

DS4 : Cinétique chimique, filtrage

- Durée : 3h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : MICRO DE GUITARE ÉLECTRIQUE

Une guitare électrique se distingue d'une guitare classique par l'absence de caisse de résonance. Comme la vibration des cordes métalliques est très inefficacement transformée en onde acoustique, celle-ci est directement convertie en un signal électrique grâce à un transducteur électromagnétique : le micro (*pickup* en anglais). Apparus au début du XXe siècle, les micros de guitares électriques ont la particularité de restituer la vibration des cordes sans entendre le son que ces dernières produisent.

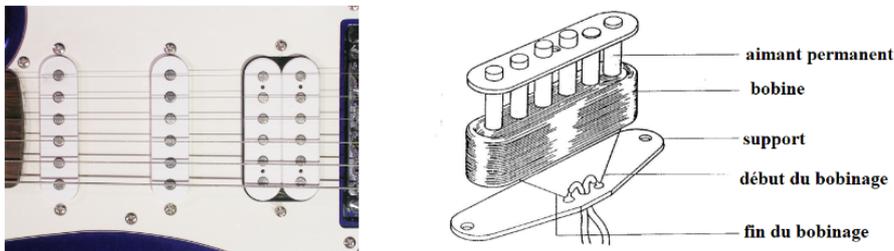


FIGURE 1 – Micro d'une guitare électrique.

Dans ce problème, on s'intéresse au fonctionnement du micro d'une guitare électrique. La corde de la guitare, lorsqu'elle est mise en vibration, provoque aux bornes du micro l'apparition d'une tension $s(t)$.

D'un point de vue électrique, le micro se modélise de la façon représentée à la figure 2.

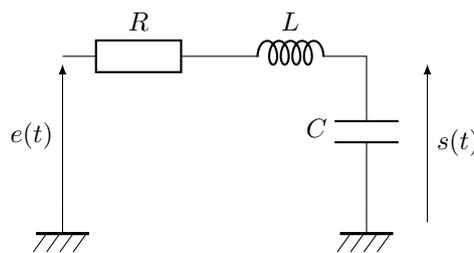


FIGURE 2 – Modélisation électrique du micro de la guitare.

$e(t)$ est la force électromotrice induite par le mouvement de la corde. L désigne l'inductance propre du bobinage et R sa résistance. De plus, le grand nombre de spires présentes dans le bobinage provoque un effet capacitif représenté par le condensateur C . La seule tension mesurable est la tension $s(t)$ qui apparaît aux bornes du micro.

1. Étudier le comportement asymptotique de ce circuit. En déduire le type de filtrage réalisé par le micro.
2. Donner l'expression de la fonction de transfert du micro en régime sinusoïdal forcé $\underline{H}(j\omega) = \frac{s}{e}$.
3. Écrire la fonction de transfert sous la forme $\underline{H}(j\omega) = \frac{H_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}}$ et exprimer les paramètres H_0 , ω_0 et Q en fonction de R , L et C .
4. Montrer que, si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$, il y a résonance à une pulsation ω_r à déterminer. Que peut-on dire de ω_r lorsque Q est suffisamment grand ?
5. Tracer l'allure du diagramme de Bode en amplitude dans le cas $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$. On déterminera les équations des asymptotes et la valeur du gain à $\omega = \omega_0$.
6. Expliquer comment tracer expérimentalement un diagramme de Bode.

- Dans le cas précis du micro de guitare, expliquer pourquoi il n'est pas possible de tracer expérimentalement le diagramme de Bode.
- Un potentiomètre de résistance r est traditionnellement ajouté en parallèle de la capacité C . Donner l'expression littérale du nouveau gain statique (pour $\omega = 0$) du circuit en présence de ce potentiomètre. Ce dernier est accessible pour le guitariste. Quelle est son utilité?

On souhaite mesurer les paramètres R, L et C de deux micros différents : le micro **Fender Lace Sensor** et le micro **De Armond Dynasonic**. En l'absence de vibration de la corde, le micro est modélisé par le dipôle, d'impédance \underline{Z} , représenté à la figure 3 gauche.

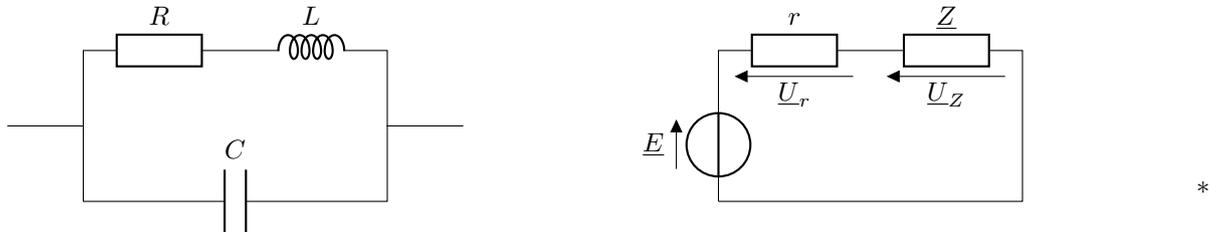


FIGURE 3 – Schématisation du micro de la guitare (à gauche) et circuit réalisé pour son étude (à droite).

On réalise le montage de la figure 3 à droite, dans lequel E est une source de tension idéale, délivrant une tension sinusoïdale de la forme : $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$. r est un résistor de résistance $r = 10 \text{ k}\Omega$.

- Exprimer \underline{Z} , l'impédance du micro, en fonction de R, L, C et ω .
- Montrer que $\underline{Z} = r \frac{U_Z}{U_r}$.
- Le graphe de la figure 4 représente $\left| \frac{U_Z}{U_r} \right|$ en fonction de la fréquence f pour les deux micros étudiés : trait plein pour le micro **Fender** et pointillés pour micro **Dynasonic**. Montrer qu'en basses fréquences $\underline{Z} \simeq R$ et en déduire la valeur de R pour chaque micro.

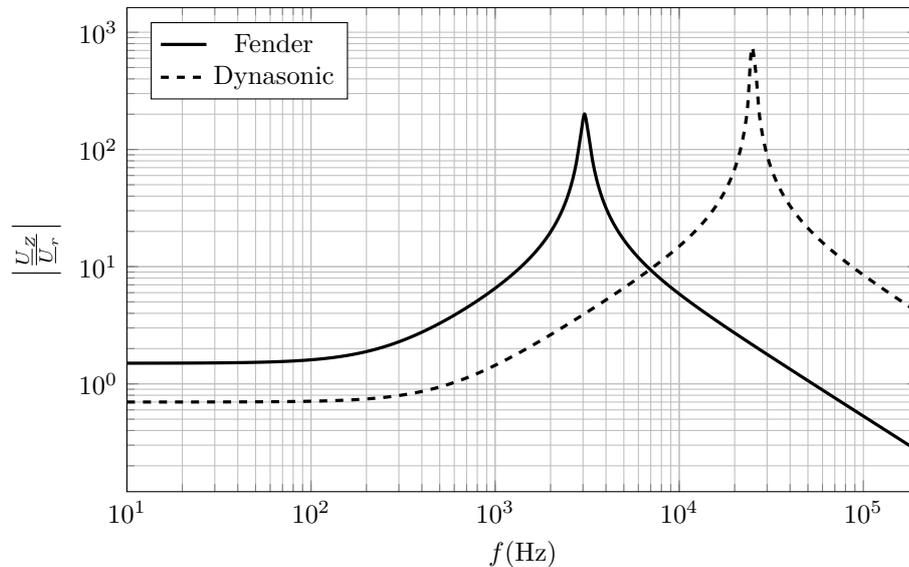


FIGURE 4 – Graphique des mesures expérimentales de $\left| \frac{U_Z}{U_r} \right|$ en fonction de la fréquence pour les deux micros étudiés.

- Les relevés expérimentaux mettent en évidence que pour des fréquences de l'ordre de 1 kHz, \underline{Z} est dominée par R et L (c'est-à-dire que l'on peut retirer C dans le modèle).

Faire un schéma simplifié du micro dans ce cas puis montrer que pour ces fréquences $L \simeq \frac{1}{\omega} \sqrt{\left(r \left| \frac{U_Z}{U_r} \right| \right)^2 - R^2}$. En déduire la valeur de L pour chaque micro.

- \underline{Z} peut s'écrire sous la forme $\underline{Z} = R \frac{1+jQ \frac{\omega}{\omega_0}}{1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}+j \frac{\omega}{Q\omega_0}}$. Simplifier l'expression de \underline{Z} dans l'hypothèse $Q \gg 1$ et ω proche de ω_0 . Justifier qualitativement à partir de la figure 4 que l'on peut supposer que $Q \gg 1$ pour les deux micros. Expliquer comment évaluer C à partir des relevés expérimentaux. En déduire la valeur de C pour chaque micro.
- Justifier, à partir des mesures expérimentales, l'affirmation suivante : «Le micro Fender sonne plus aigu que le micro Dynasonic».

Exercice 2 : DÉCOLORATION DU VERT DE MALACHITE

Le vert malachite (ion organique que l'on notera M^+ dans la suite pour simplifier) est un colorant qui a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes des poissons. Il est aujourd'hui interdit en Europe dans l'industrie agroalimentaire à cause de sa toxicité.

En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le cation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant la réaction supposée totale :



Dans ce problème, on se propose tout d'abord de vérifier la loi de Beer-Lambert et de mesurer le coefficient d'extinction molaire du vert malachite, puis d'étudier la cinétique de la réaction entre les ions hydroxyde et le vert malachite. Dans les parties A et B, pour toutes les questions, on travaille à une température de 25 °C.

I – Détermination du coefficient d'extinction molaire du vert de malachite

On définit l'absorbance A d'une solution à une longueur d'onde λ comme $A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$, où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse à la longueur d'onde λ avant la traversée de la solution, et $I(\lambda)$ son intensité après la traversée.

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration c et à la distance ℓ parcourue par la lumière dans la solution :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\ell c \quad (2)$$

$\varepsilon(\lambda)$ est le *coefficient d'extinction molaire* à la longueur d'onde λ .

1. Donner les unités de A , ℓ , ε et c en unités du système international.
2. Le graphique ci-dessous représente le spectre d'absorbance du vert de malachite dans le domaine du visible (A est l'absorbance). À quelle longueur d'onde λ est-il le plus judicieux de mesurer l'absorbance pour faire une étude cinétique de la réaction 1 ? Justifier. À partir de maintenant, on se placera toujours à cette longueur d'onde.

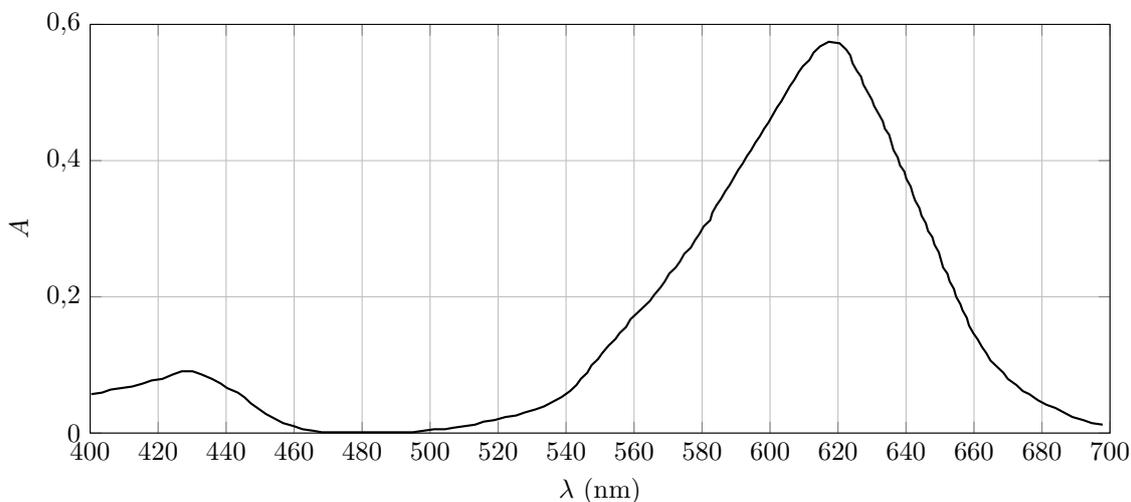


FIGURE 1 – Spectre d'absorption du vert de malachite.

À partir d'une solution mère de vert de malachite de concentration $C_M = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$, on prépare plusieurs solutions filles de concentrations différentes pour lesquelles on mesure l'absorbance à la longueur d'onde λ dans des cuves de largeur $\ell = 1,00 \text{ cm}$. On obtient le graphique présenté sur la figure 2.

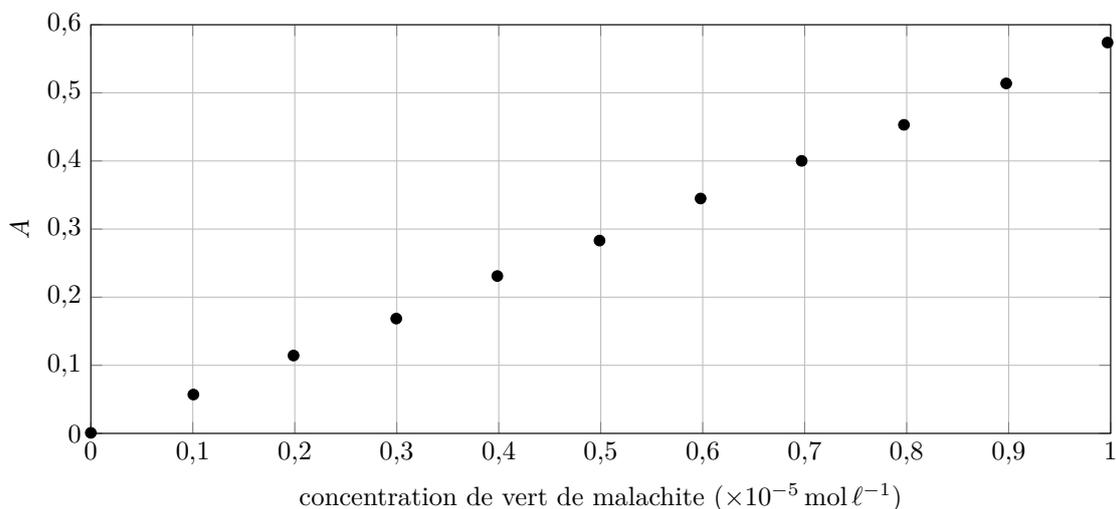


FIGURE 2 – Absorbance du vert de malachite en fonction de la concentration.

- À partir de la solution mère de concentration $C_M = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$, proposer un protocole expérimental permettant de préparer une solution fille de concentration $C_F = 2,00 \times 10^{-6} \text{ mol } \ell^{-1}$. On prendra soin de nommer précisément la verrerie.
- À l'aide du graphe expérimental ci-dessus, indiquez si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire ε du vert malachite à la longueur d'onde λ à laquelle on travaille (on n'oubliera pas de préciser son unité).

II – Détermination de la loi de vitesse

On prépare un mélange réactionnel en introduisant dans un bécher :

- un volume $V_1 = 20,0 \text{ ml}$ d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$;
- un volume $V_2 = 5,00 \text{ ml}$ d'une solution de soude (hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol } \ell^{-1}$;
- un volume $V_3 = 75,0 \text{ ml}$ d'eau distillée.

On déclenche le chronomètre dès que l'on a fait le mélange. On mesure ensuite l'évolution temporelle de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ . On considèrera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution. On suppose que la réaction étudiée admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport au vert de malachite M^+ , où α et β sont supposés entiers. On note k la constante de vitesse de la réaction.

- Calculer les concentrations initiales dans le mélange réactionnel en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2 . Commenter ces valeurs. Comment s'appelle ce type d'expérience en cinétique chimique ?
- Déterminer (sans chercher à la résoudre) l'équation différentielle satisfaite par la concentration $[\text{M}^+]$ en vert malachite au cours du temps. On fera intervenir une constante de vitesse apparente que l'on notera k_{app} . Exprimer k_{app} en fonction de k et de la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde.
- Résoudre cette équation différentielle (c'est à dire, déterminer $[\text{M}^+](t)$) dans l'hypothèse où $\beta = 0$.
- Même question dans l'hypothèse où $\beta = 1$.

La mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps a permis de connaître la concentration $[\text{M}^+](t)$ en vert de malachite a plusieurs instants :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$[\text{M}^+]$ ($\mu\text{mol } \ell^{-1}$)	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70

TABLE 1 – Absorbance et concentration en vert de malachite au cours du temps.

- À partir des données du tableau 1 expliquer quelles courbes il faudrait tracer pour tester les hypothèses $\beta = 0$ et $\beta = 1$.
- Tracer les courbes permettant de tester les deux hypothèses (si le tracé est fait à la calculatrice, on donnera les paramètres des droites de régression). Avec laquelle des deux hypothèses les données sont-elles compatibles ?

11. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse apparente k_{app} .

L'expérience précédente a été reproduite plusieurs fois en faisant varier la concentration initiale c_2 en ions hydroxyde HO^- . Les résultats obtenus ont permis d'établir la courbe ci-dessous, qui représente $\log(k_{\text{app}})$ en fonction de $\log(c_2)$ (où \log est le logarithme décimal et c_2 est exprimée en $\text{mol } \ell^{-1}$ et k_{app} est exprimée en unités SI).

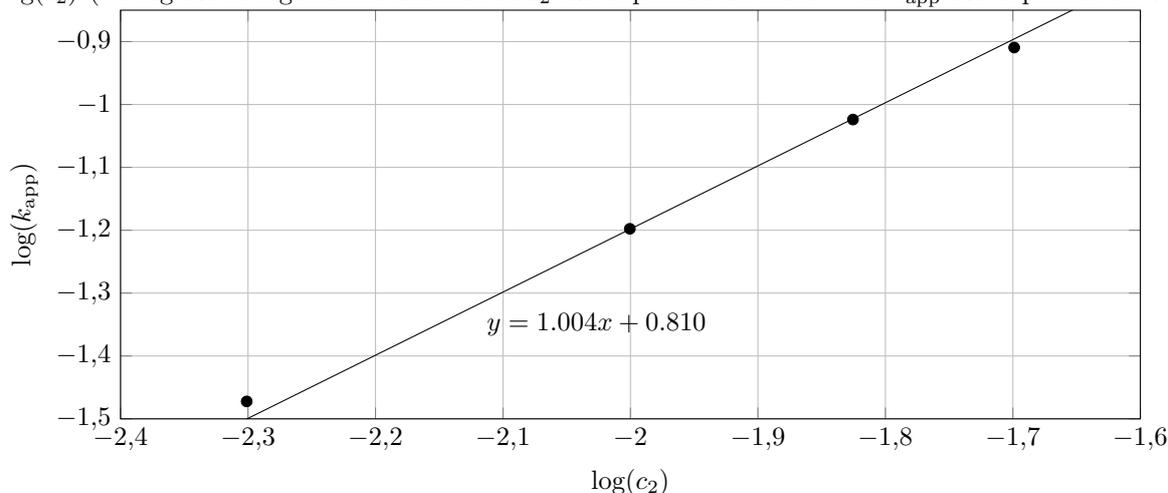


FIGURE 3 – Logarithme de la constante de vitesse apparente (exprimée en unités SI) en fonction du logarithme de la concentration c_2 (en $\text{mol } \ell^{-1}$) en HO^- .

12. Montrer que la courbe de la figure 3 permet de trouver les valeurs de α et de k (constante de vitesse de la réaction étudiée), et indiquer les valeurs obtenues. Quel est l'ordre global de la réaction ?
13. Si on réalise la réaction $\text{M}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{MOH}$ avec initialement une concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ en vert malachite et une concentration initiale identique en ions hydroxyde combien de temps faudra-t-il attendre pour que 95 % des ions M^+ aient réagi (on notera ce temps t_{95}) ?

III – Détermination de l'énergie d'activation

14. Jusqu'à présent, l'étude a eu lieu à la température $T = 25^\circ\text{C}$. D'autres expériences, à la température $T' = 45^\circ\text{C}$, ont montré qu'à cette température la constante de vitesse de la réaction vaut $k' = 10,7 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ s}^{-1}$. En déduire la valeur de l'énergie d'activation E_A de la réaction. On donne la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.