Colles de Physique-Chimie
Oscillateurs amortis (P8) – Cinétique chimique (C3)

Jeremy Luccioni

Planche 1

Questions de cours

Question Cinétique : Définir la vitesse de réaction, la vitesse de consommation d'un réactif et la vitesse de formation d'un produit. Donner en la justifiant la relation qui les unit.

Question Physique : Décrire l'analogie entre le système masse-ressort amorti et le circuit RLC série.

Exercice : Réaction du bromure d'hydrogène avec le dioxyde d'azote

Soit la réaction, supposée totale, du bromure d'hydrogène HBr sur le dioxyde d'azote NO_2, à 127°C :

$$2\,HBr + NO_2 = H_2O + NO + Br_2$$

Les données suivantes montrent l'influence de la pression partielle initiale en HBr sur la vitesse initiale, tandis que la pression partielle de NO_2 demeure constante à 1,32 kPa :

P_{HBr} (kPa)	0,62	1,45	2,01	2,67	3,43	4,49
v_0 (kPa·min^{-1})	0,13	0,31	0,42	0,52	0,73	0,89

Ce deuxième tableau montre l'effet de la variation de pression partielle initiale en NO_2 tandis que celle de HBr reste constante à 1,32 kPa :

P_{NO_2} (kPa)	0,66	1,34	2,03	2,67	3,38
v_0 (kPa·min^{-1})	0,17	0,31	0,48	0,65	0,81

1. Compte tenu des unités dans les tableaux, exprimer la vitesse initiale v_0 en fonction des pressions partielles initiales des réactifs. En déduire la forme de la loi de vitesse associée, faisant intervenir des pressions partielles.
2. Évaluer l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
3. En déduire la vitesse initiale de la réaction à 127°C, lorsque les pressions partielles initiales en HBr et en NO_2 sont toutes les deux égales à 1,32 kPa.

Planche 2

Questions de cours

Question Cinétique : Énoncer la loi d'Arrhenius et interpréter l'énergie d'activation.
Question Physique : Écrire l'équation différentielle d'un oscillateur amorti sous forme canonique et décrire la nature de la réponse en fonction du facteur de qualité.

Exercice : Décomposition de la phosphine

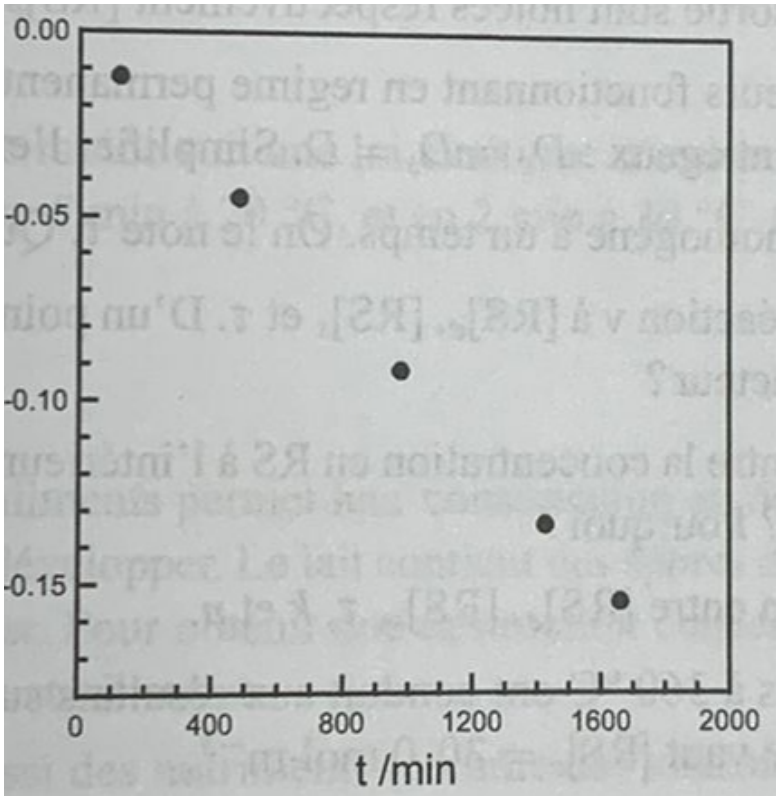
d'après écrit Mines-Ponts 2007
La décomposition de la phosphine $PH_{3(g)}$ en phosphore $P_{4(s)}$ a pour équation :

$$4\,PH_{3(g)} \xrightarrow{k} P_{4(s)} + 6\,H_{2(g)}$$

En vue d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit au temps $t = 0$ une quantité connue de gaz dans une enceinte initialement vide, de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. On notera $p(t)$ la pression partielle en PH_3 à l'instant t. Tous les gaz sont supposés parfaits.

1. Donner le schéma de Lewis de PH_3 sachant que le phosphore est dans la colonne de l'azote.
2. Montrer qu'à chaque instant $p(t) = 3P(0) - 2P(t)$.
3. Établir la relation liant $P(0)$, $P(t)$, k et t en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre en PH_3.

Une série de mesures de $P(t)$ avec $P(0) = 933$ mbar donne les résultats suivants. On a mesuré $P(1900\text{ min}) = 1010$ mbar.



4. Quelle fonction a été tracée pour obtenir la courbe expérimentale fournie ? En déduire la constante de vitesse associée à la réaction.
5. Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de PH_3 se trouve réduite de moitié. Donner l'expression littérale puis faire l'application numérique.
6. Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?

Planche 3

Questions de cours

Question Cinétique : Exprimer la loi de vitesse d'une réaction chimique si elle admet un ordre. Distinguer ordres partiels et ordre global.

Question Physique : Dans le cas d'une réaction d'ordre 0, 1 ou 2 avec un unique réactif, établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration du réactif et donner sa solution. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.

Exercice : Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)

On considère la réaction, supposée totale, de réduction des ions fer III par les ions étain II :

$$\mathrm{Sn^{2+}} + 2\,\mathrm{Fe^{3+}} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{Sn^{4+}} + 2\,\mathrm{Fe^{2+}}$$

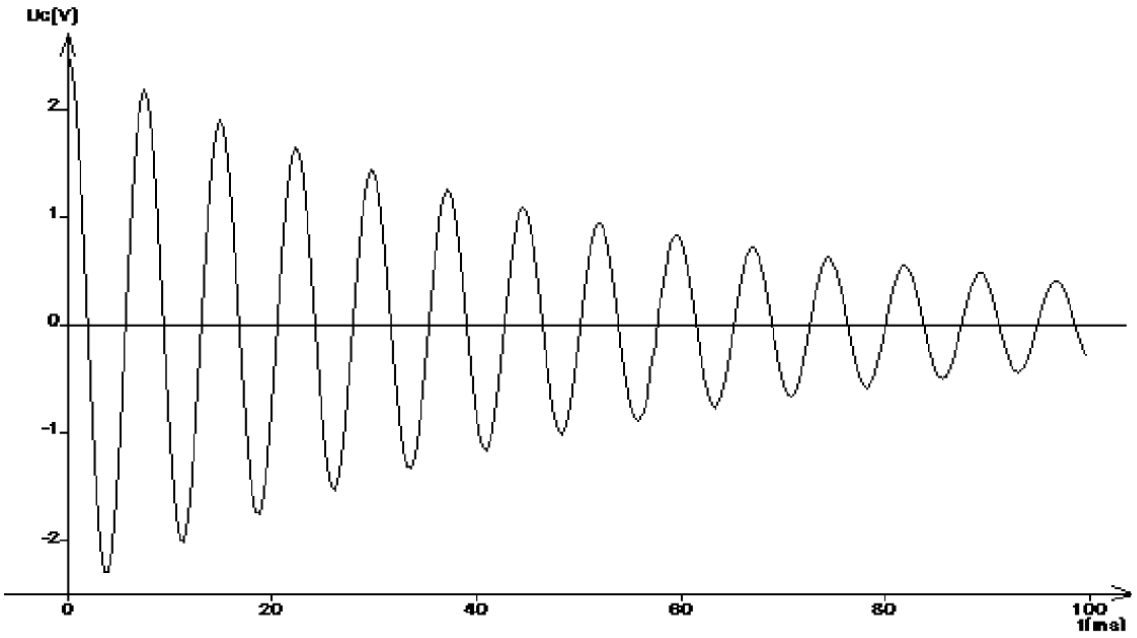
La loi de vitesse associée à cette réaction s'écrit : $v = k[\mathrm{Fe^{3+}}]^{\alpha}[\mathrm{Sn^{2+}}]^{\beta}$

1. Lorsque la concentration initiale en ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ est largement supérieure à celle en ions $\mathrm{Sn^{2+}}$, le temps de demi-réaction reste invariant lorsque l'on divise la concentration initiale d'étain C_0 par deux. Déterminer β.
2. On étudie la réaction lorsque l'on introduit $\mathrm{Fe^{3+}}$ et $\mathrm{Sn^{2+}}$ en quantités stœchiométriques. Montrer que $t_{1/2}$ peut s'exprimer en fonction de C_0, k et α.
3. Que vaut α sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par deux ?
4. En déduire l'unité de k (on prendra la seconde comme unité de temps).

Planche Bonus

Exercice 1 : Exploitation d'une courbe (RP)

Le graphe ci-contre représente l'évolution au cours du temps de la tension aux bornes d'un condensateur d'un circuit RLC série comportant une résistance $R = 20\ \Omega$. Déterminer les valeurs de L et C.



Exercice 3 : Bus sur un dos d'âne

Un bus vide de masse M égale à 5,0 tonnes passe au-dessus d'un dos d'âne. Il oscille alors verticalement à la fréquence $f_0 = 1{,}0$ Hz. Au retour, le bus est rempli d'une cinquantaine de passagers de masse moyenne $m = 60$ kg.

Quelle sera la fréquence f_1 des oscillations après le dos d'âne ?

Exercice 5 : Séchage d'une colle

Le séchage d'une colle à prise rapide suit une loi cinétique d'ordre 1. On remarque expérimentalement que cette colle sèche en 5 min à 20°C, et en 2 min à 30°C. Combien met-elle de temps à sécher à 0°C ?