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 $\mathrm{aA + bB \longrightarrow cC + dD}$ 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 $[\mathrm{A}](t) \approx [\mathrm{A}]_0$; ainsi

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

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

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

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

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

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

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

a – **Équation différentielle** :
$$v = \frac{1}{-|\nu_{\mathrm{A}}|}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} \overset{v = k[\mathrm{A}]^2}{\Longleftrightarrow} \boxed{\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\,|\nu_{\mathrm{A}}|k[\mathrm{A}]^2}$$

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

$$\begin{aligned}
-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} &= |\nu_{\mathrm{A}}|k\,\mathrm{d}t && \int \text{ et } \left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}\\
\Leftrightarrow \int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}](t)} \mathrm{d}\left(\frac{1}{[\mathrm{A}](t)}\right) &= |\nu_{\mathrm{A}}|k \cdot \int_{t=0}^{t} \mathrm{d}t && \textstyle\int_a^b \mathrm{d}(\cdot) = [(\cdot)]_a^b\\
\Leftrightarrow \frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} &= |\nu_{\mathrm{A}}|k \cdot t\\
\Leftrightarrow &\boxed{\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + |\nu_{\mathrm{A}}|kt}
\end{aligned}$$

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

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

/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.

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

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

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

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