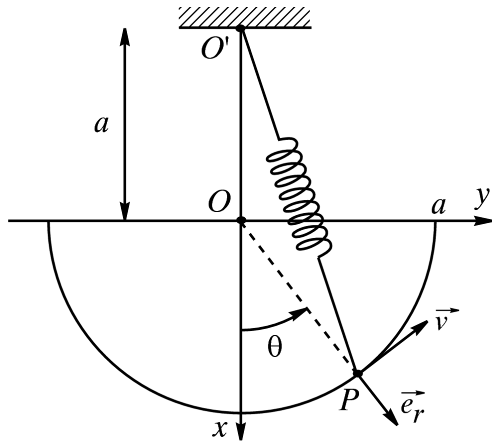
Données : $\sin(2\alpha) = 2.\sin(\alpha).\cos(\alpha)$ et $\cos^2(\alpha) = \dfrac{1+\cos(2\alpha)}{2}$

1) Comment établit-on qu'une force est conservative ?

2) Établir (démonstration. . .) l'énergie potentielle de pesanteur associé au poids.

3) Établir (démonstration. . .) l'énergie potentielle élastique associée à la force de rappel d'un ressort de longueur l, de constante de raideur k et de longueur à vide l_0.

Soit le référentiel terrestre supposé galiléen $\mathcal{R}_g$ de repère $(O, \overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$. Ox est la verticale descendante. Une perle quasi ponctuelle P, de masse M est astreinte à se déplacer sans frottements le long d'un demi-cercle de rayon a. Le point P est attaché à un ressort $(k,\, l_0)$ dont l'autre extrémité est fixée en O' $(OO' = a)$. le point P est repéré par l'angle $\theta = (Ox, OP)$.



4) Exprimer la distance $l = O'P$ en fonction de a et θ.

5) Montrer que l'énergie potentielle totale du système peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{E}_p = (-Mga + ka^2).\cos\theta - 2k.a.l_0.\cos\frac{\theta}{2} + \text{Cte}$$

6) Par un choix judicieux des paramètres a, k, M et l_0, cette expression devient :

$$\mathcal{E}_p = Mga.\left(\cos\theta - 2\sqrt{3}.\cos\frac{\theta}{2}\right) + \text{Cte}$$

Déterminer, pour $\theta \geq 0$, les positions d'équilibre ainsi que leur stabilité.

7) Démontrer que le système est conservatif. En déduire l'équation du mouvement (équation différentielle qui régit θ).

8) Quelle est la période T des petites oscillations de P autour de la position d'équilibre stable ?

Partie B : Cinétique chimique

IV Réduction des ions Co^{3+} [PT 04]

On étudie la vitesse de la réaction redox, d'équation bilan :

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \;\rightarrow\; Co^{2+} + Fe^{3+}$$

Pour ce faire, on mélange, à $25°C$, des volumes égaux de solutions de Co^{3+} et Fe^{2+} de concentration initiale : $[Co^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 5.10^{-4}\ mol.L^{-1}$.

1) On suit, en fonction du temps, la variation de la concentration en Fe^{2+}. Les résultats obtenus sont les suivants :

$t\ (s)$	20	40	60	80	100	120
$10^4.[Fe^{2+}]\ (mol.L^{-1})$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

À l'aide d'une régression linéaire, montrer que que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordres partiels égaux à 1, par rapport aux ions Fe^{2+} et aux ions Co^{3+}, et déterminer la constante de vitesse k.

2) La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse k dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont les suivants :

$[H^+]\ (mol.L^{-1})$	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
$k\ (L.mol^{-1}.s^{-1})$	60	80	90	115	138	175	208

À l'aide d'une régression linéaire, montrer que k varie selon une loi du type : $k = \alpha + \dfrac{\beta}{[H^+]}$.
Déterminer les paramètres α et β.

3) Pour justifier la variation de k, on propose un modèle où deux mécanismes interviennent *simultanément* :

Mécanisme (a)		$Co^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$	constante de vitesse k_0
Mécanisme (b)	(1)	$Co^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^{2+} + H^+$	pré-équilibre rapide, constante d'équilibre K_1
	(2)	$CoOH^{2+} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + CoOH^+$	étape lente, constante de vitesse k_2
	(3)	$CoOH^+ + H^+ \longrightarrow Co^{2+} + H_2O$	étape rapide, constante de vitesse k_3

3.a) Exprimer la constante d'équilibre K_1 d'abord en fonction des activités des composés qui interviennent dans l'équilibre (1), puis en fonction de leurs seules concentrations (exprimées en $mol.L^{-1}$) et de la concentration normale $C° = 1\ mol.L^{-1}$.

3.b) Exprimer $v_f(Fe^{3+})$, la vitesse de formation des ions Fe^{3+}, à partir des mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.

3.c) Donner l'expression des constantes de vitesse k_0 et k_2 en fonction de α, β et K_1 et $C°$.
Déterminer leurs valeurs numériques, sachant que $K_1 = 5,4.10^{-3}$.

V Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

• **Rappels : En solution assez diluée**, on peut montrer que la conductivité d'une solution s'exprime en fonction des concentrations des diverses espèces chargées contenues dans cette solution :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0.[A_i] \quad \text{où} \quad \begin{cases} \sigma & \text{s'exprime en } S.m^{-1} \\ [A_i] & \text{s'exprime en } mol.m^{-3} \\ \lambda_i^0 & \text{s'exprime en } S.m^2.mol^{-1} \end{cases}$$

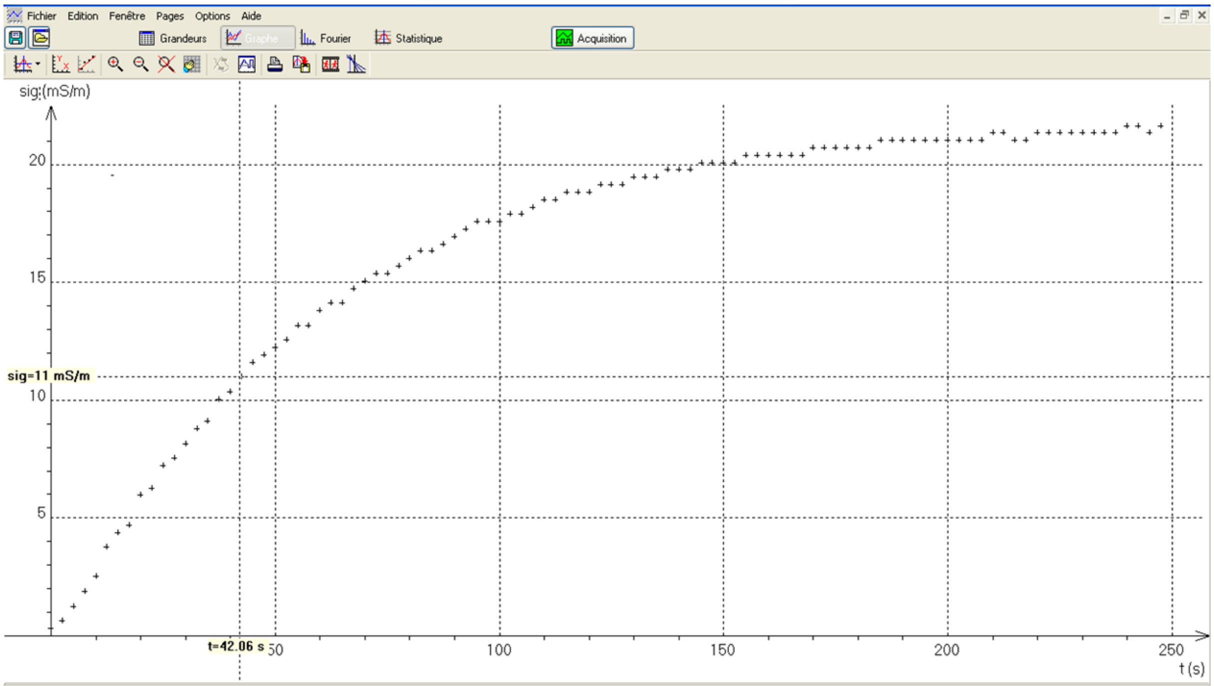
On appelle λ_i^0 la conductivité molaire limite de l'ion A_i présent en solution.

• On étudie par conductimétrie la cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (noté tBuCl) dont les produits sont le tertiobutanol (tBuOH) et l'acide chlorhydrique (évidemment dissocié en solution aqueuse) :

$$(CH_3)_3\text{-C-Cl} + 2H_2O \xrightarrow{k} (CH_3)_3\text{-C-OH} + H_3O^+ + Cl^-$$

Rq : on néglige la conductivité initiale du solvant due aux impuretés ioniques, à l'autoprotolyse de l'eau...

• L'enregistrement de la conductivité au cours du temps conduit à la courbe expérimentale suivante visualisée sous Regressi :



Cette courbe permet la détermination graphique :
- de la conductivité asymptotique (et maximale) : $\sigma_\infty = 22\ mS.m^{-1}$
- du temps de demi-réaction : $\sigma_{1/2} = \dfrac{\sigma_\infty}{2} = 11\ mS.m^{-1}$ à $t = t_{1/2} = 42\ s$ (curseur en mode réticule).

On donne :

$t\ (s)$	20	40	70	100	150	200	250
$\sigma\ (mS.m^{-1})$	6,2	10,7	15,1	17,8	20,2	21,2	21,7

1) Déterminer l'expression de [tBuOH] en fonction du temps en supposant la cinétique d'ordre 1 par rapport à tBuCl (constante de vitesse : k).
Pour ce faire, commencer par effectuer un bilan de quantité de matière (en termes de concentrations et d'avancement volumique).

2) Exprimer $\ln\left(\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction du temps, σ_∞ étant la conductivité lorsque la réaction, supposée totale, est terminée.

3) Aidé de ces mesures, vérifier que l'ordre de la réaction est bien 1 ; en déduire la constante de vitesse k.

4) Quelle est alors l'expression littérale du temps de demi-réaction ? Application numérique et comparaison avec la donnée expérimentale.

5) Les mesures on été faites à la température $T = 295\ K$. Une autre série de mesure à la température $T' = 304\ K$ conduit à une constante de vitesse $k' = 0,050\ s^{-1}$. En supposant que la constante de vitesse de la réaction suit la loi d'Arrhénius, en déduire l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation correspondante.

VI Décomposition thermique du DMSO [CCP PC 06]

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$) est un solvant organique. À haute température ($340°C$), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :

$$\text{DMSO} \longrightarrow \text{produits de décomposition}$$

Pour décrire cette réaction de décomposition thermique, le schéma réactionnel suivant a été proposé :

$$\begin{array}{rcll} \text{DMSO} & \xrightarrow{k_1} & {}^\bullet CH_3 + SO^\bullet CH_3 & (1) \\ {}^\bullet CH_3 + \text{DMSO} & \xrightarrow{k_2} & CH_4 + {}^\bullet CH_2SOCH_3 & (2) \\ {}^\bullet CH_2SOCH_3 & \xrightarrow{k_3} & {}^\bullet CH_3 + CH_2SO & (3) \\ {}^\bullet CH_3 + {}^\bullet CH_2SOCH_3 & \xrightarrow{k_4} & C_2H_5SOCH_3 & (4) \end{array}$$

1) Reconnaître les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne.

2) Indiquer l'équation-bilan de la réaction de décomposition du DMSO (il s'agit d'un bilan majeur, donc on néglige les sous-produits éventuellement formés et on ne tient compte que de la phase de propagation pour l'établir).

3) La vitesse v de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. Exprimer cette vitesse à partir du mécanisme.

4) En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne, montrer que : $[{}^\bullet CH_2SOCH_3] = \dfrac{k_1.[\text{DMSO}]}{2k_4.[{}^\bullet CH_3]}$

5) En négligeant la vitesse de la réaction de rupture devant celle des étapes de propagation, exprimer v.

6) La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel et exprimer son énergie d'activation $\mathcal{E}_a$ en fonction des énergies d'activation $\mathcal{E}_{a_i}$ des actes élémentaires du mécanisme réactionnel.