

Pensez à traiter les parties B.1, B.3, B.4 du Problème 2 dans le DM 4

Problème 1

On considère le mélange d'un acide faible A_1 du couple A_1/B_1 de $pK_{a1} = 10$ et d'une base faible B_2 du couple A_2/B_2 de $pK_{a2} = 4$. Les deux espèces A_1 et B_2 sont à la même concentration C avant toute réaction.

1. Énumérer les quatre équations chimiques possibles. Donner la valeur de leur constante d'équilibre et une estimation de leur avancement (on pourra s'inspirer du Problème 1 DM 4).
2. Désigner la réaction prépondérante et faire un bilan de matière. Montrer que si l'on fait les deux hypothèses suivantes :
 - la réaction prépondérante est peu avancée,
 - toutes les réactions suivantes ne modifient pas le bilan de matière de la réaction prépondérante,

le pH est donné par la relation $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 7$.

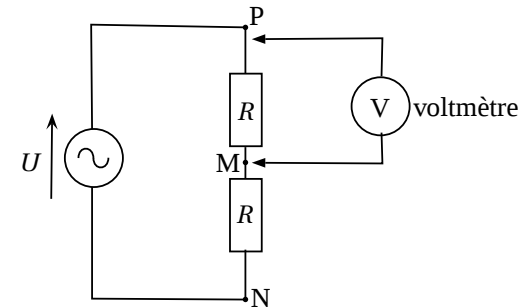
3. Vérifier que la première hypothèse est bien vérifiée en comparant l'avancement obtenu pour la réaction prépondérante à C .
4. Pour quelles valeurs de C la deuxième hypothèse est-elle bien vérifiée.
5. On sait que lorsque $pH < 6,5$ ou $pH > 7,5$, on ne tient pas compte de l'autoprotolyse de l'eau. Doit-on en conclure que lorsque $6,5 < pH < 7,5$ l'autoprotolyse de l'eau est nécessairement déterminante ?

Problème 2

Le fait de n'avoir pas suffisamment réfléchi aux propriétés physiques des systèmes ou à l'influence des capteurs de mesure sur l'objet de la mesure, réserve parfois quelques surprises à l'expérimentateur. Les questions qui suivent, toutes indépendantes les unes des autres, se présentent comme un test de bon sens physique. Elles ne demandent, tout au plus, que de brefs calculs.

1) Un voltmètre récalcitrant !

Une source de tension sinusoïdale de valeur efficace $U = 240$ V est branchée aux bornes de deux résistances en série, toutes deux égales à $R = 10$ M Ω .

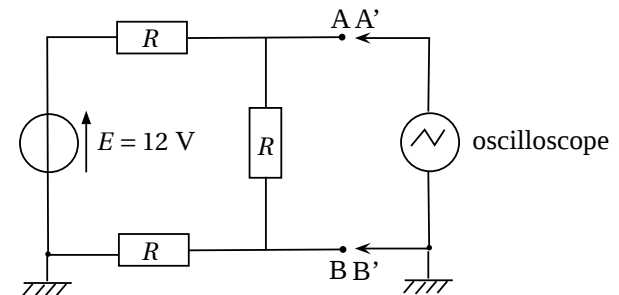


1.1) Calculer la valeur efficace des tensions V_{MN} et V_{PM} entre les nœuds nommés, en l'absence de voltmètre.

1.2) Pour effectuer la mesure de ces tensions, on utilise un voltmètre de résistance interne égale à $r = 10$ M Ω . Indiquer la tension lue sur le voltmètre lorsqu'on le branche successivement : entre M et N, entre P et M puis entre P et N.

1.3) Conclure.

2) Un oscilloscope perturbant !



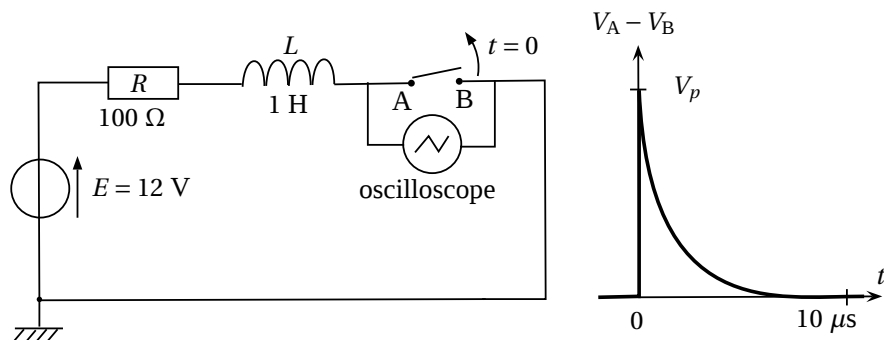
Une source de tension $E = 12$ V alimente trois résistances égales R disposées en série.

Calculer la tension entre les bornes A et B dessinées sur le schéma. Pour mesurer cette tension on utilise l'oscilloscope dessiné sur la même Figure 2, borne A' reliée à la borne A et borne B' reliée à la borne B.

Cet oscilloscope a une impédance interne très supérieure à la résistance R et pourtant la tension qu'il mesure n'est pas celle qui a été calculée. Expliquer pourquoi et donner la valeur de la tension mesurée.

3) Un oscilloscope en danger !

Une source de tension continue $E = 12 \text{ V}$ alimente, à travers un interrupteur fermé (AB), un bobinage assimilable à une auto-inductance $L = 1 \text{ H}$ en série avec une résistance $R = 100 \Omega$.



3.1) Quelle relation existe-t-il entre la tension aux bornes de l'auto-inductance et le courant dans celle-ci. En déduire ce qui est à prévoir en cas d'interruption instantanée du courant.

3.2) Un expérimentateur imprudent connecte un oscilloscope aux extrémités A et B de l'interrupteur afin d'observer l'impulsion de tension qui apparaît aux bornes du contact lorsqu'on l'ouvre brutalement, au temps $t = 0$. La notice de l'oscilloscope indique que la résistance d'entrée de celui-ci mesure $1 \text{ M}\Omega$ et que la tension maximale admissible est de 400 volts.

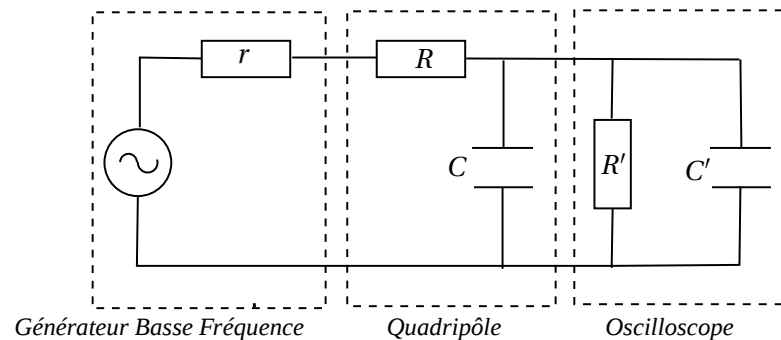
- Quelle était l'intensité du courant circulant en régime permanent, avant l'ouverture du contact, au temps $t = 0^-$?

- Par un raisonnement simple, bien argumenté, déterminer la valeur de la tension V_p atteinte au pic de l'impulsion, au temps $t = 0^+$. En effectuer le calcul numérique puis conclure.

3.3) On peut se protéger de cet effet de surtension à l'aide d'une diode. Comment doit-on la brancher ? En justifier le comportement.

Problème 3

Un générateur Basse-Fréquence (GBF) alimente un quadripôle (R, C) dont la sortie est observée à l'oscilloscope. Les deux appareils présentent des imperfections : le GBF a une résistance interne r , et l'oscilloscope est assimilé à l'association parallèle d'un condensateur de capacité C' (à cause des plaques) et d'un résistor de résistance R' (la résistance de fuite)



Etablir la fonction vraie de ce quadripôle et comparer le comportement de ce quadripôle à celui du quadripôle (R, C) dans l'hypothèse où les appareils auraient été parfaits.

Problème 4

1. Établir la fonction de transfert du filtre ci-dessous sous la forme :

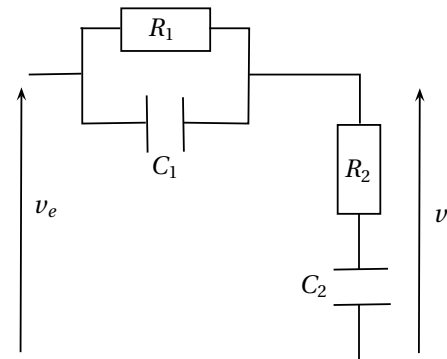
$$\underline{H}(j\omega) = \frac{\underline{f}(j\omega)}{\underline{f}(j\omega) + R_1 C_2 j\omega}$$

2. Montrer que l'on peut mettre le numérateur sous la forme :

$(1 + j\tau_1\omega)(1 + j\tau_2\omega)$ où $\tau_i = R_i C_i$ pour $i = 1, 2$ et le dénominateur sous la forme : $(1 + j\tau_3\omega)(1 + j\tau_4\omega)$ où τ_3 et τ_4 sont à déterminer. On prendra $\tau_3 < \tau_4$ et on suppose $(\tau_1 + \tau_2 + R_1 C_2)^2 > 4\tau_1\tau_2$ (C).

3. On pose $\lambda = \frac{C_1}{C_2}$, $\tau_1 = \tau = 10^{-3} \text{ s}$ et $\tau_2 = 10\tau$. Calculer λ pour avoir : $\tau_3 = \frac{\tau}{3}$ et calculer τ_4 . Vérifier que la condition (C) est bien remplie.

4. Construire le diagramme de Bode en gain pour ce filtre par superposition des filtres du premier ordre mis en évidence précédemment.



Problème 5

Ce problème étudie de manière simplifiée une méthode d'investigation de la composition des sols utilisée en géophysique : la réflexion et la réfraction d'ondes sismiques (partie 2) mettant en oeuvre un sismographe (partie 1). Dans la partie 3 on examine sur un modèle simple le lien entre les propriétés du matériau et la célérité des ondes sismiques.

1. SISMOGRAPHE

On considère le dispositif représenté sur la figure 1 : un boîtier (B) muni d'une pointe P est posé sur le sol, de telle sorte que sa pointe suive les déplacements verticaux du sol, repérés dans un référentiel galiléen (R) par leur cote $Z_P(t)$ sur la verticale ascendante $\vec{u}_z$. L'axe Ox est lié à ce référentiel (R).

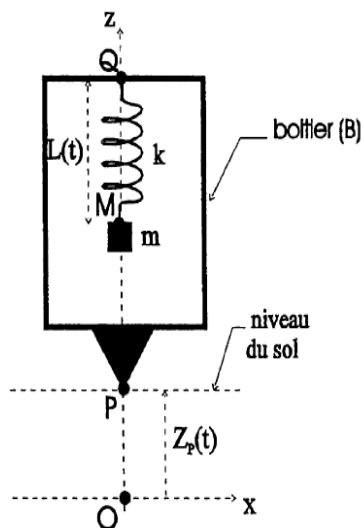


FIGURE 1

Les extrémités Q et M d'un ressort de raideur k et de longueur à vide L_0 sont fixées respectivement au boîtier et à un point matériel de masse m . La position de M par rapport au boîtier est repérée par la longueur $L(t)$ du ressort. Le mouvement de la masse m est amorti par une force $\vec{F} = f \frac{dL}{dt} \vec{u}_z$ où f est une constante positive.

1.1 En l'absence d'onde sismique, le point P est fixe : $Z_P(t) = 0$.

1.1.a Exprimer la longueur L_1 du ressort lorsque la masse m est en équilibre en fonction de L_0 , m , g et k .

1.1.b Dans toute la suite, on pose $L(t) = L_1 - z(t)$ et on suppose que l'électronique du sismographe permet d'obtenir directement $z(t)$. Exprimer l'accélération du point M en fonction de $\frac{d^2 Z_P}{dt^2}$ et $\frac{d^2 z}{dt^2}$.

1.2 En présence d'une onde sismique, la pointe P est animée d'un mouvement modélisé par $Z_P(t) = a \cos(\omega t)$. En traduisant les lois de la mécanique dans le référentiel (R), montrer que l'équation du mouvement de M se met sous la forme :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\lambda\omega_0 \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \omega^2 a \cos \omega t$$

et exprimer les constantes λ et ω_0 en fonction des données. Application numérique : calculer λ et ω_0 pour $m = 10 \text{ kg}$, $k = 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ et $f = 2,1 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1} \cdot \text{s}$.

1.3 La réponse $z(t)$ du sismographe à l'excitation $Z_P(t) = a \cos(\omega t)$ est égale à la somme d'un régime transitoire $z_{RT}(t)$ et d'un régime sinusoïdal forcé $z_{RPS}(t)$. Pour quelle valeur de λ le régime transitoire est-il apériodique critique ? Quelle est alors la forme générale de $z_{RT}(t)$? On ne cherchera pas à déterminer les constantes d'intégration.

1.4 Dans la suite, on s'intéresse au régime sinusoïdal forcé pour lequel la solution est de la forme $z(t) = b \cos(\omega t - \phi)$. Comme en électrocinétique, on introduit la représentation complexe associée $\underline{z}(t) = b \exp[j(\omega t - \phi)]$.

1.4.a Etablir l'expression du rapport b/a en fonction de ω_0 , ω et λ .

1.4.b La figure 2 donne l'allure du graphe de b/a en fonction de ω pour différentes valeurs de λ . Vérifier la cohérence de ce graphe avec l'expression obtenue en **1.4.a**, en examinant les cas limites $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$.

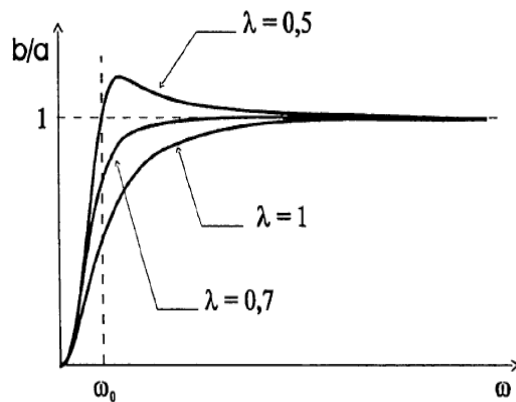


FIGURE 2

1.4.c À quelle condition sur ω le sismographe restitue-t-il fidèlement l'amplitude du mouvement de la pointe P ? Quel est l'intérêt de choisir pour λ une valeur proche de celle calculée en 1.3 ?

2. REFLEXION-REFRACTION D'ONDES SISMIQUES

On admet que ces ondes ont un comportement analogue à celui de la lumière : elles se propagent en ligne droite dans un milieu homogène ; elles se réfléchissent et se réfractent sur le dioptré $z = 0$ conformément aux lois de DESCARTES de la réflexion et de la réfraction, l'indice sismique étant défini dans chaque milieu par $n_i = c_0/c_i$ où c_0 est une vitesse de référence.

2.1 Lorsqu'un rayon lumineux arrive sous incidence i sur un dioptré plan séparant deux milieux homogènes d'indices lumineux respectifs n_1 et $n_2 < n_1$, il donne naissance en général à un rayon réfléchi repéré par l'angle r et à un rayon réfracté, repéré par l'angle i_2 (cf. figure 3).

2.1.a Exprimer les lois de Descartes donnant les angles r et i_2 en fonction de i_1 , n_1 et n_2 .

2.1.b En déduire la condition sur i_1 pour que le rayon réfracté n'existe pas. Citer une application concrète du phénomène de réflexion totale.

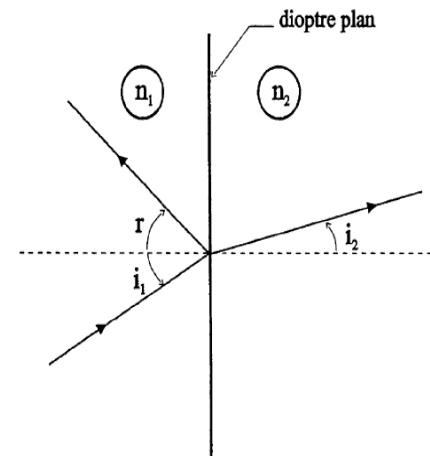


FIGURE 3

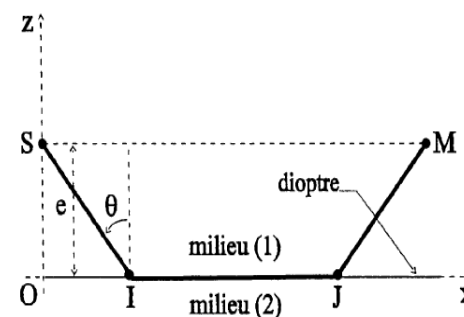


FIGURE 4

2.2 Dans toute la suite, on envisage la propagation d'ondes sismiques dans un ensemble de deux milieux homogènes séparés par le plan d'équation $z = 0$. Dans le milieu (1) la vitesse de propagation des ondes sismiques vaut c_1 , alors que dans le milieu (2) elle vaut $c_2 > c_1$. L'émission des ondes sismiques est provoquée par une explosion à la date $t = 0$ en un point S du milieu (1) de coordonnées $(x_S = 0, y_S = 0, z_S = e)$. Le sismographe destiné à capter les ondes sismiques est situé en un point M de coordonnées $(x_M = x, y_M = 0, z_M = e)$. (cf. figure 4)

2.2.a Pour x inférieure à une valeur critique x_K , le sismographe reçoit 2

ondes : l'onde directe (D) qui parcourt le segment SM dans le milieu (1) est reçue à la date t_D ; l'onde réfléchie (R) qui arrive en M après s'être réfléchiée une fois sur le dioptré $z = 0$ est reçue à la date t_R . Exprimer t_D et t_R en fonction de x , e , c_1 et c_2 et tracer leurs graphes en fonction de x sur une même figure. Que se passe-t-il pour $x \gg e$?

2.2.b Pour $x > x_K$, le sismographe reçoit une troisième onde à la date t_T , l'onde transmise (T) : cette onde se réfracte en I puis se propage dans le milieu (2) en rasant le dioptré (cf. figure 4) avant de se réfracter en J vers le milieu (1) et d'atteindre le sismographe M.

- Déterminer l'angle d'incidence θ au point I (cf. figure 4) en fonction de c_1 et c_2 .
- Etablir l'expression de t_T en fonction de e , x , c_1 et c_2 .
- Interpréter l'absence d'onde (T) pour $x < x_K$ et déterminer x_K en fonction de e , c_1 et c_2 .
- Que peut-on dire sans calcul des dates d'arrivée t_R de l'onde réfléchie (R) et t_T de l'onde transmise (T) lorsque l'abscisse du sismographe est x_K ?
- Déterminer l'abscisse x_B du sismographe lorsque les ondes transmise (T) et directe (D) arrivent à la même date.
- Tracer le graphe t_T en fonction de x sur la même figure qu'en **2.2.a**.

2.2.c Expérimentalement, on dispose plusieurs détecteurs sur une droite en des points d'abscisses x régulièrement réparties. Comme il est difficile de séparer les différentes ondes, on mesure plutôt la date $t(x)$ à laquelle le sismographe d'abscisse x commence à détecter un signal non-nul (limite "silence-bruit"). Le graphe obtenu est représenté sur la figure 5.

- Interpréter ce graphe ; exprimer les pentes des deux demi-droites et l'abscisse de leur point d'intersection en fonction de e , c_1 et c_2 . En déduire les valeurs numériques de c_1 , c_2 et e .
- Retrouver la valeur numérique de e en exploitant un autre point remarquable du graphe.

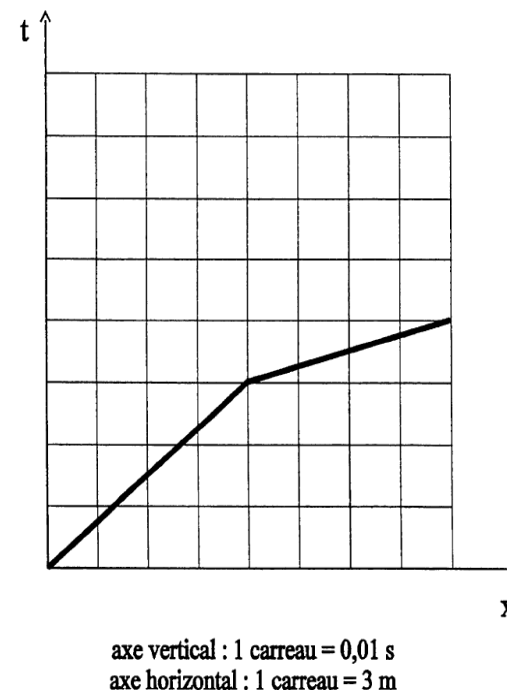


FIGURE 5

3. CÉLÉRITÉ DES ONDES SISMQUES

On modélise un matériau solide à l'échelle microscopique par une chaîne d'atomes (cf figure 6) infinie. Les atomes sont assimilés à des points matériels de même masse m , reliés par des ressorts identiques de longueur à vide a et de raideur k , susceptibles de se déplacer sans frottements le long de l'axe Ox . Ces ressorts fictifs modélisent, dans l'approximation linéaire, les actions subies par les atomes lorsqu'ils se déplacent au voisinage de leurs position d'équilibre d'abscisses $x_{n0} = na$, sous l'action d'une perturbation liée à l'arrivée d'une onde sismique. On repère les positions des atomes hors d'équilibre par leurs abscisses $x_n(t) = na + \xi_n(t)$ où leurs déplacements $\xi_n(t)$ sont supposés faibles devant a .

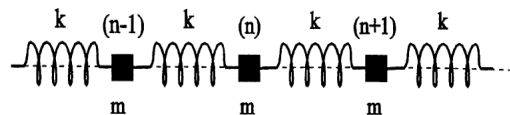


FIGURE 6

3.1 Etablir l'équation du mouvement de l'atome (n) . La mettre sous la forme :

$$\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \omega_0^2 (\xi_{n-1} + \xi_{n+1} - 2\xi_n)$$

et exprimer ω_0 en fonction des données ; quelle est sa signification concrète ?

3.2 Une onde sismique harmonique de pulsation ω est décrite par une solution de la forme $\xi_n(t) = b \cos(\omega t - \alpha n a)$ où b et α sont des constantes. Vérifier qu'une telle solution n'est possible que si ω/ω_0 et αa sont reliés par une condition (C).

3.3 Dans toute la suite, on suppose que $\alpha a \ll 1$. Montrer que la condition (C) se simplifie en $\omega/\alpha = \omega_0 a$. Dans toute la suite, on admet que ω/α est la célérité c des ondes sismiques.

3.4 On cherche à évaluer un ordre de grandeur de c dans le fer. On donne la masse molaire atomique du Fer, $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, sa masse volumique $\mu = 7,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. On rappelle que : 1 électronvolt = 1 eV = $1,6.10^{-19} \text{ J}$ et le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

3.4.a Calculer a en admettant que le volume moyen occupé par un atome est a^3 , a étant la longueur introduite au début de la partie 3.

3.4.b Rappeler sans démonstration l'expression de l'énergie potentielle associée à un ressort de raideur k et d'allongement a . En identifiant cette énergie à l'énergie de liaison par atome supposée égale à 2 eV , calculer k .

3.4.c En déduire un ordre de grandeur de c et commenter.

3.5 Le tableau ci-dessous donne l'ordre de grandeur de c pour différentes roches :

matériau	granites, marbres	grès, craies	graviers, sables
c en m.s^{-1}	4000 à 6000	2500 à 3500	300 à 2500

Le modèle adopté rend-il compte de l'évolution de c avec la « raideur » du matériau ?

Commentaires et correction :

Problème 2 du DM 4

Problème 1

Ce qui est intéressant dans cet exercice : c'est sa conclusion. Entre 6,5 et 7,5, l'autoprotolyse de l'eau n'est pas nécessairement déterminante ! En général cela a été bien compris.

Problème 2

Problème concours CCP série PC. Exige de petites réflexions simples sur les TP. Les questions 1 et 2 sur l'utilisation du voltmètre et les problèmes de masse ont été bien traités. Pensez à insister sur la continuité du courant dans la bobine dans la question 3. L'utilisation de la diode n'a pas bien comprise.

Problème 3

Exercice en général bien traité. L'oscilloscope idéal a une résistance R' qui tend vers $+\infty$ et une capacité C' qui tend vers 0.

Problème 4

Exercice très calculatoire dont le but est de montrer qu'on peut décomposer l'étude de la fonction de transfert en différents facteurs pour lesquels on superpose les diagrammes de Bode.

Problème 5

Problème très complet du concours INA ENSA (1997). Les figures sont d'époque.

Problème 2 du DM 4

Partie B : Production de bioéthanol à partir de disaccharides

B.1 Étude de la réaction d'inversion

Q7. L'expression du pouvoir rotatoire total de la solution de saccharose est :

$$\alpha = C_S[\alpha]_S\ell + C_G[\alpha]_G\ell + C_F[\alpha]_F\ell$$

Q8. Si l'on admet un ordre 1 par rapport au saccharose, on peut écrire : $v = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)$. Il s'agit d'une équation différentielle qu'on peut laisser

ainsi ou écrire sous les formes : $\frac{dx}{dt} + kx = kc_0$ ou $\frac{dx}{c_0 - x} = kdt$

Q9. La relation entre les concentrations massiques et molaires s'obtient à l'aide des masses molaires :

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{C_i}{M_i}$$

On en déduit les relations demandées :

$$c_S = \frac{C_S}{M_S} \quad c_F = \frac{C_F}{M_{FG}} \quad c_G = \frac{C_G}{M_{FG}}$$

Q10. On résout l'équation différentielle et on obtient : $\ln \frac{c_0}{C_0 - x} = kt$

On transforme maintenant les expressions des pouvoirs rotatoires, en sachant que les C_i seront remplacées par les $c_i M_i$:

$$\alpha_0 = [\alpha]_S M_S c_0 \ell$$

Au temps infini, les concentrations molaires de glucose et de saccharose sont égales à c_0 , on en déduit leurs concentrations massiques ainsi que l'expression du pouvoir rotatoire :

$$\alpha_\infty = M_{FG} ([\alpha]_G + [\alpha]_F) c_0 \ell$$

$$\alpha_t = M_S [\alpha]_S (c_0 - x) \ell + M_{FG} ([\alpha]_G + [\alpha]_F) x \ell$$

On transforme les expressions précédentes en cherchant à faire apparaître c_0 et $c_0 x$. On remarquera que le fructose et le glucose

$$\alpha_\infty - \alpha_t = M_{FG} ([\alpha]_G + [\alpha]_F) (c_0 - x) \ell - M_S [\alpha]_S (c_0 - x) \ell$$

$$= (M_{FG} ([\alpha]_G + [\alpha]_F) - M_S [\alpha]_S) (c_0 - x) \ell$$

$$\alpha_\infty - \alpha_0 = (M_{FG} ([\alpha]_G + [\alpha]_F) - M_S [\alpha]_S) c_0 \ell$$

Finalement l'équation différentielle devient :

$$\ln \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_t} = kt$$

Q17. La vitesse de formation du produit P est donnée par : $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$

Q18. La conservation totale de l'enzyme au cours de la réaction se traduit par la relation :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

Q19. L'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au complexe enzyme-substrat s'écrit :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

On en déduit : $[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_2 + k_{-1}} = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_{-1}}$ qui se réécrit :

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_{-1} + k_1[S]}$$

Q20. On en déduit $v = k_2[ES] = k_2 \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$ avec $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ la constante de MICHAELIS.

Q21. Plutôt que de faire l'étude de la vitesse v en fonction de $[S]$, on remarque que, puisque $[S] + K_M > [S]$ (on a $K_M > 0$) on a :

$$v < k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S]} = v_{\max}$$

Q22. L'inverse de la vitesse se met sous la forme :

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{k_2[E]_0[S]} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{\frac{K_M}{k_2[E]_0}}{[S]}$$

Le tracé de $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$ est donc une droite de pente $\frac{K_M}{v_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_{\max}}$ avec $v_{\max} = k_2[E]_0$.

Q23. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{\frac{K_M}{v_{\max}}}{[S]}$$

En multipliant par $v \cdot v_{\max}$, on a encore :

$$v_{\max} = v + \frac{K_M v}{[S]} \quad \text{ou} \quad v = v_{\max} - \frac{K_M v}{[S]}$$

La courbe donnant v en fonction de $\frac{v}{[S]}$ est donc une droite, ce qui permet de vérifier simplement la validité du modèle.

B.4 Étude expérimentale

Q24. On mesure la concentration pour différents instants après avoir effectué une trempe chimique pour bloquer la réaction avant de réaliser le dosage. On trace la tangente à l'origine pour déterminer la vitesse initiale qui correspond à la pente de la tangente.

Q25. L'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{c_0}$ est l'inverse de la vitesse maximale. On en déduit $v_{\max} = \frac{1}{185} = 5,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La pente est égale à $\frac{K_M}{v_{\max}} = 3,83$ soit $K_M = 0,021$.

Q26. Par la deuxième méthode, on trouve $v_{\max} = 5,57 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la constante $K_M = 0,0221$. On a un bon accord entre les deux méthodes.

Problème 1

1. Les quatre réactions prépondérantes possibles sont :

Équilibres	Constante	avancement estimé (mol.L ⁻¹)
$A_1 + H_2O = B_1 + H_3O^+$	$K_{a1} = 10^{-10}$	$x = \sqrt{K_{a1}C} = 10^{-5}\sqrt{C}$
$B_2 + H_2O = A_2 + HO^-$	$\frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-10}$	$\sqrt{\frac{K_e}{K_{a2}C}} = 10^{-5}\sqrt{C}$
$A_1 + B_2 = B_1 + A_2$	$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-6}$	$\sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}C}} = 10^{-3}\sqrt{C}$
$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$	$K_e = 10^{-14}$	$\sqrt{K_e} = 10^{-7}$

Les estimations des avancements reposent sur l'idée qu'on ne tient compte que d'une réaction supposée seule, et qu'elle est peu avancée.

2. La troisième réaction possède la plus grande constante d'équilibre et peut donc être considéré comme la Réaction Prépondérante (RP1). Ici on ne peut pas comparer les avancements, ce qui serait plus correct, car la valeur de C n'est pas donnée. Le tableau d'avancement de la RP1 est :

Concentrations	A ₁	+ B ₂	= B ₁	+ A ₂
initiales	C	C	0	0
à l'équilibre	C - x	C - x	x	x

La relation de GULDBERG et WAAGE donne : $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{x^2}{(C-x)^2}$. Le pH se déduit de la relation suivante écrite pour l'un quelconque des deux couples :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{x}{C-x} = \text{p}K_{a2} + \log \sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a1})$$

Cette valeur de pH est valable à condition que les réactions suivantes ne modifient pas le bilan de matière de la réaction prépondérante. On note que le raisonnement ne suppose pas que la réaction prépondérante est peu avancée, contrairement au calcul d'avancement qui figure dans le tableau.

3. Le pH obtenu montre qu'on est dans les domaines de prédominance de A₁ car $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$ et de B₂ car $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1$. Ce qui est compatible avec l'hypothèse de réaction peu avancée. Cette hypothèse est acceptable tant que $x = \sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}}C = 10^{-3}C \ll C$, ce qui n'impose aucune contrainte particulière sur C
4. Pour pouvoir ne pas tenir compte des autres réactions, il faut que leur avancement soit faible devant les concentrations obtenues dans la tableau après étude de la RP1. On doit donc comparer $x = \sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}}C = 10^{-3}C$ aux avancements des autres réactions.

$$\sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}}C = 10^{-3}C > 10\sqrt{K_{a1}C} = 10^{-5}\sqrt{C} \quad \text{conduit à} \quad C > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}}C = 10^{-3}C > 10 \times 10^{-7} \quad \text{conduit à} \quad C > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Finalement dès lors que $C > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ le pH est bien donné par

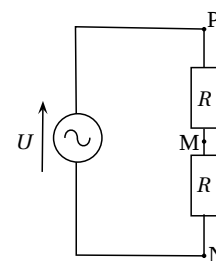
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = 7$$

5. On constate qu'on a trouvé une situation avec $\text{pH} = 7$ mais pour laquelle ce n'est pas l'autoprotolyse de l'eau qui détermine le pH. On a vu jusqu'à présent que pour $\text{pH} < 6,5$ et $\text{pH} > 7,5$, l'auto protolyse de l'eau ne joue aucun rôle dans le calcul du pH et on pourrait être amené à penser que si $6,5 < \text{pH} < 7,5$ l'autoprotolyse de l'eau doit jouer un rôle. Cet exercice nous montre que ce n'est pas le cas.

Problème 2

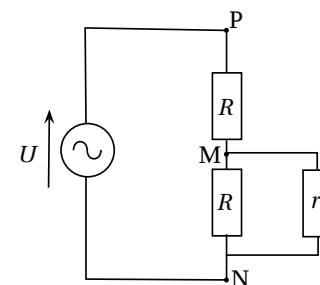
1) Un voltmètre récalcitrant !

1.1) En absence de voltmètre, on a un diviseur de tension :



On en déduit : $V_{MN} = V_{PM} = \frac{R}{R+R}U = \frac{U}{2} = 120 \text{ V}$

1.2) Lorsqu'on branche le voltmètre de résistance r entre M et N, on a le montage suivant :

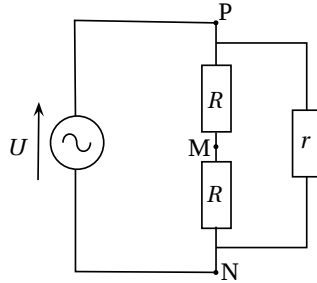


On lit alors sur le voltmètre :

$$V_{MN} = \frac{R \ll r}{R + R \ll r}U = \frac{5}{10+5} \cdot 240 = 80 \text{ V}$$

On a le même calcul lorsque le voltmètre est entre P et M : $V_{PM} = 80 \text{ V}$

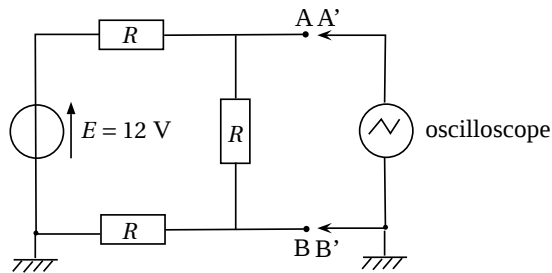
Lorsque le voltmètre est aux bornes des deux résistances, on a le montage :



Dans ce cas $V_{PN} = 240 \text{ V}$.

1.3) Tout ce qu'on peut déduire de l'expérience est que le voltmètre a une influence sur la mesure. Si on ne connaît pas la valeur de r , la seule chose qu'on puisse conclure est qu'on a la même résistance entre P et M, et entre M et N.

2) Un oscilloscope perturbant !



D'après la formule du pont diviseur de tension :

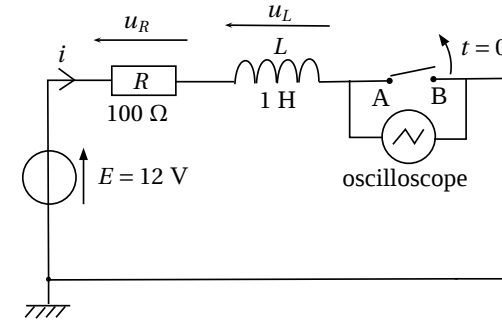
$$U_{AB} = \frac{R}{R + R + R} E = 4 \text{ V}$$

Lorsqu'on branche l'oscilloscope de grande impédance d'entrée, on court-circuite la résistance R u bas, du fait de la masse. Il n'y a donc plus que $R + R$ en série dans le montage et $U_{AB} = \frac{R}{R + R} E = 6 \text{ V}$

3) Un oscilloscope en danger !

3.1) Dans le montage suivant, la tension aux bornes de la bobine vaut :

$$U_L = L \frac{di}{dt}$$



Si i varie brusquement alors u_L peut prendre de grandes valeurs. Comme $u_{AB} = E - u_L - Ri$, on conçoit que u_{AB} peut prendre de fortes valeurs, ce qui peut endommager l'oscilloscope.

3.2) À $t = 0^-$, on a $i = \frac{E}{R}$ car l'interrupteur est fermé et i est établi. Lorsqu'on ouvre l'interrupteur à $t = 0$, i est continu car il traverse une bobine, donc $i(0^+) = \frac{E}{R}$.

L'équation du circuit est alors :

$$E = L \frac{di}{dt} + (R + R_0) i$$

où R_0 est la résistance de l'oscilloscope. La solution de l'équation est :

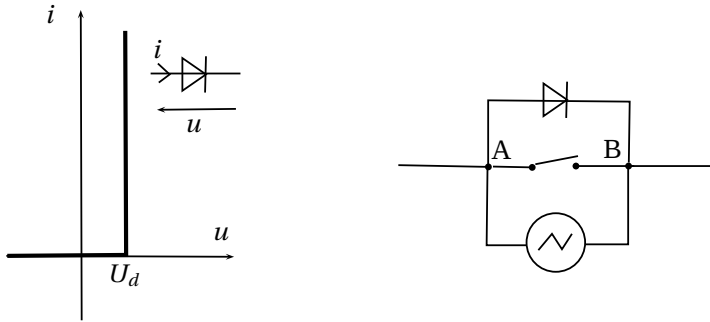
$$i = \frac{E}{R + R_0} + \lambda e^{-\frac{L}{R + R_0} t}$$

La condition initiale conduit à : $i(0^+) = \frac{E}{R} = \frac{E}{R + R_0} + \lambda$. Finalement :

$$i = \frac{E}{R + R_0} + \left(\frac{E}{R} - \frac{E}{R + R_0} \right) e^{-\frac{L}{R + R_0} t}$$

La tension $u_{AB} = R_0 i$ donne à $t = 0$: $u_{AB}(0) = \frac{R_0 E}{R} = 12 \times 10^4 \text{ V} \gg 400 \text{ V}$. Il y a bien danger pour l'oscilloscope.

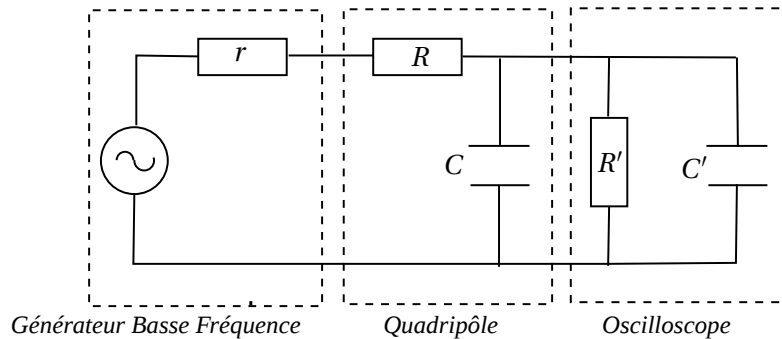
3.3) En considérant le branchement de la diode suivant et la caractéristique supposée pour cette diode, on peut améliorer la situation.



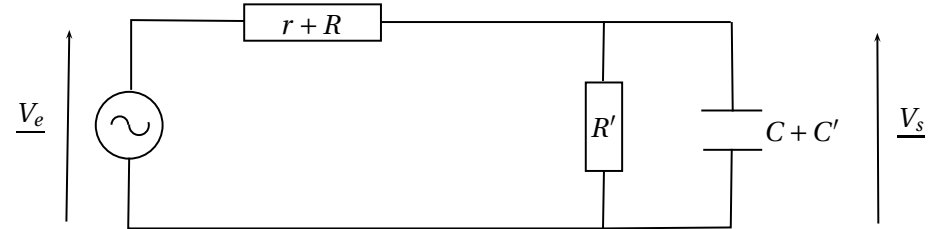
En effet, lorsque l'interrupteur est fermé, le courant qui arrive sur l'ensemble passe par l'interrupteur, un courant nul traverse la diode et la tension est nulle à ses bornes. Lorsque l'interrupteur est ouvert, le courant passe par la diode qui impose une tension U_d . L'oscilloscope est alors parcouru par le courant $i = \frac{U_d}{R_0}$ faible et est soumis à la tension U_d de l'ordre du volt. Il est donc protégé.

Problème 3

On étudie le montage :



qui est équivalent au montage



La relation du pont diviseur conduit à :

$$\underline{H} = \frac{V_s}{V_e} = \frac{\underline{Z}}{r+R+\underline{Z}} = \frac{1}{1 + \frac{r+R}{\underline{Z}}}$$

$$\text{avec } \underline{Z} = \frac{\frac{R'}{j(C+C')\omega}}{R' + \frac{R'}{j(C+C')\omega}} = \frac{R'}{1 + jR'(C+C')\omega}$$

On a ainsi :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + \frac{r+R}{R'}(1 + jR'(C+C')\omega)} = \frac{1}{\frac{R'+r+R}{R'} + j(r+R)(C+C')\omega}$$

soit finalement :

$$\underline{H} = \frac{\frac{R'}{R'+r+R}}{1 + j \frac{R'(r+R)}{R'+r+R}(C+C')\omega}$$

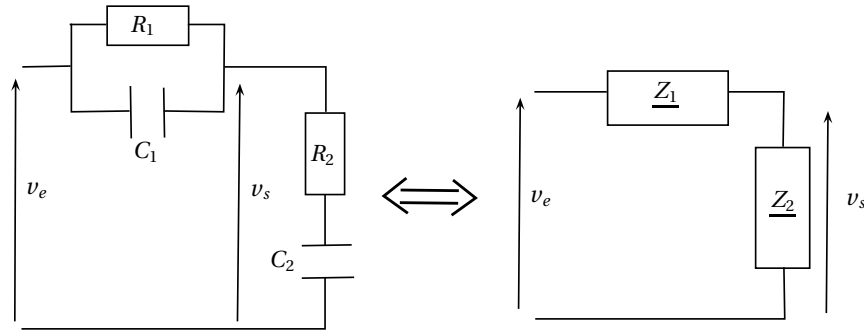
On obtient un passe-bas d'ordre 1, de gain $H_0 = \frac{R'}{R'+r+R}$ dans la bande passante et de pulsation de coupure $\omega_c = \frac{R'+r+R}{R'(r+R)(C+C')}$.

Dans la situation $R' \gg r+R$, $C' \ll C$ et $r \ll R$, on a $H_0 \approx 1$ et $\omega_c \approx RC$. On retrouve le filtre passe-bas classique.

Problème 4

1. En utilisant l'équivalence suivante du montage, on introduit :

$$\begin{aligned} \underline{Z}_2 &= R_2 + \frac{1}{jC_2\omega} \\ \frac{1}{\underline{Z}_1} &= \frac{1}{R_1} + jC_1\omega \end{aligned}$$



La fonction de transfert se met alors sous la forme :

$$\underline{H} = \frac{V_s}{V_e} = \frac{\underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2}$$

soit, en tenant compte des expressions précédentes,

$$\underline{H} = \frac{\left(R_2 + \frac{1}{jC_2\omega}\right) \left(\frac{1}{R_1} + jC_1\omega\right)}{1 + \left(R_2 + \frac{1}{jC_2\omega}\right) \left(\frac{1}{R_1} + jC_1\omega\right)} = \frac{(1 + jR_1C_1\omega)(1 + jR_2C_2\omega)}{R_1C_2\omega + (1 + jR_1C_1\omega)(1 + jR_2C_2\omega)}$$

On obtient la forme demandée avec $\underline{f}(j\omega) = (1 + jR_1C_1\omega)(1 + jR_2C_2\omega)$

2. Le dénominateur vaut $D(j\omega) = 1 + j(R_1C_2 + R_1C_1 + R_2C_2) - R_1C_1.R_2C_2\omega^2$

Par ailleurs $(1 + j\tau_3\omega)(1 + j\tau_4\omega) = 1 + j(\tau_3 + \tau_4)\omega - \tau_3\tau_4\omega^2$

On a donc :

$$\begin{cases} \tau_3 + \tau_4 = R_1C_2 + R_1C_1 + R_2C_2 \\ \tau_3\tau_4 = R_1C_1.R_2C_2 \end{cases}$$

τ_3 et τ_4 sont donc les solutions de l'équation du second degré :

$$x^2 - (R_1C_2 + R_1C_1 + R_2C_2)x + R_1C_1.R_2C_2 = 0$$

soit $x = \frac{1}{2}(R_1C_2 + R_1C_1 + R_2C_2) \pm \sqrt{(R_1C_2 + R_1C_1 + R_2C_2)^2 - 4R_1C_1.R_2C_2}$.

Comme $\tau_3 < \tau_4$, τ_3 correspond au signe $-$.

3. On a $R_1C_1 = 10^{-3} \text{ s} = \tau$, $R_2C_2 = 10^{-2} \text{ s} = 10\tau$ et $R_1C_2 = R_1C_1 \cdot \frac{C_2}{C_1} = \frac{\tau}{\lambda}$.

On calcule donc $\tau_3 = \frac{\tau}{2} \left(11 + \frac{1}{\lambda} - \sqrt{\left(11 + \frac{1}{\lambda} \right)^2 - 40} \right) = \frac{\tau}{3}$ d'après l'énoncé. On a donc :

$$\frac{1}{2} \left(11 + \frac{1}{\lambda} - \sqrt{\left(11 + \frac{1}{\lambda} \right)^2 - 40} \right) = \frac{1}{3}$$

d'où on tire après calcul $\lambda = 0,0517$ et $\frac{1}{\lambda} = 19,3$

On en déduit $\tau_4 = \frac{\tau}{2} \left(11 + \frac{1}{\lambda} + \sqrt{\left(11 + \frac{1}{\lambda} \right)^2 - 40} \right) = 30\tau = 3 \times 10^{-2} \text{ s}$

Finalement, on a $(\tau_1 + \tau_2 + \tau/\lambda)^2 = 918\tau^2$ et $4\tau_1\tau_2 = 40\tau^2$. La condition (C) est bien vérifiée.

4. La fonction de transfert s'écrit :

$$\underline{H} = \frac{\left(1 + j\frac{\omega}{\omega_1}\right) \left(1 + j\frac{\omega}{\omega_2}\right)}{\left(1 + j\frac{\omega}{\omega_3}\right) \left(1 + j\frac{\omega}{\omega_4}\right)}$$

avec $\omega_1 = \frac{1}{\tau_1} = 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$, $\omega_2 = \frac{1}{\tau_2} = 10^2 \text{ rad.s}^{-1}$, $\omega_3 = \frac{1}{\tau_3} = 3.10^3 \text{ rad.s}^{-1}$ et

$\omega_4 = \frac{1}{\tau_4} = 33 \text{ rad.s}^{-1}$. Le gain en décibel vaut : $G_{\text{dB}} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4$ avec

$$G_1 = 20 \log \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^2}, \quad G_2 = 20 \log \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_2}\right)^2}, \quad G_3 = -20 \log \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_3}\right)^2} \quad \text{et} \quad G_4 = -20 \log \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_4}\right)^2}.$$

• Étude de G_1

$$\omega \ll \omega_1 : G_1 \simeq 0$$

$$\omega \gg \omega_1 : G_1 \simeq 20 \log \frac{\omega}{\omega_1} \text{ asymptote à } +20 \text{ dB/décade}$$

• Étude de G_2 :

$$\omega \ll \omega_2 : G_2 \simeq 0$$

$$\omega \gg \omega_2 : G_2 \simeq 20 \log \frac{\omega}{\omega_2} \text{ asymptote à } +20 \text{ dB/décade}$$

• Étude de G_3 :

$$\omega \ll \omega_3 : G_3 \simeq 0$$

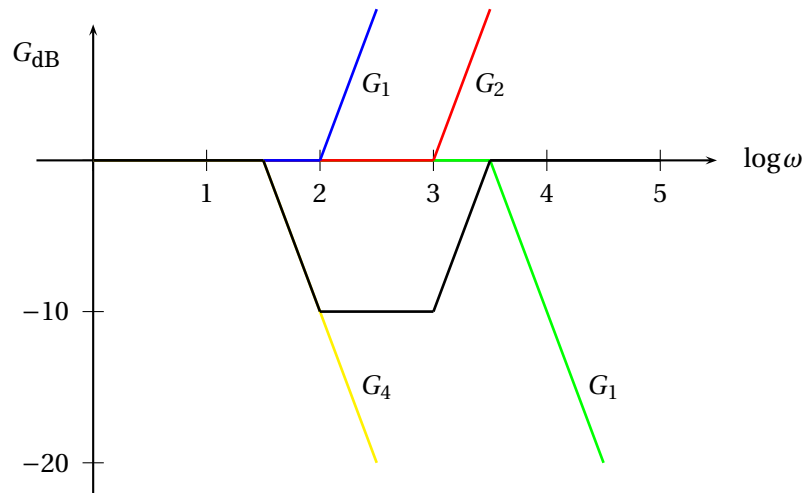
$$\omega \gg \omega_3 : G_3 \simeq -20 \log \frac{\omega}{\omega_3} \text{ asymptote à } -20 \text{ dB/décade}$$

• Étude de G_4 :

$$\omega \ll \omega_4 : G_4 \simeq 0$$

$$\omega \gg \omega_4 : G_4 \simeq -20 \log \frac{\omega}{\omega_4} \text{ asymptote à } -20 \text{ dB/décade}$$

D'où le diagramme de BODE (limité au diagramme asymptotique) obtenu par superposition :



Il s'agit d'un filtre coupe-bande avec un gain peu affaibli hors de la bande passante.

Problème 5

Epreuve INA ENSA 1997

1.1.a Appliquons le principe fondamental de la dynamique au point matériel M dans le référentiel galiléen ($\mathcal{R}$). Le point est en équilibre sous l'action de son poids et de la tension du ressort

$$0 = -mg\vec{u}_z + k(L_1 - L_0)\vec{u}_z \Rightarrow L_1 = L_0 + \frac{mg}{k} \quad (1)$$

1.1.b La position de M est donnée par : $z_M = Z_P + (z_Q - z_P) - L$ avec $(z_Q - z_P) = \text{const.}$ On obtient en dérivant deux fois par rapport au temps : $a_M = \frac{d^2 Z_P}{dt^2} - \frac{d^2 L}{dt^2}$. Avec $L = L_1 - z$, il vient : $a_M = \frac{d^2 Z_P}{dt^2} + \frac{d^2 z}{dt^2}$.

1.2 Appliquons le principe fondamental de la dynamique au point matériel

M dans le référentiel galiléen ($\mathcal{R}$) :

$$\begin{aligned} m\vec{a} &= m \left(\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{d^2 Z_P}{dt^2} \right) \vec{u}_z \\ &= m \left(\frac{d^2 z}{dt^2} - a\omega^2 \cos \omega t \right) \vec{u}_z \\ &= -mg\vec{u}_z + k(L - L_0)\vec{u}_z + f \frac{dL}{dt} \vec{u}_z \\ &= k(L - L_1)\vec{u}_z + f \frac{dL}{dt} \vec{u}_z \quad \text{d'après (??)} \end{aligned}$$

Finalement on obtient :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{f}{m} \frac{dz}{dt} + \frac{k}{m} z = \omega^2 a \cos \omega t \quad (2)$$

d'où $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = 10 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda = \frac{f}{2\sqrt{km}} = 1,05$

1.3 L'équation caractéristique est $r^2 + 2\lambda\omega_0 r + \omega_0^2 = 0$. Le régime aperiodique critique correspond à :

$$\Delta = 4[(\lambda\omega_0)^2 - \omega_0^2] = 0 \text{ soit } \boxed{\lambda = 1}.$$

le régime transitoire correspondant a pour expression :

$$\boxed{z_{RT}(t) = e^{-\lambda t} (A + Bt)}$$

où A et B sont des constantes d'intégration.

1.4.a En passant en complexes dans (??), on obtient :

$$(-\omega^2 + 2\lambda\omega_0 j\omega + \omega_0^2) b e^{-j\Phi} = \omega^2 a$$

d'où

$$\frac{b}{a} = \frac{\omega^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega_0^2 \omega^2}} \quad (3)$$

1.4.b Les résultats obtenus sont conformes au graphe proposé, comme le montre le tableau ci-après :

Pour $\omega \rightarrow$	0	∞
$b/a \simeq$	ω^2/ω_0^2	ω_0^2/ω^2
$b/a \rightarrow$	0	1

1.4.c Le sismographe rend le mouvement de P si $b/a = 1$, donc pour les grandes fréquences, c'est-à-dire si $\omega \gg \omega_0$.

Pour $\lambda = 1$, la durée du régime transitoire est minimale.

2.1.a Les lois de DESCARTES de la réflexion et de la réfraction donne :

$$r = -i_1$$

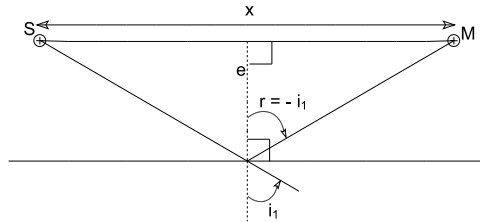
$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

2.1.b Cette équation n'admet de solution que pour $\sin i_2 \leq 1$, soit pour $\sin i_1 \leq n_2/n_1$, soit pour :

$$i_1 \leq i_{\text{lim}} = \arcsin \frac{n_2}{n_1}$$

Applications pratiques utilisant la réflexion totale : fontaines lumineuses, endoscope, fibres optiques pour la transmission des télécommunications, ...

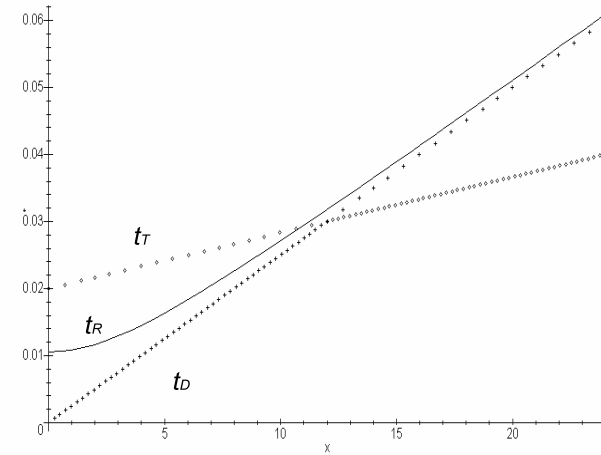
2.2.a Comme on peut le lire sur la figure, on obtient :



$$t_D = \frac{x}{c_1}$$

$$t_R = 2 \frac{\sqrt{\frac{x^2}{4} + e^2}}{c_1} = \frac{\sqrt{x^2 + 4e^2}}{c_1}$$

d'où les tracés de t_D et t_R . On constate que pour $x \gg e$, les courbes t_R et $t_D = f(x)$ sont confondues.



2.2.b L'angle θ correspond à l'incidence limite :

$$\theta = \arcsin \frac{n_2}{n_1} = \arcsin \frac{c_1}{c_2}$$

d'après (2.1.b).

Le temps de propagation est alors :

$$t_T = 2 \frac{e}{c_1 \cos \theta} + \frac{x - 2e \tan \theta}{c_2}$$

$$= \frac{x}{c_2} + \frac{2e}{c_1} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{c_1^2}{c_2^2}}} - \frac{2e}{c_2} \frac{\frac{c_1}{c_2}}{\sqrt{1 - \frac{c_1^2}{c_2^2}}}$$

$$\Rightarrow t_T = \frac{x}{c_2} + 2e \frac{\sqrt{c_2^2 - c_1^2}}{c_1 c_2} \quad (4)$$

Le graphe est indiquée sur la figure précédente. L'expression précédente suppose évidemment que $x > x_k = 2e \tan \theta$ soit $x > x_k = 2e \frac{c_1}{\sqrt{c_2^2 - c_1^2}}$

Pour $x = x_k$, la distance parcourue dans le milieu d'indice n_2 est nulle. Donc $t_T = t_R$ pour $x = x_k$.

Par ailleurs, $t_T = t_D$ lorsque

$$\frac{x_b}{c_2} + 2e \frac{c_2^2 - c_1^2}{c_1 c_2} = \frac{x_b}{c_1}$$

$$\Rightarrow x_b = 2e \frac{\sqrt{c_2^2 - c_1^2}}{c_2 - c_1} \quad (5)$$

2.2.c Le graphe représenté comporte deux segments de droites.

- Le premier, d'équation $t_D = \frac{x}{400}$ correspond à la détection en premier lieu du signal direct. Il permet de déduire $c_1 = 400 \text{ m.s}^{-1}$.

- Le second, d'équation $t_T = \frac{x}{1200} + 0,02$ correspond à la détection en premier lieu du signal transmis. Il permet de déduire $c_2 = 1200 \text{ m.s}^{-1}$.

- Pour trouver e , on peut utiliser soit :

$$x_b = 2e \frac{\sqrt{c_2^2 - c_1^2}}{c_2 - c_1} = 12 \text{ m}$$

soit

$$t_T(x=0) = 2e \frac{\sqrt{c_2^2 - c_1^2}}{c_2 c_1} = 0,02 \text{ s}$$

Dans les deux cas, on trouve : $e = 4,2 \text{ m}$.

3.1 Appliquons le principe fondamental de la dynamique à l'atome n°n placé en $x_n = na + \xi_n$:

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -k [(na + \xi_n) - ((n-1)a + \xi_{n-1}) - a]$$

$$+ k [(n+1)a + \xi_{n+1} - (na + \xi_n) - a]$$

$$= -k [\xi_n - \xi_{n-1}] + k [\xi_{n+1} - \xi_n]$$

d'où l'équation :

$$\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \omega_0^2 (\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n) \text{ où } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$\omega_0/\sqrt{2}$ représente la pulsation propre des oscillations d'un atome si tous les autres restaient fixes.

3.2 Adoptons la notation complexe : $\xi_n(t) = be^{j\omega t} e^{-j\alpha na}$. En reportant dans l'équation différentielle, on obtient :

$$\omega^2 e^{-j\alpha na} = \omega_0^2 b \left(e^{-j\alpha(n+1)a} + e^{-j\alpha(n-1)a} - 2e^{-j\alpha na} \right)$$

soit

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 2 \left(1 - \frac{e^{+j\alpha a} + e^{-j\alpha a}}{2} \right)$$

$$= 2(1 - \cos \alpha a) = 4 \sin^2 \frac{\alpha a}{2}$$

On en déduit la condition (C) recherchée :

$$\frac{\omega}{\omega_0} = 2 \sin \frac{\alpha a}{2} \quad (6)$$

3.3 Quand $\alpha a \ll 1$, $\sin \alpha a/2 \approx \alpha a/2$. Donc

$$\frac{\omega}{\omega_0} \approx 2 \frac{\alpha a}{2} \Leftrightarrow \frac{\omega}{\alpha} \approx \omega_0 a = c$$

3.4.a Désignons par m la masse d'un atome, et par N le nombre d'atomes par unité de volume. On a : $\mu = mN$, $M = \mathcal{N}_A m$ et $N = 1/a^3$.

En combinant ces trois équations, on obtient :

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{\mathcal{N}_A \mu}} = 2,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

3.4.b Avec $E_p = ka^2/2$, on déduit :

$$k = 2 \frac{E_p}{a^2} = 12,4 \text{ N.m}^{-1}$$

3.4.c : On a alors :

$$c = \omega_0 a = a \sqrt{\frac{k \mathcal{N}_A}{M}} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

L'ordre de grandeur est correct.

3.5 Le modèle rend sensiblement compte de la raideur des matériaux.