Oscillations chimiques et oscillations mécaniques

Bac S 2010 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Dans la dismutation du peroxyde d'hydrogène, quel est l'autre couple oxydant-réducteur mis en jeu, et quel rôle y joue H_2O_2 ?

Dans la réaction 1, une partie du peroxyde d'hydrogène est transformée en dioxygène. L'autre couple est donc $O_2\,(g)$ / $H_2O_2\,(aq)$, de demi-équation :

$$H_2O_2\,(aq) = O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$$

Autre couple : $O_2\,(g)$ / $H_2O_2\,(aq)$; le peroxyde d'hydrogène y est le **réducteur**.

PIÈGE
Dans l'écriture d'un couple, l'oxydant est toujours à gauche : on écrit O_2 / H_2O_2, pas H_2O_2 / O_2.

COMPRENDRE
Une dismutation est une réaction où la même espèce est à la fois l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre. En ajoutant $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$ à la demi-équation ci-dessus, on retrouve la réaction 1.

1.2.1 Calculer les quantités de matière initiales de H_2O_2 et de HIO_3, compléter le tableau d'évolution de la réaction 2, puis déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal.

Données utiles $V_1 = 20$ mL ; $c_1 = 4{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m_2 = 0{,}70$ g ; $M(H) = 1{,}0$, $M(O) = 16{,}0$, $M(I) = 126{,}9\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Peroxyde d'hydrogène : $n_1 = c_1 V_1 = 4{,}5 \times 20 \times 10^{-3} = 9{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Acide iodique : $M(HIO_3) = 1{,}0 + 126{,}9 + 3 \times 16{,}0 = 175{,}9\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc

$$n_2 = \frac{m_2}{M(HIO_3)} = \frac{0{,}70}{175{,}9} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Tableau : voir l'annexe complétée ci-dessous.

Si H_2O_2 est limitant : $n_1 - 5x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_1}{5} = 1{,}8 \times 10^{-2}$ mol.

Si HIO_3 est limitant : $n_2 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_2}{2} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

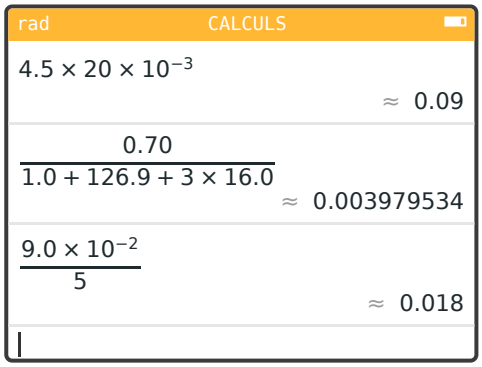
La plus petite des deux valeurs est la seule possible.

Réactif limitant : l'acide iodique HIO_3 ; $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

PIÈGE
Comparer directement n_1 et n_2 sans diviser par les nombres stœchiométriques 5 et 2. Autre oubli fréquent : convertir V_1 en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_1, V_1 et m_2, les données les moins précises. La calculatrice affiche $3{,}98 \times 10^{-3}$ pour n_2 : on arrondit à $4{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

À LA CALCULATRICE



Équation chimique		5 H_2O_2(aq) + 2 HIO_3(aq) = 5 O_2(g) + I_2(aq) + 6 H_2O(l)				
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	n_1	n_2	0	0	solvant
Au cours de la transformation	x	$n_1 - 5x$	$n_2 - 2x$	$5x$	x	solvant
État final	x_{max}	$n_1 - 5x_{max}$	$n_2 - 2x_{max}$	$5x_{max}$	x_{max}	solvant

1.2.1 · Annexe complétée : tableau d'évolution de la réaction 2, avec $n_1 = 9{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol

1.2.2 En déduire la concentration maximale du diiode qui peut se former dans le milieu réactionnel.

Données utiles $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol (1.2.1) ; volume total $V_{tot} = 60$ mL

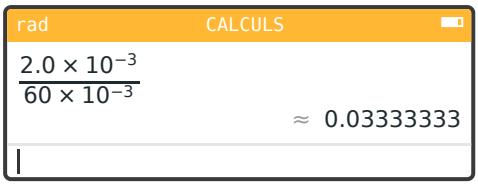
D'après le tableau, la quantité de diiode formée à l'état final est $n(I_2)_{max} = x_{max}$.

$$[I_2]_{max} = \frac{x_{max}}{V_{tot}} = \frac{2{,}0 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}}$$

$[I_2]_{max} = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par $V_1 + V_2 = 40$ mL. L'énoncé précise que le volume total du mélange est de 60 mL : c'est lui qu'il faut utiliser.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Quelle est la grandeur mesurée par un spectrophotomètre ?

Un spectrophotomètre mesure l'**absorbance** A de la solution, grandeur sans unité, à une longueur d'onde choisie.

1.3.2 Le spectrophotomètre est réglé sur 600 nm, dans le domaine du jaune, pour suivre la concentration du complexe bleu. Justifier ce choix de longueur d'onde.

Une solution a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus. Le complexe est bleu : il absorbe donc surtout les radiations jaunes, autour de 600 nm.

À 600 nm, l'absorbance du complexe bleu est maximale : les mesures sont les plus sensibles et les plus précises.

PIÈGE
Choisir la longueur d'onde du bleu parce que la solution est bleue. La lumière bleue est justement celle que la solution laisse passer : son absorbance y serait très faible.

MÉTHODE
On règle toujours le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce suivie, c'est-à-dire dans la couleur complémentaire de la couleur de la solution.

1.3.3 Énoncer la relation entre la concentration d'une espèce colorée et la grandeur mesurée par un spectrophotomètre.

Loi de Beer-Lambert : pour une solution peu concentrée, l'absorbance est proportionnelle à la concentration c de l'espèce colorée.

$A = k \times c$, avec k une constante à longueur d'onde et épaisseur de cuve fixées.

COMPRENDRE
La constante s'écrit $k = \varepsilon \ell$: ε est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce à la longueur d'onde choisie, ℓ l'épaisseur de solution traversée.

1.4.1 Déterminer graphiquement la période des oscillations observées. En déduire leur fréquence.

Le premier maximum d'absorbance est à $t = 10$ s et le onzième à $t = 260$ s : dix périodes durent $260 - 10 = 250$ s.

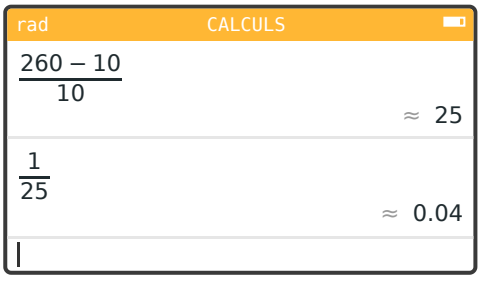
$$T = \frac{250}{10} = 25 \text{ s} \qquad f = \frac{1}{T} = \frac{1}{25}$$

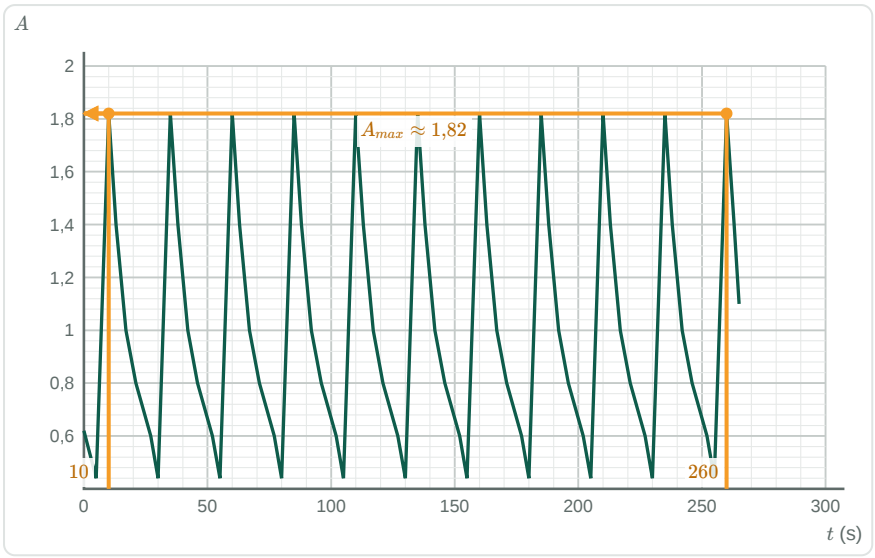
$T = 25$ s et $f = 4{,}0 \times 10^{-2}$ Hz

PIÈGE
Onze maximums délimitent dix périodes, pas onze.

MÉTHODE
Mesurer la durée du plus grand nombre possible de périodes, puis diviser : l'incertitude de lecture est répartie sur dix périodes au lieu d'une.

À LA CALCULATRICE





1.4.1 · Courbe du sujet : onze maximums entre $t = 10$ s et $t = 260$ s, soit dix périodes

1.4.2 Déterminer la concentration molaire maximale du diiode dans le milieu réactionnel. Comparer à la valeur de la question 1.2.2 et conclure.

Données utiles $A = 1{,}03$ pour $[\mathrm{I_2}] = 2{,}50 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $A_{max} \approx 1{,}82$ (courbe) ; $[\mathrm{I_2}]_{max} = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (1.2.2)

La quantité de complexe est égale à celle de diiode, donc $A = k\,[\mathrm{I_2}]$ (loi de Beer-Lambert). L'absorbance et la concentration sont proportionnelles :

$$\frac{[\mathrm{I_2}]_{exp}}{[\mathrm{I_2}]} = \frac{A_{max}}{A}$$

$$[\mathrm{I_2}]_{exp} = \frac{1{,}82}{1{,}03} \times 2{,}50 \times 10^{-3} = 4{,}4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Cette valeur est environ 7,5 fois plus petite que la concentration maximale prévue à la question 1.2.2. La réaction 2 n'atteint donc pas son avancement maximal : la réaction 3 consomme le diiode avant que tout l'acide iodique ait réagi.

$[\mathrm{I_2}]_{exp} \approx 4{,}4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, bien inférieure à $3{,}3 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

COMPRENDRE
La lecture de A_{max} sur la courbe (entre 1,80 et 1,84) limite la précision : on garde deux chiffres significatifs. C'est l'alternance des réactions 2 et 3 qui fait monter puis descendre l'absorbance.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.82}{1.03} \times 2.50 \times 10^{-3}$ ≈ 0.004417476

$\frac{3.3 \times 10^{-2}}{4.4 \times 10^{-3}}$ ≈ 7.5

2.1.1 Nommer les forces extérieures appliquées au solide (S) à l'instant t et les représenter, sans souci d'échelle, sur le schéma 1 de l'annexe.

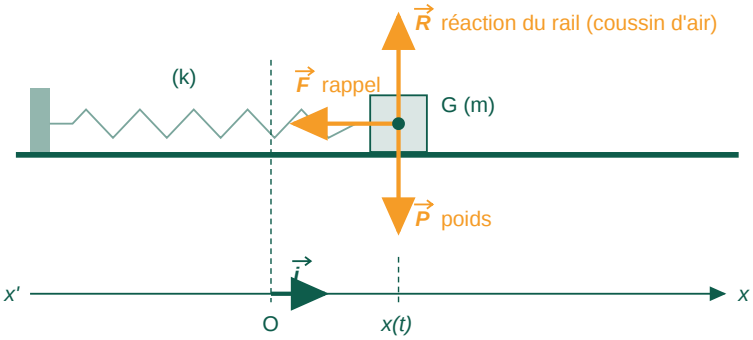
Système : le solide (S), dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Les frottements sont négligés. Trois forces s'exercent sur (S) :

- son poids $\vec{P}$, vertical, vers le bas ;
- la réaction $\vec{R}$ du rail (coussin d'air), verticale, vers le haut ;
- la force de rappel $\vec{F}$ du ressort, horizontale, dirigée vers la position d'équilibre O.

Poids $\vec{P}$, réaction du rail $\vec{R}$ et force de rappel du ressort $\vec{F} = -k\,x\,\vec{i}$.

PIÈGE
Oublier la réaction du rail : sans frottement elle est perpendiculaire au rail et compense exactement le poids, car le mouvement reste horizontal.

COMPRENDRE
Sur le schéma, $x > 0$: le ressort est étiré et tire le solide vers la gauche. Si $x < 0$, il est comprimé et pousse vers la droite. Dans les deux cas $\vec{F} = -k\,x\,\vec{i}$.



2.1.1 · Schéma 1 complété (instant où $x > 0$: ressort étiré)

2.1.2 Quelle loi faut-il appliquer au solide (S) pour déterminer son accélération ?

La **deuxième loi de Newton**, dans le référentiel terrestre supposé galiléen : $\sum \vec{F}_{ext} = m\,\vec{a}_G$.

2.1.3 Montrer que l'équation différentielle du mouvement du centre d'inertie G est $\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \dfrac{k}{m}x = 0$.

Deuxième loi de Newton appliquée à (S), de masse m constante :

$$\vec{P} + \vec{R} + \vec{F} = m\,\vec{a}_G$$

$\vec{P}$ et $\vec{R}$ sont verticaux : leur projection sur l'axe (Ox) est nulle. Avec $\vec{F} = -k\,x\,\vec{i}$ et $a_x = \dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}$, la projection sur (Ox) donne :

$$-k\,x = m\,\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}$$

En divisant par m et en regroupant dans le même membre :

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

PIÈGE
Perdre le signe « $-$ » de la force de rappel : on obtiendrait $\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} - \dfrac{k}{m}x = 0$, dont les solutions ne sont pas des oscillations.

MÉTHODE
Toujours la même démarche : système, référentiel, bilan des forces, deuxième loi de Newton en vecteurs, puis projection sur l'axe du mouvement.

2.1.4 Vérifier que $x(t) = x_{max}\cos\left(2\pi\dfrac{t}{T_0}\right)$ est solution de l'équation différentielle pour la période propre $T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$.

On dérive deux fois $x(t)$ par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -x_{max}\,\frac{2\pi}{T_0}\,\sin\left(2\pi\frac{t}{T_0}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -x_{max}\,\frac{4\pi^2}{T_0^2}\,\cos\left(2\pi\frac{t}{T_0}\right) = -\frac{4\pi^2}{T_0^2}\,x(t)$$

On reporte dans l'équation différentielle :

$$-\frac{4\pi^2}{T_0^2}\,x + \frac{k}{m}\,x = \left(\frac{k}{m} - \frac{4\pi^2}{T_0^2}\right)x = 0$$

L'égalité est vraie à chaque instant si $\dfrac{4\pi^2}{T_0^2} = \dfrac{k}{m}$, soit $T_0^2 = 4\pi^2\,\dfrac{m}{k}$.

$x(t)$ est solution à condition que $T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$, la période étant positive.

PIÈGE
En dérivant $\cos(at)$, oublier le facteur $a = \dfrac{2\pi}{T_0}$, qui sort à chaque dérivation : il apparaît donc au carré dans la dérivée seconde.

MÉTHODE
« Vérifier qu'une fonction est solution » : dériver la fonction proposée, reporter dans l'équation, puis chercher la condition pour que l'égalité soit vraie quel que soit t.

2.2.1 Donner l'expression littérale des périodes propres T_1 et T_2, puis vérifier que $M = \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1\right) \times m$.

Chaise vide, masse oscillante m : $T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$.

Chaise et astronaute, masse oscillante $m + M$: $T_2 = 2\pi\sqrt{\frac{m+M}{k}}$.

Le ressort est le même. On élève au carré et on fait le rapport :

$$\frac{T_2^2}{T_1^2} = \frac{4\pi^2\,(m+M)/k}{4\pi^2\,m/k} = \frac{m+M}{m} = 1 + \frac{M}{m}$$

d'où $\frac{M}{m} = \frac{T_2^2}{T_1^2} - 1$.

$$\boxed{M = \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1\right) \times m}$$

COMPRENDRE
Le rapport des périodes élimine la raideur k, inconnue. Et la période d'un oscillateur solide-ressort ne dépend pas de la pesanteur : la mesure fonctionne en apesanteur, là où une balance est inutilisable.

2.2.2 Calculer la masse M de l'astronaute.

Données utiles $m = 25{,}2$ kg ; $T_1 = 1{,}28$ s ; $T_2 = 2{,}39$ s

$$M = \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1\right) \times m = \left(\frac{2{,}39^2}{1{,}28^2} - 1\right) \times 25{,}2$$

$$\boxed{M = 62{,}7 \text{ kg}}$$

PIÈGE
Oublier d'élever les périodes au carré, ou oublier de retrancher 1 : on obtiendrait alors la masse totale $m + M = 87{,}9$ kg et non celle de l'astronaute.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les trois données. La valeur est plausible pour un adulte.

À LA CALCULATRICE

