PT Lycée Benjamin Franklin *11 Septembre 2019*

DS1 : Equilibres et titrages en solution aqueuse
Electrocinétique (régimes forcés et transitoires)

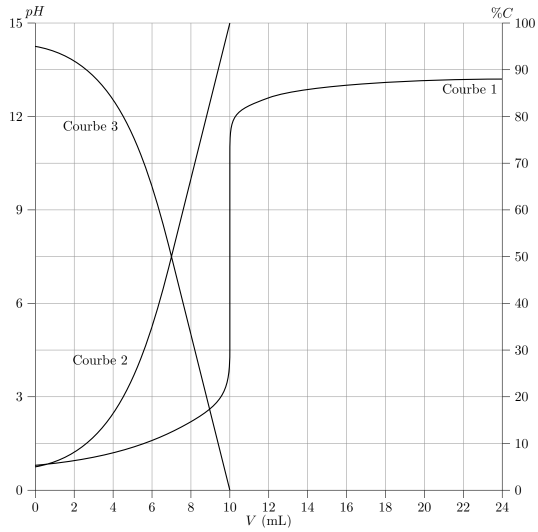
Exercice 1 : Titrage d’acide sulfurique et sulfureux par une solution d’hydroxyde de sodium

L’acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte.

(1) L’acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H_2SO_4, de masse volumique 1,84 g.cm^{-3}. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l’acide sulfurique commercial.

Un volume V_0 = 5,0 mL d’une solution aqueuse d’acide sulfurique de concentration inconnue C_0 est introduit avec 10 mL d’eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B = 0,50 mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie.

(2) Expliquer ce que signifie que la première acidité de H_2SO_4 est forte. Ecrire les équilibres correspondants.
(3) En déduire les deux acides présents initialement dans le milieu.
(4) Une simulation de ce titrage est donnée **figure 1** à la page suivante. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $pH = f(V)$, $\%[HSO_4^-] = g(V)$ et $\%[SO_4^{2-}] = h(V)$.
(5) D’après la figure 1, les titrages des deux acides sont-ils successifs ou simultanés ? Justifier théoriquement en écrivant les deux réactions de titrage et en calculant leur constante d’équilibre.
(6) Calculer la concentration initiale C_0 en acide sulfurique H_2SO_4.
(7) Retrouver théoriquement le pH à l’équivalence. Comment choisiriez-vous le bon indicateur coloré ?



On réalise maintenant le titrage de V_0 = 40,0 mL d’une solution aqueuse contenant de l’acide sulfurique à la concentration C_1 et du dioxyde de soufre dissous (H_2SO_3) à la concentration C_2 par la solution aqueuse d’hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B = 0,50 mol.L^{-1}. On réalise deux titrages. Le premier est réalisé en présence de quelques gouttes de vert de bromocrésol . Le changement de couleur a alors lieu pour V_{E1} = 20,0 mL. Lors d’un deuxième titrage en présence de Thymolphtaléine virage est observé pour V_{E2} = 32,0 mL.

(8) Quelles espèces ont été titrées lors de la première équivalence ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont lieu et déterminer leur constante d’équilibre.
(9) Mêmes questions pour la deuxième équivalence.
(10) En déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 des deux acides titrés.

Données à 298 K :

Indicateur	couleur forme acide	couleur forme basique	pK_a
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	4,9
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,8
Thymol phtaléine	incolore	bleu	10,1

$pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$; $pK_a(H_2SO_3/HSO_3^-) = 2,0$; $pK_a(HSO_3^-/SO_3^{-}) = 7,6$; $M(H_2SO_4) = 98,0$ g.mol.L^{-1}

Exercice 2 : Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

21. Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

22. Etablir le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogénocarbonate, acide carbonique.

On donne les constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est la forme aqueuse du dioxyde de carbone à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$

23. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium de deux façons différentes. En déduire sa valeur à 298 K. On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :

$$K_s = 10^{-8,4}$$

On donne $10^{-0,2} \approx 0{,}63$

24. La valeur expérimentale est de $2.10^{-4} mol.L^{-1}$. Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.

25. Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

26. On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

27. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

Exercice 3 : Applications directes du cours (Chapitre Ec1)

1. **Définition d'un système stable (par sa réponse libre)**

2. **La fonction de transfert d'un filtre a pour expression de type Fourier :**

$$\underline{H(j\omega)} = \frac{2 - 2j\dfrac{\omega}{\omega_0}}{1 + \dfrac{j}{10}\dfrac{\omega}{\omega_0} - \left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$$

   a. **Déterminer sa stabilité (ou non) par application d'un critère simplifié (systèmes du premier et du second ordre)**

   b. **Proposer une dénomination pour ce type de ce filtre.**

   c. **Déterminer la valeur du gain G (linéaire) et du déphasage de la sortie sur l'entrée en $\omega = \omega_0$. La sortie est-elle en avance ou en retard sur l'entrée ?**

3. **Réponse indicielle d'un filtre passe-haut du premier ordre à un échelon de tension E_0 (sortie initialement à 0 aux t<0) (<u>démonstration par l'équation différentielle des signaux réels</u>)**

4. **Forme générique de la Solution Générale de l'Equation Sans Second Membre correspondant à un régime pseudo-périodique (on donnera le nom de chacun des paramètres littéraux)**

5. **Evaluation approximative du coefficient d'amortissement ($\sigma = m = \xi$) pour un régime pseudo-périodique contenant 3 pseudo-périodes assez nettement visibles.**

6. **Théorème de Parseval**

7. **Caractéristiques de la DSF d'un signal triangulaire**

8. **A quelle(s) condition(s) relative(s) au filtre et au signal peut-on considérer que le filtre se comporte en dérivateur du signal ?**

Exercice 4 : Détermination des constantes d'une bobine réelle

On dispose d'une bobine B que l'on assimilera à l'association série d'une inductance L et d'une résistance r. (L et r sont des constantes positives, indépendantes de la fréquence)

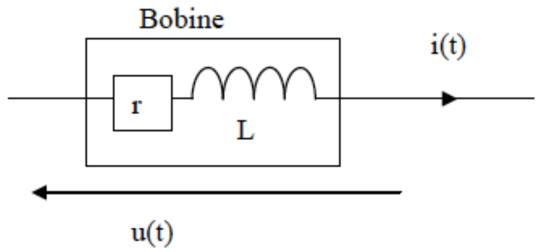


Figure 1

Détermination de r

1) La bobine est parcourue par un courant i(t). Exprimer la tension u(t) à ses bornes en fonction de r, L, i(t) et de sa dérivée par rapport au temps.

2) On réalise le circuit suivant, en plaçant, en série avec la bobine, un résistor de résistance $R = 40\ \Omega$. L'alimentation est un générateur de tension continue, constante, de force électromotrice $E_0 = 1,0$ V et de résistance interne $r_0 = 2,0\ \Omega$.

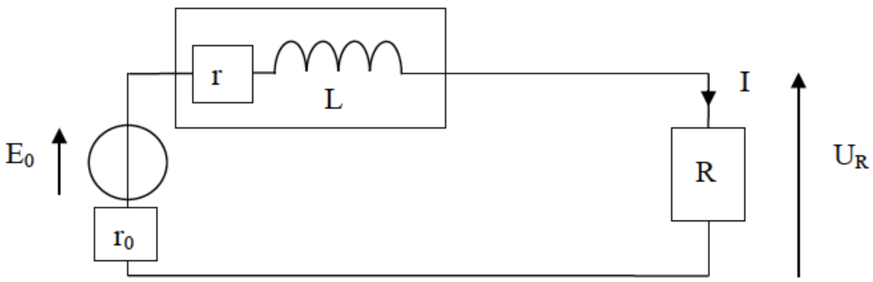


Figure 2

On mesure, en régime permanent, la tension U_R aux bornes de R.
Exprimer r en fonction des données de cette question. Calculer r avec $U_R = 0,56$ V.

Détermination de r et L à partir d'un oscillogramme.

On place, en série avec la bobine, un résistor de résistance $R = 40\ \Omega$ et un condensateur de capacité $C = 10\ \mu F$.
Le GBF (générateur basses fréquences) est réglé pour délivrer une tension sinusoïdale de fréquence $f = 250$ Hz (la pulsation sera notée ω) et de valeur crête à crête de 10 V.
Deux tensions sont visualisées sur un oscilloscope numérique.

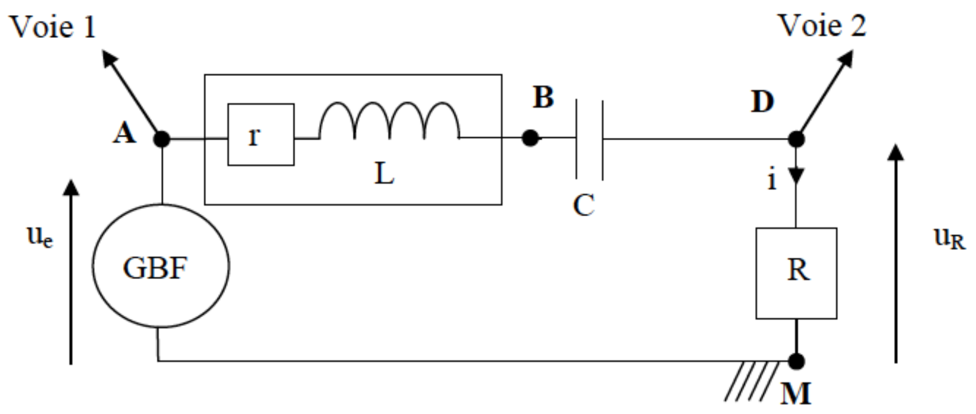


Figure 3

On obtient un oscillogramme équivalent au graphe suivant

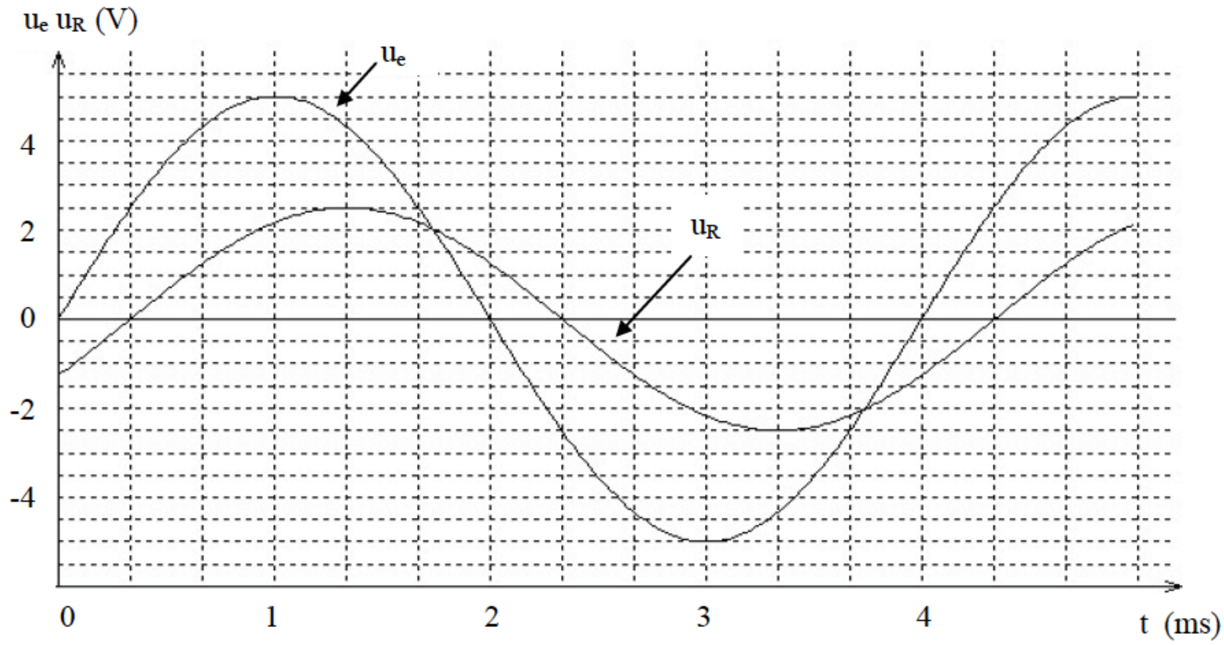


Figure 4

3) Déterminer l'amplitude U_e de la tension u_e et l'amplitude U_R de la tension u_R.

4) Déterminer l'amplitude I du courant i.

5) Rappeler l'expression générale de l'impédance Z d'un dipôle quelconque (module de l'impédance complexe). Calculer alors l'impédance Z_{AM} du dipôle AM.

6) Des deux tensions, $u_R(t)$ et $u_e(t)$, laquelle, et pourquoi d'après l'oscillogramme, est en avance sur l'autre ?

7) Déterminer précisément, à partir de l'oscillogramme, le déphasage $\varphi_{u_e/i}$ entre u_e et i, (c'est-à-dire entre u_e et u_R).

8) Ecrire l'expression générale de l'impédance complexe $\underline{Z}_{AM}$ en fonction de r, R, L, C, ω.

9) Ecrire l'expression de l'impédance complexe $\underline{Z}_{AM}$ en fonction de son module Z_{AM} et du déphasage $\varphi_{u_e/i}$.

10) Exprimer r en fonction de R, Z_{AM} et $\varphi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.

11) Exprimer L en fonction de C, ω, Z_{AM} et $\varphi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.

Etude de la fonction de transfert.

12) Rappeler la définition de la fonction de transfert $\underline{H}$ du filtre ainsi formé avec u_e pour tension d'entrée et u_R pour tension de sortie.

13) Proposer un schéma équivalent en basses puis en hautes fréquences et en déduire la nature probable du filtre.

14) Exprimer $\underline{H}$ en fonction de r, R, L, C, ω.

15) Mettre $\underline{H}$ sous la forme : $\underline{H} = \dfrac{H_{max}}{1 + j \cdot Q \cdot \left(\dfrac{\omega}{\omega_0} - \dfrac{\omega_0}{\omega}\right)}$. On exprimera littéralement H_{max}, le paramètre ω_0 ainsi que le facteur de qualité Q de ce circuit en fonction de r, R, L, C.

16) La figure 5 représente (en partie) le diagramme de Bode du filtre précédent. Rappeler la définition du diagramme de Bode.

17) Déterminer, à partir du graphe et des données initiales, les valeurs de r et L.

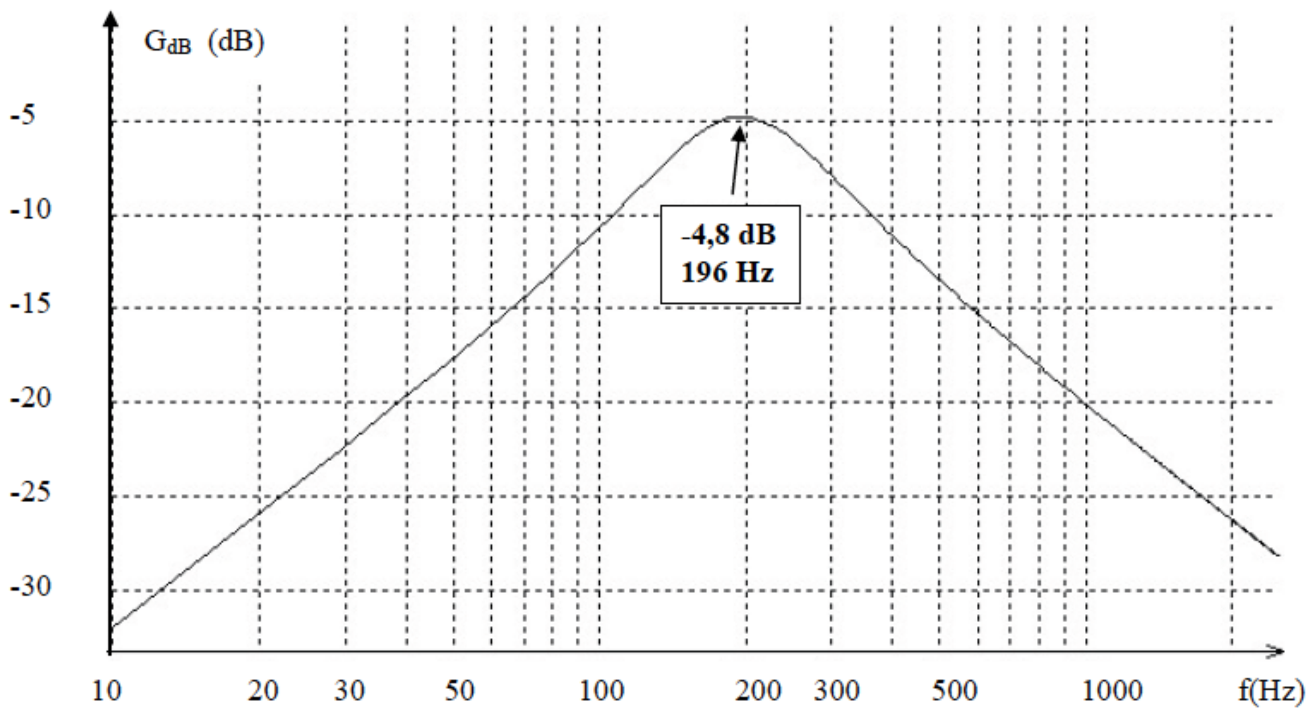
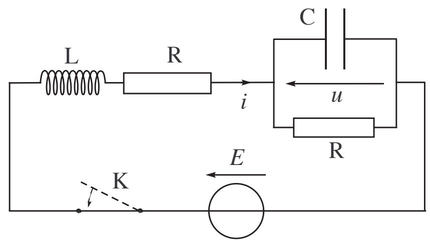


Figure 5

Exercice 5 : Régimes transitoires

A- Circuit modélisant une bobine et un condensateur « réels » en série



Le montage ci-contre modélise une bobine réelle (L, R) en série avec un condensateur réel (C, R) initialement déchargé. On ferme l'interrupteur K à la date $t = 0$

On impose la relation suivante : $\tau = \dfrac{L}{R} = RC$.

Initialement : $i(0^-) = 0$ et $u(0^-) = 0$.

1) Déterminer $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}(0^+)$

2) Établir l'équation différentielle régissant $u(t)$ — tension aux bornes du condensateur lorsque le circuit est branché, à $t = 0$, sur un générateur de tension E — sous la forme :

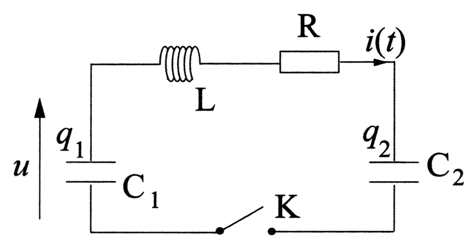
$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}t^2} + \frac{2}{\tau}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + \frac{2}{\tau^2}u = \frac{E}{\tau^2}$$

3) Déterminer $u(t)$ pour $t \geq 0$.

4) Peut-on prévoir le régime permanent sans calcul ? Si oui, déterminer U, tension aux bornes du condensateur, et I, courant dans la bobine, en régime permanent.

5) Déterminer le facteur de qualité Q de ce circuit. Vérifier que sa valeur est en accord avec la nature du régime transitoire.

B- Circuit à deux condensateurs



Le condensateur C_1 porte initialement la charge Q_1, le condensateur C_2 étant déchargé. On ferme l'interrupteur à $t = 0$. On suppose que $C_1 = C_2 = C$.

1) Déterminer $u(0^+)$ et $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}(0^+)$

2) Démontrer que $q_1 + q_2 = \text{Cte}$. Déterminer cette constante.

3) En déduire $u(+\infty)$, valeur de u lorsque le régime permanent continu final est établi, en fonction de Q_1 et de C.

4) On admet que le régime libre est pseudo-périodique. Sans aucun calcul, donner l'allure de $u(t)$.