Filtrage et cinétique chimique

Question de cours

Établir l'expression de l'accélération dans le cas d'un mouvement circulaire uniforme et la commenter (direction, sens, norme).

Exercice 1 : Cinétique d'une transformation redox

On s'intéresse à la transformation en solution aqueuse d'équation bilan

$$Fe^{2+} + Co^{3+} = Fe^{3+} + Co^{2+} .$$

On mélange à 25 °C un volume $V = 100\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et le même volume d'une solution contenant des ions Co^{3+} à la même concentration. La concentration $[Fe^{2+}]$ est déterminée expérimentalement au cours du temps.

t (s)	20	40	60	80	100	120
$[Fe^{2+}] \times 10^4$ $(\mathrm{mol \cdot L^{-1}})$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	0,86

1 - Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2.

2 - En déduire la valeur de la constante cinétique.

3 - Proposer une méthode de détermination des ordres partiels.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

Voir ici pour les réponses : `http://www.sosryko.fr/atelier/ExosResolus/CinChim/ERCC_04_2Reactifs.pdf`.
(la rédaction n'est sans doute pas celle que j'aurais faite.)

Étienne Thibierge, 17 février 2018, www.etienne-thibierge.fr

Filtrage et cinétique chimique

Question de cours

Établir la courbe à tracer et analyser pour vérifier qu'une réaction admet un ordre par la méthode différentielle, c'est-à-dire sans formuler d'hypothèse sur la valeur de cet ordre.

Exercice 1 : Mesure d'impédance par détection synchrone [oral TPE-EIVP]

On cherche à identifier un dipôle inconnu d'impédance $\underline{Z} = X + \mathrm{j}Y$, à l'aide du montage représenté figure 1 qui porte le nom de « montage de détection synchrone ».

Le bloc central est un multiplieur, dont l'impédance d'entrée est infinie et la tension de sortie proportionnelle aux deux tensions d'entrée : $V_3 = kV_1V_2$ avec k une constante connue. Les autres composants R_0, R_1 et C_1 sont connus. Le circuit est traversé par le courant $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$.

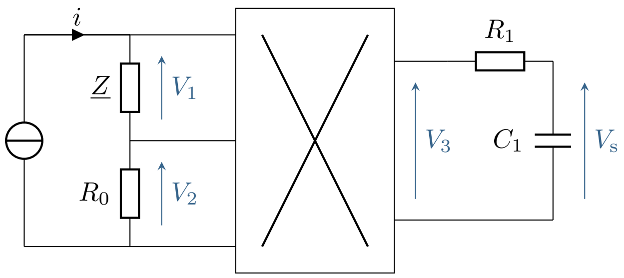


Figure 1 – **Schéma du montage de détection synchrone.**

1 - Quel type de filtre forme le bloc R_1, C_1 ? Rappeler les deux grandes utilités de ce type de filtre.

2 - Déterminer sa fonction de transfert.

3 - Tracer son diagramme de Bode asymptotique.

4 - Expliquer la différence entre

$$U_1 \cos(\omega t) \times U_2 \cos(\omega t + \varphi) \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Re}\left(U_1\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \times U_2\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}(\omega t+\varphi)}\right).$$

5 - Montrer que l'on peut trouver une condition sur R_1 et C_1 telle que V_s soit quasiment constante. En déduire comment déterminer X.

6 - On remplace R_0 par un condensateur C_0. Montrer que l'on peut trouver Y.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

$\boxed{1}$ Passe-bas, qui peut éliminer les hautes fréquences du spectre d'un signal ou agir en intégrateur sur les signaux hautes fréquences.

$\boxed{2}$ cf. cours

$\boxed{3}$ cf. cours

$\boxed{4}$ Les deux expressions ne sont pas égales.

$$\cos(\omega t)\cos(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2}\left[\cos(2\omega t + \varphi) + \cos\varphi\right]$$
$$\mathrm{Re}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t}\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}(\omega t+\varphi)}\right) = \cos(2\omega t + \varphi)$$

$\boxed{5}$ Compte tenu de l'expression de i alors $\underline{i} = I_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t}$ réel. Comme l'impédance d'entrée du multiplieur est infinie, alors $\underline{Z}$ et R_0 sont traversés par le courant i, donc

$$\underline{V_1} = \underline{Z} I_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \qquad \text{soit} \qquad v_1(t) = \mathrm{Re}\, \underline{V_1} = X I_0 \cos(\omega t) - Y I_0 \sin(\omega t)\,.$$

Comme $v_2(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t)$ alors

$$v_3(t) = k v_1(t) v_2(t) = k R_0 X {I_0}^2 \cos^2(\omega t) - k R_0 {I_0}^2 Y \cos(\omega t) \sin(\omega t)\,.$$

Or $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2}\left(1 + \cos(2\omega t)\right)$ et $\cos(\omega t)\sin(\omega t) = \frac{1}{2}\sin(2\omega t)$, d'où

$$v_3(t) = \frac{1}{2} k R_0 X {I_0}^2 + \frac{1}{2} k R_0 X {I_0}^2 \cos(2\omega t) - \frac{1}{2} k R_0 {I_0}^2 Y \sin(2\omega t)\,.$$

Si la pulsation de coupure $1/R_1C_1 \ll 2\omega$ alors le signal de sortie V_s ne conserve que la composante continue. Comme tout est connu, une mesure de son amplitude permet de déterminer X.

6 Si on met un condensateur C_0 à la place de R_0, alors

$$\underline{V_2} = \frac{1}{\mathrm{j} C_0 \omega} I_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} = \frac{I_0}{C\omega}\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)}$$

ce qui permet d'écrire

$$v_2(t) = \frac{I_0}{C\omega} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{I_0}{C\omega} \sin(\omega t)\,.$$

On a alors

$$v_3(t) = \frac{k X {I_0}^2}{C\omega} \cos(\omega t) \sin(\omega t) - \frac{Y {I_0}^2}{C\omega} \sin^2(\omega t)\,.$$

La logique est la même que tout à l'heure, puisque $\sin^2(\omega t) = \frac{1}{2}\left(1 - \cos(2\omega t)\right)$.

Filtrage et cinétique chimique

Question de cours

En s'appuyant sur un schéma, définir les coordonnées polaires, le vecteur déplacement élémentaire et la base polaire associée.

Exercice 1 : Cinétique de sapinification

On étudie la cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle par une solution aqueuse de soude,

$$\mathrm{HCOOC_2H_5 + HO^- \longrightarrow HCOO^- + C_2H_5OH}$$

Juste après le mélange, les concentrations sont telles que $[\mathrm{HCOOC_2H_5}]_0 = [\mathrm{HO^-}]_0 = c_0 = 10\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$. La transformation est suivie par conductimétrie.

1 - Rappeler la composition de la soude.

2 - En s'appuyant sur un bilan matière, exprimer l'avancement volumique $x(t)$ en fonction de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution.

3 - On fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif. Montrer que dans ce cas

$$y(t) = \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 k t\,.$$

4 - On représente figure y en fonction de t. Conclure et déterminer la constante de vitesse.

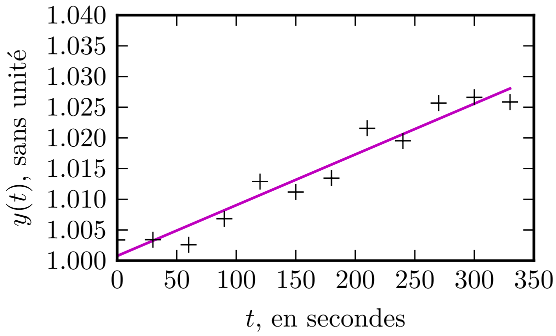


Figure 1 – **Suivi cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle.** La régression linéaire faite avec Python donne une droite d'équation $Y = aX + b$ avec $a = 8{,}3\cdot 10^{-5}$ et $b = 1{,}00$.

5 - Déterminer le temps de demi-réaction.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

$\boxed{1}$ Solution aqueuse contenant les ions $\mathrm{HO^-}$ et $\mathrm{Na^+}$.

$\boxed{2}$ Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(\mathrm{Na^+})c_0 + \lambda(\mathrm{HO^-})(c_0 - x) + \lambda(\mathrm{HCOO^-})x \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{\sigma - \left[\lambda(\mathrm{Na^+}) + \lambda(\mathrm{HO^-})\right] C_0}{\lambda(\mathrm{HCOO^-}) - \lambda(\mathrm{HO^-})}\,.$$

$\boxed{3}$ Conditions initiales stœchiométriques donc ordre global 2 :

$$v = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(c_0 - x)^2$$

On fait la séparation des variables etc.

$$\int_0^{x(t)} \frac{\mathrm{d}x}{(c_0 - x)^2} = k\int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{d'où} \qquad \frac{1}{c_0 - x(t)} - \frac{1}{c_0 - 0} = kt \qquad \text{soit} \qquad \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 k t\,.$$

Primitive du type $-u'/u^2$.

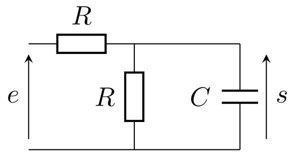
4 La régression linéaire donne une droite de pente $c_0 k = 8{,}16 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{s^{-1}}$ d'où

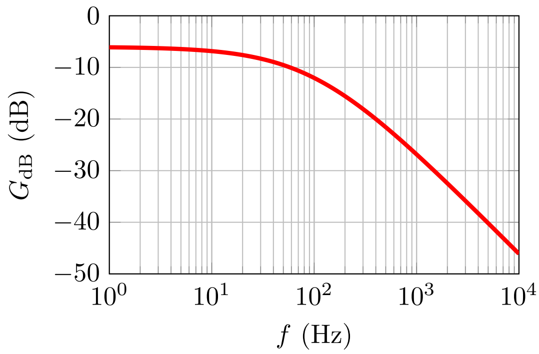
$$k = 8{,}16 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

Filtrage et cinétique chimique

Exercice 1 : Passe-bas atténué

On s'intéresse au filtre dont le schéma et le diagramme de Bode en gain sont représentés ci-dessous.





1 - Justifier sans calcul le type de filtre dont il s'agit.

2 - On envoie à l'entrée du filtre le signal

$$e(t) = E_{\mathrm{m}} \left[\cos(2\pi f t + \varphi_0) + \cos(2\pi f' t + \varphi_0)\right]$$

avec $f = 30\,\mathrm{Hz}$ et $f' = 4\,\mathrm{kHz}$. On récupère en sortie du filtre

$$s(t) = S_{\mathrm{m}} \cos(2\pi f t + \varphi) + S'_{\mathrm{m}} \cos(2\pi f' t + \varphi')$$

Déterminer le rapport $S_{\mathrm{m}}/S'_{\mathrm{m}}$.

3 - Déterminer sa fonction de transfert et l'écrire sous forme canonique

$$\underline{H} = \frac{H_0}{1 + \mathrm{j}\dfrac{\omega}{\omega_{\mathrm{c}}}}$$

en précisant H_0 et ω_{c}. Déduire du diagramme de Bode l'ordre de grandeur du produit RC et retrouver la pente des asymptotes.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

$\boxed{1}$ TBF : pont diviseur de tension, $s = e/2$; THF : $s = 0$ car condensateur équivalent à un fil.

$\boxed{2}$ Comme les signaux ont même amplitude,

$$\frac{S_{\mathrm{m}}}{S'_{\mathrm{m}}} = \left|\frac{\underline{H}(f)}{\underline{H}(f')}\right|$$

Or $G_{\mathrm{dB}}(f) = -8\,\mathrm{dB}$ donc $|\underline{H}(f)| = 10^{-8/20}$. De même, $G_{\mathrm{dB}}(f') = -38\,\mathrm{dB}$ donc $|\underline{H}(f)| = 10^{-38/20}$. Finalement,

$$\frac{S_{\mathrm{m}}}{S'_{\mathrm{m}}} = 10^{(-8+38)/20} \sim 31$$

$\boxed{3}$ Admittance du RC parallèle : $\underline{Y_{RC}} = \dfrac{1 + \mathrm{j}RC\omega}{R}$. Diviseur de tension :

$$\underline{H} = \frac{\underline{Z_{RC}}}{R + \underline{Z_{RC}}} \frac{1}{1 + R\underline{Y_{RC}}} = \frac{1}{2 + \mathrm{j}RC\omega} = \frac{1/2}{1 + \mathrm{j}\dfrac{RC}{2}\omega}$$

Donc $\omega_{\mathrm{c}} = 2/RC$ est la pulsation de coupure à $-3\,\mathrm{dB}$. Par lecture du diagramme, on peut déterminer $f_{\mathrm{c}} = 30\,\mathrm{Hz}$ d'où

$$RC = \frac{2}{\omega_{\mathrm{c}}} = \frac{1}{\pi f_{\mathrm{c}}} = 1 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{s}.$$

Asymptote TBF :

$$\underline{H} \sim \frac{H_0}{1} = H_0 \qquad \text{d'où} \qquad G_{\mathrm{dB}} = 20 \log |H_0| = \mathrm{cte}$$

Asymptote THF :

$$\underline{H} \sim \frac{H_0}{\mathrm{j}\dfrac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}} \qquad \text{d'où} \qquad G_{\mathrm{dB}} = 20 \log |H_0| - 20 \log \frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}$$

donc pente de -20 dB/décade.