Contrôle de connaissances 9

Cinétique chimique et circuits en RSF

/7 **1** Décrire en une phrase ce qu'est la dégénérescence de l'ordre. Démontrer l'expression de la loi de vitesse sur l'exemple $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ dans ce cas, et donner l'expression de k_{app} dans ce cas. De même avec les proportions stœchiométriques.

La dégénérescence de l'ordre consiste à mettre tous les réactifs en excès sauf un. Par exemple, si A est en excès, alors $[A](t) \approx [A]_0$; ainsi

$$\boxed{v = k[A]^p[B]^q = k\underbrace{[A]_0{}^p}_{=\text{cte}}[B]^q = k_{\text{app}}[B]^q}$$

et on peut trouver l'ordre partiel en B. Si les réactifs sont en proportions stœchiométriques, on aura

$$[A]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad {}_0 = bc_0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{[A] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [B] = b(c_0 - x)}$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$v = k\left(a(c_0 - x)\right)^p\left(b(c_0 - x)\right)^q \Leftrightarrow v = ka^pb^q\left(c_0 - x\right)^{p+q} \Leftrightarrow \boxed{v = k_{\text{app}}(c_0 - x)^m}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{\text{app}} = ka^pb^q$ la constante apparente. On a donc accès à l'ordre global.

/8 **2** Donner l'équation différentielle d'une réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ d'ordre 2 par rapport au réactif A. La résoudre sous la forme $1/[A]$. Déterminer alors l'expression du temps de demi-réaction.

a – **Équation différentielle** :

$$v = \frac{1}{-|\nu_A|}\frac{d[A]}{dt} \overset{v = k[A]^2}{\Longleftrightarrow} \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -|\nu_A|k[A]^2}$$

b – **Résolution** : on **sépare les variables** et on utilise la dérivée de la fonction inverse :

$$\begin{aligned}
-\frac{d[A]}{[A]^2} &= |\nu_A|k\,dt \\
\Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} d\left(\frac{1}{[A](t)}\right) &= |\nu_A|k \cdot \int_{t=0}^{t} dt \\
\Leftrightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= |\nu_A|k \cdot t \\
\Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + |\nu_A|kt}
\end{aligned}$$

$\int$ et $\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}$

$\int_a^b d(\cdot) = [(\cdot)]_a^b$

c – **Temps de demi-réaction** : par définition, $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$, soit :

$$\frac{1}{[A](t_{1/2})} = \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + |\nu_A|k \cdot t_{1/2} \Leftrightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{|\nu_A|k \cdot [A]_0}}$$

/5 **3** Sous quelle forme mathématique s'exprime le signal d'un système en RSF ? Présenter alors le passage en complexes et l'intérêt de cette forme pour la dérivation et l'intégration.

$$\begin{aligned}
y(t) &= Y_0\cos(\omega t + \varphi) && \text{Passage } \mathbb{C} \\
\Leftrightarrow \underline{y}(t) &= Y_0 e^{j(\omega t + \varphi)} && \text{Séparation de } t \\
\Leftrightarrow \underline{y}(t) &= \underbrace{Y_0 e^{j\varphi}}_{=\text{cte}} \cdot e^{j\omega t} && \text{Réécriture} \\
\Leftrightarrow \boxed{\underline{y}(t) = \underline{Y}e^{j\omega t}}
\end{aligned}$$

avec $\boxed{\underline{Y} = Y_0 e^{j\varphi}} \Rightarrow \begin{cases} Y_0 = |\underline{Y}| \\ \varphi = \arg(\underline{Y}) \end{cases}$

$$\frac{d\underline{y}}{dt} = \frac{d\underline{Y}e^{j\omega t}}{dt} = j\omega \cdot \underline{Y}e^{j\omega t} \Leftrightarrow \boxed{\frac{d\underline{y}}{dt} = j\omega\underline{y}(t)}$$

$$\int \underline{y} = \int \underline{Y}e^{j\omega t} = \frac{\underline{Y}e^{j\omega t}}{j\omega} \Leftrightarrow \boxed{\int \underline{y}(t) = \frac{\underline{y}(t)}{j\omega}}$$