

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 ①. Par exemple, si A est en excès, alors $[A](t) \approx [A]_0$; ainsi

$$v = k[A]^p[B]^q = \underbrace{k[A]_0^p}_{=cte} [B]^q = k_{app}[B]^q \quad \text{①}$$

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

$$[A]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [B]_0 = bc_0 \quad \Rightarrow \quad [A] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [B] = b(c_0 - x) \quad \text{①}$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$v = k(a(c_0 - x))^p(b(c_0 - x))^q \Leftrightarrow v = ka^pb^q(c_0 - x)^{p+q} \Leftrightarrow v = k_{app}(c_0 - x)^m \quad \text{①}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{app} = ka^pb^q$ ① la constante apparente. On a donc accès à l'ordre global.

- /8 2 Démontrer 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 :

$$v = \frac{1}{-\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \quad v = k[A]^2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d[A]}{dt} = -|\nu_A|k[A]^2 \quad \text{①}$$

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

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

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

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

- /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.

$$\begin{aligned} y(t) &= Y_0 \cos(\omega t + \varphi) \\ \Leftrightarrow \underline{y}(t) &= Y_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \\ \Leftrightarrow \underline{y}(t) &= \underbrace{Y_0 e^{j\varphi}}_{=cte} \cdot e^{j\omega t} \\ \Leftrightarrow \underline{y}(t) &= \underline{Y} e^{j\omega t} \\ \text{avec } \underline{Y} &= Y_0 e^{j\varphi} \Rightarrow \begin{cases} Y_0 = |\underline{Y}| \\ \varphi = \arg(\underline{Y}) \end{cases} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Passage } \mathbb{C} \\ \text{Séparation de } t \\ \text{Réécriture} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{y}}{dt} &= \frac{d\underline{Y} e^{j\omega t}}{dt} = j\omega \cdot \underline{Y} e^{j\omega t} \Leftrightarrow \frac{d\underline{y}}{dt} = j\omega \underline{y}(t) \\ \int \underline{y} &= \int \underline{Y} e^{j\omega t} = \frac{\underline{Y} e^{j\omega t}}{j\omega} \Leftrightarrow \int \underline{y}(t) = \frac{\underline{y}(t)}{j\omega} \end{aligned}$$