Devoir surveillé n°4 :

Durée : 4h

CHIMIE

Exercice n°1 :

L'éthanol CH_3CH_2OH est en partie synthétisé par hydratation de l'éthylène en phase gazeuse vers 300°C, sous une pression de 70 bars, en présence d'un catalyseur.

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CH_3CH_2OH_{(g)}$$

Expérimentalement, on travaille à 300°C et 70 bars.
La constante d'équilibre à 300°C est $K° = 4.10^{-3}$.

1) On part d'un mélange contenant 2 moles d'eau et 2 moles d'éthylène. Etablir le bilan de la réaction en fonction de l'avancement ξ.
2) Relier la constante d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
3) Relier la constante d'équilibre K° à l'avancement à l'équilibre ξ_{eq}, à la pression totale et à la pression standard.
4) En déduire la valeur de cet avancement à l'équilibre ξ_{eq}.
5) On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'éthanol obtenue à l'équilibre et la quantité maximale susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Calculer le rendement ρ de la réaction.
6) On part d'un mélange de 1 mole d'éthylène et de n moles d'eau ($n \gg 1$) à 300°C sous 70 bars. Quel rendement peut-on atteindre en présence d'un large excès d'eau ? Commenter ce résultat.
7) A partir de l'équilibre, on applique une augmentation de la pression totale à température constante, comment évolue le quotient de réaction ? dans quel sens se fait alors la réaction ? En déduire l'effet sur le rendement de la synthèse ? Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?
8) Sachant que K° est une fonction décroissante de la température, quel serait l'effet d'une augmentation de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? La synthèse industrielle s'effectue à 300°C, une température relativement élevée. Quelle peut-être, à votre avis, la raison de ce choix ?

Exercice n°2 : (d'après CCP)

On étudie ici l'oxydation du propan-2-ol C_3H_8O par l'ion hydrogénochromate $HCrO_4^-$ selon la réaction :

$$3\ C_3H_8O + 2\ HCrO_4^- + 8\ H_3O^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ C_3H_6O + 16\ H_2O$$

Cette réaction qui admet un ordre global entier, est une réaction totale. Elle est réalisée à température constante (T=313 K) et à volume constant, dans un milieu réactionnel homogène, **la concentration en ions H_3O^+ étant maintenue constante**.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableaux 1 : 1ère expérience

Réactifs	**Valeur de la concentration initiale**
C_3H_8O	0,080 *mol. L*$^{-1}$
$HCrO_4^-$	1,080 .10^{-3}*mol. L*$^{-1}$
H_3O^+	0,270 *mol. L*$^{-1}$

t (min)	***[$HCrO_4^-$](10^{-3} mol. L^{-1})***
0	*1.08*
10	*0.88*
20	*0.67*
30	*0.53*
40	*0.43*
50	*0.34*
60	*0.26*
80	*0.16*

Tableaux 2 : 2ème expérience

Réactifs	**Valeur de la concentration initiale**
C_3H_8O	0,0015 *mol. L*$^{-1}$
$HCrO_4^-$	*0.0010 mol. L*$^{-1}$
H_3O^+	0.405 *mol. L*$^{-1}$

t (min)	***[$HCrO_4^-$](10^{-3} mol. L^{-1})***
0	*10*
10	*8.8*
40	*6.9*
100	*5.2*
160	*4.0*
270	*2.8*
450	*1.8*

1) Donner l'expression de la vitesse (volumique) de la réaction en fonction de $\dfrac{d[C_3H_8O]}{dt}$ puis en fonction $\dfrac{d[HCrO_4^-]}{dt}$.
2) Sachant que la réaction possède un ordre et que seuls les réactifs interviennent, donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations en réactifs et d'ordres partiels à poser.
3) En considérant les données du tableau 1 et en faisant une approximation justifiée, expliquer comment vérifier que l'ordre partiel par rapport à l'ion $HCrO_4^-$ est égal à 1 et déterminer la constante de vitesse apparente k_1. On précisera la régression linéaire effectuée et on exprimera provisoirement k_1 avec 2 chiffres significatifs.
4) En considérant les données du tableau 2, quelle relation pouvez-vous en déduire entre [$HCrO_4^-$] et [C_3H_8O] à tout instant t ? (On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement)
5) Dans ces conditions, en déduire l'expression de la vitesse de la réaction.
6) En considérant à nouveau les données du tableau 2 et à l'aide d'une régression linéaire, vérifier que l'ordre partiel par rapport au propan-2-ol vaut 1 et déterminer la constante de vitesse apparente k_2 avec 2 chiffres significatifs.
7) Déterminer l'ordre partiel par rapport à H_3O^+ et la constante de vitesse de la réaction avec son unité.

PHYSIQUE

<u>Exercice n°1</u> : **Modèle d'accrétion planétaire dans un disque (inspiré de Centrale TSI 2015)**

Depuis 1995, des milliers d'exoplanètes ont été découvertes et l'étude des mécanismes de formation d'une ou de plusieurs planètes autour d'une étoile est devenue une partie extrêmement prolifique de l'astrophysique. Le scénario actuellement retenu met en jeu un disque protoplanétaire, une couche fine de poussières en rotation autour de l'étoile naissante. À l'intérieur de ce disque, des phénomènes de sédimentation, d'agrégation, d'accrétion et de collision aboutissent à la formation d'un système planétaire en orbite autour de son étoile.

On étudie dans cette partie une étape clé de la formation d'une planète : le phénomène de sédimentation verticale dans le disque. Une particule de poussière située dans le disque protoplanétaire suit une orbite dans le champ gravitationnel de l'étoile centrale avec des traversées périodiques du plan médian. On se limite au cas d'un disque fin tel que $|z| \ll$ r.

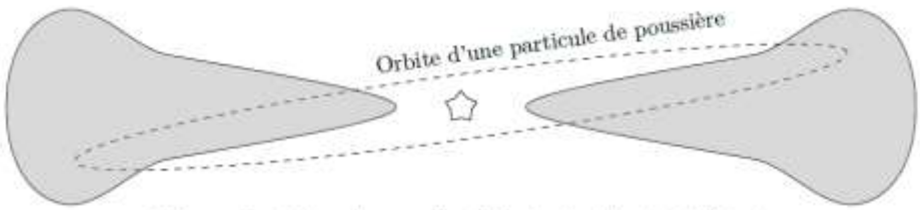


Figure 5 Orbite de poussière (d'après la thèse de C. Pinte)

On cherche à étudier le mouvement vertical d'un grain de poussière, pour un rayon axial r fixé. Le champ gravitationnel de l'étoile est : $\overrightarrow{g_E} = \dfrac{-GM_E}{\left(r^2+z^2\right)^{3/2}}\left(\vec{r}u_r + z\overrightarrow{u_z}\right)$, G est la constante de gravitation, M_E la masse de l'étoile, r et z les coordonnées cylindriques (z = 0 correspond au plan moyen du disque protoplanétaire, passant par le centre de l'étoile).

1) Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un grain de poussière de masse m donne : $m\vec{a} = m\overrightarrow{g_E}$. Montrer que, toujours pour un disque fin ($|z| \ll$ r), l'équation du mouvement vertical (selon Oz) à r fixé peut se mettre sous la forme approchée $\ddot{z}(t) = -\omega_0{}^2 z(t)$, où ω_0 est une pulsation typique des oscillations verticales que l'on exprimera uniquement en fonction de G, M_E et r.

2) Un modèle numérique permet d'obtenir la courbe donnée **figure 6**, qui simule la trajectoire suivant l'axe Oz d'un grain de 10 m de rayon, initialement lâché à un rayon r d'une unité astronomique et à une hauteur de 0,01 unité astronomique par rapport au plan médian.

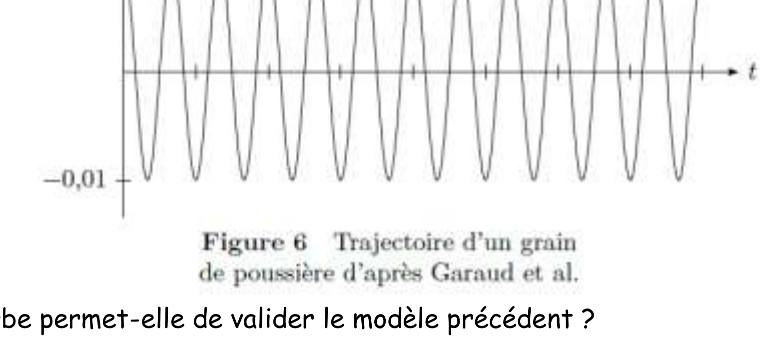


Figure 6 Trajectoire d'un grain de poussière d'après Garaud et al.

a) Cette courbe permet-elle de valider le modèle précédent ?
b) Déterminer l'échelle de temps utilisée pour ce graphe pour un rayon r fixé à une unité astronomique. On prendra M_E = 1,75 M_S.

3) Pour des grains de plus petites tailles et de masse m, l'interaction avec le gaz du disque est plus importante. On rajoute à l'équation précédente un terme de frottement fluide de la forme $-m\alpha\dot{z}(t)$ où α est une fonction simple de la taille du grain et de la densité particulaire du nuage. On obtient alors les trajectoires données **figure 7**.

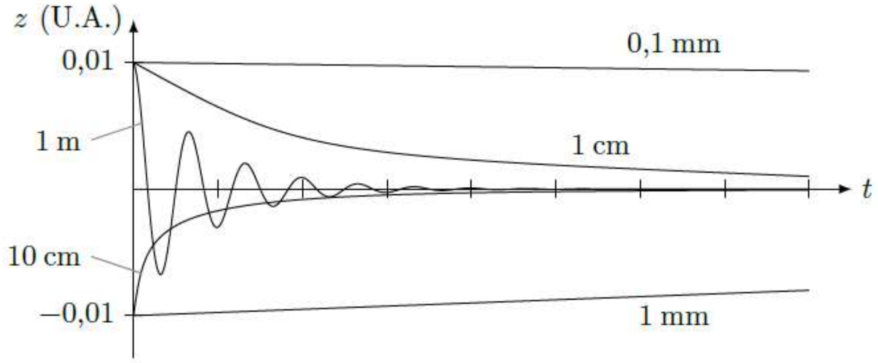


Figure 7 Trajectoires des grains de poussière en fonction de leur taille

a) Que devient l'équation différentielle vérifiée par z ?
b) Analyser qualitativement les résultats présentés figure 7 et en déduire le sens de variation de α avec la taille des particules.
c) Commenter physiquement le comportement des très petits grains.

4) Pour des grains de 1 m, estimer le facteur de qualité. En déduire la valeur de α correspondante.

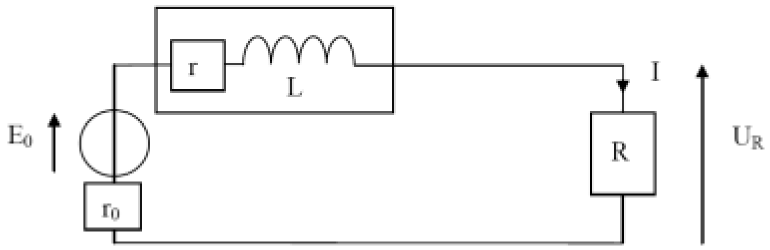
Unité astronomique : 1 u.a = 1.5 10^{11} m.
Masse du Soleil M_S = 2.10^{30} kg
Constante de gravitation universelle : G = $6.7.10^{-11}$ S.I

<u>Exercice n°2</u> : Bobine en régime sinusoïdal forcé (ENSTIM 2010)

On dispose d'une bobine B que l'on assimilera à l'association série d'une inductance L et d'une résistance r. (L et r sont des constantes positives, indépendantes de la fréquence).

A. <u>Détermination de r</u>

1) La bobine est parcourue par un courant i(t). Exprimer la tension u(t) a ses bornes en fonction de r, L, i(t) et de sa dérivée par rapport au temps.
2) On réalise le circuit suivant, en plaçant, en série avec la bobine, un résistor de résistance R = 40 Ω. L'alimentation est un générateur de tension continue, constante, de force électromotrice E_0 = 1,0 V et de résistance interne r_0 = 2,0 Ω.

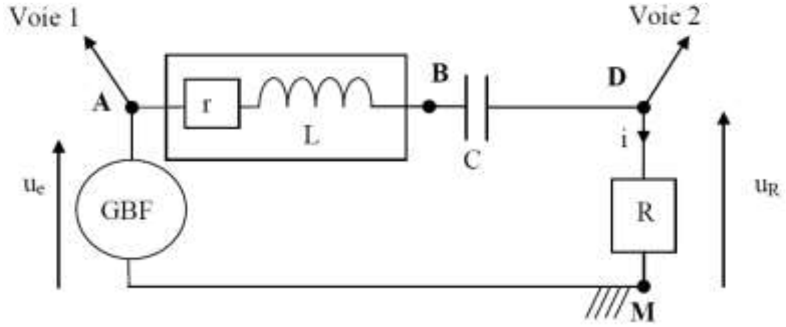


On mesure, en régime permanent, la tension U_R aux bornes de R.

a) Exprimer r en fonction des données de cette question.
b) Calculer r avec U_R = 0,56 V.

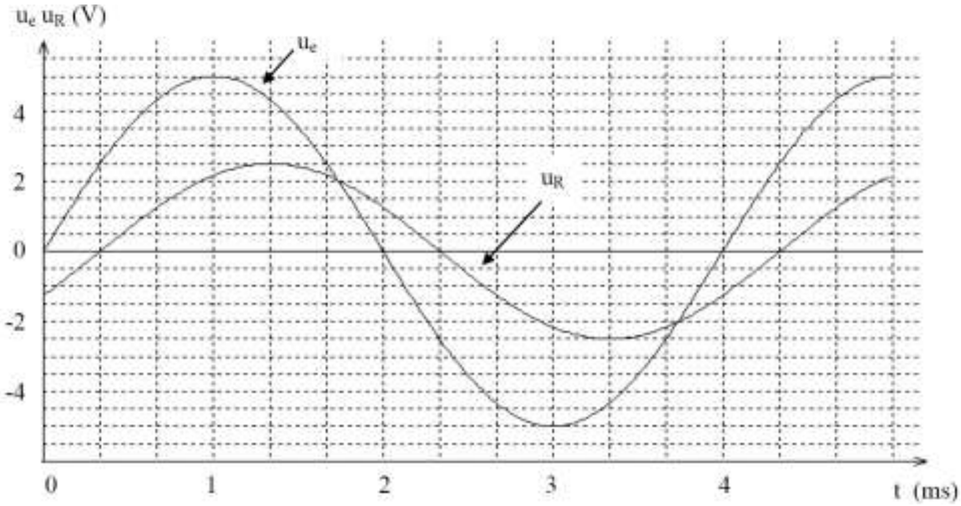
B. Détermination de r et L à partir d'un oscillogramme

On place, en série avec la bobine, un résistor de résistance R = 40 Ω et un condensateur de capacité C = 10 μF.



Le GBF (générateur basses fréquences) est réglé pour délivrer une tension sinusoïdale de fréquence f = 250 Hz (la pulsation sera notée ω) et de valeur crête à crête de 10 V.

Deux tensions sont visualisées sur un oscilloscope numérique. On obtient un oscillogramme équivalent au graphe suivant.



1) Déterminer graphiquement l'amplitude U_e de la tension u_e et l'amplitude U_R de la tension u_R.
2) Déterminer l'amplitude I du courant i.
3) Rappeler l'expression générale de l'impédance Z (module de l'impédance complexe) d'un dipôle quelconque. Calculer alors l'impédance Z_{AM} du dipôle AM.
4) D'après l'oscillogramme, laquelle des deux tensions, $u_R(t)$ et $u_e(t)$ est en avance sur l'autre ? Justifier.
5) Déterminer précisément, à partir de l'oscillogramme, le déphasage $\varphi_{ue/i}$ entre u_e et i, (c'est à dire entre u_e et u_R).
6) Ecrire l'expression générale de l'impédance complexe $\underline{Z}_{AM}$ en fonction de r, R, L, C, ω.
7) Ecrire l'expression de l'impédance complexe $\underline{Z}_{AM}$ en fonction de son module Z_{AM} et du déphasage $\varphi_{ue/i}$.
8) Exprimer r en fonction de R, Z_{AM} et $\varphi_{ue/i}$. Calculer sa valeur.
9) Exprimer L en fonction de C, ω, Z_{AM} et $\varphi_{ue/i}$. Calculer sa valeur.