

# Correction DS n°6

## I Oscillateurs à deux ressorts

1) → Cf ci-contre. • Comme on « écarte très légèrement »  $M$  de sa position d'équilibre, on peut dire que sa côte  $y$  ne change pas.

On pose  $a = \frac{AB}{2}$ .

2) • Inventaire des forces appliquées en  $M$  dans le référentiel terrestre  $\mathcal{R}_T$  considéré galiléen :

- le poids  $m\vec{g}$

- la tension de la barre :  $\vec{T} = -T\vec{e}_r$

- la force de rappel du ressort fixé en  $A$  :

$$\vec{F}_A = -k.(AM - l_0).\vec{e}_x = -k.(a + x - l_0).\vec{e}_x$$

- la force de rappel du ressort fixé en  $B$  :

$$\vec{F}_B = -k.(BM - l_0).(-\vec{e}_x), \text{ soit :}$$

$$\vec{F}_B = -k.(a - x - l_0).(-\vec{e}_x) = k.(a - x - l_0).\vec{e}_x$$

• On remarque que  $\vec{F}_A + \vec{F}_B = -2k.x.\vec{e}_x$

• Le théorème du moment cinétique, pour  $M$ , évalué en  $O$ , **point fixe** du référentiel **galiléen**

$\mathcal{R}_T$  est :

$$\left( \frac{d\overline{L}_{O/\mathcal{R}_T}(M)}{dt} \right)_{\mathcal{R}_T} = \overline{\mathcal{M}}_O(m\vec{g}) + \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{T}) + \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A) + \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_B) \quad (*)$$

3) • Exprimons le moment cinétique de  $M$  évalué en  $O$  dans le référentiel  $\mathcal{R}_T$  :

$$\overline{L}_{O/\mathcal{R}_T} = \overline{OM} \times m.\overline{v}_{M/\mathcal{R}_T} = l\vec{e}_r \times m.l\dot{\theta}\vec{e}_\theta = ml^2\dot{\theta}.\vec{e}_z \Rightarrow \left( \frac{d\overline{L}_{O/\mathcal{R}_T}(M)}{dt} \right)_{\mathcal{R}_T} = ml^2\ddot{\theta}.\vec{e}_z$$

$$\bullet \overline{\mathcal{M}}_O(m\vec{g}) = \overline{OM} \times m\vec{g} = l\vec{e}_r \times (mg.\cos\theta.\vec{e}_r - mg.\sin\theta.\vec{e}_\theta) \Rightarrow \overline{\mathcal{M}}_O(m\vec{g}) = -mgl.\sin\theta.\vec{e}_z$$

• La tension  $\vec{T}$  étant une force centrale, de centre de force  $O$ , elle est toujours colinéaire à  $\overline{OM}$  et donc :  $\overline{\mathcal{M}}_O(\vec{T}) = \overline{OM} \times \vec{T} = \vec{0}$

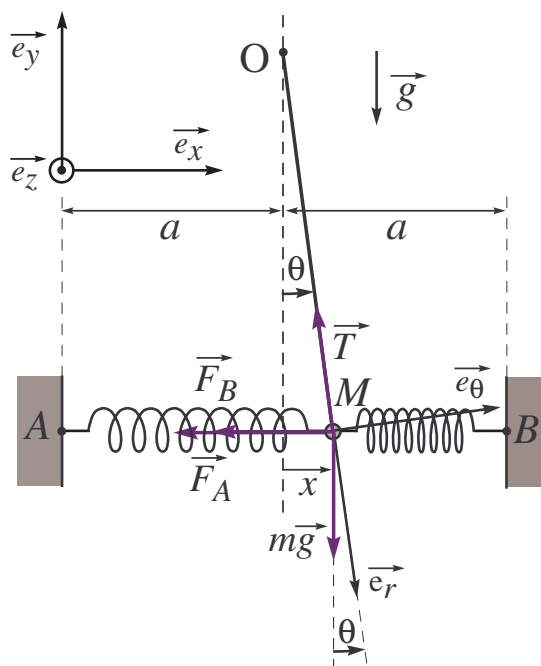
• Comme  $\overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A) + \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_B) = \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A + \vec{F}_B)$ , on a, en remarquant que  $x = l.\sin\theta$  :

$$\overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A + \vec{F}_B) = \overline{OM} \times (-2k.x.\vec{e}_x) = \begin{array}{c} l \times \begin{vmatrix} -2k.l.\sin^2\theta \\ -2k.l.\sin\theta.\cos\theta \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ -k.l^2.\sin\theta.\cos\theta \end{vmatrix} \\ (\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z) \end{array}$$

$$\rightarrow \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A + \vec{F}_B) = -2k.l^2.\sin\theta.\cos\theta.\vec{e}_z$$

**Rq** : Si on calcule les moments des forces de rappel de manière séparée, on trouve :

$$\left. \begin{array}{l} \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A) = -k.l.(a + x - l_0).\cos\theta.\vec{e}_z \\ \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_B) = +k.l.(a - x - l_0).\cos\theta.\vec{e}_z \end{array} \right\} \Rightarrow \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_A) + \overline{\mathcal{M}}_O(\vec{F}_B) = -2k.l^2.\sin\theta.\cos\theta.\vec{e}_z$$



- Le **ThMC** s'écrit, en projection selon  $\vec{e}_z$  :

$$(*) \Rightarrow ml^2\ddot{\theta} = -mgl.\sin\theta - 2k.l^2.\sin\theta.\cos\theta \Leftrightarrow \ddot{\theta} + \frac{g}{l}.\sin\theta + \frac{2k}{m}.\sin\theta.\cos\theta = 0$$

Comme on travaille avec des petits angles  $\sin\theta \simeq \theta$  et  $\cos\theta \simeq 1$ , l'équation du mouvement s'écrit :

$$\boxed{\ddot{\theta} + \omega_0^2\theta = 0} \quad \text{avec :} \quad \boxed{\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l} + \frac{2k}{m}}}$$

Les petites oscillations sont sinusoïdales ( $\theta = \theta_m.\cos(\omega_0 t + \varphi)$ ), de période :

$$\boxed{T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{g}{l} + \frac{2k}{m}}}}$$

## II Filtre actif

1) • Comme l'amplificateur opérationnel est idéal :  $i_+ = i_- = 0$  et parce qu'il fonctionne en régime linéaire :  $V_{E^-} = V_{E^+} = V_M \equiv 0$ .

• On utilise la notation complexe puisque le régime est sinusoïdal.

• La loi des Nœuds en termes de potentiels en  $E_-$  s'écrit :

$$\frac{v_e - V_{E^-}}{R} + \frac{v_s - V_{E^-}}{R} + \frac{v_s - V_{E^-}}{jL\omega} + \frac{v_s - V_{E^-}}{\frac{1}{jC\omega}} + 0 = 0$$

$$\text{soit : } \underline{v}_s \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{jL\omega} + jC\omega \right) = -\frac{v_e}{R} \Leftrightarrow \underline{H}(j\omega) = \frac{v_s}{v_e} = \frac{-1}{1 + jRC\omega + \frac{R}{jL\omega}} = \frac{-j\frac{L\omega}{R}}{1 + j\frac{L\omega}{R} + LC(j\omega)^2}$$

2) • La fonction de transfert  $\underline{H}(j\omega)$  peut se mettre sous la forme :

$$\underline{H}(j\omega) = H_0 \frac{j\frac{x}{Q}}{1 + j\frac{x}{Q} + (jx)^2} = H_0 \frac{1}{1 + jQ\left(x - \frac{1}{x}\right)} \quad \text{Avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{x = \frac{\omega}{\omega_0}} \quad \boxed{H_0 = -1} \\ \boxed{\omega_0 \equiv \frac{1}{\sqrt{LC}} \Leftrightarrow f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}} \\ \boxed{Q = \frac{R}{L\omega_0} = RC\omega_0 = R\sqrt{\frac{C}{L}}} \end{array} \right.$$

• Pour  $R = 2 \text{ k}\Omega$ ,  $L = 0,1 \text{ H}$  et  $C = 100 \text{ nF}$ , on obtient :  $\boxed{f_0 \simeq 1590 \text{ Hz}}$  et  $\boxed{Q = 2}$ .

3) On a  $H = |\underline{H}| = \frac{|H_0|}{\sqrt{1 + Q^2\left(x - \frac{1}{x}\right)^2}}$ , qui est maximum pour  $x = 1 \Leftrightarrow \boxed{f_m = f_0}$ .

Alors  $\boxed{H_{max} = H(x = 1) = |H_0| = 1 \Leftrightarrow G_{dB}(max) = 20 \log H_{max} = 0 \text{ dB}}$ .

4) Lorsqu'on travaille à une des fréquences de coupure :

$$H_c = \frac{H_{max}}{\sqrt{2}} \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{1 + Q^2\left(x - \frac{1}{x}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Leftrightarrow 1 + Q^2\left(x - \frac{1}{x}\right)^2 = 2 \Leftrightarrow x^2 \mp \frac{1}{Q}x - 1 = 0$$

Il faut chercher les deux racines réelles positives de ces deux polynômes de discriminant commun

$$\Delta = \frac{1}{Q^2} + 4 > 0.$$

Pour le polynôme  $x^2 + \frac{1}{Q}x - 1 = 0$ , on a  $\left\{ \begin{array}{l} x_1 = -\frac{1}{2Q} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2} > 0 \\ x_3 = -\frac{1}{2Q} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2} < 0 \end{array} \right.$

Pour le polynôme  $x^2 - \frac{1}{Q}x - 1 = 0$ , on a  $\left\{ \begin{array}{l} x_2 = \frac{1}{2Q} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2} > 0 \\ x_4 = \frac{1}{2Q} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2} < 0 \end{array} \right.$

On en déduit :

$$f_{c1} = f_0 x_1 = f_0 \left( -\frac{1}{2Q} + \sqrt{\frac{1}{4Q^2} + 1} \right) \simeq 1240 \text{ Hz}$$

$$f_{c2} = f_0 x_2 = f_0 \left( \frac{1}{2Q} + \sqrt{\frac{1}{4Q^2} + 1} \right) \simeq 2040 \text{ Hz}$$

5) Comme  $G_{dB} = 20 \log H = -10 \log \left[ 1 + Q^2 \left( x - \frac{1}{x} \right)^2 \right]$ , on en déduit que :

• pour  $x \ll 1$ ,  $G_{dB}(ABF) = -20 \log Q + 20 \log x$  : droite de pente  $+20 \text{ dB/dec}$  et d'ordonnée à l'origine  $-20 \log Q$ .

• pour  $x \gg 1$ ,  $G_{dB}(AHF) = -20 \log Q - 20 \log x$  : droite de pente  $-20 \text{ dB/dec}$  et d'ordonnée à l'origine  $-20 \log Q$ .

• Dans un diagramme semi-logarithmique avec «  $\log f$  » en abscisse, ces deux asymptotes se coupent en  $(\log f_0, -20 \log Q)$ .

6)  $\varphi = \varphi_s - \varphi_e = \arg(H) = \underbrace{\arg(H_0)}_{\pm\pi} - \arg \left[ 1 + jQ \left( x - \frac{1}{x} \right) \right] = \pm\pi - \arctan \left[ Q \left( x - \frac{1}{x} \right) \right]$ ,

soit :

• pour  $0 < x < 1 \Leftrightarrow f < f_0$  :  $\varphi = -\pi - \arctan Q \left( x - \frac{1}{x} \right) \in \left] -\pi, -\frac{\pi}{2} \right]$  et  $\varphi(ABF) = -\frac{\pi}{2}$

• pour  $x > 1 \Leftrightarrow f > f_0$  :  $\varphi = +\pi - \arctan Q \left( x - \frac{1}{x} \right) \in \left[ \frac{\pi}{2}, \pi \right[$  et  $\varphi(AHF) = \frac{\pi}{2}$

$$\varphi(f = 500 \text{ Hz}) \simeq -100^\circ$$

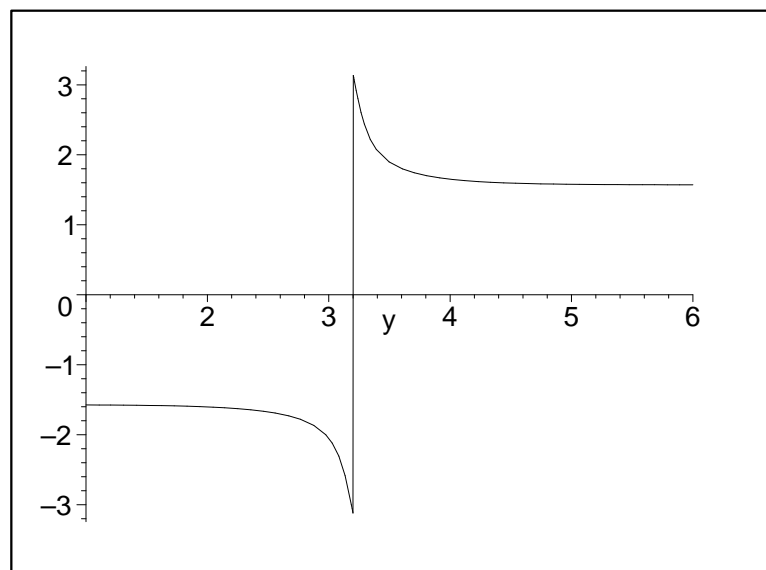
et

$$\varphi(f = 3000 \text{ Hz}) \simeq +110^\circ$$

7) Tracé de  $\varphi(\text{rd})$  en fonction de «  $\log f$  ».

8) • On conserve  $L = 0,1 \text{ H}$ .  
On a vu que la fréquence propre correspond à la valeur pour laquelle le gain est maximal.  
Grâce à la courbe fournie, on trouve  $G_{dB}(\text{max}) = 0 \text{ dB}$

$$\Leftrightarrow f'_0 \simeq 16000 \text{ Hz}$$



• On en déduit que  $C' = \frac{1}{L4\pi^2 f_0'^2} \simeq 0,99 \text{ nF} \simeq 1 \text{ nF}$

9) • Les fréquences de coupure correspondent aux fréquences associées aux points d'intersection de la courbe de réponse en gain  $G_{dB}$  et de la droite horizontale d'équation  $G_{dB}(max) - 3 \text{ dB}$ .

Par lecture graphique on trouve :

$$f_{c1} \simeq 4500 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad f_{c2} \simeq 58000 \text{ Hz} \sim 60000 \text{ Hz}$$

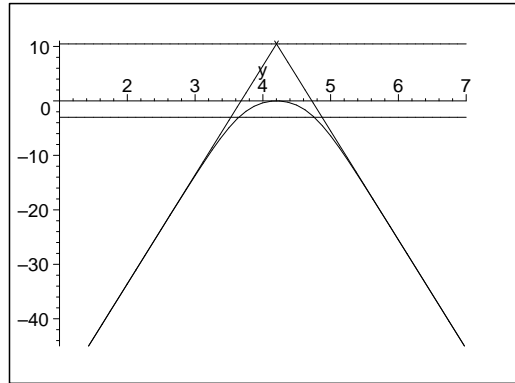
• Or, pour un filtre passe-bande d'ordre 2 on a (cf. 4) :

$$\frac{f'_{c2} - f'_{c1}}{f'_0} = \frac{1}{Q} \Leftrightarrow Q' = \frac{f'_0}{\Delta f'} \simeq 0,3$$

• Comme  $Q' = \frac{R'}{L2\pi f'_0}$ , on en déduit  $R' = 2\pi Q' L f'_0 \simeq 3 \text{ k}\Omega$ .

10) D'après la question 5), l'intersection des asymptotes a pour ordonnée  $-20 \log Q$ .

Par lecture graphique, on trouve  $-20 \log Q' \simeq 10,5 \text{ dB} \Leftrightarrow Q' \simeq 10^{-\frac{10,5}{20}} \simeq 0,3$



### III Traitement du signal

Rq : l'A.O. est supposé idéal et fonctionne en régime linéaire (rétroaction négative). Donc, puisque  $\epsilon = 0$  :  $V_B = V_{E-} = V_{E+} = V_M = 0$

1) • Théorème de Millmann au point A :

$$V_A = \frac{V_1 \cdot Y_1 + V_2 \cdot Y_4 + V_M \cdot Y_2 + V_B \cdot Y_3}{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4} \Rightarrow V_A \cdot (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) = V_1 \cdot Y_1 + V_2 \cdot Y_4$$

• Théorème de Millmann au point B :  $V_B \cdot (Y_3 + Y_5) = V_A \cdot Y_3 + V_2 \cdot Y_5 \Rightarrow V_A = -\frac{Y_5}{Y_3} \cdot V_2$

• On en déduit :  $-\frac{Y_5}{Y_3} \cdot (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) \cdot V_2 = V_1 \cdot Y_1 + V_2 \cdot Y_4$

Soit :  $T = \frac{V_2}{V_1} = \frac{-Y_1 \cdot Y_3}{Y_3 \cdot Y_4 + Y_5 \cdot S}$  avec  $S = Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4$

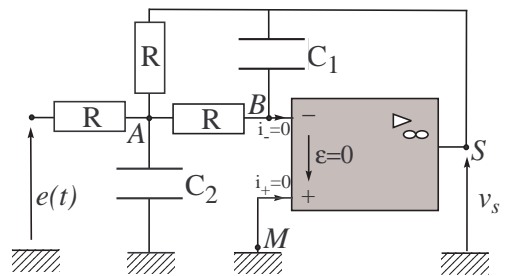
2.a) Avec :

$$Y_1 = Y_3 = Y_4 = \frac{1}{R}, Y_5 = jC_1\omega \text{ et } Y_2 = jC_2\omega$$

On obtient :  $T = \frac{-\frac{1}{R^2}}{\frac{1}{R^2} + jC_1\omega \cdot \left(\frac{3}{R} + jC_2\omega\right)}$

Soit :

$$T(j\omega) = \frac{V_2}{V_1} = \frac{-1}{1 + j \cdot 3RC_1\omega + R^2C_1C_2 \cdot (j\omega)^2}$$



2.b) Il s'agit d'un filtre passe-bas dont la fonction de transfert canonique est de la forme :

$$T(j\omega) = \frac{V_2}{V_1} = \frac{A}{1 + j \cdot 2m \cdot \frac{\omega}{\omega_0} + \left(j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \quad \text{avec, par identification :} \quad \begin{cases} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} & = R^2C_1C_2 \cdot \omega^2 \\ 2m \cdot \frac{\omega}{\omega_0} & = 3RC_1\omega \\ A & = -1 \end{cases}$$

Soit :  $\omega_0 = \frac{1}{R \cdot \sqrt{C_1C_2}}$  ;  $m = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}$  ;  $A = -1$

2.c) On a :

$$\begin{cases} \omega_0 = \frac{1}{R \cdot \sqrt{C_1 C_2}} \Rightarrow m \cdot \omega_0 = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \cdot \frac{1}{R \cdot \sqrt{C_1 C_2}} = \frac{3}{2RC_2} \Rightarrow C_2 = \frac{3}{2Rm\omega_0} \\ m = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \Rightarrow \frac{m}{\omega_0} = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \cdot R \cdot \sqrt{C_1 C_2} = \frac{3}{2} \cdot RC_1 \Rightarrow C_1 = \frac{2m}{3R\omega_0} \end{cases}$$

2.d) A.N. :  $C_1 = 3,8 \text{ nF}$  et  $C_2 = 16,9 \text{ nF}$

2.e) • La fonction de transfert peut s'écrire :

$$\underline{T} = \frac{(-j) \times A}{(-j) \times (1 - x^2 + j2mx)} = \frac{j}{2mx + j(x^2 - 1)} = He^{j\varphi} \text{ en posant } x = \frac{\omega}{\omega_0}$$

• On en déduit, avec  $m = \frac{1}{\sqrt{2}}$  :

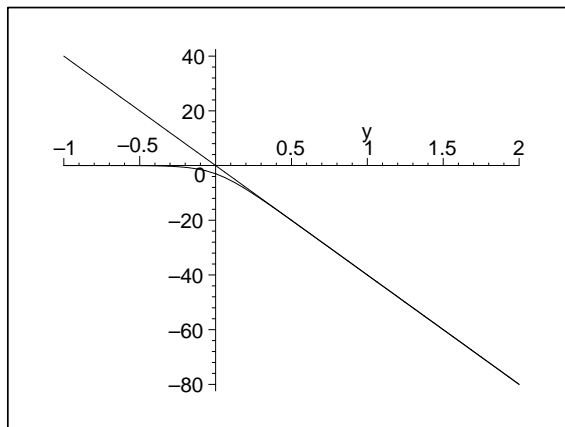
$$\begin{cases} T = \frac{1}{\sqrt{(x^2 - 1)^2 + 4m^2x^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + x^4}} \\ \varphi = \frac{\pi}{2} - \arctan \left[ \frac{1}{2m} \left( x - \frac{1}{x} \right) \right] \end{cases}$$

car  $\varphi = \arg(\underline{T}) = \arg(j) - \arg[2mx + j(x^2 - 1)] = \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{x^2 - 1}{2mx} \right)$

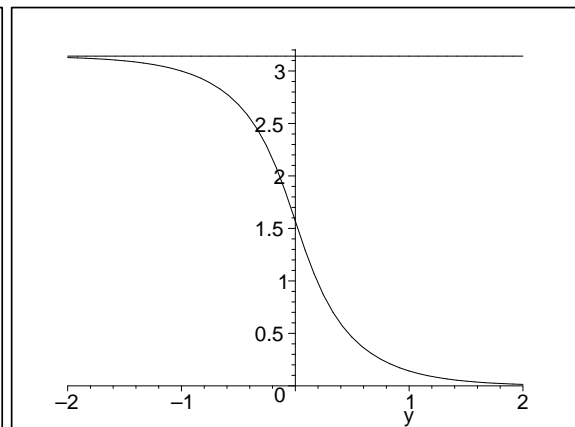
**Rque :** si on ne pense pas à l'astuce qui consiste à multiplier numérateur et dénominateur de la fonction de transfert par  $(-j)$  pour établir le déphasage  $\varphi$  en une seule expression, le calcul direct conduit à une expression lorsque  $x < 1$  et une autre lorsque  $x > 1$  car le signe de la partie réelle du dénominateur dépend alors de la valeur de  $x$  :

$$\varphi = \arg \left( \frac{A}{1 - x^2 + j2mx} \right) = \arg(-1) - \arg(1 - x^2 + j2mx) \begin{cases} x < 1 : \varphi = \pi - \arctan \left( \frac{2mx}{1 - x^2} \right) \\ x > 1 : \varphi = -\arctan \left( \frac{2mx}{1 - x^2} \right) \end{cases}$$

• Le gain en décibels est :  $G_{dB}(\omega) = 20 \log T = -10 \log[(x^2 - 1)^2 + 4m^2x^2] = -10 \log(1 + x^4)$



(a)  $G_{dB}(\log(x))$



(b)  $\varphi(\log(x))$

• **Asymptote basses fréquences :** pour  $\omega \ll \omega_0 \Leftrightarrow x \ll 1$ , on a :

$$G_{dB} \rightarrow G_{dB}(\text{ABF}) = 0 \text{ dB} \text{ et } \varphi \rightarrow \varphi(0) = \pi$$

On en déduit que pour  $x \ll 1$ , la courbe de réponse en gain en décibels présente une asymptote horizontale de valeur  $0 \text{ dB}$  et que la courbe de réponse en phase présente une asymptote horizontale de valeur  $180^\circ$ .

• **Asymptote hautes fréquences :** pour  $\omega \gg \omega_0 \Leftrightarrow x \gg 1$ , on a :

$$G_{dB} \rightarrow G_{dB}(\text{AHF}) = -40 \log x \text{ dB} \text{ et } \varphi \rightarrow \varphi(\infty) = 0$$

On en déduit que pour  $x \gg 1$ , la courbe de réponse en gain en décibels présente une asymptote de pente  $-40 \text{ dB/déc}$  passant par l'origine et que la courbe de réponse en phase présente une asymptote horizontale de valeur  $0^\circ$ .

- Pour  $\omega = \omega_0 \Leftrightarrow x = 1$ , on a  $\underline{T} = \frac{-jH_0}{2m} = j \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

D'où  $G_{dB}(\omega_0) = 20 \log \frac{1}{\sqrt{2}} = -3,0 \text{ dB}$  et  $\varphi = 90^\circ$ .

**Rq :** le fait que  $G_{dB}(\omega_0) - G_{dB}(max) = -3,0 \text{ dB}$  indique que  $\omega_0$  représente la pulsation de coupure du filtre.

**3.a)** La voie  $Y_1$  de l'oscilloscope sert à visualiser  $V_1$ , la voie  $Y_2$  à visualiser  $V_2$ .

**3.b)** On lit  $T = 4 \text{ div} = 50 \mu\text{s}$   
soit

$f = 20 \text{ kHz}$  et  $V_{1m} = 3 \text{ V}$

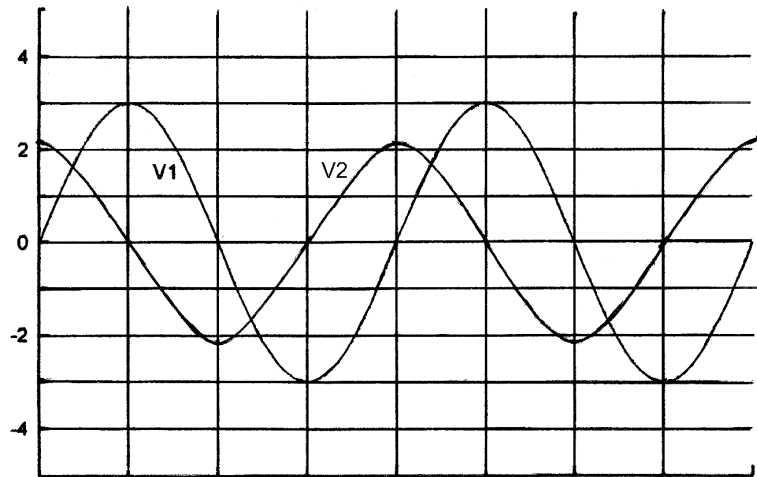
On a donc  $f = f_0$  et  $x = 1$   
soit :

$$T = \frac{V_{2m}}{V_{1m}} = \frac{1}{\sqrt{1+x^4}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$\Rightarrow V_{2m} = \frac{V_{1m}}{\sqrt{2}} = 2,1 \text{ V}$

D'après la réponse précédente, on sait qu'à la fréquence propre,  $V_2$  est en quadrature avance de phase par rapport à  $V_1$  ( $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ).

→ D'où le chronogramme.



gain vertical : 1V/div  
base de temps : 12.5 μs/div

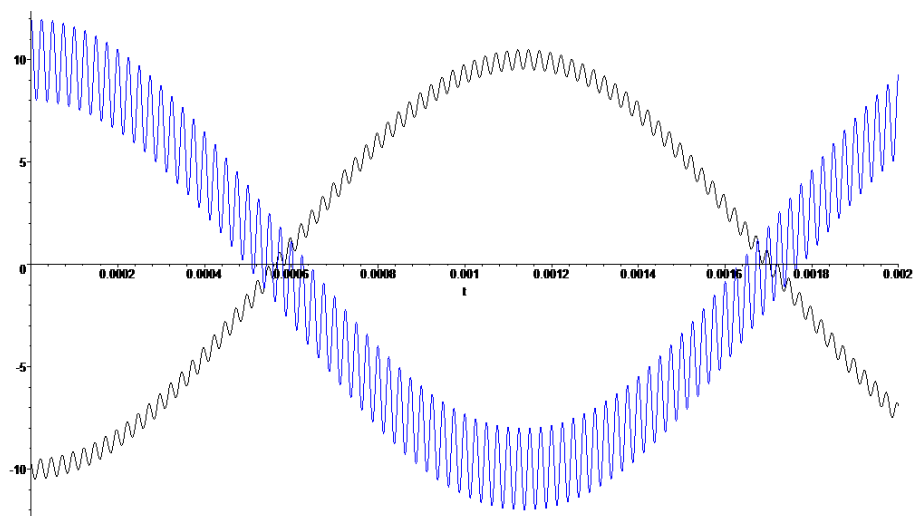
**4.a)** Connaissant la tension d'entrée et le filtre linéaire, on en déduit la tension de sortie :

$$V_L = U_L \cdot \cos(2\pi \cdot f_L \cdot t) \rightarrow V'_L = U'_L \cdot \cos(2\pi \cdot f_L \cdot t + \varphi_L) \quad \text{avec } f_L \ll f_0 \quad \begin{cases} U'_L \simeq U_L = 10 \text{ mV} \\ \varphi_L \simeq -\pi \end{cases}$$

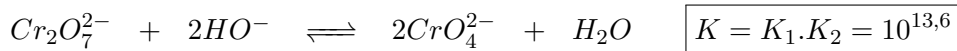
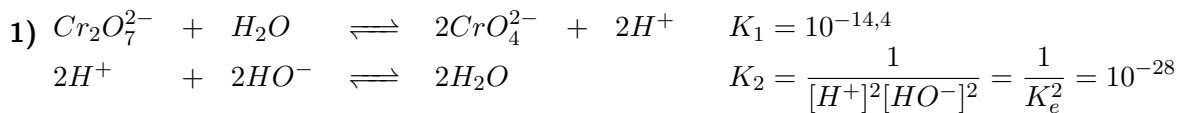
$$V_B = U_B \cdot \cos(2\pi \cdot f_B \cdot t) \rightarrow V'_B = U'_B \cdot \cos(2\pi \cdot f_B \cdot t + \varphi_B) \quad \text{avec } f_B = 2 \cdot f_0 \quad \begin{cases} U'_B \simeq \frac{U_B}{\sqrt{17}} \simeq 0,5 \text{ mV} \\ \varphi_B \simeq -0,76 \text{ rad} \simeq 43^\circ \end{cases}$$

Soit :  $V_2(t) = -10 \cdot \cos(2\pi \cdot f_L \cdot t) + 0,5 \cdot \cos(2\pi \cdot f_B \cdot t + 0,76 \text{ rad}) \text{ (mV)}$

**4.b)**



## IV Dosage conductimétrique



2) La conductimétrie consiste à déterminer, à l'aide d'un conductimètre, la conductance de la solution grâce aux ions présents. Pour pouvoir suivre un dosage par conductimétrie, il est donc nécessaire qu'il y ait apparition ou disparition d'espèces chargées au cours du dosage afin de suivre les variations de conductance.

3) Cf. TP.

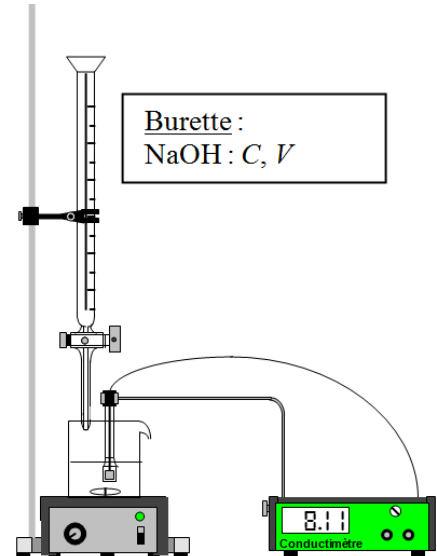
4) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$\begin{aligned}
 \frac{n_0(Cr_2O_7^{2-})}{\nu(Cr_2O_7^{2-})} &= \frac{n(HO^-)_{\text{versés}}}{\nu(HO^-)} \\
 \Leftrightarrow \frac{C_1 V_1}{1} &= \frac{C \cdot V_{\text{éq}}}{2}
 \end{aligned}$$

Soit :  $\boxed{C_1 = \frac{CV_{\text{éq}}}{2V_1}}$

5) • Lorsque  $V < V_{\text{éq}}$  :

**Bécher :**  
 $2K^+, Cr_2O_7^{2-}$   
 $C_1 = ?$   
 $V_1 = 100 \text{ mL}$



Un ion  $Cr_2O_7^{2-}$  disparu laisse place à deux ions  $CrO_4^{2-}$  et deux ions  $Na^+$ .

Comme on travaille à volume quasi-constant, la conductivité sera linéarisable avec une pente proportionnelle à  $(-2 \cdot \lambda_{(Cr_2O_7^{2-})}^{*o} + 2 \cdot \lambda_{(CrO_4^{2-})}^{*o} + 2 \cdot \lambda_{(Na^+)}^{*o}) \simeq 2 \cdot \lambda^{*o}$

En effet :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^{*o} [X_i] \\
 &= 2 \cdot \lambda_{(Cr_2O_7^{2-})}^{*o} [Cr_2O_7^{2-}] + 2 \cdot \lambda_{(CrO_4^{2-})}^{*o} [CrO_4^{2-}] + \lambda_{(K^+)}^{*o} [K^+] + \lambda_{(Na^+)}^{*o} [Na^+] \\
 &= \frac{\lambda^{*o}}{V_1 + V} \cdot \left( 2 \cdot \left( C_1 V_1 - \frac{CV}{2} \right) + 2 \cdot CV + 2 \cdot C_1 V_1 + CV \right) \\
 &\simeq 4\lambda^{*o} \cdot C_1 + 2\lambda^{*o} \cdot \frac{C}{V_1} \cdot V \quad (\text{car } V \ll V_1)
 \end{aligned}$$

• Lorsque  $V > V_{\text{éq}}$  : tous les ions  $Cr_2O_7^{2-}$  ayant été consommés à l'équivalence, l'ajout de soude se traduit par une augmentation des ions  $Na^+$  et  $HO^-$  en solution.

Comme on travaille à volume quasi-constant, la conductivité sera linéarisable avec une pente proportionnelle à  $(+\lambda_{(HO^-)}^{*o} + \lambda_{(Na^+)}^{*o}) \simeq \lambda^{*o}(HO^-) + \lambda^{*o}$

En effet :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^{*o} [X_i] \\
 &= 2 \cdot \lambda_{(CrO_4^{2-})}^{*o} [CrO_4^{2-}] + \lambda_{(K^+)}^{*o} [K^+] + \lambda_{(Na^+)}^{*o} [Na^+] + \lambda_{(HO^-)}^{*o} [HO^-] \\
 &= \frac{\lambda^{*o}}{V_1 + V} \cdot (2 \cdot C_1 V_1 + 2 \cdot C_1 V_1 + CV) + \lambda^{*o}(HO^-) \cdot \frac{CV - 2C_1 V_1}{V_1 + V} \\
 &\simeq (4\lambda^{*o} - \lambda^{*o}(HO^-)) \cdot C_1 + (\lambda^{*o}(HO^-) + \lambda^{*o}) \cdot \frac{C}{V_1} \cdot V
 \end{aligned}$$

• Comme  $(\lambda^\circ(HO^-) + \lambda^{*\circ}) > 2\lambda^{*\circ}$ , il y a rupture de pente de la courbe  $\sigma = f(V)$  à l'équivalence. Le point d'intersection correspond au volume de soude versé à l'équivalence.

On mesure :  $V_{\text{éq}} \simeq 2,8 \text{ mL}$

6) On en déduit :  $C_1 = \frac{CV_{\text{éq}}}{2V_1} = \frac{1 \times 2,8}{2 \cdot 100} \simeq 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

7) À la demi-équivalence, la moitié des ions  $Cr_2O_7^{2-}$  ont été consommés et le double d'ions  $CrO_4^{2-}$  sont apparus. On a donc :

$$\frac{n(Cr_2O_7^{2-})}{1} = \frac{n(CrO_4^{2-})}{2} \Leftrightarrow [Cr_2O_7^{2-}]_{1/2\text{éq}} = \frac{[CrO_4^{2-}]_{1/2\text{éq}}}{2}$$

Par ailleurs, l'équation de dissociation de l'acide  $Cr_2O_7^{2-}$  dans l'eau a pour constante d'acidité :

$$K_1 = K_{a_1} = 10^{-\text{p}K_{a_1}} = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 \cdot h^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

Soit, à la demi-équivalence,

puisque :  $[CrO_4^{2-}]_{1/2\text{éq}} = 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]_{1/2\text{éq}} = C_1$  et  $[Cr_2O_7^{2-}]_{1/2\text{éq}} = \frac{C_1}{2}$  :

$$K_{a_1} = 2 \cdot h^2 \cdot C_1 \Leftrightarrow \boxed{\text{p}K_{a_1} = -\log(2) + 2 \cdot \text{pH} + \text{p}C_1 = 14,4}$$



## V (Méthode de Job) [Banque PT 2002]

1) D'après la définition, aux longueurs d'onde de travail :  $A = l.(\epsilon_1.[Fe^{2+}] + \epsilon_2.[Fe(phen)_n^{2+}])$

2) Comme :  $C_0 = [Fe^{2+}]_0 + [phen]_0$  et  $R = \frac{[phen]_0}{C_0}$  on a :

$$\boxed{[phen]_0 = R.C_0} \quad \text{et} \quad \boxed{[Fe^{2+}]_0 = C_0.(1 - R)}$$

3.a) Lorsque les réactifs sont en proportions stoechiométriques, on a :

$$\frac{[Fe^{2+}]_0}{1} = \frac{[phen]_0}{n} \Leftrightarrow C_0.(1 - R_S) = \frac{R_S.C_0}{n} \Leftrightarrow R_S = \frac{1}{1 + \frac{1}{n}} \quad \text{Soit : } \boxed{R_S = \frac{n}{n + 1}}$$

3.b) • Lorsque  $Fe^{2+}$  est le **réactif limitant** :

$$[Fe^{2+}]_0 < \frac{[phen]_0}{n} \Leftrightarrow C_0.(1 - R) < \frac{R.C_0}{n} \Leftrightarrow R > \frac{1}{1 + \frac{1}{n}}$$

**CI :**

Lorsque  $Fe^{2+}$  est le **réactif limitant** :  $R > R_S$

Lorsque **phen** est le **réactif limitant** :  $R < R_S$

4) Comme  $\beta_1 > 10^3 \gg 1$ , on peut supposer la réaction de complexation quasi-totale et le tableau d'avancement *volumique* donne :

• lorsque  $R < R_S$  :

$(mol.L^{-1})$	$Fe^{2+}$	+	$n phen$	$\rightleftharpoons$	$Fe(phen)_n^{2+}$
<b>E.I.</b>	$(1 - R).C_0$		$R.C_0$		0
<b>E.F.</b>	$(1 - R).C_0 - \frac{R.C_0}{n}$		traces		$\frac{R.C_0}{n}$

• lorsque  $R = R_S$  :

$(mol.L^{-1})$	$Fe^{2+}$	+	$n phen$	$\rightleftharpoons$	$Fe(phen)_n^{2+}$
<b>E.I.</b>	$(1 - R).C_0$		$R.C_0$		0
<b>E.F.</b>	traces		traces		$\frac{R_S.C_0}{n} = (1 - R_S).C_0$

• lorsque  $R > R_S$  :

$(mol.L^{-1})$	$Fe^{2+}$	+	$n phen$	$\rightleftharpoons$	$Fe(phen)_n^{2+}$
<b>E.I.</b>	$(1 - R).C_0$		$R.C_0$		0
<b>E.F.</b>	traces		$R.C_0 - n.(1 - R).C_0$		$(1 - R).C_0$

• Notons que dans tous les cas, la valeur de l'absorbance  $A_0$  est celle des ions  $Fe^{2+}$  initialement présents :

$$\boxed{A_0 = l.\epsilon_1.(1 - R).C_0}$$

4.a) Pour  $R < R_S$ , l'absorbance à l'équilibre est :  $A = l.\epsilon_1. \left[ (1 - R).C_0 - \frac{R.C_0}{n} \right] + l.\epsilon_2. \frac{R.C_0}{n}$

On en déduit :  $\Delta A = l. \frac{R.C_0}{n}. (\epsilon_2 - \epsilon_1)$

4.b) Pour  $R > R_S$ , l'absorbance à l'équilibre est :  $A = l.\epsilon_2.(1 - R).C_0$

On en déduit :  $\Delta A = l.(1 - R).C_0.(\epsilon_2 - \epsilon_1)$

4.c) Pour  $R = R_S$ , l'absorbance à l'équilibre est :  $A = l \cdot \epsilon_2 \cdot (1 - R_S) \cdot C_0$

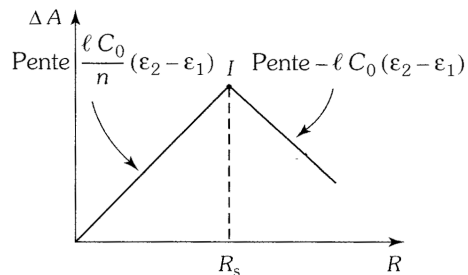
On en déduit : 
$$\Delta A = l \cdot (1 - R_S) \cdot C_0 \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) = \frac{l \cdot R_S \cdot C_0}{n} \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) = \frac{l \cdot C_0}{n + 1} \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1)$$

5) • Pour  $R < R_S$  la pente de la droite  $\Delta A = f(R)$  est positive et vaut  $p = \frac{l \cdot C_0}{n} \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1)$

• Pour  $R > R_S$  la pente de la droite  $\Delta A = f(R)$  est négative et vaut  $p' = -l \cdot C_0 \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1)$

• Les deux droites se coupent au point  $I$  d'abscisse  $R$  telle que :

$$l \cdot \frac{R \cdot C_0}{n} \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) = l \cdot (1 - R) \cdot C_0 \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) \Leftrightarrow \frac{R}{n} = 1 - R$$



Soit :

$$R = \frac{n}{n + 1} = R_S$$

CI : Il suffit de lire la valeur de  $R_S$  au point  $I$  et de conclure :

$$n = \frac{R_S}{1 - R_S}$$

6.a) La courbe expérimentale conduit à un point  $I$  tel que :

$$R_S \simeq 0,75 = \frac{3}{4}$$

6.b) On en déduit :  $n = 3$ .

Le complexe est donc :

