

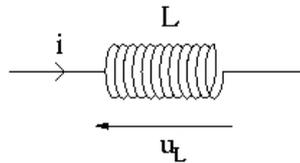
CONCOURS COMMUN SUP 2003
DES ECOLES DES MINES D'ALBI, D'ALES, DOUAI, NANTES

Épreuve de Physique et Chimie
(toutes filières)

Proposition de Correction

Partie A : Étude de quelques montages comportant une bobine

A.1. Pour une bobine parfaite, étudiée en convention récepteur, on a : $u_L = L \frac{di}{dt}$.



A.2.1. $[\tau] = T$; $[L] = \frac{[u_L] \times T}{[i]}$; $[R] = \frac{[u_L]}{[i]}$. On en déduit que $\tau = L / R$, donc $\alpha = 1$ et $\beta = -1$.

A.2.2. Pour $0 \leq t < \frac{T}{2}$, l'équation différentielle régissant les variations de l'intensité i dans le

circuit est : $\frac{E}{L} = \frac{i}{\tau} + \frac{di}{dt}$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre ; sa solution est la somme de la solution générale de l'équation homogène associée et d'une solution particulière constante (car le second membre est constant) de l'équation complète.

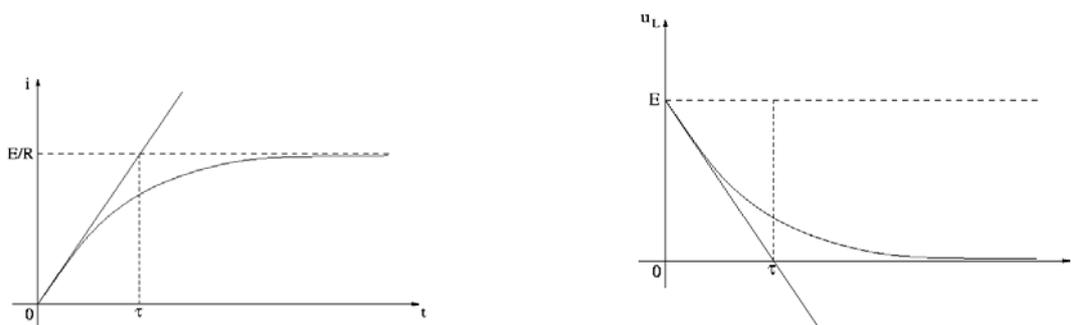
On a donc : $i(t) = Ae^{-t/\tau} + E/R$.

Par continuité de l'intensité traversant une bobine, $i(0^+) = i(0^-) = 0$, donc $A = -E/R$.

D'où : $i(t) = \frac{E}{R}(1 - e^{-t/\tau})$

On en déduit, par dérivation et multiplication par L : $u_L(t) = Ee^{-t/\tau}$

L'allure des courbes représentatives de i et u_L est donnée par les courbes suivantes.



Les valeurs de i et u_L en régime permanent sont obtenues en prenant la limite de leurs expressions pour $t \rightarrow \infty$: $i(\infty) = E/R$ et $u_L(\infty) = 0$.

L'équation des tangentes à l'origine est obtenue, par exemple, en écrivant un développement limité à l'ordre 1 des expressions de $i(t)$ et $u_L(t)$:

- pour $i(t)$: $y = \frac{E}{R} \cdot \frac{t}{\tau}$

- pour $u_L(t)$: $y = E(1 - \frac{t}{\tau})$.

Les pentes des tangentes sont donc respectivement pour i et u_L : $E/R\tau$ et $-E/\tau$

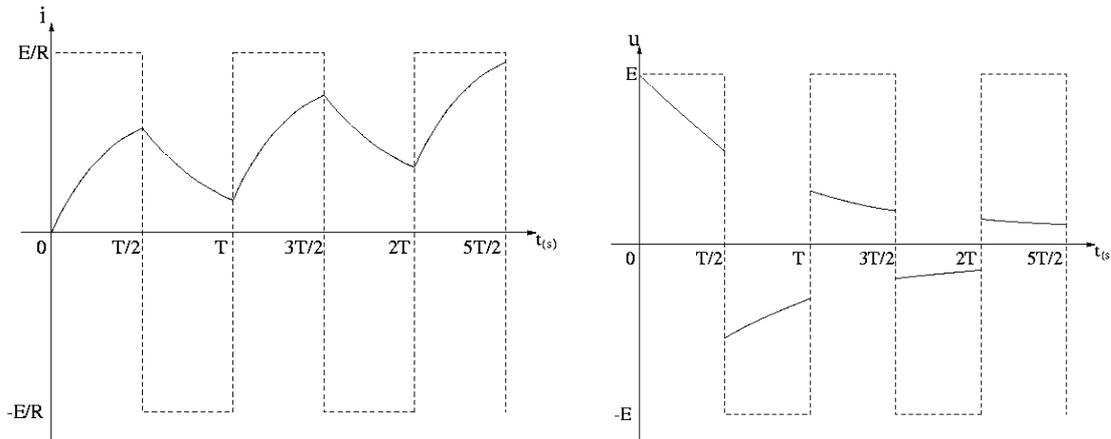
A.2.3. Pour $\frac{T}{2} \leq t < T$, l'équation différentielle régissant les variations de l'intensité i dans le circuit est : $0 = \frac{i}{\tau} + \frac{di}{dt}$. Cette équation différentielle s'intègre en $i(t) = Be^{-t/\tau}$. Par continuité de l'intensité traversant la bobine, $i(\frac{T}{2}) = \frac{E}{R}(1 - e^{-T/2\tau}) = B e^{-T/2\tau}$.

On en déduit $B = \frac{E}{R}(e^{T/2\tau} - 1)$, donc : $i(t) = \frac{E}{R}(e^{T/2\tau} - 1) e^{-t/\tau}$

On en déduit $u_L(t) = -E(e^{T/2\tau} - 1) e^{-t/\tau}$

A.2.4. La période de la tension délivrée par le G.B.F. est $T = 10^{-3}$ s, la constante de temps du circuit (RL) étudié est $\tau = L/R = 10^{-3}$ s. On a donc $T = \tau$.

Le courant qui traverse la bobine acquiert une valeur de plus en plus importante jusqu'à atteindre sa valeur maximale E/R au bout de quelques périodes. À ce moment, i reste égale à E/R et u_L reste nulle.



A.3. Par analogie entre les régimes transitoires et alternatifs, on a $\frac{d}{dt} \leftrightarrow \times j\omega$.

L'équation différentielle $\frac{E}{L} = \frac{i}{\tau} + \frac{di}{dt}$ traduisant le régime transitoire donne donc, en régime

sinusoïdal, $\frac{e}{L} = \frac{i}{\tau} + j\omega i$, soit $e = (R + jL\omega)i$ qui constitue la loi d'Ohm complexe aux bornes du dipôle AB. On en déduit l'impédance complexe du dipôle AB : $Z = R + jL\omega$

A.4.1. En basse fréquence, une bobine est équivalente à un fil de court-circuit, donc $V_s = 0$.

En haute fréquence, une bobine est équivalente à un interrupteur ouvert, il n'y a donc pas de chute de tension dans les résistances et $V_s = V_e$.

Il s'agit donc d'un **filtre passe-haut**.

A.4.2. On a déjà vu que $\left[\frac{L}{R}\right] = T$. Or $[\omega] = T^{-1}$. x est donc une grandeur sans dimension.

On applique le théorème de Millman en O : $\underline{V}_O = \frac{jx}{1+2jx}(V_e + \underline{V}_s)$, puis un diviseur de

tension à la sortie : $\underline{V}_s = \frac{jx}{1+jx}\underline{V}_O$.

En combinant ces deux équations, on obtient : $\underline{H}(jx) = \frac{-x^2}{(1-x^2)+3jx}$

(On acceptera toute méthode correcte et pas uniquement Millmann).

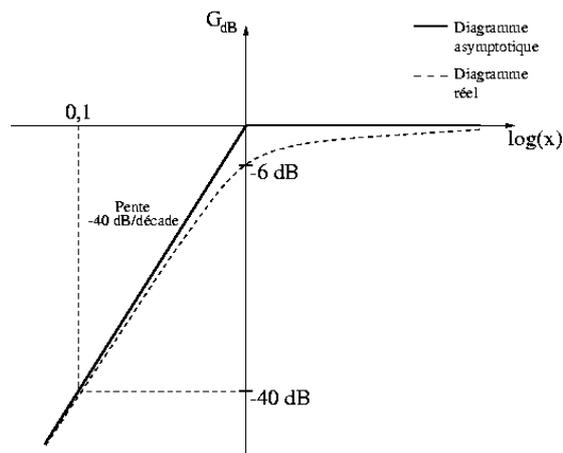
A.4.3. $g_{dB} = 20 \log|H| = 40 \log x - 10 \log [(1-x^2)^2+9x^2]$

En basse fréquence, $g_{dB} \rightarrow 40 \log x$; l'asymptote basse fréquence est donc une droite passant par l'origine, de pente + 40 dB par décade.

En haute fréquence, $g_{dB} \rightarrow 0$; l'asymptote haute fréquence est donc l'axe des abscisses.

Pour $x = 1$, $g_{dB} = -6$ dB.

D'où le graphe $g_{dB} = f(\log x)$ asymptotique. Le graphe réel s'en déduit, on peut s'assurer (à l'aide d'une rapide étude) que la fonction $|H|(x)$ est bien strictement croissante pour $x > 0$, donc g_{dB} aussi).



$\varphi = \arg(-1) - \arg [(1-x^2)+3jx] = \pi - \phi$.

On a évidemment $\sin \phi > 0$, donc $\phi \in [0 ; \pi]$.

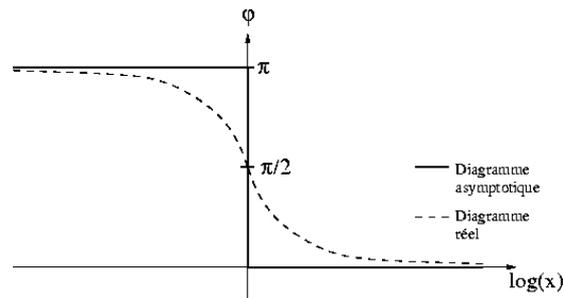
Si $x \rightarrow 0$, $\phi = \arctan(0) = 0$.

Si $x \rightarrow 1^-$, $\phi = \arctan(+\infty) = \pi/2$.

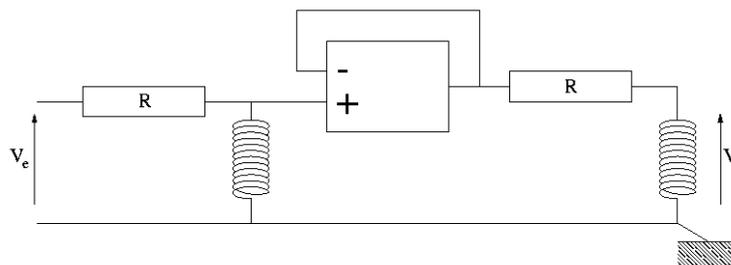
Si $x \rightarrow 1^+$, $\phi = \pi + \arctan(-\infty) = \pi/2$ (attention, dans ce cas ϕ est l'argument d'un nombre complexe à partie réelle négative, il faut donc ajouter π au résultat fourni par la fonction \arctan).

Si $x \rightarrow +\infty$, $\pi + \arctan(0) = \pi$. (avec la même remarque que précédemment).

Les valeurs de φ s'en déduisent immédiatement, d'où le graphe :



A.4.4. Pour cela, il ne faudrait pas qu'il y ait de courant qui entre dans la seconde cellule (RL). On peut réaliser ceci en intégrant un montage suiveur au niveau du point O :



Partie B : Étude du mouvement de satellites terrestres

B.1.1.a. La Lune effectue un mouvement de translation circulaire autour de la Terre avec une période $T_L = \frac{2\pi}{0,230} = 27,3 \text{ jours}$

B.1.1.b. La troisième loi de Képler s'écrit : $\frac{R_{TL}^3}{T_L^2} = \frac{GM_T}{4\pi^2}$, on en déduit la masse M_T de la Terre.

Numériquement, on obtient : $M_T = 6,02 \cdot 10^{24} \text{ kg}$. Cette valeur est tout à fait cohérente avec la valeur de $5,98 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ fournie par l'énoncé dans les données.

B.1.2. Le fait que la Lune présente toujours à la Terre la même face permet de déduire qu'elle possède également un **mouvement de rotation propre**, et que ce mouvement de rotation propre a **la même période que le mouvement de translation circulaire** de la Lune autour de la Terre.

B.1.3.a. Voir figure (I) feuille annexe.

Lorsque la Lune est nouvelle, la face qu'elle nous présente n'est pas éclairée par les rayons du Soleil, elle n'est donc pas visible depuis la Terre.

B.1.3.b. Voir figure (II) feuille annexe.

L'angle dont tourne la Lune en T_N jours peut s'écrire d'une part : $\frac{2\pi}{27,3} \times T_N$.

Il peut par ailleurs s'écrire $2\pi + \frac{2\pi}{365} \times T_N$ (par égalité des angles α notés sur la figure (II) de la feuille annexe).

On retrouve ainsi $T_N = \frac{1}{\frac{1}{27,3} - \frac{1}{365}} = 29,5$ jours.

B.2.1.a. On applique la relation fondamentale de la dynamique au satellite en orbite circulaire autour de la Terre, dans le référentiel terrestre, supposé galiléen. En projection sur la base de Frénet associée, on obtient :

$$\begin{cases} m \frac{dv}{dt} = 0 \\ m \frac{v^2}{R} = m \frac{M_T G}{R^2} \end{cases}$$

La première équation montre que $v = v_0$ constante et la seconde donne : $v_0 = \sqrt{\frac{M_T G}{R}}$

À la surface de la Terre, on peut écrire : $g_0 = \frac{GM_T}{R_T^2}$, donc $g_0 R_T^2 = GM_T$.

D'où la seconde expression de v_0 : $v_0 = R_T \sqrt{\frac{g_0}{R}}$

B.2.1.b. $R = R_T + h = 7202$ km. On en déduit $v_0 = 7,44$ km.s⁻¹

B.2.2. La vitesse de libération correspond à une énergie mécanique nulle, au niveau du sol ($r = R_T$) :

$$-\frac{GmM_T}{R_T} + \frac{1}{2}mv_l^2 = 0, \text{ soit } v_l = \sqrt{\frac{2GM_T}{R_T}}$$

$$= 11,2 \text{ km.s}^{-1}$$

B.2.3. $E = -\frac{GM_T m}{R} + m \frac{v^2}{2}$

Par ailleurs, d'après la relation fondamentale de la dynamique : $m \frac{v^2}{r} = \frac{GmM_T}{R^2}$.

Donc $E = -\frac{GmM_T}{2R} = -E_c$

Les frottements font diminuer l'énergie mécanique du satellite, on a donc $dE < 0$. Ceci implique $dE_c > 0$ (car on peut considérer les frottements de l'atmosphère suffisamment faible pour ne pas trop changer la forme de la trajectoire du satellite, au début tout au moins). Les frottements augmentent donc l'énergie cinétique du satellite, et par conséquent sa vitesse.

B.2.4. Le satellite n'est soumis qu'à la force de gravitation de la Terre, qui est conservative ; l'énergie mécanique E du satellite est donc constante.

On a $E = U_{\text{eff}} + \frac{1}{2}m\left(\frac{dr}{dt}\right)^2$, avec $\frac{1}{2}m\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \geq 0$.

On doit donc avoir $E \geq U_{\text{eff}}$.

La courbe (1), qui est sous la courbe U_{eff} pour tout r est donc impossible, aucune trajectoire ne lui correspond.

Il n'y a qu'un seul point de la courbe (2), d'abscisse r_0 , permettant de satisfaire à $E \geq U_{\text{eff}}$. La trajectoire correspondante est un cercle de rayon r_0 . Il s'agit d'un état lié.

Les points de la courbe (3) permettant de satisfaire à la condition sont ceux pour lesquels $r_1 \leq r \leq r_2$. Le satellite a alors une trajectoire elliptique. Il s'agit, là encore, d'un état lié.

La courbe (4) correspond au premier état libre ; le satellite peut aller à l'infini sur une trajectoire parabolique.

La courbe (5) correspond également à un état libre pour lequel la trajectoire du satellite est hyperbolique.

Partie C : Étude de quelques phénomènes irréversibles

C.1. Une transformation est **réversible** si le système et le milieu extérieur peuvent repasser par tous les états antérieurs, lorsqu'on fait varier en sens inverse les divers paramètres qui contrôlent l'évolution du système, avec inversion des divers transferts. Une transformation est **irréversible** si elle ne répond pas au critère précédent. C'est le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre.

Parmi les **phénomènes à l'origine de l'irréversibilité**, on peut citer :

- les flux de matière dus à des hétérogénéités de concentration, de pression ou de température ;
- le frottement mécanique, la perte d'élasticité ;
- les réactions chimiques en général.

(Seuls DEUX exemples sont demandés au candidat).

C.2.1. D'après Thalès, on voit que $\frac{dx_2}{2} = -dx_1$; d'où $dV_2 = Sdx_2 = -2Sdx_1 = -2dV_1$

C.2.2. Le système étant isolé, son énergie interne globale est constante : $U = U_1 + U_2 = \text{cste}$.
Donc $dU = 0 = dU_1 + dU_2$. Soit $dU_2 = -dU_1$

Par ailleurs

$$dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - 2 \frac{P_2}{T_2} \right)$$

C.2.3. Lorsque l'équilibre est atteint, $dS = 0$,
 et ce quels que soient dV_1 et dU_1 , ce qui mène à $T_1 = T_2$,
 puis $P_1 = 2 P_2$.

C.3.1. À l'équilibre thermodynamique, le solide est à T_2 ainsi que le thermostat (dont la température ne varie pas, par définition d'un thermostat).

C.3.2. S étant une fonction d'état, on invente un chemin réversible pour calculer ΔS_{solide} .

$$dS_{\text{solide}} = \frac{\delta Q}{T} = mc \frac{dT}{T}, \text{ d'où } \Delta S_{\text{solide}} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Numériquement, on obtient : $\Delta S_{\text{solide}} = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$

C.3.3. Pour le thermostat (source réversible de chaleur)

$$\Delta S_{\text{eau}} = - \frac{Q_{\text{solide}}}{T_2} = - \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2}$$

Numériquement, on obtient : $\Delta S_{\text{eau}} = -2,7 \text{ J.K}^{-1}$

C.3.4. $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{solide}} = +0,4 \text{ J.K}^{-1} > 0$
 Le système isolé évolue donc irréversiblement.

C.3.5. En remplaçant, avec T jouant le rôle de T_1 et $T + \Delta T$ celui de T_2 :

$$\Delta S_{\text{univers}} = mc \left(\ln \left(\frac{T + \Delta T}{T} \right) - \frac{\Delta T + T - T}{T + \Delta T} \right) \text{ ce qui donne la formule de l'énoncé.}$$

On peut réécrire ceci :

$$\Delta S_{\text{univers}} \approx mc \left(\frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 - \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T}} \right)$$

$$\Delta S_{\text{univers}} \approx mc \left(\frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 - \frac{\Delta T}{T} \left(1 - \frac{\Delta T}{T} \right) \right)$$

$$\Delta S_{\text{univers}} \approx \frac{mc}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2$$

En prenant ΔT suffisamment petit, on peut donc annuler dS donc rendre le processus « réversible à la limite ».

Partie D : Chimie, autour de l'élément oxygène

Chimie structurale

D.1.1. La structure électronique de l'oxygène, $Z = 8$, dans son état fondamental est : s^2p^6

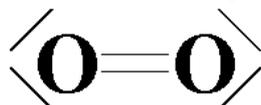
D.1.2. On appelle isotopes des atomes d'un même élément ayant des nombres de masse A différents. Deux isotopes possèdent donc le même nombre de protons, mais des nombres de neutrons différents.

${}^{16}_8\text{O}$: 8 protons et 8 neutrons.

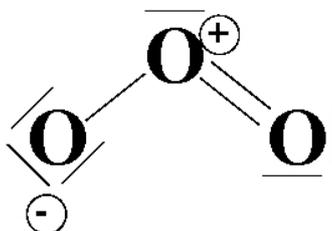
${}^{17}_8\text{O}$: 8 protons et 9 neutrons.

${}^{18}_8\text{O}$: 8 protons et 10 neutrons.

D.1.3. On peut proposer la formule de Lewis suivante pour l'oxygène :

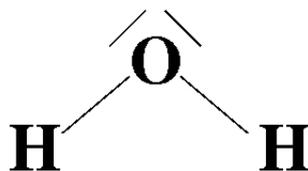


Pour O_3 , en supposant que la molécule n'est pas cyclique, on peut proposer la formule de Lewis suivante .



La molécule est du type AX_2E , il s'agit donc d'une molécule coudée.

D.1.4. On peut proposer la formule de Lewis suivante pour l'eau :



On peut proposer la formule de Lewis suivante pour l'eau oxygénée, encore appelée peroxyde d'hydrogène (en raison de la liaison peroxyde O-O dans la molécule) :

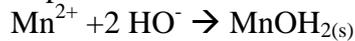


L'eau est une molécule coudée d'après la théorie de Gillespie, elle possède un moment dipolaire global non nul. En présence de la règle électrisée, les molécules d'eau du mince filet d'eau subissent une interaction électrostatique qui le fait dévier. **(1 point)**

Solutions aqueuses

Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

D.2.1. L'équation traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} avec les ions HO^- s'écrit :



(Vu que cette réaction peut être considérée comme quantitative, je la note directement avec une simple flèche, une notation avec une double flèche par le candidat sera bien sûr considérée comme juste).

On calcule les quantités initiales de chacun des réactifs introduites :

$$n(HO^-) = 1,0 / 40 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(Mn^{2+}) = 1,4 / 126 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, il faut $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol de HO^- pour pouvoir consommer tous les ions Mn^{2+} ; les ions hydroxyde sont donc bien en excès par rapport aux ions manganèse (II).

La précipitation commence dès que :

$$[HO^-]^2 \cdot [Mn^{2+}] \geq pK_s$$

$$[HO^-]^2 \geq \frac{pK_s}{[Mn^{2+}]}$$

$$pOH \leq \log \left(\sqrt{\frac{pK_s}{[Mn^{2+}]}} \right)$$

$$pH \geq 14 + \log \left(\sqrt{\frac{pK_s}{[Mn^{2+}]}} \right)$$

Numériquement, on trouve que la précipitation commence à $pH = 8,3$.

D.2.2. En prenant n.o.(O) = -II et n.o.(H) = + I, on obtient :

n.o.(Mn) = + II dans $Mn(OH)_2$ et + III dans $Mn(OH)_3$.

Le but de la manipulation étant de déterminer la quantité de dioxygène dissoute dans une eau, il ne faut pas laisser de l'air en contact avec cette solution. En effet, l'air contient du dioxygène qui peut se dissoudre dans l'eau, ce qui faussera le résultat du dosage (on obtiendrait une valeur en excès par rapport à la réalité).

D.2.3. L'espèce dosée étant O_2 , il faut qu'il y ait suffisamment de $Mn(OH)_2$ pour consommer tout le dioxygène présent. C'est donc $Mn(OH)_2$ qui doit se trouver en excès.

D.2.4. Là encore, il faut faire vite lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique, afin de ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre dans la solution étudiée ce qui fausserait les résultats du dosage.

Après cet ajout, il n'est néanmoins plus nécessaire de reboucher car les réactions (2) et (3) se font quasi-instantanément et, une fois faites, le dioxygène dissous ne peut plus oxyder Mn^{2+} . Il n'est donc plus gênant, à ce moment, qu'un excès de dioxygène soit dissous dans la solution.

D.2.5. L'équation (4) s'écrit : $2 Mn^{3+} + 2 I^- \rightarrow 2 Mn^{2+} + I_2$.

(J'ai directement mis une simple flèche car on va montrer que la réaction est quantitative; une réponse d'un candidat, qui n'aurait pas encore calculer la constante d'équilibre, avec une double flèche est correcte également).

La constante d'équilibre a pour expression : $K = \frac{[Mn^{2+}]^2.[I_2]}{[Mn^{3+}]^2.[I^-]^2}$.

Les formules de Nernst relatives aux deux couples intervenant dans cette réaction s'écrivent :

- couple Mn^{3+}/Mn^{2+} : $E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}$

- couple I_2 / I^- : $E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]}$

On a égalité des deux couples lors de l'équilibre d'oxydoréduction $E_1 = E_2$, ce qui mène à l'expression de la constante K de la réaction :

$$K = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,03}} = 2,2 \cdot 10^9.$$

On peut donc en conclure que cette réaction est quantitative.

D.2.6. Il s'agit ici de doser le diiode formé par la réaction (4) à l'aide des ions thiosulfate. La réaction de dosage s'écrit :



(Là encore, vu qu'il s'agit d'une réaction de dosage, qui se doit d'être quantitative, je note l'équation de réaction avec une simple flèche).

L'empois d'amidon permet de repérer l'équivalence. Ajouté avant l'équivalence, il colore la solution en bleu. La solution se décolore à l'équivalence.

D.2.7.

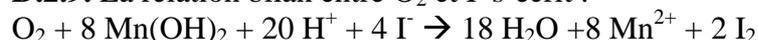
- Quantité de diiode dosé : d'après (5), $n(I_2) = V_e \times \frac{C_0}{2}$.
- Quantité de Mn^{3+} formé : d'après (4), $n(Mn^{3+}) = n(I_2) \times 2$.
- Quantité de O_2 initialement présent : d'après (1), $n(O_2) = \frac{n(Mn^{3+})}{4}$.

Enfinement : $[O_2] = \frac{n(O_2)}{V_0} = \frac{V_e \times C_0}{4V_0}$

D.2.8. Numériquement, on obtient : $[O_2] = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Cette concentration correspond à un titre massique $t(O_2) = 17,6$. D'après le tableau fourni, il s'agit d'une eau d'excellente qualité.

D.2.9. La relation bilan entre O_2 et I^- s'écrit :



Les ions Mn^{2+} n'interviennent pas dans ce bilan ; ils ne sont là que pour jouer le rôle de catalyseur.

Cinétique chimique Décomposition de l'ozone atmosphérique

D.3.1.a. Un intermédiaire réactionnel est une entité très réactive qui apparaît dans le mécanisme traduisant une réaction, mais qui ne figure pas dans l'équation bilan.

Pour ce qui est du mécanisme de décomposition de l'ozone, le radical libre $\cdot O\cdot$ est un intermédiaire réactionnel.

D.3.1.b. On applique le principe de Bodenstein à l'intermédiaire réactionnel $\cdot O\cdot$:

$$\frac{d[\cdot O\cdot]}{dt} = 0 = k_1[O_3]^2 - k_{-1}[O_3][O_2][\cdot O\cdot] - k_2[O_3][\cdot O\cdot]$$

$$\text{D'où : } [\cdot O\cdot] = \frac{k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_3][O_2] + k_2[O_3]}$$

$$\text{Compte-tenu de la stœchiométrie de la réaction, } v = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}.$$

$$\text{Or, } \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3]^2 - k_{-1}[O_3][O_2][\cdot O\cdot] + 2k_2[O_3][\cdot O\cdot].$$

$$\text{Par combinaison de ces relations, on obtient : } v = \frac{k_1 k_2 [O_3]}{k_2 + k_{-1}[O_2]}$$

D.3.1.c. O dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de la réaction, car plus sa concentration augmente et plus la vitesse de la réaction diminue.

D.3.2.a. Une réaction en chaîne comporte trois étapes :

- l'initiation (ou amorçage) : cette étape correspond à la formation, dans le milieu réactionnel, des intermédiaires réactionnels.
- la propagation : les intermédiaires sont consommés et régénérés par le processus qui permet à la réaction de se faire.
- La rupture (ou terminaison) : les intermédiaire sont consommés (par exemple par recombinaison).

Ici, (1) est l'initiation, (2) et (3) constituent la phase de propagation, et (4) est la rupture.

D.3.2.b. Le dichlore intervient de manière favorable dans l'expression de la vitesse, il joue donc bien un rôle de catalyseur.

D.3.2.c. La vitesse d'initiation $v_i = k_1[Cl_2][O_3]$.

$$\text{En formant le rapport de } v \text{ et de } v_i, \text{ on obtient : } l = k_3 \sqrt{\frac{1}{2k_1 k_4}} \sqrt{\frac{[O_3]}{[Cl_2]}}$$

On constate que l est inversement proportionnel à $[Cl_2]$ une augmentation de la concentration en dichlore diminue donc la longueur de chaîne.

D.3.2.d. L'expression de la vitesse globale peut être mise sous la forme $v = k[Cl_2]^{1/2}[O_3]^{3/2}$ avec $k = (k_1/2k_4)^{1/2}k_3 = A \exp(-E_a/RT)$.

$$\text{D'où } E_a = E_{a3} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})$$

FEUILLE À RENDRE AVEC LA COPIE

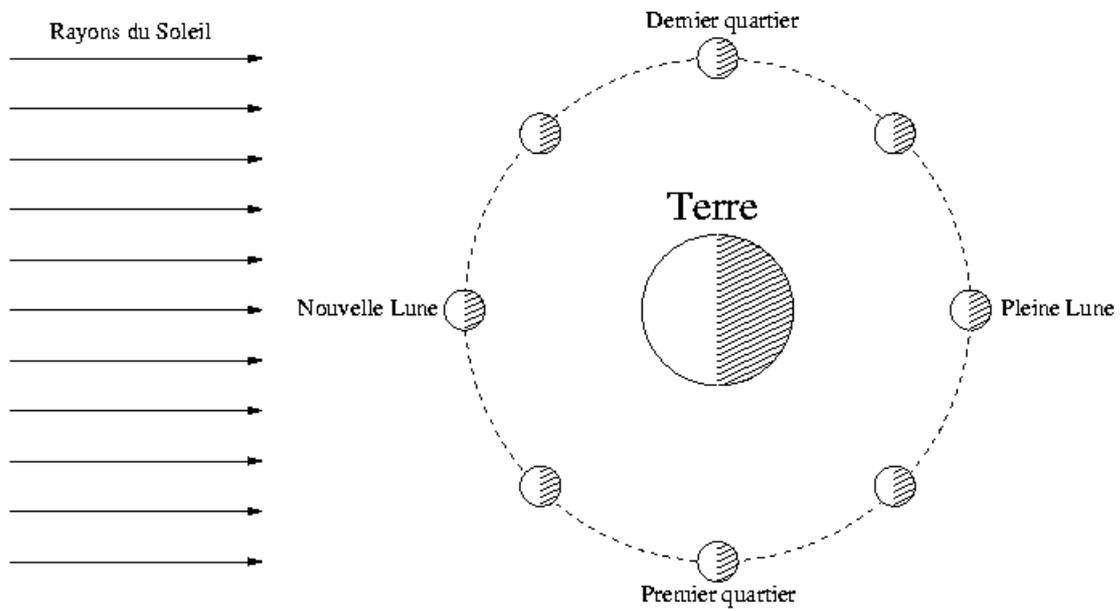


Schéma I

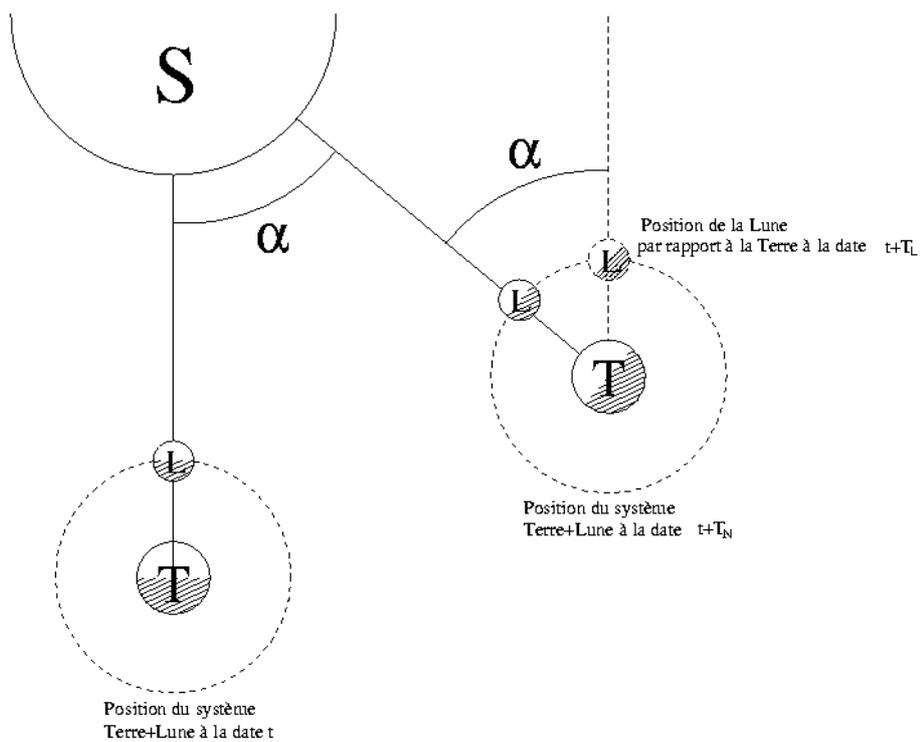


Schéma II