

A- Électrocinétique : circuits et mesures

2

1. Modélisation linéaire d'un circuit

1.1) Le générateur « de Norton » équivalent est constitué d'une **source de courant** $\eta(t) = e(t)/R_g$ **en parallèle avec** R_g ; schéma demandé ; *tout ou rien*

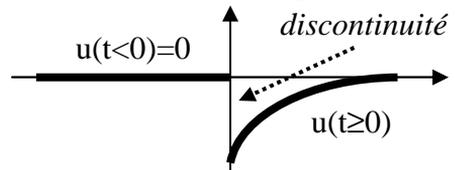
1.2) Avec les notations du schéma et les conventions usuelles :
Eq1 : $u = e - R_g \cdot i$; **Eq2** : $u = L \cdot di_1/dt$; **Eq3** : $u = R \cdot (i - i_1)$. *- 1/2 pt par erreur*

1.3) En **régime permanent**, les grandeurs sont constantes : Eq2 \Rightarrow $u(0^-) = 0$.
 On en déduit par Eq1 et Eq3 : $i = i_1 = E/R_g$ (l'inductance court-circuite R).

1.4) Soit on considère le circuit résultant $L // (R/R_g)$ et le résultat est immédiat, soit on reprend les 3 relations de 1.2) avec $e = 0$, l'éq. diff. venant de Eq2 après expression de $i_1 = f(u)$.
 On obtient : $du/dt + u/\tau = 0$ avec $\tau = L \cdot (R + R_g)/(R \cdot R_g)$.

1.5) Propriété remarquable : **continuité de i_1** ; on a donc $i_1(0^+) = i_1(0^-) = E/R_g$. (0.5)
 Eq1 ($e=0$) et Eq3 $\Rightarrow u(t \geq 0) = -(R \cdot R_g)/(R + R_g) \cdot i_1$, d'où : $u(0^+) = -E \cdot R/(R + R_g)$. (0.5)

1.6) éq. diff. $\Rightarrow u(t \geq 0) = k \cdot \exp(-t/\tau)$ donc avec $u(0^+)$: $u(t \geq 0) = -E \cdot R/(R + R_g) \cdot \exp(-t/\tau)$.
 La rep. graph. doit montrer :
 le **passage d'un RP à l'autre**,
 avec **discontinuité**.



2. Générateur et oscilloscope

2.1) Le voltmètre ne prélève aucun courant.
 mesure (1) : résistance de charge infinie \Rightarrow **on mesure la tension à vide** : $E = 6 \text{ V}$;
 mesure (2) : le circuit équivaut à une source (E) alimentant un **diviseur de tension** donc on mesure $U(R_c) = E \cdot R_c/(R_c + R_g)$; lorsque $U = E/2$ on a $R_c = R_g$ d'où **$R_c = 50 \Omega$** .

2.2) $\underline{Z} = R + 1/jC\omega \Rightarrow Z = |Z|$ décroît avec ω et **$Z_{\min} = R$** en HF ; le géné fonctionnera comme une source à tte fréquence si $Z_{\min} = R \gg R_g$.

2.3) $\underline{H} = \underline{U}_c/\underline{E} = \underline{Z}_c/(R + \underline{Z}_c) = 1/(1 + R \cdot \underline{Y}_c) = 1/(1 + jRC\omega)$;
 filtre **passé-bas** ; ω_c t.q. **$H(\omega_c) = H_{\max}/\sqrt{2}$**
 soit $\omega_c = 1/RC$. A.N. : **$f_c = \omega_c/2\pi \approx 1,54 \text{ kHz}$** .

2.4) BF $\Rightarrow C =$ coupe-circuit \Rightarrow division de tension et **$H_0 = R_0/(R + R_0)$** .
 (pas de point si réponse à partir de \underline{H} trouvée en 2.6)

2.5) **$\underline{Y} = 1/R_0 + j(C + C_0) \cdot \omega$** ; $\underline{i} = \underline{Y} \cdot \underline{s} \Rightarrow$ **grandeurs en phase à BF**.

2.6) $\underline{H}' = \underline{s}/\underline{e} = 1/(1 + R \cdot \underline{Y}) = 1/(1 + R/R_0 + jR \cdot (C + C_0) \cdot \omega) = \underline{H} = \frac{H_0}{1 + j \frac{R \cdot R_0}{R + R_0} (C + C_0) \cdot \omega}$;

$$\underline{H} = \frac{H_0}{1 + j \frac{\omega}{\omega_0}}$$
 avec $\omega_0 = \frac{R + R_0}{R \cdot R_0} \cdot \frac{1}{C + C_0}$.

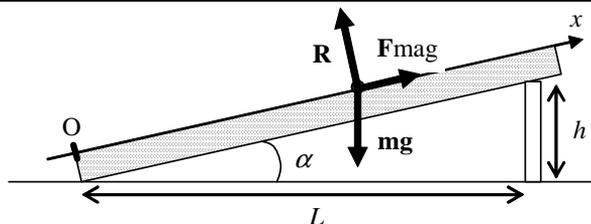
2.7) $H(\text{BF})$ passe de 1 à **$H_0 = 1/1,0047$** : diminution relative $\approx 0,5\%$;
 $f_c \approx 1539 \text{ kHz}$ passe à $f'_c \approx 1544 \text{ kHz}$; augmentation relative $\approx 0,3\%$;
 CCL : en pratique **l'oscilloscope modifie très peu les caractéristiques du circuit**.

B- Mécanique : modélisation d'un oscillateur

22

1. Étude énergétique d'un oscillateur1.1) $\delta W(\mathbf{F}) = -dE_p$ ou $W(\mathbf{F}) = -\Delta E_p$ ou $\mathbf{F} = -\text{grad}(E_p)$.démonstrée : $-dE_p = (-k \cdot x \cdot dx) \cdot (dx \cdot ex) \Rightarrow E_p(x) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 + \text{cste.}$ (ou par grad)1.2) $E_m = E_0 + \alpha \cdot (y - Y_0)^2 + \frac{1}{2} \cdot m \cdot (dy/dt)^2 = \text{cste} \Rightarrow d^2y/dt^2 + 2 \cdot \alpha/m \cdot y = 2 \cdot \alpha/m \cdot Y_0$.Oscillations harmoniques autour de Y_0 ; $\omega = (2\alpha/m)^{1/2}$; période $T = 2\pi/\omega = \pi \cdot (2m/\alpha)^{1/2}$.1.3) $E_p = E_{p1} + E_{p2} = 2 \cdot (\frac{1}{2} \cdot k \cdot y^2 + \text{cste})$ soit $E_p = k \cdot y^2 + \text{cste}$.**C'est la situation précédente avec $Y_0 = 0$ et $\alpha = k$, donc $d^2y/dt^2 + 2 \cdot k/m \cdot y = 0$ (non demandée) et la période est $T_0 = \pi \cdot (2m/k)^{1/2}$; A.N. : $T_0 \approx 0,31$ s.**1.4) $[F] = [\beta \cdot m \cdot v] = [m \cdot a] \Rightarrow [\beta] = 1/T$ ou β en s^{-1} .1.5) Par TEM, l'équation différentielle devient : $d^2y/dt^2 + \beta \cdot dy/dt + 2 \cdot k/m \cdot y = 0$.Oscillations \Leftrightarrow régime pseudo-périodique, soit $\Delta < 0$ pour le polynôme caractéristique : $\Delta = \beta^2 - 4 \cdot (2 \cdot k/m) < 0 \Leftrightarrow \beta < (8 \cdot k/m)^{1/2} = 40$ s $^{-1}$.**2. Modélisation d'un dispositif expérimental**

2.1) Bilan des forces à l'équilibre sur un schéma (tout ou rien).

rq : 1 pt ça fait bcp mais il faut le tps et puis ça paye la lecture, et la compréhension du « machin »2.2) Sur Ox : $F = mg \cdot \sin\alpha$ or $\sin\alpha \sim \alpha \sim \tan\alpha = h/L$ d'où : $x_e = x_0 \cdot (kL/mgh)^{1/n}$.2.3) On en déduit : $\ln(h) = \ln(kL/mg) - n \cdot \ln(x_e/x_0)$ et les points sont effectivement alignés.A partir du tableau de valeurs, on calcule par régression $\ln(h) \approx -13,56 - 4,06 \cdot \ln(x_e/x_0)$.Finalement : $n \approx 4$ et $k \approx 2 \cdot 10^{-6}$ N. NB : tolérer dispersion des valeurs pour k.2.4) $E_p(\text{mag})$ t.q. $-dE_p = (k \cdot x_0^n \cdot x^{-n} \cdot dx) \cdot (dx \cdot ex) \Rightarrow E_p(\text{mag}) = k \cdot x_0^n \cdot x^{-n+1}/(n-1) + \text{cste}$. $E_p(\text{mg}) = mg \cdot x \cdot \sin\alpha + \text{cste} = mg \cdot x \cdot h/L + \text{cste}$ Ep additive $\Rightarrow E_p(x) = \frac{mgh}{L} \cdot x + \frac{k}{n-1} \cdot x_0^n \cdot x^{1-n} + \text{cste}$ en fcn de x_0, k, m, g, L, h et n ;or $mg \cdot h/L = k \cdot (x_0/x_e)^n$ d'où $E_p(x) = k \cdot \left(\frac{x_0}{x_e}\right)^n \cdot x + \frac{k}{n-1} \cdot x_0^n \cdot x^{1-n} + \text{cste}$ en fcn de x, x_0, x_e, k, n .2.5) Développement d'ordre 2 $\Rightarrow K = d^2E_p/dx^2(x = x_e)$ soit $K = n \cdot k \cdot \frac{x_0^n}{x_e^{n+1}} = n \cdot \frac{k}{x_0} \cdot \left(\frac{x_0}{x_e}\right)^{n+1}$.NB : l'expression complète de $E_p(x \approx x_e)$ n'est pas demandée.2.6) $F(x) = -dE_p/dx \Rightarrow$ au $V(x_e)$: $F(x) = -K \cdot (x - x_e)$, cqfd.2.7) cf. 1.2) : $T^2 = 4\pi^2 \cdot m/K = 4\pi^2 \cdot m/(n \cdot k \cdot x_0^n) \cdot x_e^{n+1}$; d'autre part (cf. 2.2) : $x_e = x_0 \cdot (kL/mgh)^{1/n}$; on a donc $T^2 \propto (h^{-1/n})^{n+1}$ soit $T \propto h^{-(n+1)/2n}$.Mesurer T pour diverses h, tracer $\ln(T) = f(\ln(h))$: droite de pente $-(n+1)/2n \approx -5/8$.

C- Mesures thermodynamiques

23

1. Expressions du premier principe

1.1) $\Delta U = W + Q$; NB : faux si $dU = \dots$

$W =$ transfert macroscopiquement **ordonné** ; $Q =$ transfert **désordonné**. (ou autres correctes)

1.2) démo : $W = \int -P_e \cdot dV = -P \cdot \Delta V$ si isobare (ou monobare), et $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = Q$.

2. Calorimétrie adiabatique

2.1) Par déf. : $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ et $C_P = (\partial H / \partial T)_P$;

-1/2 par erreur

établir : $C_{M,V}(GP) = R / (\gamma - 1)$ et $C_{M,P}(GP) = \gamma \cdot R / (\gamma - 1)$.

0 si non établies

2.2) $P_f = P_i \Rightarrow$ par l'éq. d'état : $\Delta V / V = \Delta T / T$ donc $T_1 = 0,95 \cdot T_0$ soit $\theta_1 \approx 12^\circ C$.

2.3) $\Delta H = \Delta H(\text{gaz}) + \Delta H(\text{Cu})$ par

extensivité

$\Delta H = (n \cdot C_{M,P}(\text{gaz}) + m \cdot c) \cdot \Delta T$ car

H = fcn d'état

donc ΔH ne dépend que de T_i et T_f .

$C_{M,P}(\text{gaz}) = \gamma \cdot R / (\gamma - 1)$ donc

$\Delta H = [n \cdot \gamma \cdot R / (\gamma - 1) + m \cdot c] \cdot \Delta T = C' \cdot \Delta T$

2.4) 1^{er} ppe pr transformation monobare : $\Delta H = W$ (autres forces que pressantes) + Q

soit $\Delta H = Q$ ici ; A.N. : $Q \approx -1,99 \text{ kJ} \approx -2 \text{ kJ}$ négatif, énergie évacuée par le système refroidi.

2.5) suivant la logique de l'exercice, on peut déduire ΔU de ΔH et de la définition $H = U + PV$:

$\Delta H = \Delta U + \Delta(P_0 \cdot V) = \Delta U + \Delta(n \cdot R \cdot T) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - n \cdot R \cdot \Delta T$; $\Delta U \approx -1865 \text{ J} \approx -1,87 \text{ kJ}$.

1^{er} ppe : $\Delta U = W + Q$ avec ici $Q = \Delta H$ donc $\Delta U - \Delta H = W$; W est effectivement reçu ;

W est exercé par la source de pression constante P_0 qui pousse le piston mobile.

2.6) **S est extensive**

$\Delta S_{\text{gaz}} = n \cdot C_{P,M} \cdot \ln(T_1 / T_0)$ à P cste et $\Delta S_{\text{Cu}} = m \cdot c \cdot \ln(T_1 / T_0)$, d'où : $\Delta S = C' \cdot \ln(T_1 / T_0)$

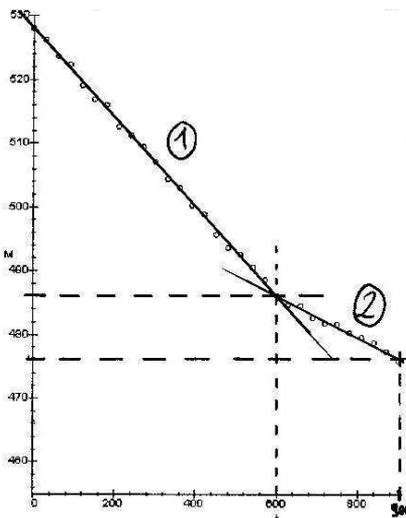
2^e ppe : $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}}$ avec : $S_{\text{échange}} = Q / T_{\text{échange}} \Rightarrow S_{\text{éch.}} = Q / T_1 = C' \cdot (T_1 - T_0) / T_1$;

il vient : $S_{\text{créée}} = C' \cdot \left(\ln(T_1 / T_0) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$ soit : $S_{\text{créée}} = C' \cdot \left(\frac{T_0}{T_1} - 1 - \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) \right)$ (bien sûr !).

A.N. : ($\Delta S \approx -6,80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{échange}} \approx -6,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, valeurs non demandées) ;

$S_{\text{créée}} \approx +0,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: création due à l'irréversibilité du transfert thermique non isotherme.

3. Calorimètre à basse température



3.1) Équilibre liq-vap à P atm cste $\Rightarrow T = \text{cste} = 77,4 \text{ K}$.

3.2) **Transfert thermique spontané**, inévitable en raison du fort écart de température.

3.3) $M(0) - M(t_1) = m_1 \approx 42 \text{ g} \Rightarrow v_1 \approx -0,07 \text{ g/s}$;
 $M(t_1) - M(t_2) = m_2 \approx 10 \text{ g} \Rightarrow v_2 \approx -0,033 \text{ g/s}$;

$$r = v_1 / v_2 \approx 2,1.$$

NB : tolérer une certaine dispersion des valeurs.

3.4) 1^{er} ppe à P cste : $\Delta H = Q$, donc :

$$m_1 \cdot L_v = (P_j + P) \cdot t_1 \text{ et } m_2 \cdot L_v = P \cdot (t_2 - t_1).$$

3.5) $L_v = P_j / [m_1 / t_1 - m_2 / (t_2 - t_1)] \approx 200 \text{ J/g}$.

NB : tolérer une certaine dispersion des valeurs.

CHIMIE : Le fer et ses ions

34

D- Données structurales

- 1) Dans 1 m^3 de fer, il y a $(\mu/\text{M}) \cdot N_A$ atomes donc environ $[(\mu/\text{M}) \cdot N_A]^{1/3}$ atomes par mètre.
La distance entre noyaux est alors de l'ordre de $[(\mu/\text{M}) \cdot N_A]^{-1/3} \approx 228 \text{ pm}$.
- 2) $Z = 26 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ (règles non demandées) = $[\text{Ar}]4s^2 3d^6 \Rightarrow 4^{\text{e}} \text{ ligne}, 8^{\text{e}} \text{ colonne}$.
- 3) L'élément de $Z = 13$ est isoélectronique de l'ion Fe^{13+} : c'est **Al**.
Pour une mm structure électronique, l'attraction exercée par le noyau de fer (26 protons) est plus forte que celle exercée par le noyau d'aluminium (13 protons), donc : $r(\text{Al}) > r(\text{Fe}^{13+})$.
- 4) ${}_{24}\text{Cr}^{2+} : [\text{Ar}]3d^4$; ${}_{25}\text{Mn}^{2+} : [\text{Ar}]3d^5$; ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}]3d^6$; Mn^{2+} est stabilisé par **d^5 (Hund)**.

E- Analyse d'une méthode de dosage

- 1) Réaction de dosage : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$;
pour une mole d'avancement $Q = N_A \cdot e = 1 \text{ F} \approx 9,6 \cdot 10^4 \text{ C}$ (tout ou rien)
- 2) $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Ce}^{4+}]_0$ et $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Ce}^{3+}]_0 = 0 \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = [\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}} = 0$;
en reportant dans les potentiels donnés par Nernst et identiques à l'équilibre :
- $$E = E_1^0 + 0,06 \cdot \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E_2^0 + 0,06 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow E_{\text{éq}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \approx 1,25 \text{ V}$$
- 3) **Démo** à partir de l'unicité du potentiel d'équilibre : $K = Q_{r,\text{éq}} = 10^{(E_1^0 - E_2^0)/0,06}$;
 $K = 10^{15,8} \approx 6,8 \cdot 10^{15}$ la réaction est quasi-totale donc on peut envisager le dosage.
- 4.1) **Schéma** électrique du dispositif en **identifiant les électrodes et la tension mesurée**
(on ne demande pas de détailler la structure de l'E.C.S.).
- 4.2) $y = 1$ correspond au cas étudié à la question 2) : $E \approx 1,25 \text{ V} \Rightarrow E' \approx 1 \text{ V}$.
Nernst : $E_{\text{éq}} = E_2^0 + 0,06 \cdot \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{éq}} \Rightarrow \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{éq}} = 10^{\frac{1,25 - 0,77}{0,06}} \approx 10^8$
(ou $0,8 \cdot 10^8$ selon l'arrondi effectué sur $E_{\text{éq}}$)
La réaction est donc bien quasi-totale, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \approx [\text{Fe}^{2+}]_0$ et $\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_0} \approx 10^{-8}$.
- 4.3) $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]_0 \Rightarrow [\text{Ce}^{4+}]_{\text{éq}} = [\text{Ce}^{3+}]_{\text{éq}} \Rightarrow E = E_1 = 1,72 \text{ V} \Rightarrow E'(y=2) \approx 1,47 \text{ V}$
 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2 \cdot [\text{Ce}^{4+}]_0 \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \Rightarrow E = E_2 = 0,77 \text{ V} \Rightarrow E'(y=1/2) \approx 0,52 \text{ V}$.
- 4.4) A l'équivalence, le fer est dosé à 10^{-8} près et le saut de potentiel est assez marqué, on pourra donc effectuer un **dosage potentiométrique précis**.
- 5) Nernst : $E_{1/2} = E_2^0 + 0,06 \cdot \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{1/2}$;
à la demi-équivalence, on a $[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(III)}]$ soit $[\text{Fe}^{2+}]_{1/2} = [\text{Fe}^{3+}]_{1/2} + [\text{FeSO}_4^+]_{1/2}$;
or $K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{FeSO}_4^+]} \Rightarrow \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_d} \approx 71$, donc $[\text{Fe}^{2+}]_{1/2} \approx [\text{FeSO}_4^+]_{1/2}$;
Nernst : $E_{1/2} = E_2^0 + 0,06 \cdot \lg \left(\frac{K_d}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right) \approx 0,66 \text{ V}$, soit $E'_{1/2} \approx 0,41 \text{ V}$ **cqfd**.

F- Étude d'une cinétique d'oxydation

1) Réaction de dosage : $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$; $[\text{I}^-](t) = c_0 - x(t)$ et $v = -d[\text{I}^-]/dt \Rightarrow v = dx/dt$.

2) par déf. des ordres partiels : $v = k.[\text{Fe}^{3+}]^a.[\text{I}^-]^b$; v en mol/L/s $\Rightarrow k$ en $\text{mol}^{1-a-b}.\text{L}^{a+b-1}.\text{s}^{-1}$.

3) Après dilution, v est divisée par 10^{a+b} : évolution figée pendant le dosage.

4) $v = dx/dt$ et $x(0) = 0 \Rightarrow$

$x(t)/t$ est la vitesse moyenne $\langle v \rangle$ entre 0 et t ;

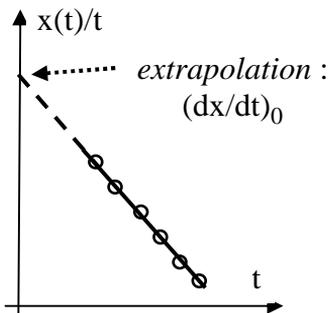
$\langle v \rangle$ diminue au cours du temps

car $v(t)$ est une fonction décroissante de t .

On a $v_0 = (dx/dt)_0 = \lim (x(t)/t)$ lorsque $t \rightarrow 0$,

donc on extrapole à l'origine la droite $x(t)/t = f(t)$;

on obtient : $v_0 \approx 0,225 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. (accepter valeur proche)



5) Pour $[\text{I}^-]_0 = \text{cste}$, $v_0 \propto [\text{Fe}^{3+}]_0 \Rightarrow$ ordre 1 p/r aux ions ferriques : $a = 1$.

Pour $[\text{Fe}^{3+}]_0 = \text{cste}$, $v_0 \propto [\text{I}^-]_0^2 \Rightarrow$ ordre 2 p/r aux ions iodures : $b = 2$.

6) $k = v_0 / [\text{Fe}^{3+}]_0.[\text{I}^-]_0^2$: on peut faire une moyenne : $k \approx 0,7.10^{12} \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{s}^{-1}$.

7) $v = dx/dt = k.[\text{Fe}^{3+}].[I^-]^2 = k.(c_0-x)^3 \Rightarrow \boxed{1/(c_0-x)^2 = 1/c_0^2 + 2k.t}$.

On en déduit le temps de demi-réaction $\tau = 3/(2k.c_0^2)$.

~ FIN ~