

I Constante de temps d'un système du premier ordre

J'ai réussi cette question si...

- J'ai bien proposé trois méthodes différentes pour déterminer les constantes de temps ;
- J'ai expliqué succinctement, en une phrase, chacune des méthodes que j'ai appliquées ;
- J'ai fait apparaître mes traits de lecture sur ma figure afin que, dans le cas où la figure est proposée en annexe à joindre avec la copie, le correcteur puisse comprendre la manière dont j'ai analysé les signaux.

On détermine les constantes de temps des deux systèmes du premier ordre par trois méthodes à chaque fois.

Les explications ne seraient pas demandées dans une copie, mais il faut citer la méthode utilisée et en une ligne ce en quoi elle consiste. Dans le cas où il faut rendre une annexe avec le graphique donnant $t \mapsto s(t)$, faire apparaître les traits de construction.

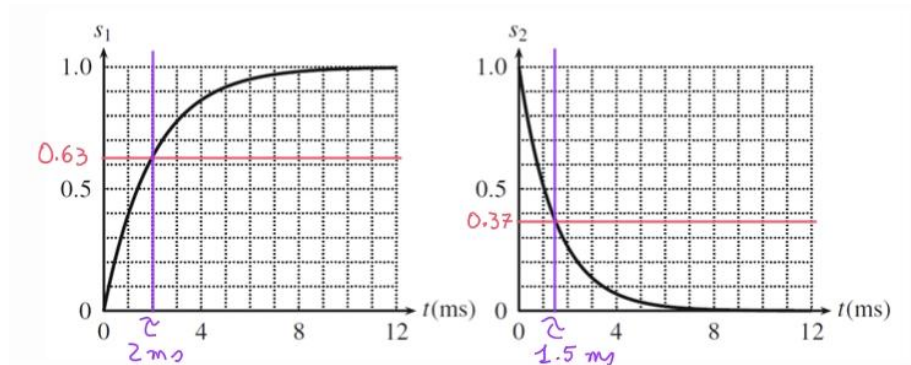
► **Méthode dite des 37 %** [la plus fiable, à privilégier si l'on en fait qu'une] :L'écart à la valeur finale $|s(t) - s(\infty)|$ vaut 37 % de l'amplitude initiale $|s(0^+) - s(\infty)|$ à la date $t = \tau$.

- Pour s_1 : $s_1(\infty) = 1.0 > s_1(t)$ et $s_1(0^+) = 0$ [cas d'un **échelon montant**], donc :

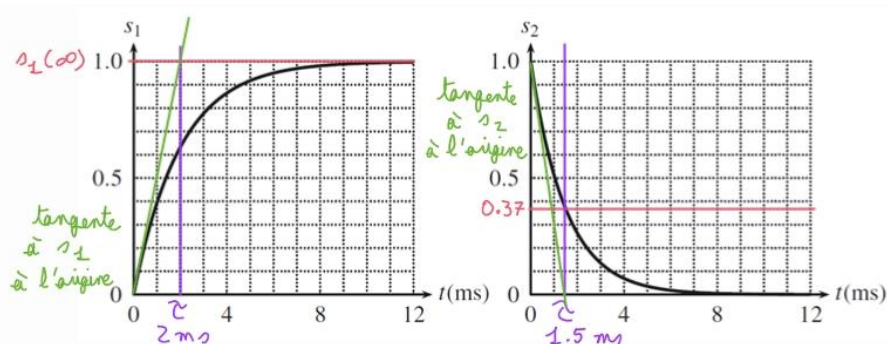
$$|s_1(\tau) - s_1(\infty)| = 0.37|s_1(0^+) - s_1(\infty)| \Leftrightarrow s_1(\infty) - s_1(\tau) = 0.37 \times s_1(\infty) \Leftrightarrow s_1(\tau) = 0.63 \times s_1(\infty)$$

- Pour s_2 : $s_2(\infty) = 0.0 < s_2(t)$ et $s_2(0^+) = 1.0$ [cas d'un **échelon descendant**], donc :

$$|s_2(\tau) - s_2(\infty)| = 0.37|s_2(0^+) - s_2(\infty)| \Leftrightarrow s_2(\tau) = 0.37 \times s_2(0^+)$$

On cherche donc graphiquement l'antécédent (date) correspondant à ces valeurs de signal. On lit : $\tau_1 = 2.0 \text{ ms}$ et $\tau_2 = 1.5 \text{ ms}$.► **Méthode de la tangente à l'origine** :La tangente à s à l'origine (en $t = 0^+$) coupe l'asymptote de s [droite horizontale d'équation $s(t) = s(\infty)$] à la date $t = \tau$.

- Pour s_1 : $s_1(\infty) = 1.0 > s_1(t)$ [cas d'un **échelon montant**]
- Pour s_2 : $s_2(\infty) = 0.0 < s_2(t)$ [cas d'un **échelon descendant**]

On lit graphiquement la date correspond au point d'intersection de la tangente à s à l'origine et de l'asymptote de s .On a alors à nouveau : $\tau_1 = 2.0 \text{ ms}$ et $\tau_2 = 1.5 \text{ ms}$.

Nom et prénom de l'élève :

► Méthode exploitant la durée d'établissement du régime permanent stationnaire :

Soumis à une excitation constante au cours du temps, un système du premier ordre atteint le régime permanent stationnaire au bout d'une durée égale à 5τ (plus exactement 4.6τ).

On considère que le régime permanent stationnaire est atteint lorsque l'écart à la valeur finale $|s(t) - s(\infty)|$ vaut 1 % de l'amplitude initiale $|s(0^+) - s(\infty)|$.

- Pour s_1 : $s_1(\infty) = 1.0 > s_1(t)$ et $s_1(0^+) = 0$ [cas d'un **échelon montant**], donc :

$$|s_1(5\tau) - s_1(\infty)| = 0.01|s_1(0^+) - s_1(\infty)| \Leftrightarrow s_1(\infty) - s_1(5\tau) = 0.01 \times s_1(\infty) \Leftrightarrow s_1(5\tau) = 0.99 \times s_1(\infty)$$

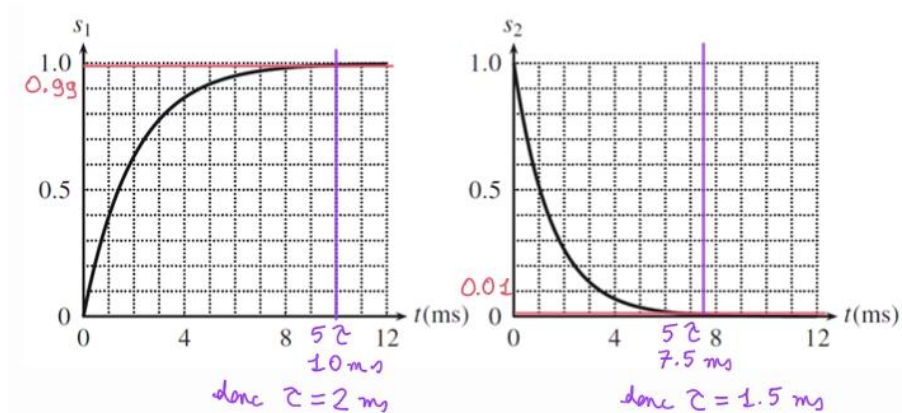
- Pour s_2 : $s_2(\infty) = 0.0 < s_2(t)$ et $s_2(0^+) = 1.0$ [cas d'un **échelon descendant**], donc :

$$|s_2(5\tau) - s_2(\infty)| = 0.01|s_2(0^+) - s_2(\infty)| \Leftrightarrow s_2(5\tau) = 0.01 \times s_2(0^+)$$

On cherche donc graphiquement l'antécédent (date) correspondant à ces valeurs de signal.

On a : $\tau_1 = 2.0 \text{ ms}$ et $\tau_2 = 1.5 \text{ ms}$.

ATTENTION : Cette méthode est à proscrire si l'on peut faire autrement, compte tenu de l'incertitude de mesure liée à cette méthode.



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

J'ai réussi les questions 2) et 3) si...

- Ma copie fait clairement ressortir les résultats demandés [relations littérales encadrées, application numériques soulignées] ;
- La démarche est clairement explicitée ;
- J'ai cité le nom de toutes les lois de l'électrocinétiques exploitées dans mon raisonnement, avant de les utiliser ;
- Tout grandeur électrique introduite dans mon raisonnement est associée à un montage électrique du circuit, permettant au correcteur de suivre mon raisonnement.

Q2) En régime permanent stationnaire, supposé atteint d'après les indications de l'énoncé aux dates $t = 0^-$ et $t = \Delta t^-$, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert (coupe-fil).

Ainsi, dans ces conditions, il vient : $i_C = 0$.

L'application de la loi des nœuds en B donne : $i(t) + i_C(t) + i_2(t) = 0$. En régime permanent stationnaire : $i(\text{RPS}) = -i_2(\text{RPS})$.

On peut dès lors appliquer la relation du pont diviseur de tension à R_1 et à R_2 en régime permanent stationnaire, puisqu'elles sont traversées de la même intensité électrique :

$$u(\text{RPS}) = + \frac{R_2}{R_1 + R_2} v_e(\text{RPS}) \text{ et } u_1(\text{RPS}) = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} v_e(\text{RPS}) \text{ [} u_1 \text{ et } v_e \text{ de sens contraire]}$$

► Le condensateur est initialement déchargé, donc $q(0^-) = 0 \text{ C}$ et $u(0^-) = 0 \text{ V}$. Par continuité de la grandeur physique énergie stockée dans le condensateur, il vient : $u(0^+) = u(0^-) = 0 \text{ V}$.

L'application de la loi des mailles dans la maille élémentaire contenant le générateur et de la loi d'Ohm à R_1 (en convention récepteur) donne à t quelconque :

$$v_e(t) + u_1(t) - u(t) = 0 \Leftrightarrow v_e(t) + R_1 i(t) - u(t) = 0$$

En $t = 0^+$, il vient donc :

$$i(0^+) = - \frac{v_e(0^+)}{R_1} = - \frac{V_{\text{réf}}}{R_1}$$

► En $t = \Delta t^-$, le régime permanent stationnaire est atteint et il vient :

$$u_1(\Delta t^-) = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} v_e(\Delta t^-) = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{\text{réf}}$$

D'où :

$$i(\Delta t^-) = \frac{u_1(\Delta t^-)}{R_1} = - \frac{V_{\text{réf}}}{R_1 + R_2}$$

Q3)

L'application de la loi des mailles dans la maille élémentaire contenant le générateur et de la loi d'Ohm à R_1 (en convention récepteur) donne à t quelconque :

$$v_e(t) + u_1(t) - u(t) = 0 \Leftrightarrow v_e(t) + R_1 i(t) - u(t) = 0$$

La loi des nœuds en B donc :

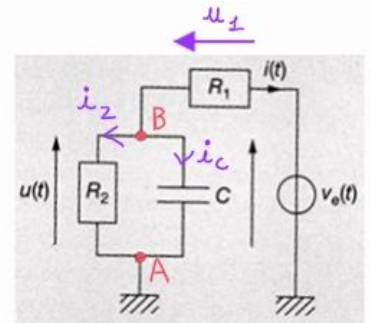
$$i(t) + i_C(t) + i_2(t) = 0$$

Or la loi d'Ohm appliquée à R_2 [convention récepteur] donne : $i_2(t) = \frac{u(t)}{R_2}$

La relation caractéristique du condensateur donne : $q_C = C u(t)$, donc en convention récepteur : $i_C = \frac{dq_C(t)}{dt} = C \frac{du(t)}{dt}$

D'où : $i(t) = -i_C(t) - i_2(t) = -C \frac{du(t)}{dt} - \frac{u(t)}{R_2}$

Finalement :



$$v_e(t) + R_1 i(t) - u(t) = 0 \Leftrightarrow v_e(t) + R_1 \left[-C \frac{du(t)}{dt} - \frac{u(t)}{R_2} \right] - u(t) = 0 \Leftrightarrow R_1 C \frac{du(t)}{dt} + R_1 \frac{u(t)}{R_2} + u(t) = v_e(t)$$

$$\Leftrightarrow \frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{R_2 C} + \frac{u(t)}{R_1 C} = \frac{v_e(t)}{R_1 C} \Leftrightarrow \frac{du(t)}{dt} + \left[\frac{1}{R_2 C} + \frac{1}{R_1 C} \right] u(t) = \frac{v_e(t)}{R_1 C} \Leftrightarrow \frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{\tau} = \frac{v_e(t)}{R_1 C}$$

On a donc :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_2 C} + \frac{1}{R_1 C} \Leftrightarrow \tau = \frac{1}{\frac{1}{R_2 C} + \frac{1}{R_1 C}} = \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2}$$

Q4)

J'ai réussi cette question si...

- J'ai proposé, en deux temps et sans tout détailler, une solution homogène et une solution particulière, la solution à l'équation étant une somme de ces deux fonctions ;
- J'ai expliqué l'obtention des conditions initiales, en invoquant la continuité de l'énergie stockée dans le condensateur ;
- J'ai identifié que $u(\Delta t)$ était la valeur de u en régime permanent stationnaire, pour le système soumis à l'échelon de tension $V_{réf}$, et qu'il s'agissait donc de la solution particulière que j'avais préalablement déterminée.

Sur l'intervalle $[0, \Delta t^-]$, on a : $v_e(t) = V_{réf}$.

L'EDL devient alors : $\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{\tau} = \frac{V_{réf}}{R_1 C}$.

On a :

$$u(t) = u_h(t) + u_{part}(t)$$

► La solution homogène u_h est solution de l'EDL homogène [sans second membre] : $\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{\tau} = 0$

La solution est de la forme :

$$u_h(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

► La solution particulière est une solution de l'EDL complète. On la cherche sous la forme d'une constante, puisque le second membre est une constante. De là, il vient immédiatement :

$$\frac{u_{part}(t)}{\tau} = \frac{V_{réf}}{R_1 C} \Leftrightarrow u_{part}(t) = \frac{\tau}{R_1 C} V_{réf} = \frac{\frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2}}{R_1 C} V_{réf} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$$

$$\text{Ainsi : } u(t) = u_h(t) + u_{part}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$$

► Conditions initiales : On a montré en Q2) que $u(0^+) = u(0^-) = 0$ V.

Donc : $u(0^+) = A + \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf} = 0$ V donc $A = -\frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$.

Finalement :

$$u(t) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

Pour $t = \Delta t^-$, avec $\tau \ll \Delta t$, il vient :

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \xrightarrow{t \rightarrow \Delta t^-} 0$$

Donc : $u(\Delta t^-) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$.

Notamment que le résultat est cohérent avec la conclusion émise en S2) en considérant le comportement asymptotique du condo en régime permanent stationnaire.

Par continuité la tension aux bornes du condensateur, on a par ailleurs : $u(\Delta t^-) = u(\Delta t^+) = u(\Delta t)$.

Pour déduire i , on reprend la loi des mailles avec $v_e(t) = V_{réf}$ sur $[0, \Delta t^-]$:

$$\begin{aligned} V_{réf} + R_1 i(t) - u(t) &= 0 \Leftrightarrow i(t) = \frac{u(t) - V_{réf}}{R_1} \Leftrightarrow i(t) = \frac{\frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) - V_{réf}}{R_1} \\ \Leftrightarrow i(t) &= \frac{1}{R_1} \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} - 1 \right) V_{réf} - \frac{R_2}{R_1(R_1 + R_2)} V_{réf} e^{-\frac{t}{\tau}} \\ \Leftrightarrow \boxed{i(t) &= -\frac{V_{réf}}{R_1 + R_2} - \frac{R_2 V_{réf}}{R_1(R_1 + R_2)} e^{-\frac{t}{\tau}}} \end{aligned}$$

On peut vérifier la cohérence de l'expression en évaluant i en 0^+ , ce qui permet bien de trouver l'expression établie en Q2).

Q5 Sur l'intervalle $[\Delta t^+, +\infty[$, on a : $v_e(t) = 0$.

L'EDL devient alors : $\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{\tau} = 0$.

On a :

$$u(t) = u_h(t)$$

► La solution homogène u_h est solution de l'EDL homogène [sans second membre] : $\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{\tau} = 0$

La solution est de la forme :

$$u_h(t) = B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

► Conditions initiales au cours de la phase étudiée : On a montré en Q2) que $u(\Delta t^-) = u(\Delta t^+) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$.

Donc : $u(\Delta t^+) = B \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf}$ donc $B = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf} \exp\left(\frac{\Delta t}{\tau}\right)$.

Finalement :

$$\boxed{u(t) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{réf} \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right)}$$

On a ainsi sur $[\Delta t^+, +\infty[$:

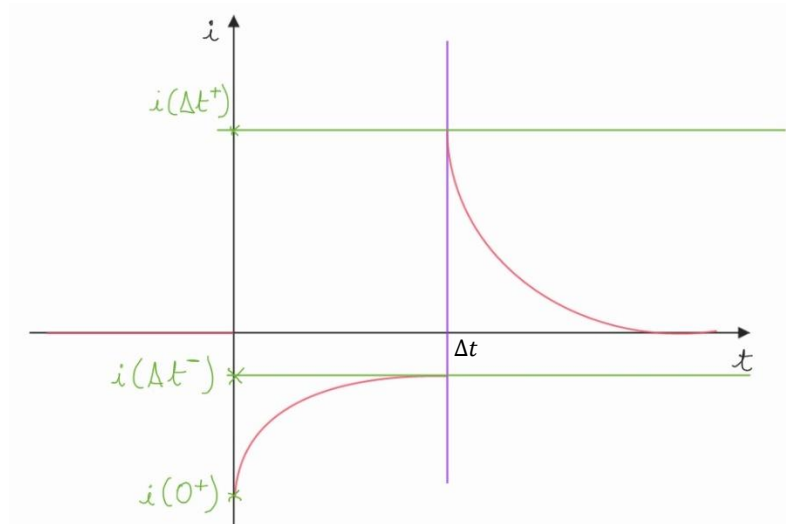
$$0 + R_1 i(t) - u(t) = 0 \Leftrightarrow \boxed{i(t) = \frac{u(t)}{R_1} = \frac{R_2}{R_1(R_1 + R_2)} V_{réf} \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right)}$$

Q6)

J'ai réussi cette question si...

- Mon tracé respecte l'intervalle de temps demandé ;
- J'ai bien indiqué les légendes des axes ;
- L'évolution de i est correcte sur les deux intervalles de temps $[0, \Delta t]$ et $[\Delta t, 2\Delta t]$, et fait apparaître une discontinuité à la date $t = \Delta t$.

Traçons l'allure de i sur l'intervalle $[0, 2\Delta t]$:



Avec : $i(0^+) = -\frac{V_{réf}}{R_1}$; $i(\Delta t^-) = -\frac{V_{réf}}{R_1 + R_2}$; $i(\Delta t^+) = \frac{R_2 V_{réf}}{R_1(R_1 + R_2)}$ et $\lim_{t \rightarrow +\infty} i(t) = 0$

III Cinétique d'élimination du fer dans l'eau

Q7)

J'ai réussi cette question si...

- J'ai déterminé que a valait 1 en remarquant que, dans les conditions de dégénérescence de l'ordre proposées, la loi de vitesse linéarisée sur $[\text{Fe}^{2+}]_t$ avait la forme d'une loi linéarisée d'une cinétique d'ordre 1 ;
- J'ai justifié mon raisonnement en redémontrant l'obtention de la loi de vitesse linéarisée d'une cinétique d'ordre 1.

Dans les conditions de l'expérience, on a $[\text{HO}^-] = \text{cst}$ (solution tampon) et $P_{\text{O}_2} = \text{cst}$ (pression atmosphérique). On est donc dans des conditions de **dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions hydroxyde et au dioxygène**, et la loi de vitesse peut se réécrire sous la forme : $r(t) = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}]_t^a$

avec $k_{\text{app}} = k_0 [\text{HO}^-]_0^b (P_{\text{O}_2,0})^c$ la constante de vitesse apparente

On remarque que, dans ces conditions, les nuages de points expérimentaux $\left(t_i, \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{t_i}}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)\right)$ pour différentes valeurs de pOH sont correctement modélisés par des droites passant par l'origine du repère. Pour chacune des régressions linéaires proposées, les points sont aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite de régression, sans point aberrant ni autocorrélation des résidus, et sont proches de celle-ci (argument remplaçant l'étude quantitative du coefficient de corrélation R^2 , qui n'est pas fourni ici).

Or une loi de vitesse linéarisée du type $\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right) = \alpha \times t$ correspond à l'hypothèse d'un ordre partiel a par rapport à Fe^{2+} égal à 1 dans les conditions de simplification de la loi de vitesse opérées ici.

En effet, la définition de la vitesse volumique globale de la réaction donne : $r(t) = \frac{1}{-4} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]_t}{dt}$.

En supposant $a = 1$, il vient :

$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]_t}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}]_t^1$$

Par séparation des variables, il vient :

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_t} = -4k_{\text{app}} dt$$

Par intégration entre les dates $t = 0$ s [instant initial] et t , on obtient :

$$\ln[\text{Fe}^{2+}]_t - \ln[\text{Fe}^{2+}]_0 = -4k_{\text{app}}(t - 0) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right) = -4k_{\text{app}}t$$

Cela valide l'hypothèse $a = 1$.

Q8)

J'ai réussi cette question si...

- J'ai exploité l'expression de la loi de vitesse linéarisée établie à la question précédente, pour lier la pente de la régression modélisant le nuage de points expérimentaux $\left(t_i, \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{t_i}}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)\right)$ par une régression linéaire ;
- Je me suis intéressé à l'expérience la plus rapide, soit celle dont la pente est la plus élevée [en valeur absolue] ;
- J'ai mis en valeur le résultats obtenu.

Avec $a = 1$, la loi de vitesse est de la forme $\ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right) = -4k_{\text{app}}t$ dans les conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à HO^- et à O_2 .

L'expérience la plus rapide est donc celle de pente la plus élevée (en valeur absolue) : il s'agit ici de l'expérience réalisée avec pOH = 6.21. On a, pour cette expérience : pente = -0.564 min^{-1} .

Par identification avec l'expression analytique de la loi de vitesse, il vient :

$$\text{pente} = -4k_{\text{app}} \Leftrightarrow k_{\text{app}} = -\frac{\text{pente}}{4} \quad \text{A. N. : } k_{\text{app}} = -\frac{-0.564}{4} = 1.41 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Q9)

J'ai réussi cette question si...

- ▶ J'ai choisi la bonne méthode de traitement des résultats expérimentaux, à savoir une **variante de la méthode différentielle**, n'ayant pas d'information *a priori* sur la valeur des ordres partiels ;
- ▶ J'ai regroupé, pour obtenir *b* et *c*, les expériences au cours desquelles uniquement seul un paramètre variait ;
- ▶ J'ai proposé, pour chacune de ces séries d'expériences, le modèle retenu pour la régression linéaire et ai conclu sur la valeur de l'ordre partiel retenu.

Dans le Tableau 1, on donne, pour différentes conditions opératoires (P_{O_2} , $[HO^-]$), la pente des droites modélisant les nuages de points expérimentaux $\left(t_j, \ln\left(\frac{[Fe^{2+}]_{t_j}}{[Fe^{2+}]_0}\right)\right)$.

Ainsi, pour chaque expérience, on a : pente_{*i*} = $\alpha_i = -4k_{app,i} = -4k_0 [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2,0i})^c$ en exploitant les résultats de la question précédente, $[HO^-]$ et P_{O_2} restant constantes au sein de chacune des expériences étudiées.

Ainsi, en notant $r_i(t)$ la vitesse volumique globale de l'expérience *i*, il vient : $r_i(t) = k_0 [Fe^{2+}]_{t,i}^a [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2,0i})^c = -\frac{\alpha_i}{4} [Fe^{2+}]_{t,i}^a$.

Elle se réécrit :

$$r_i(0) = k_0 [Fe^{2+}]_0^a [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2,0i})^c \Leftrightarrow -\frac{\alpha_i}{4} [Fe^{2+}]_{t,i}^a = k_0 [Fe^{2+}]_{t,i}^a [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2,0i})^c \Leftrightarrow \boxed{\alpha_i = -4k_0 [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2,0i})^c}$$

On va donc exploiter une **variante de la méthode différentielle**.

▶ Pour les expériences 1 à 6, on a : $P_{O_2} = 0.209 \text{ atm} = \text{cst}$.

En utilisant l'expression établie ci-dessus : $-\alpha_i = -4k_0 [HO^-]_{0i}^b (P_{O_2})^c$, avec $4k_0 (P_{O_2})^c = \text{cst}$ sur cette série d'expériences.

De là, on tire :

$$\boxed{\ln(-\alpha_i) = b \ln[HO^-]_{0i} + \ln(4k_0 (P_{O_2})^c)}$$

la fonction ln étant définie sur $\mathbb{R}^{+*}$

La modélisation du nuage de points ($\ln[HO^-]_{0i}$, $\ln(-\alpha_i)$) par une régression linéaire permet d'accéder à *b*, pente de la droite obtenue.

On obtient : $\boxed{\ln(-\alpha_i) = 2.011 \times \ln[HO^-]_{0i} + 30.64}$, $\boxed{R^2 = 1.000}$.

On en déduit : $\boxed{b = 2}$.

▶ Pour les expériences 7 à 11, on a : $[HO^-]_0 = 10.00 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \text{cst}$.

En utilisant l'expression établie ci-dessus : $-\alpha_i = -4k_0 [HO^-]_0^b (P_{O_2,i})^c$, avec $4k_0 [HO^-]_0^b = \text{cst}$ sur cette série d'expériences.

De là, on tire :

$$\boxed{\ln(-\alpha_i) = c \ln P_{O_2,i} + \ln(4k_0 [HO^-]_0^b)}$$

la fonction ln étant définie sur $\mathbb{R}^{+*}$

La modélisation du nuage de points ($\ln P_{O_2,i}$, $\ln(-\alpha_i)$) par une régression linéaire permet d'accéder à *c*, pente de la droite obtenue.

On obtient : $\boxed{\ln(-\alpha_i) = 1.007 \times \ln[HO^-]_{0i} - 0.216}$, $\boxed{R^2 = 0.999}$.

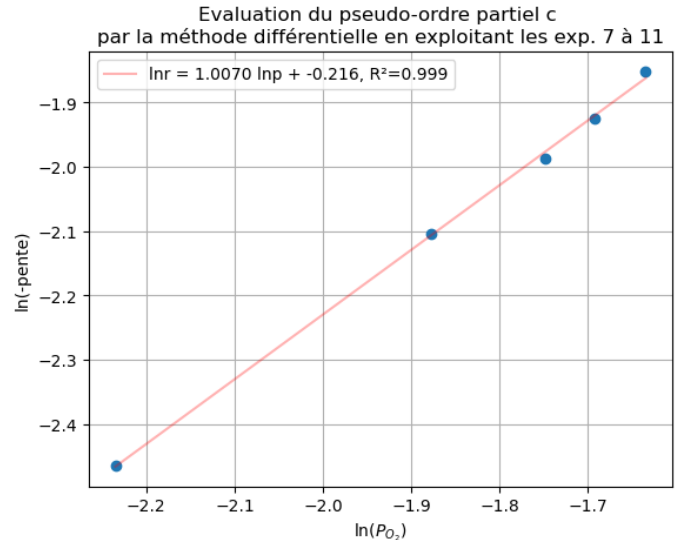
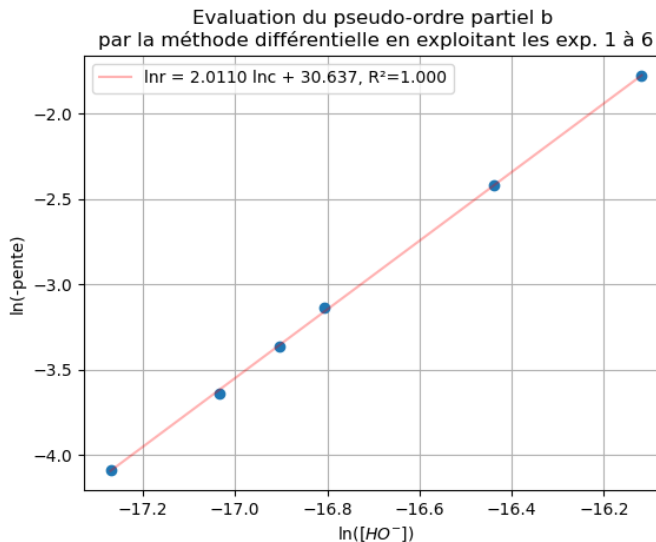
On en déduit : $\boxed{c = 1}$.

Conclusion : la loi de vitesse expérience est de la forme :

$$r(t) = k_0 [Fe^{2+}]_t^a [HO^-]_t^b (P_{O_2,t})^c = k_0 [Fe^{2+}]_t^1 [HO^-]_t^2 (P_{O_2,t})^1$$

$$\text{soit : } \boxed{r(t) = k_0 [Fe^{2+}]_t [HO^-]_t^2 P_{O_2,t}}$$

Annexe à la réponse de la Q9)



Application de la méthode différentielle, avec détermination de R^2 , afin de déterminer l'ordre partiel b par rapport aux ions hydroxyde

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

c=(1e-8)*np.array([3.16,4,4.56,5.02,7.25,10])
alpha=(1e-2)*np.array([-1.68,-2.63,-3.45,-4.33,-8.9,-16.83])
lnc=np.log(c)
lna=np.log(-alpha)

p = np.polyfit(lnc,lna,1)
a, b = p # extraction de la pente a et de l'ordonnée b

lna_prediction = np.polyval(p, lnc)

# Calcul du coefficient de détermination R²
residus = lna - lna_prediction # écarts verticaux algébriques entre les valeurs expérimentales et prédites
SSR = np.sum(residus**2) # SSR [Sum of Squared Residuals] (somme des carrés résiduelles)
SST = np.sum((lna - np.mean(lna))**2) # SST [Sum of Squares Total] (somme totale des carrés ; variance totale de lna)
R2 = 1 - SSR / SST # R² : mesure de la qualité prédictive du modèle

# Régression linéaire

plt.plot(lnc,lna,'o')
plt.plot(lnc, lna_prediction, 'r', alpha=0.3, label=f'ln r = {a:.4f} lnc + {b:.3f}, R²={R2:.3f}') # tracé de la droite de
régression en rouge ('r') et en transparence (alpha=0.3), avec une légende donnant l'équation de la droite de régression et
le coefficient de corrélation R² associé
plt.xlabel('ln([HO⁻])')
plt.ylabel('ln(-pente)')
plt.title('Evaluation du pseudo-ordre partiel b \npar la méthode différentielle en exploitant les exp. 1 à 6')
plt.grid()
plt.legend()
plt.show()
```

Application de la méthode différentielle, avec détermination de R^2 , afin de déterminer l'ordre partiel c par rapport au dioxygène

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

p=np.array([0.107,0.153,0.174,0.184,0.195])
alpha=(1e-2)*np.array([-8.5,-12.2,-13.7,-14.6,-15.7])
lnp=np.log(p)
lna=np.log(-alpha)

pente = np.polyfit(lnp,lna,1)
a, b = pente # extraction de la pente a et de l'ordonnée b

lna_prediction = np.polyval(pente, lnp)

# Calcul du coefficient de détermination R²
residus = lna - lna_prediction # écarts verticaux algébriques entre les valeurs expérimentales et prédites
SSR = np.sum(residus**2) # SSR [Sum of Squared Residuals] (somme des carrés résiduelles)
SST = np.sum((lna - np.mean(lna))**2) # SST [Sum of Squares Total] (somme totale des carrés ; variance totale de lna)
R2 = 1 - SSR / SST # R² : mesure de la qualité prédictive du modèle
```

Régression linéaire

```
plt.plot(lnp,lna,'o')
plt.plot(lnp, lna_prediction, 'r', alpha=0.3, label=f'lnr = {a:.4f} lnp + {b:.3f}, R²={R2:.3f}') # tracé de la droite de
régression en rouge ('r') et en transparence (alpha=0.3), avec une légende donnant l'équation de la droite de régression et
le coefficient de corrélation R² associé
plt.xlabel('ln($P_{0_{2}}$)')
plt.ylabel('ln(-pente)')
plt.title('Evaluation du pseudo-ordre partiel c \npar la méthode différentielle en exploitant les exp. 7 à 11')
plt.grid()
plt.legend()
plt.show()
```

IV Cinétique chimique d'oxydation de la vitamine C

Q10)

J'ai réussi cette question si...

- ▶ J'ai identifié que cette transformation était bien une réaction en séquence ouverte ;
- ▶ J'ai sommé l'ensemble des équations des actes élémentaires détaillant le mécanisme réactionnel, afin d'obtenir l'équation-bilan de la transformation.

Il s'agit d'une réaction en séquence ouverte, décrite par un mécanisme par stades.

L'équation-bilan s'obtient en sommant les équations associées aux actes élémentaires du mécanisme :



Q11)

J'ai réussi cette question si...

- ▶ J'ai rappelé avec précision la définition du cours ;
- ▶ Je n'ai pas confondu intermédiaire réactionnel et catalyseur : bien que les deux n'apparaissent pas dans l'équation bilan et interviennent dans le mécanisme réactionnel, le catalyseur est initialement introduit dans le milieu et est présent à l'état final, ce qui n'est pas le cas pour les intermédiaires réactionnels.

Un intermédiaire réactionnel est une **espèce chimique transitoire apparaissant dans le mécanisme réactionnel décrivant le déroulement microscopique d'une réaction, et qui a disparu du mélange réactionnel à l'état final.**

Ici, on constate que les espèces chimiques HA^- , $HA^\bullet$ et A^{2-} interviennent dans le mécanisme réactionnel sans avoir été initialement introduites, mais n'apparaissent pas l'équation-bilan : ce sont donc des intermédiaires réactionnels.

Q12)

J'ai réussi cette question si...

- ▶ J'ai identifié les approximations [étape cinétiquement déterminante, pré-équilibre rapide] que je peux utiliser pour établir la cinétique de ce mécanisme ;
- ▶ J'ai correctement appliqué les conséquences de ces approximations ;
- ▶ J'ai correctement appliqué la loi de Van't Hoff aux actes élémentaires qui le nécessitaient ;
- ▶ La loi de vitesse expérimentale que je propose ne fait pas intervenir de concentration d'intermédiaires réactionnels.

On constate que l'étape (2) est plus difficile que toutes les autres étapes du mécanisme. On en déduit qu'il s'agit de l'**étape cinétique-déterminante (ECD)**.

On suppose ainsi qu'elle dicte sa vitesse à toutes les étapes ultérieures. Cela entraîne : $r(t) = r_2(t)$.

En appliquant la loi de Van't Hoff à l'acte élémentaire (2), il vient :

$$r_2(t) = k_2[[Fe(CN)_6]^{3-}]_t^1[HA^-]_t^1 = k_2[[Fe(CN)_6]^{3-}]_t[HA^-]_t$$

Cette loi de vitesse fait intervenir la concentration de l'intermédiaire réactionnel HA^- . On exploite le mécanisme pour exprimer cette concentration en fonction de celles en réactifs et en produits.

L'étape (1) est plus facile que la (2) : on peut dès lors faire l'hypothèse d'un **prééquilibre rapide**.

L'équilibre étant réalisé à chaque instant, il vient par application du principe de microréversibilité de Tolman et de la loi de Van't Hoff :

$$r_1(t) = r_{-1}(t) \Leftrightarrow k_1[H_2A]_t = k_{-1}[H^+]_t[HA^-]_t \Leftrightarrow [HA^-]_t = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[H_2A]_t}{[H^+]_t}$$

Finalement, on a :

$$r(t) = r_2(t) = k_2[[Fe(CN)_6]^{3-}]_t[HA^-]_t = \boxed{\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[H_2A]_t [[Fe(CN)_6]^{3-}]_t}{[H^+]_t}}$$

Q13)

J'ai réussi cette question si...

► J'ai identifié que la concentration en catalyseur intervenait dans la loi de vitesse, ce qui entraîne qu'elle n'admet pas d'ordre global.

On constate que la concentration en produit H^+ intervient dans la loi de vitesse : **cette réaction n'admet donc pas d'ordre global courant**.

Q14)

J'ai réussi cette question si...

► J'ai identifié que fixer le pH revenait à fixer la concentration en protons dans le milieu réactionnel, ce qui la rend constante dans l'expression de la loi de vitesse expérimentale, nous plaçons dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à cette espèce chimique ;

► J'ai ensuite donné la loi de vitesse simplifiée dans ces conditions expérimentales.

Par définition : $pH = -\log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^o}$. Ainsi, **travailler à pH contrôlé revient à fixer la concentrations en ions oxonium dans le milieu**. De là, on a : $[H^+]_t = [H^+]_0 = cst$.

On se place dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à H^+ et la loi de vitesse devient :

$$r(t) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[H_2A]_t [[Fe(CN)_6]^{3-}]_t}{[H^+]_0} = \boxed{k_{obs} [H_2A]_t [[Fe(CN)_6]^{3-}]_t} \text{ à pH contrôlé}$$

avec $\boxed{k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{1}{[H^+]_0}}$ la **constante de vitesse apparente**

Q15)

J'ai réussi cette question si...

► J'ai correctement effectué mon analyse dimensionnelle, en me souvenant que la dimension d'une vitesse volumique globale de réaction peut être obtenue à l'aide de sa définition.

Par analyse dimensionnelle :

$$[k_{obs}] = \frac{[r(t)]}{[[H_2A]_t][[[Fe(CN)_6]^{3-}]_t]} = \frac{NL^3T^{-1}}{(NL^3)^2} = \boxed{N^{-1}(L^3)^{-1}T^{-1}}$$

L'USI de k_{obs} est : $\boxed{mol^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}$. Cette constante s'exprime usuellement en $\boxed{mol^{-1} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$ ou en $\boxed{mol^{-1} \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

Q16)

J'ai réussi cette question si...

- Je me souviens qu'avec un prééquilibre rapide, alors supposé réalisé à chaque instant, le principe de microréversibilité de Tolman énonce que les vitesses volumiques globales des sens direct et retour sont égales ;
- J'ai utilisé l'expression de K° avec la loi d'action des masses, afin de lier les constantes de vitesses associées aux sens direct et retour.

On a expliqué en Q12) qu'on pouvait supposer, d'après les données fournies, que le prééquilibre (1) est rapide.

On le suppose réalisé à chaque instant.

Par application de la relation de Guldberg et Waage (aussi appelée loi d'action des masses), il vient :

$$K^\circ_1 = \frac{[H^+]_t [HA^-]_t}{[H_2A]_t c^\circ}$$

Or le principe de microréversibilité de Tolman donne :

$$k_1 [H_2A]_t = k_{-1} [H^+]_t [HA^-]_t \Leftrightarrow \frac{[H^+]_t [HA^-]_t}{[H_2A]_t} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Finalement, il vient :

$$K^\circ_1 = \frac{k_1}{k_{-1} c^\circ}$$

Q17)

J'ai réussi cette question si...

- J'ai utilisé l'expression de k_{obs} obtenue en Q14) ;
- J'ai exploité le graphe donnant la régression linéaire modélisant le nuage de points expérimentaux $\left(\frac{1}{[H^+]_0}, k_{obs}\right)$ par une droite, afin d'identifier la pente de cette droite, aux grandeurs introduites dans ce problème ;
- J'ai mis en valeur le résultat final.

L'expression de k_{obs} devient alors :

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{1}{[H^+]_0} \Leftrightarrow k_{obs} = k_2 K^\circ_1 c^\circ \frac{1}{[H^+]_0}$$

On constate, en étudiant la Figure 2, que le nuage de points expérimentaux $\left(\frac{1}{[H^+]_0}, k_{obs}\right)$ est correctement modélisé par une régression linéaire. Les points sont aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite de régression, sans point aberrant ni autocorrélation des résidus, et sont proches de celle-ci (argument remplaçant l'étude quantitative du coefficient de corrélation R^2 , qui n'est pas fourni ici). Cela valide l'expression théorique de k_{obs} . La pente α de la régression linéaire vaut : $\alpha = 0.118 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$

De là, par identification :

$$\alpha = k_2 K^\circ_1 c^\circ \Leftrightarrow K^\circ_1 = \frac{\alpha}{k_2 c^\circ} \text{ A.N. : } K^\circ_1 = \frac{0.118}{(10.0 \times 10^2) \times (1.0)} = 1.18 \times 10^{-4}$$

Q18)

$$\left(\frac{1}{[H^+]_0}, k_{obs}\right)$$

La constante thermodynamique d'équilibre K_1° est associée à l'équilibre $H_2A(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HA^-(aq)$. Il se réécrit : $H_2A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^-(aq)$: il s'agit de la réaction de dissociation de l'acide H_2A dans l'eau. Par définition, la constante d'équilibre associée se nomme *constante d'acidité* associée au couple acido-basique H_2A/HA^- .

Il vient :

$$K_1^\circ = K_a(H_2A/HA^-)$$

N.B. : On peut obtenir la valeur du pK_a de ce couple à 298 K en faisant le calcul $-\log K_1^\circ$, ce qui conduit à une valeur expérimentale de 3.9, contre 4.1 mentionnée dans les tables. ■