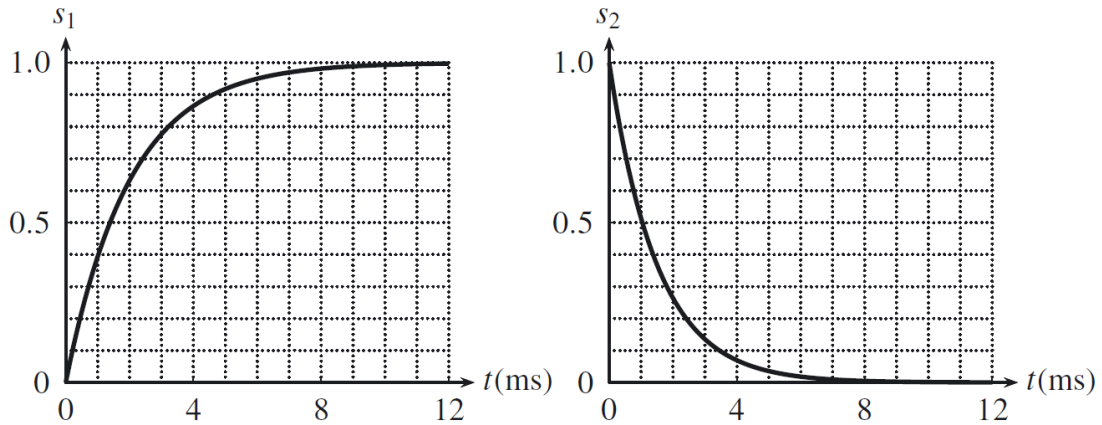


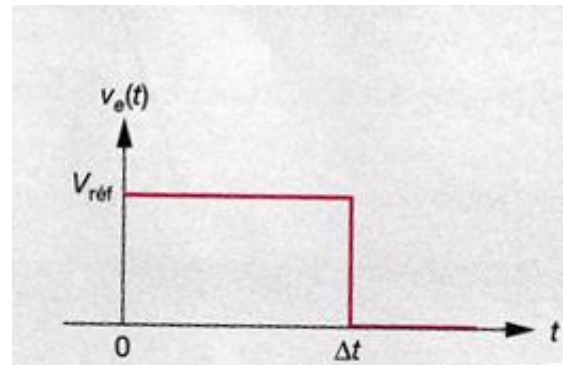
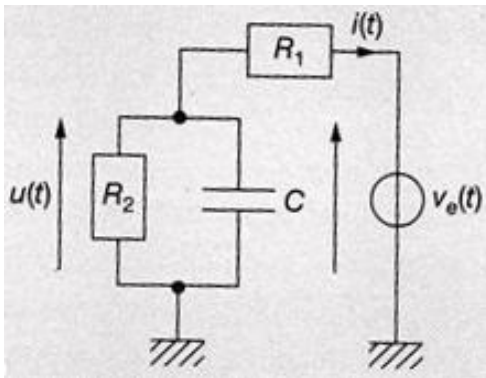
I Constante de temps d'un système du premier ordre

- 1) On soumet deux systèmes du premier ordre à une entrée en échelon. Les signaux de sortie sont représentés ci-dessous. **Déterminer** les constantes de temps des deux systèmes par trois méthodes à chaque fois.

**II Il était une fois, dans un circuit électrique en régime transitoire, ...**

On considère le circuit ci-dessous constitué d'un condensateur de capacité C , initialement déchargé, de deux résistances R_1 et R_2 , alimenté par un générateur délivrant un signal variable dans le temps $v_e(t)$.

On applique à ce circuit une stimulation d'amplitude $\Delta V = V_{réf} > 0$ et de durée Δt ayant l'allure d'un créneau (figure ci-dessous).



- 2) **Exprimer** $i(t = 0^+)$ en fonction de $V_{réf}$ et R_1 ; puis $i(t = \Delta t^-)$ en fonction de $V_{réf}$, R_1 et R_2 . On supposera Δt suffisamment grand pour que le circuit ait atteint un régime permanent à l'instant Δt^- .
- 3) **Établir** l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ en fonction de R_1 , R_2 , C et $v_e(t)$. **Préciser** la constante de temps τ de ce circuit.
- 4) **Établir** l'expression de $u(t)$ sur l'intervalle $[0, \Delta t]$. En supposant $\tau \ll \Delta t$, **préciser** la valeur $u(\Delta t)$. **En déduire** $i(t)$ sur l'intervalle $[0, \Delta t^-]$.
- 5) **Établir** l'expression de $u(t)$ dans l'intervalle $[\Delta t, +\infty[$. **En déduire** $i(t)$ dans l'intervalle $[\Delta t^+, +\infty[$.
- 6) **Tracer** l'allure de $i(t)$ sur l'intervalle de temps $[0, 2\Delta t]$.

III Cinétique d'élimination du fer dans l'eau

Pour éliminer le fer dans l'eau, un traitement simple et efficace est d'effectuer une aération de l'eau, selon la réaction d'équation suivante :



La cinétique de la réaction est étudiée afin d'optimiser l'opération d'aération et en particulier de connaître le temps nécessaire à la consommation du fer dissous. La loi de vitesse postulée est du type :

$$r(t) = k_0 [\text{Fe}^{2+}]_t^a [\text{HO}^-]_t^b (P_{\text{O}_2,t})^c$$

Dans une première série d'expériences, trois solutions, dont la concentration en ions fer est fixée ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), sont préparées à 25 °C. La valeur du pOH, défini par $\text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right)$, de chacune de ces solutions est fixée par l'utilisation d'un tampon ajusté en début de réaction ($\text{pOH} = 6.21, 6.39$ et 6.52). Enfin, la réaction d'oxydation des ions fer (II) est réalisée à la pression atmosphérique pour une composition normale de l'air. La concentration en ions fer (II) dans le milieu est déterminée à intervalles réguliers en dosant un prélèvement de la solution. Les courbes présentées sur la figure 1 montrent l'évolution du logarithme népérien de la concentration en ions fer (II) au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions fer (II).

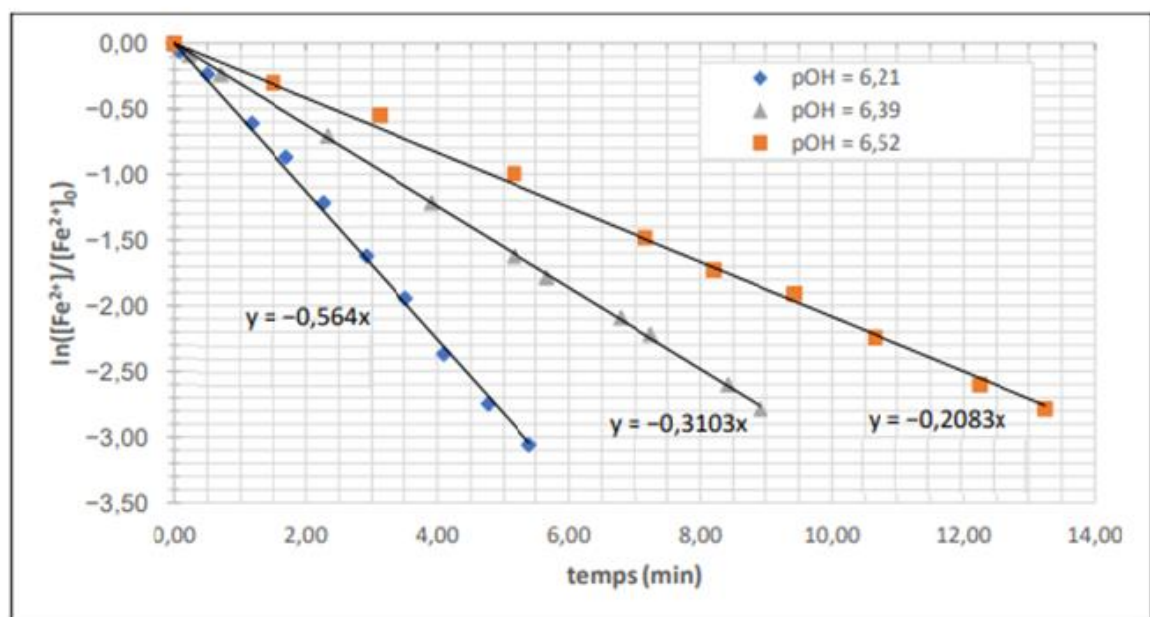


Figure 1 : évolution du logarithme népérien de la concentration en ions Fe^{2+} au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions Fe^{2+} pour trois valeurs de pOH indiquées en légende.

Le dosage du fer contenu dans les prélèvements est assuré par spectrophotométrie. Pour cela, un excès d'un agent complexant est ajouté à la solution prélevée sans modification de volume. Le complexe formé étant fortement coloré, la solution résultante est analysée par spectrophotométrie dans le domaine du visible.

- 7) À partir de cette première série d'expériences, **déterminer** a , l'ordre partiel en ions fer. **Justifier** cette détermination.
- 8) **Calculer** la valeur de la constante de vitesse apparente de la réaction dans le cas de la transformation la plus rapide.

Pour continuer l'étude, une autre série d'expériences est menée en faisant varier la pression en dioxygène et la concentration en ions hydroxyde. La concentration initiale en ions fer (II) est la même que celle de la première série ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Pour chaque expérience, la régression linéaire du logarithme népérien de la concentration en ions fer (II) au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions fer (II), $\ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0} \right)$, en fonction du temps est réalisée comme précédemment. La pente obtenue pour chaque droite de régression linéaire est relevée et reportée dans le tableau 1 avec les valeurs correspondantes de pression en dioxygène et de concentration en ions hydroxyde.

Tableau 1 | Valeurs, pour chaque expérience, de la pression en dioxygène (constante au cours de l'expérience), de la concentration en ions hydroxyde, et de la pente obtenue par régression linéaire de $\ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0} \right)$

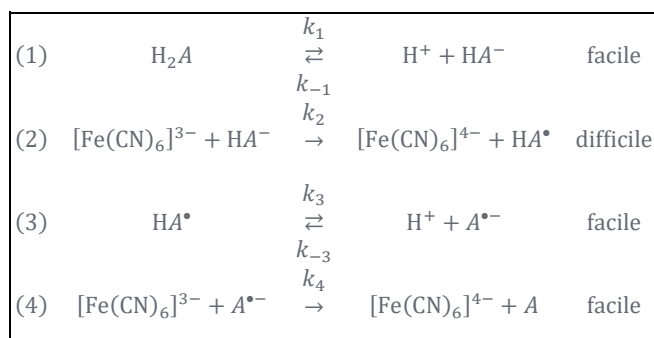
Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_{O_2} (atm) [constante au cours de l'exp.]	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.107	0.153	0.174	0.184	0.195
$10^8 \times [\text{HO}^-]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.16	4.00	4.56	5.02	7.25	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
$100 \times \text{pente}$ (min^{-1})	-1.68	-2.63	-3.45	-4.33	-8.90	-16.83	-8.50	-12.20	-13.70	-14.60	-15.70

- 9) En expliquant la méthode utilisée, **déterminer** les ordres partiels b et c correspondant respectivement aux ions hydroxyde et à la pression en dioxygène.

IV Cinétique chimique d'oxydation de la vitamine C

On étudie la cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté H_2A par l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en milieu acide. La réaction a lieu en phase aqueuse dans laquelle tous les composés mis en jeu sont solubles.

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



- 10) **Écrire** l'équation chimique de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique H_2A par l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
 11) **Donner** la définition d'un intermédiaire réactionnel et **identifier** les espèces jouant ce rôle dans le mécanisme réactionnel.
 12) **Déterminer** l'expression de la loi de vitesse $r(t)$ de cette réaction d'oxydation en fonction des concentrations en quantité de matière des espèces $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, H_2A et H^+ . La démarche sera soigneusement justifiée.
 13) **En déduire** si cette réaction admet un ordre global courant.

Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type :

$$r(t) = k_{\text{obs}} [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_t [\text{H}_2\text{A}]_t$$

- 14) **Expliquer** en quoi les conditions opératoires permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, **donner** l'expression littérale de k_{obs} .
 15) **Préciser** est l'unité usuelle et SI de k_{obs} .

L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante $T = 298 \text{ K}$ dans divers tampons pH. Les résultats sont représentés sur le graphique ci-dessous.

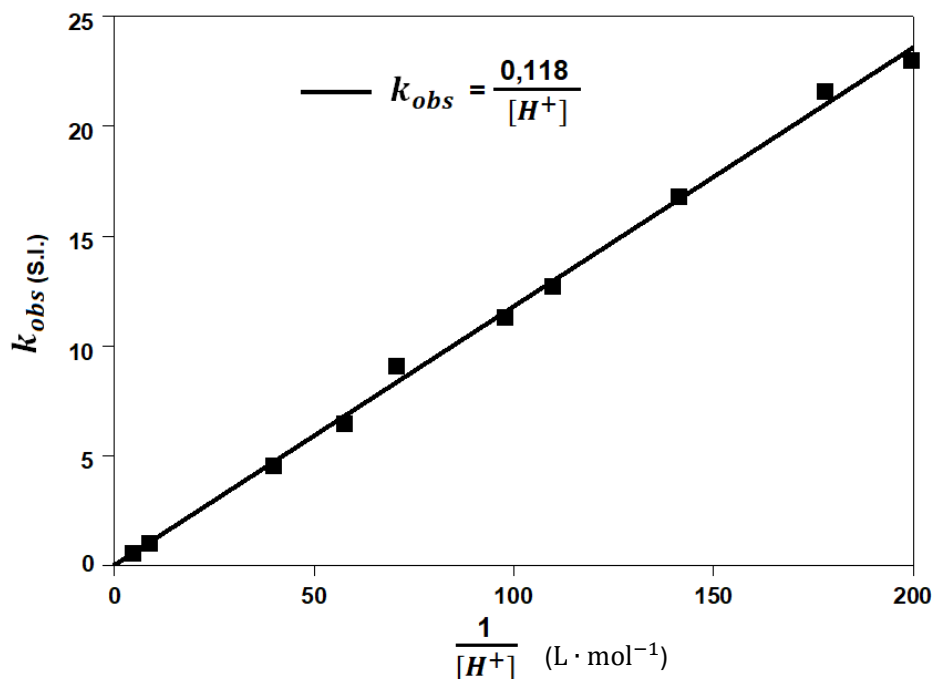


Figure 2 | Évolution de k_{obs} en fonction de $\frac{1}{[H^+]}$

- 16) **Établir** l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre K_1° associée à la première étape du mécanisme, en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} et de toute autre constante.
- 17) On donne $k_2(T = 298 \text{ K}) = 10.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. À l'aide des réponses aux questions précédentes et des résultats expérimentaux de la Figure 2, **déterminer** la valeur numérique de la constante thermodynamique d'équilibre K_1° à 298 K.
- 18) **Indiquer** à quelle grandeur caractéristique du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ elle correspond.

■