Electrocinétique et cinétique chimique

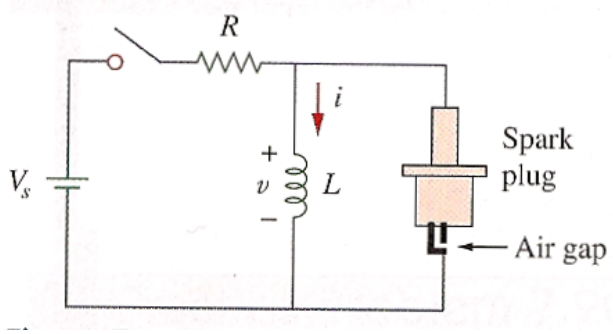
Extrait de l'entête des sujets de la banque PT :

« La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs. »

Problème 1: Circuit d'allumage automobile (ultra simplifié ☺)

Partie 1

La possibilité d'une inductance (bobine) à s'opposer à une variation brutale du courant fait qu'elle est souvent employée pour la génération d'une étincelle. Les inductances sont donc très utilisées dans les systèmes d'allumage des automobiles.
Le moteur à essence des automobiles nécessite que le mélange air-essence de chaque cylindre soit « allumé » à un instant précis. C'est le rôle des bougies d'allumage (spark plug). Elles sont constituées essentiellement de deux électrodes séparées par une tranche d'air (air gap). En créant une grande différence de potentiel (une tension) de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une étincelle apparaît dans l'air séparant les deux électrodes. Cette étincelle va déclencher la combustion du mélange air-essence (réaction d'oxydoréduction). Mais comment une tension si importante peut-elle être générée par une batterie d'automobile qui ne peut pas fournir une tension de plus de 12 V ? Cela est réalisé grâce à l'inductance.



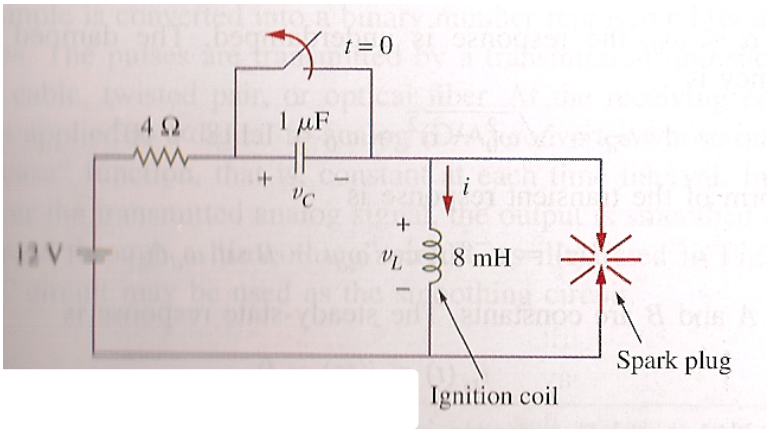
Une bobine d'inductance $L = 6$ mH et de résistance $R = 4\ \Omega$ est utilisée dans le système d'allumage d'une automobile comme indiqué sur le schéma ci-dessus. Cette bobine est alimentée par une batterie de 12 V.

1-1) L'interrupteur est fermé depuis très longtemps. La tranche d'air de la bougie constitue une très grande résistance ainsi l'essentiel du courant passe dans la bobine, la bougie est donc considérée comme un interrupteur ouvert.
Déterminer la valeur du courant i qui passe dans la bobine et la valeur de l'énergie stockée dans cette dernière.

1-2) L'interrupteur s'ouvre, un courant peut circuler à travers la bougie (l'arc électrique correspond à un déplacement d'électrons libres dans l'air qui ionisent cette dernière). Déterminer la tension aux bornes de la tranche d'air si l'interrupteur met 1 μs pour s'ouvrir. Conclusion.

Partie 2

A présent, on considère une autre partie du système d'allumage du moteur modélisée par le circuit de la page ci-contre avec : tension fournie par la baterrie $E = 12$ V, $R = 4\ \Omega$, $L = 8$ mH et $C = 1\ \mu$F.
On considère la bougie d'allumage comme une très grosse résistance donc comme un interrupteur ouvert en première approximation.
L'interrupteur est fermé depuis très lontemps et à l'instant $t = 0$ il s'ouvre.



2-1) Déterminer $i(t \to \infty)$ ou i est le courant qui traverse la bobine.

2-2) Déterminer $i(0^+)$ et $\left.\frac{di}{dt}\right)_{0^+}$.

2-3) Trouver $i(t)$ pour $t \geq 0$ et en déduire $v_L(t)$ la tension aux bornes de la bobine.

2-4) Déterminer l'instant t_0 où $v_L(t)$ atteint son maximum et la valeur de ce maximum $v_L(t_0)$. Conclusion.

Problème 2: Synthèse d'un cyanhydrine

On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide cyanhydrique HCN et le propanal CH_3CH_2CHO (noté $RCHO$ par la suite), pour conduire à un composé organique appelé cyanhydrine. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :

$$CH_3 - CH_2 - CHO + HCN \rightleftarrows CH_3 - CH_2 - CH - CN + HO$$

La réaction est effectuée à 25 °C en maintenant le pH constant et égal à 4,2.
Six expériences ont été réalisées, pour des valeurs différentes des concentrations initiales en acide cyanhydrique et en propanal. La concentration initiale en acide cyanhydrique HCN est notée C_0 et la concentration initiale en propanal est notée C_1.

Pour chaque expérience, on a mesuré le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Expérience n°	1	2	3	4	5	6
C_0 (mol.L^{-1})	0,20	0,20	0,10	0,05	0,10	0,10
C_1 (mol.L^{-1})	0,20	0,01	0,10	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2}$ (s)	950	660	1900	3800	1320	1320

On note α et β les ordres partiels respectifs de la réaction par rapport à HCN et au propanal. La vitesse de la réaction admet donc une expression de la forme : $v = k[HCN]^{\alpha}[RCHO]^{\beta}$ où k est la constante de vitesse observée dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus.

1) Parmi les six expériences réalisées, lesquelles permettent de déterminer l'ordre global de la réaction ? Justifier.

2) Montrer que l'ordre global de la réaction est égal à 2.

3) Dans quelles conditions expérimentales doit-on se placer pour déterminer séparément la valeur de l'un des ordres partiels, α ou β ? Expliquer brièvement pourquoi.

4) Montrer qu'à partir de certains résultats du tableau on peut déterminer les valeurs de α et β. Montrer que $\alpha = \beta = 1$.

5) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k à 25 C.