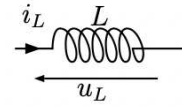


OSCILLATEURS ET CINÉTIQUE CHIMIQUE

I. Différentes utilisations de condensateurs

I.1 Équations d'évolution et mesures expérimentales.

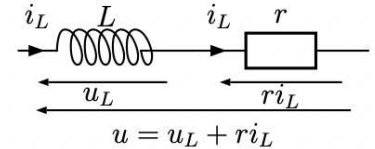
I.1.a $u_L = L \frac{di_L}{dt}$ avec les notations définies sur le schéma ci-contre.



I.1.b Schéma pour la bobine réelle avec les notations du problème :

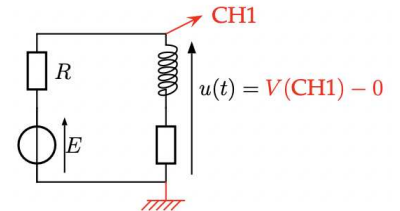
Les deux dipôles étant en série, ils sont parcourus par le même courant i_L . Par additivité des tensions

$$u = u_L + r i_L = L \frac{di_L}{dt} + r i_L$$



I.1.c Il faut savoir représenter les branchements de l'oscilloscope et réciproquement il faut savoir, pour des branchements donnés, quelles sont les tensions mesurées.

Cela se fait à l'aide du symbole de masse qui représente le potentiel de référence et d'une flèche au niveau du potentiel mesuré (par rapport à la masse).



I.2 Valeurs limites.

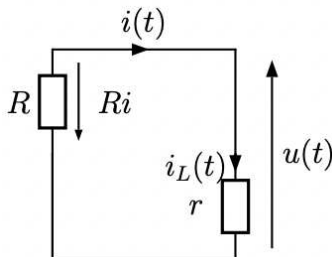


Figure 1 - Circuit équivalent à $t < 0$

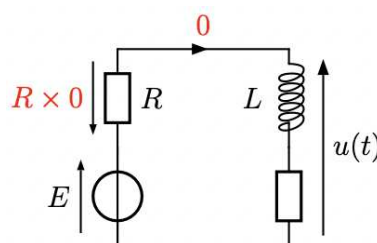


Figure 2 - Circuit à $t = 0^+$

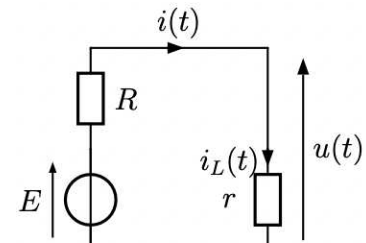


Figure 3 - Circuit équivalent à $t \rightarrow \infty$

I.2.a À $t < 0$, le générateur est équivalent à un fil (tension nulle d'après l'énoncé). On est en régime permanent, on en déduit que la bobine idéale est équivalente à un fil. On peut donc représenter le schéma de la figure 1 ci-avant.

$$u = r i_L = r i = -R i \Rightarrow (r + R) i = 0 \Rightarrow i = 0$$

On a donc

$$i_L(t < 0) = 0 \quad \text{et} \quad u(t < 0) = 0$$

I.2.b À $t = 0^+$, on utilise la continuité du courant à travers une bobine, on en déduit que :

$$i_L(t = 0^+) = i_L(t = 0^-) = 0$$

Cela est représenté sur la figure 2. De là, on obtient la tension aux bornes de R qui vaut 0. Puis d'après la loi des mailles : $u + 0 = E$.

d'où

$$u(t = 0^+) = E$$

I.2.c Pour $t \rightarrow \infty$, on est en régime permanent et on peut remplacer la bobine idéale par un fil. Cela donne le schéma de la figure 3 ci-avant. On en déduit, d'après les ponts diviseurs de tension et d'après la loi de Pouillet :

$$u(t \rightarrow \infty) = \frac{r}{R+r} E \quad \text{et} \quad i_L(t \rightarrow \infty) = \frac{E}{r+R}$$

I.3 Équation différentielle.

I.3.a Le circuit n'a qu'une seule maille, $i_L = i$, la tension aux bornes de R en convention récepteur est $R i$ (circuit figure 1). La loi des mailles donne

$$u + R i_L = E$$

et en utilisant la relation établie pour u : $L \frac{di_L}{dt} + r i_L + R i_L = E$.

On présente cette équation différemment pour la mettre sous forme canonique :

$$\frac{di_L}{dt} + \frac{1}{\tau} i_L = \frac{E/(R+r)}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{L}{R+r}$$

I.3.b Pour ce genre d'analyse dimensionnelle, on part des équations d'évolution :

$$[u] = [R][i] = [L] \frac{[i]}{[dt]} \Rightarrow \left[\frac{L}{R} \right] = [dt] = T$$

On a donc bien

$$[\tau] = \left[\frac{L}{R} \right] = T$$

I.3.c Une solution particulière est $i_{SP} = \frac{E}{R+r}$

La solution générale de l'équation homogène associée est

$$i_{SH}(t) = A \exp(-t/\tau)$$

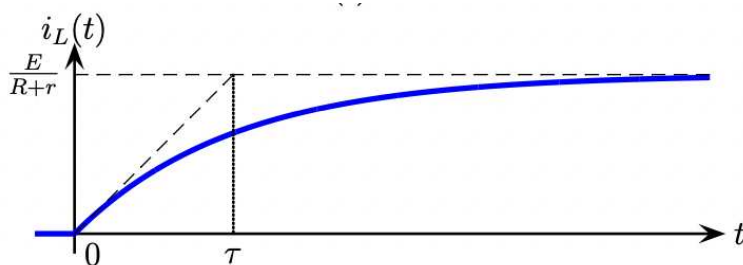
d'où $i_L(t) = \frac{E}{R+r} + A \exp(-t/\tau)$

À $t = 0$, on a montré que $i_L(t = 0) = 0$ d'où $A = -\frac{E}{R+r}$.

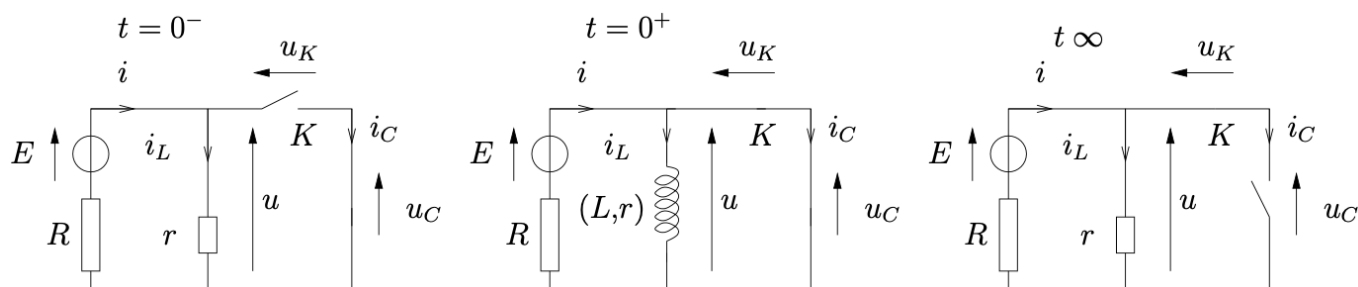
Finalement

$$\forall t \geq 0, \quad i_L(t) = \frac{E}{R+r} (1 - \exp(-t/\tau))$$

I.3.d Allure de la courbe $i_L(t)$:



I.4 Commençons par représenter le circuit dans les trois situations envisagées :



I.4.a À $t = 0^-$: la situation correspond simplement au système de la partie précédente aux temps longs, soit

$$i_L(0^-) = i(0^-) = \frac{E}{R + r} \quad \text{et} \quad u(0^-) = r i_L(0^-) = \frac{r E}{R + r}$$

K étant par ailleurs ouvert

$$i_C(0^-) = 0$$

I.4.b À $t = 0^+$: par continuité de i_L et de u_C :

$$i_L(0^+) = \frac{E}{R + r} \quad \text{et} \quad u_C(0^+) = 0$$

La tension aux bornes de (E, R) est donc nulle et $i(0^+) = \frac{E}{R}$

De plus, $i(0^+) = i_L(0^+) + i_C(0^+) \iff i_C(0^+) = \frac{E}{R} - \frac{E}{R + r}$.

d'où

$$i_C(0^+) = \frac{r E}{R(R + r)}$$

I.4.c À $t \rightarrow \infty$: le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert, on se retrouve donc avec exactement la même situation qu'à $t = 0^-$:

$$i_C(\infty) = 0 \quad i_L(\infty) = i(\infty) = \frac{E}{R + r} \quad \text{et} \quad u(\infty) = u_C(\infty) = \frac{r E}{R + r}$$

I.5 Équation différentielle.**I.5.a** On a le système de 4 équations à 4 inconnues (i , i_L , i_C et u) suivant :

$$\begin{cases} u = E - R i & (1) \\ u = r i_L + L \frac{di_L}{dt} & (2) \\ i_C = C \frac{du}{dt} & (3) \\ i = i_L + i_C & (4) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (2) \text{ dans } (1) \text{ donne } i = \frac{E - u}{R} = \frac{E}{R} - \frac{r}{R} i_L - \frac{L}{R} \frac{di_L}{dt} & (5) \\ (2) \text{ dans } (3) \text{ donne } i_C = r C \frac{di_L}{dt} + LC \frac{d^2 i_L}{dt^2} & (6) \end{cases}$$

et (5) et (6) dans (4) donne enfin $LC \frac{d^2 i_L}{dt^2} + (rC + \frac{L}{R}) \frac{di_L}{dt} + (1 + \frac{r}{R}) i_L(t) = \frac{E}{R}$

$$\boxed{\frac{d^2 i_L}{dt^2} + \left(\frac{r}{L} + \frac{1}{RC} \right) \frac{di_L}{dt} + \frac{1}{LC} \left(1 + \frac{r}{R} \right) i_L(t) = \frac{E}{RLC}}$$

De forme canonique

$$\boxed{\frac{d^2 i_L}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{di_L}{dt} + \omega_0^2 i_L(t) = \frac{E}{RLC}}$$

I.5.b Par identification

$$\boxed{\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC} \left(1 + \frac{r}{R} \right)} \quad \text{et} \quad Q = \frac{\omega_0}{\frac{r}{L} + \frac{1}{RC}}}$$

I.6 Analyse dimensionnelle**I.6.a** Compte tenu de la forme canonique, on en déduit les équations aux dimensions suivantes :

$$\frac{[i]}{T^2} = \frac{[\omega_0]}{[Q]} \frac{[i]}{T} = [\omega_0]^2 [i]$$

En prenant la première et la dernière, on en déduit

$$\boxed{[\omega_0] = T^{-1}}$$

puis avec la deuxième :

$$\frac{T^{-1}[i]}{[Q]T} = \frac{[i]}{T^2}$$

d'où

$$\boxed{[Q] = 1}$$

I.6.b On montré que $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC} \left(1 + \frac{r}{R} \right)}$. Le terme $1 + \frac{r}{R}$ est sans dimension. Pour LC, on utilise les équations d'évolution : $[u] = L \frac{[i]}{T}$ pour la bobine et $[i] = C \frac{[u]}{T}$ pour le condensateur. Soit en faisant le produit des deux équations : $[u i] = LC \frac{[u i]}{T^2}$.

On obtient alors

$$\left[\sqrt{\frac{1}{LC} \left(1 + \frac{r}{R} \right)} \right] = \sqrt{T^{-2}} = T^{-1}$$

De la même façon pour Q : $\frac{r}{L} = T^{-1}$ (montré dans la question 3.b) de la partie précédente) et RC est un temps d'après le cours sur le circuit RC. L'addition $\frac{r}{L} + \frac{1}{RC}$ est donc bien homogène et de dimension T^{-1} .

On a donc

$$\boxed{[Q] = \frac{T^{-1}}{T^{-1}} = 1}$$

I.7 L'équation caractéristique $r^2 + \frac{\omega_0}{Q} r + \omega_0^2 = 0$ a pour discriminant $\Delta = \omega_0^2 \left(\frac{1}{Q^2} - 4 \right) < 0$ ($Q > \frac{1}{2}$ car régime pseudo-périodique) donc les solutions de l'équation caractéristique sont complexes :

$$r_{+,-} = -\frac{\omega_0}{2Q} \pm j\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$$

La pseudo-pulsation correspond à la partie imaginaire : $\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$.

I.8 La solution de l'équation différentielle se compose :

- de la solution générale de l'équation homogène : $i_{L,SH}(t) = \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) (A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))$; qui correspond physiquement au régime transitoire et
- d'une solution particulière : $i_{L,SP} = \frac{E}{R L C \omega_0^2} = \frac{E}{R + r}$ qui correspond physiquement au régime établi.

On a donc
$$i_L(t) = \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) (A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)) + \frac{E}{R + r}$$

A et B étant 2 constantes déterminées par les conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} i_L(0^+) = \frac{E}{r + R} & \Rightarrow A = 0 \\ \frac{di_L}{dt}(0^+) = \frac{u(0^+) - r i_L(0^+)}{L} = \frac{-r E}{L(r + R)} & \Rightarrow B = \frac{-r E}{L\omega(r + R)} \end{cases}$$

d'où

$$i_L(t) = \frac{E}{r + R} \left(1 - \frac{r}{L\omega} \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) \sin(\omega t) \right)$$

I.9 Exploitation graphique.

I.9.a On a montré précédemment que $i_L(0) = i_L(t \rightarrow \infty) = \frac{E}{R + r}$.

Graphiquement, on lit $i(0) = 237,5$ mA (moins de chiffres significatifs en fait, mais on garde tous les chiffres pour le prochain calcul).

On en déduit $E = (R + r) \times i(0) = 11,99375$ V.

d'où

$$E = 12 \text{ V}$$

I.9.b 6 pseudo-périodes correspondent à 60 ms.

d'où

$$T = 10 \text{ ms} \quad \text{et} \quad \omega = 6,3 \times 10^2 \text{ rad.s}^{-1}$$

I.9.c i. Par définition :
$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{i_L(t) - i_L(\infty)}{i_L(t + nT) - i_L(\infty)} \right)$$

En utilisant $i_L(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) + i_{L,SP}$ et $i_L(\infty) = i_{L,SP}$, on en déduit :

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{A \cos(\omega t + \varphi) \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right)}{A \cos(\omega(t + nT) + \varphi) \exp\left(-\frac{\omega_0(t + nT)}{2Q}\right)} \right)$$

Par définition de la période, $\cos(\omega((t+nT)+\varphi)) = \cos(\omega(t+\varphi))$. On peut ainsi simplifier :

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{1}{\exp\left(-\frac{\omega_0(nT)}{2Q}\right)} \right) = \frac{1}{n} \frac{n\omega_0 T}{2Q}$$

Si Q est suffisamment grand, alors $\omega \simeq \omega_0$ et donc $\omega_0 T \simeq 2\pi$.

d'où

$$\delta \simeq \frac{2\pi}{2Q} = \frac{\pi}{Q}$$

- ii. Pour $n = 2$ (en prenant le premier minimum local et le 3^{ème}), on mesure $i_L - i(\infty) = -Y_1$ « cm » (occupe cette place sur la feuille, inutile de faire la conversion en mA puisque le facteur de conversion va se simplifier entre le numérateur et le dénominateur) et $-Y_2$ « cm ».

Cela donne
$$\delta = \frac{1}{2} \ln \frac{Y_1}{Y_2} = 0,72$$

et donc

$$Q = 4,4$$

- iii. On observe environ 6-7 oscillations, la courbe étant pas mal zoomée et peu bruitée cela est cohérent avec un facteur de qualité de 4 (de l'ordre de 4 oscillations).

II. Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

II.1 En notant k la constante de vitesse : $v = k [\text{HO}^-]^\alpha [\text{M}^+]^\beta$.

II.2 Les concentrations initiales sont :

$$\text{en vert malachite : } c_1 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V + V_2} \quad \text{et} \quad \text{et en ions hydroxyde : } c_2 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V + V_2}$$

Applications numériques :

$$c_1 = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II.3 On constate que $c_2 \gg c_1$ (il y a un rapport d'environ 300 entre ces deux concentrations). Par conséquent, même si la réaction est quasi-totale, la concentration en ions HO^- ne peut varier que de manière négligeable pendant la réaction. On suppose donc que $[\text{HO}^-] \approx c_2 = C^{\text{te}}$ pendant toute l'expérience.

On peut alors simplifier l'expression de la vitesse en écrivant : $v = k c_2^\alpha [\text{M}^+]^\beta$.

Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions HO^- : la loi semble être celle d'une réaction d'ordre β :

$$v = k_{\text{app}} [\text{M}^+]^\beta \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k c_2^\alpha$$

II.4 On établit tout d'abord la relation entre $[\text{M}^+]$ et le temps en intégrant la loi de vitesse caractéristique d'un ordre $\beta = 1$. Le nombre stœchiométrique algébrique affectant M^+ dans l'équation de la réaction étant de -1 et le volume étant constant, la vitesse de la réaction est définie par :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[\text{M}^+]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{M}^+]$$

On utilise alors la **méthode de séparation des variables** :

$$\frac{d[\text{M}^+]}{[\text{M}^+]} = -k_{\text{app}} dt$$

$$\int_{c_1}^{[\text{M}^+](t)} \frac{d[\text{M}^+]' }{[\text{M}^+]'} = \int_0^t -k_{\text{app}} dt'$$

Donc
$$\ln \left(\frac{[\text{M}^+](t)}{c_1} \right) = -k_{\text{app}} t$$

Et finalement
$$[\text{M}^+](t) = c_1 \exp(-k_{\text{app}} t) \quad \text{ou} \quad \ln \left(\frac{[\text{M}^+](t)}{c_1} \right) = -k_{\text{app}} t$$

Or le tableau de valeur fourni contient des relevés d'absorbance A au cours du temps. On convertit donc la loi modèle que l'on vient d'établir en multipliant les deux membres de l'équation par le coefficient $\varepsilon \ell$ de la loi de Beer-Lambert, ce qui donne :

$$\ln \left(\frac{\varepsilon \ell [\text{M}^+](t)}{\varepsilon \ell c_1} \right) = -k_{\text{app}} t$$

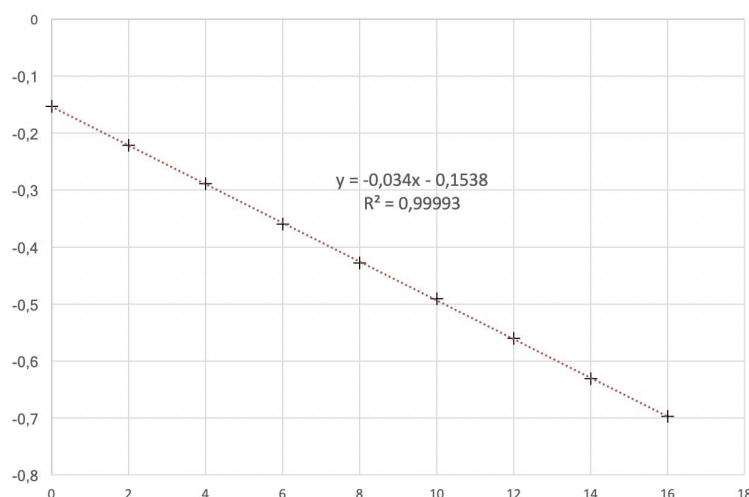
d'où
$$\ln(A(t)) = \ln(A_0) - k_{\text{app}} t$$

Pour vérifier, à partir de résultats expérimentaux, qu'on a bien un ordre égal à 1 et pour déterminer k_{app} , on reporte donc les points expérimentaux dans le graphique $(t_i, \ln(A_i))$. Si l'ordre 1 est vérifié, les points doivent alors s'aligner suivant une **droite** de pente $-k_{\text{app}}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A_0)$.

★ Tableau des valeurs de $\ln(A)$:

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$\ln(A)$	-0,153	-0,222	-0,289	-0,360	-0,428	-0,491	-0,560	-0,631	-0,697

★ Tracé du graphe et de la droite de régression linéaire : le graphe ci-dessous représente $\ln(A)$ en fonction du temps t (min).



★ Commentaire du graphe : on constate un alignement quasi-parfait des points, qui sont disposés très près de la droite de régression et sans courbure apparente. On dispose en outre de neuf points, répartis sur une durée d'étude significative.

L'hypothèse d'un ordre $\beta = 1$ est très bien vérifiée et $k_{\text{app}} = 0,034 \text{ min}^{-1}$.

II.5 Dans la question 3., on a montré que la constante de vitesse apparente avait pour expression : $k_{\text{app}} = k c_2^\alpha$.

Pour déterminer la valeur des constantes k et α à partir du tableau de valeurs et du graphe fournis, il faut linéariser l'expression précédente en passant au logarithme décimal :

$$\log(k_{\text{app}}) = \log(k) + \alpha \log(c_2)$$

Le graphe fourni montre la disposition des points expérimentaux $\log(k_{\text{app}})$ en fonction de $\log(c_2)$: on constate que les points sont très bien alignés. Les points sont disposés sans courbure apparente. La loi modèle semble donc bien suivie (même si on aimerait un nombre de points plus important pour confirmer).

On peut alors identifier :

- le coefficient directeur 1,004 à l'ordre α . Comme α est entier (hypothèse indiquée dans l'énoncé), on en déduit : $\alpha = 1$;
- l'ordonnée à l'origine 0,840 à $\log(k)$. D'où : $k = 10^{0,84} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1} = 6,9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

En conclusion : la décoloration du vert malachite est une réaction d'ordres partiels $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, d'ordre global $\alpha + \beta = 2$ et de constante cinétique : $k = 6,9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

