

# Semaine 19 : du 2 au 6 février

---

*La colle commence par une application de cours extraite de la liste ci-dessous et se poursuit par un exercice.*

*Je rappelle que vous trouverez sur mon site la version complétée du poly de cours, ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler tout lien manquant ou défectueux.*

---

## Au programme

---

### Chapitre C5 : Titrages

Applications de cours et exercices.

- Critères pour qu'une réaction puisse servir de support à un titrage ;
- Montage expérimental usuel ; vocabulaire ;
- Bilan de matière au cours d'un titrage, relation entre quantités de matière à l'équivalence ;
- Méthodes de repérage de l'équivalence : colorimétrie, indicateur coloré (= couple  $\neq$  une unique espèce chimique), début de précipitation, pH-métrie (méthode des tangentes et de la dérivée), conductimétrie (rupture de pente à l'équivalence) ;
- Mesure de  $pK_a$  à la demi-équivalence d'un titrage acide faible + base forte ;
- Titrages en deux étapes, indirect (= par déplacement) et en retour (= par excès) ;
- Titrages compétitifs, critère de simultanéité ou de succession, conséquence sur les courbes de suivi ;
- Interprétation (ou prédiction) de la nature successive ou simultanée par la lecture de courbes de distributions calculées numériquement.
- ✖ Un premier TP sera fait mardi, les questions expérimentales doivent donc rester accessibles et s'appuyer sur les acquis de Terminale des étudiants.
- ✖ Nous avons revu l'écriture des équations de réaction d'oxydoréduction, mais les étudiants n'ont encore aucun outil permettant de prédire leur nature quantitative ou non.

### Chapitre E5 : Filtrage

Applications de cours et exercices.

- Développement en série de Fourier d'un signal périodique, vocabulaire, contenu physique des harmoniques haute et basse fréquence ;
- Valeur moyenne, valeur efficace ; lien avec le développement de Fourier ;
- Fonction de transfert harmonique d'un filtre linéaire, sens physique du module et de l'argument, lien à l'équation différentielle ;
- Gain en décibel, diagramme de Bode en gain et en phase ;
- Bande passante ;
- Exemples fondamentaux : passe-bas du premier ordre, passe-haut du premier ordre, passe-bande, passe-bas du deuxième ordre ; impact de la résonance sur le fonctionnement d'un filtre d'ordre 2 ;
- Calcul du signal de sortie d'un filtre « harmonique par harmonique » ;
- Comportements moyennneur, dérivateur et intégrateur ; traduction dans le diagramme de Bode ; réalisation pratique et limitation des filtres passifs pour réaliser ces fonctions ;
- Influence de la charge sur le fonctionnement d'un filtre ;
- La fonction de transfert d'une association n'est pas le produit des fonctions de transfert en sortie ouverte ;
- Impédances d'entrée et de sortie d'un quadripôle linéaire ; conséquence pour les associations de filtres.

- ✱ Les formes canoniques des fonctions de transfert des filtres du deuxième ordre ne sont pas à connaître et doivent systématiquement être rappelées, en revanche les étudiants doivent savoir tracer le diagramme de Bode en gain de n'importe quelle fonction de transfert fournie.

## Applications de cours

*Ces applications de cours sont des « briques élémentaires » des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.*

*Le travail demandé consiste à se les approprier, afin d'être capable de les réinvestir dans un sujet d'écrit ou d'oral. Je n'attends pas des étudiants un apprentissage par cœur, mais j'attends qu'ils les aient travaillées suffisamment pour les mener à bien en autonomie, c'est-à-dire savoir refaire seul les raisonnements, sans aide de l'interrogateur.*

**C5.1** - On fait réagir un volume  $V_0$  d'une solution contenant des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  (couple redox  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ) en concentration  $C_0$  inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ). On dose ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium (couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C$  connue. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration  $C_0$  en fonction du volume équivalent  $V_E$ .

**C5.2** - On prélève un volume  $V_0$  d'une solution contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de concentration  $C_0$  inconnue, que l'on fait réagir avec un volume  $V'$  d'une solution d'oxalate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) à la concentration  $C'$  apportée en excès, ce qui forme un précipité d'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$ . Après avoir éliminé le précipité par filtration, on titre l'excès d'ions oxalate restant dans le milieu par une solution de permanganate de potassium à la concentration  $C$  (couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration  $C_0$  en fonction du volume équivalent  $V_E$ .

**C5.3** - On titre  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'un mélange d'acide éthanóïque à la concentration  $C_1$  et de chlorure d'ammonium à la concentration  $C_2$  par de la soude à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On observe deux sauts de pH pour des volumes de soude versés égaux à 8 et 13 mL. On donne  $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ . Écrire les réactions des titrages mis en jeu, et justifier qu'ils sont successifs. Lequel a lieu en premier ? En déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

**C5.4** - L'acide tartique, noté symboliquement  $\text{H}_2\text{T}$ , est un diacide de  $\text{p}K_a$  successifs 3,0 et 4,3. On titre un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'acide tartique de concentration inconnue  $C_0$  par de la soude à la concentration  $C = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe de suivi pH-métrique fait apparaître un unique saut pour  $V_E = 12 \text{ mL}$ . Écrire les réactions des titrages mis en jeu, expliquer pourquoi un seul saut de pH est observable, puis déterminer la concentration  $C_0$ .

*Le critère de succession sous la forme  $K_1/K_2 > 10^4$  ou  $\Delta \text{p}K_a > 4$  est à connaître et à utiliser sans démonstration.*

**E5.1** - Calculer la valeur moyenne et la valeur efficace d'un signal sinusoïdal. En déduire la valeur moyenne d'un signal périodique quelconque.

**E5.2 - Filtre RC passe-bas** : tension de sortie aux bornes du condensateur.

- Établir la fonction de transfert et l'écrire sous forme canonique.
- Construire le diagramme de Bode en gain et en phase en fonction de la pulsation réduite.
- Définir et calculer la bande passante.

**E5.3 - Filtre RC passe-haut** : tension de sortie aux bornes de la résistance.

- Établir la fonction de transfert et l'écrire sous forme canonique.
- Construire le diagramme de Bode en gain et en phase en fonction de la pulsation réduite.
- Définir et calculer la bande passante.

**E5.4 - Filtre passe-bande d'ordre 2** :

$$\underline{H}(x) = \frac{1}{1 + jQ \left( x - \frac{1}{x} \right)}$$

- Construire le diagramme de Bode en gain pour  $Q = 0,1$  et  $Q = 100$  en fonction de la pulsation réduite.
- Définir la bande passante et rappeler son expression sans démonstration (qu'il faut savoir faire, mais la question est déjà longue). Comment choisir le facteur de qualité pour rendre le filtre plus sélectif ?

**E5.5 - Filtre passe-bas d'ordre 2 :**

$$\underline{H}(x) = \frac{1}{1 - x^2 + \frac{jx}{Q}}$$

- (a) Construire le diagramme de Bode en gain pour  $Q = 0,1$  et  $Q = 100$  en fonction de la pulsation réduite.
- (b) Comment choisir le facteur de qualité pour un comportement optimal du filtre ?

**E5.6** - Définir un filtre dérivateur et montrer comment un tel comportement se traduit dans le diagramme de Bode. En déduire une réalisation pratique d'un tel filtre.

**E5.7** - Définir un filtre intégrateur et montrer comment un tel comportement se traduit dans le diagramme de Bode. En déduire une réalisation pratique d'un tel filtre.

---

**À quoi s'attendre pour les programmes suivants ?**

---

- Chapitre T1 : Introduction à la thermodynamique.
- Chapitre C6 : Oxydoréduction.