

## Devoir maison 2

### Electrocinétique - Chimie des solutions

#### I Trois approches du dosage d'un mélange d'acide

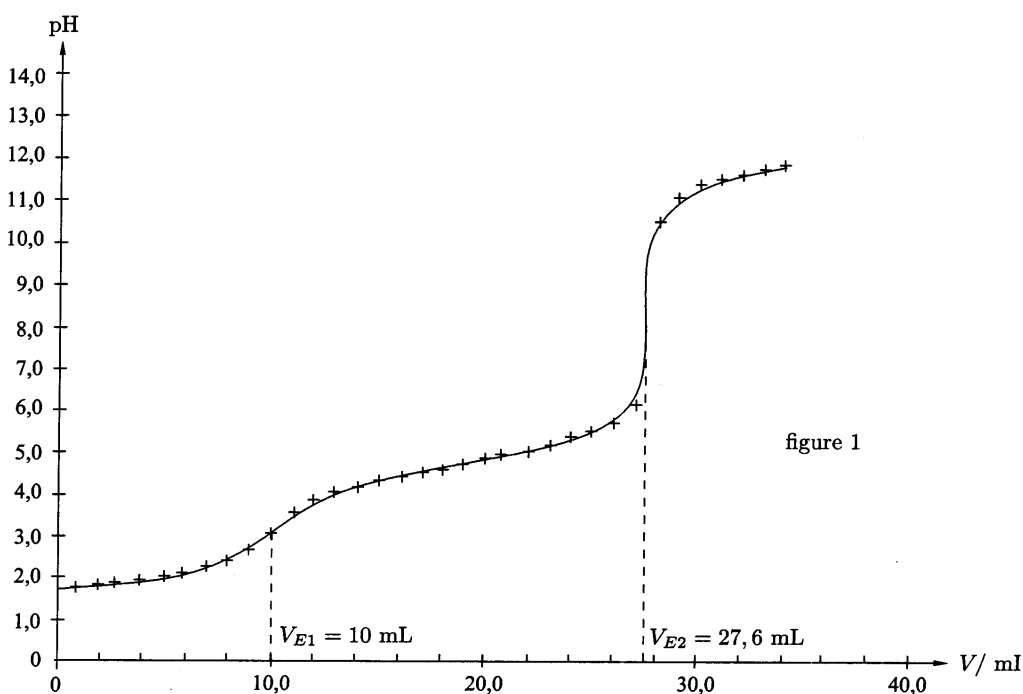
##### A - Dosage pH-métrique

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'un mélange d'acide fort, acide chlorhydrique, de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóïque  $CH_3COOH$  ( $K_a = 10^{-4,8} \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$ ) de concentration  $C_2$  par une solution de soude de concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On prélève  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange et on ajoute  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  d'eau distillée dans un bécher de 150 mL.

1. Représenter un schéma légendé du montage permettant de réaliser le dosage. On précisera clairement les électrodes utilisées et leur rôle.
2. Expliquer en cinq lignes maximum, pourquoi il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre.
3. Quelles sont les réactions de titrage qui ont lieu au cours de cette expérience. Calculer leur constante d'équilibre.

La figure suivante donne la courbe obtenue à l'issue du dosage :



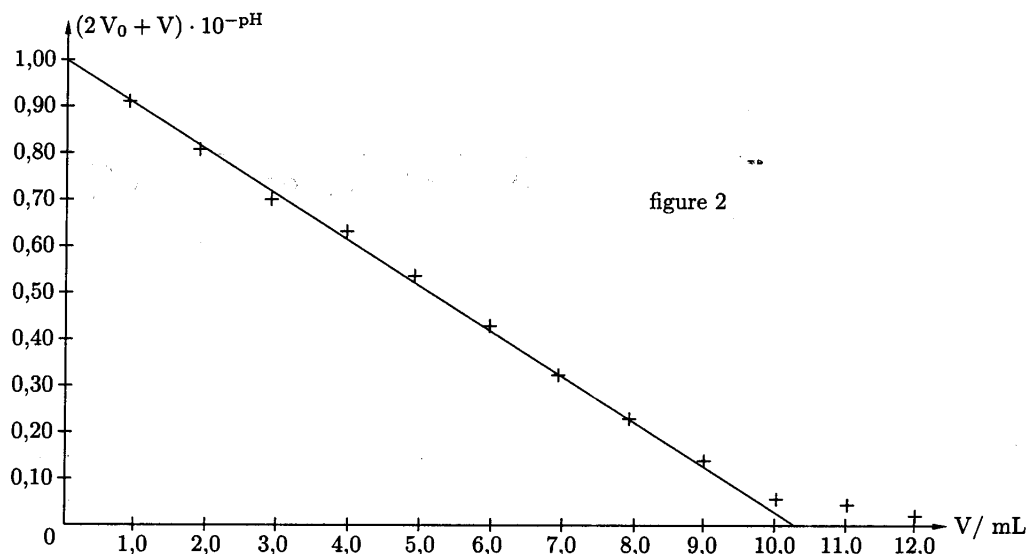
4. Ecrire les relations aux équivalences et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
5. Comment retrouver le  $pK_a$  de l'acide éthanoïque à partir de la courbe de titrage.

## B - Méthode de Gran

L'une des difficultés pour obtenir avec précision les concentrations des acides est la détermination précise des volumes équivalents. Le premier saut de  $pH$  n'est pas très marqué ici, la mesure du premier volume équivalent est donc assez approximative.

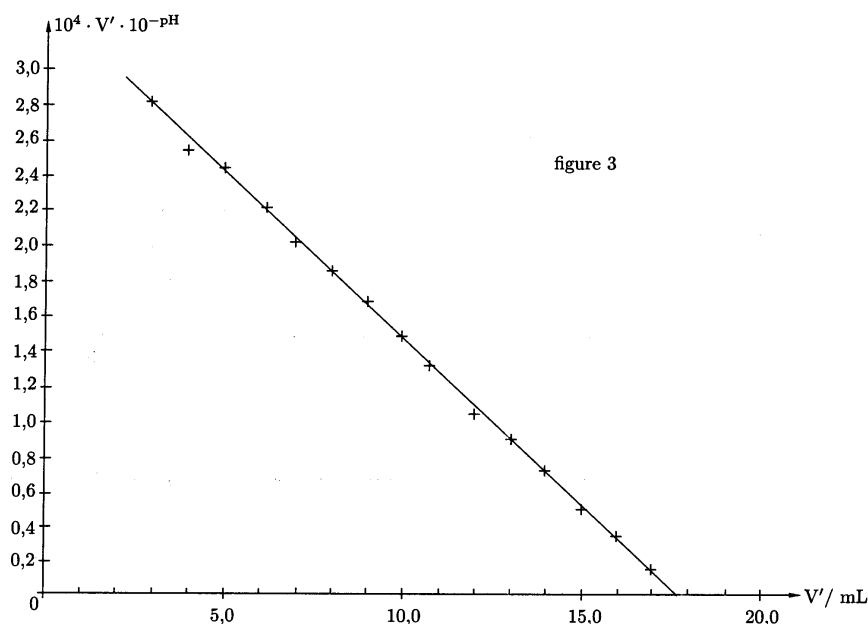
Pour augmenter la précision du dosage on peut linéariser la courbe de  $pH$  par la méthode de Gran.

6. Grâce à un tableau d'avancement de la première réaction de dosage avant l'équivalence, déterminer la concentration en ion  $H_3O^+$  pour un volume de soude ajouté  $0 < V < V_{E1}$ .
7. Montrer que si l'on trace  $(2V_0 + V) \cdot 10^{-pH}$  en fonction de  $V$  on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses au volume équivalent :  $V = V_{E1}$ . Que représente le coefficient directeur de cette droite ?
8. On a tracé  $(2V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = f(V)$  sur la courbe suivante. Déterminer le volume équivalent et recalculer la concentration  $C_1$  obtenue.



9. En utilisant un tableau d'avancement de la deuxième réaction de dosage, déterminer pour  $V_{E1} < V < V_{E2}$  la concentration en ion  $H_3O^+$  de la solution.
10. On note  $V' = V - V_{E1}$ . Montrer que la courbe  $V' \cdot 10^{-pH}$  en fonction de  $V'$  est une droite qui coupe l'axe des abscisses en  $V' = V_{E2} - V_{E1}$ .

11. Sur la figure 3, on a représenté  $10^4 \cdot V' \cdot 10^{-pH}$  en fonction de  $V'$ . Déterminer  $V_{E2}$  et recalculer la valeur de  $C_2$  correspondante.



12. Quel est l'avantage de la méthode de Gran par rapport à la méthode classique utilisant la courbe de  $pH$  en fonction du volume de titrant ?

13. Peut-on déterminer le  $K_a$  de l'acide éthanóïque à partir de la figure 3 ci-dessus ? Si oui, préciser la méthode et donner le résultat obtenu.

### C - Dosage conductimétrique

Une autre méthode expérimentale permettant de réaliser ce dosage est la conductimétrie.

On dose le mélange d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóïque de concentration  $C_2$  précédé par une solution de soude à la concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol. L.}$

On prélève  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange et on ajoute  $V'_0 = 175,0 \text{ mL}$  d'eau distillée dans un bécher de  $250 \text{ mL}$ . La conductivité de la solution en fonction du volume de titrant est représentée sur la courbe de la figure 4.

14. Déterminer les volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$  par cette méthode et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  obtenues.

15. En vous appuyant sur les conductivités ioniques molaires limites proposées, justifier le signe et les variations des pentes des différentes parties de la courbe de dosage.

16. Quel est l'intérêt d'ajouter un volume  $V'_0 \gg V_0$  d'eau distiller pour réaliser ce dosage ?

17. Quels avantages apport la conductimétrie par rapport à la  $pH$ -métrie ?

On donne les conductivités ioniques molaires limites :

ion	$H_3O^+$	$HO^-$	$Cl^-$	$Na^+$	$CH_3COO^-$
$\lambda^\circ (\text{mS. m}^2. \text{mol}^{-1})$	35,0	19,9	5,01	7,63	4,09

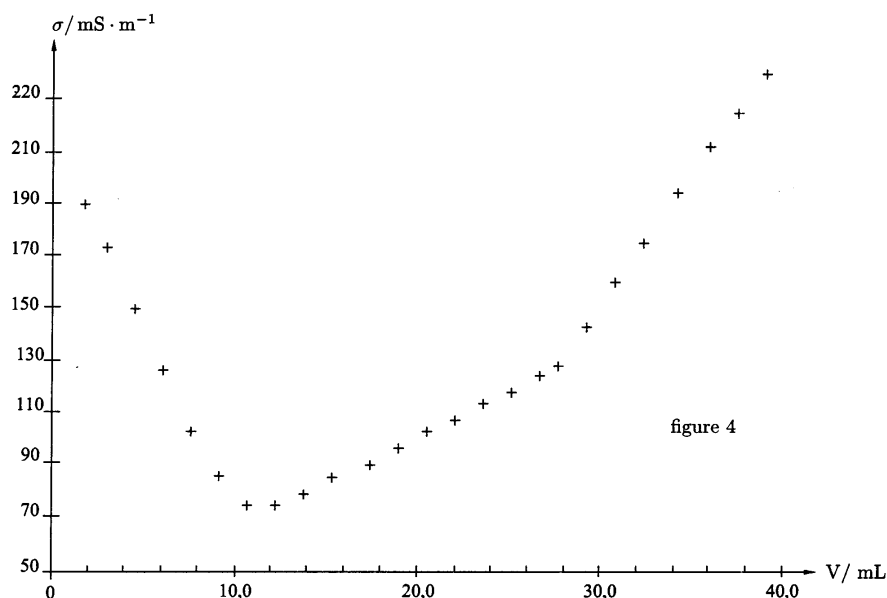


figure 4

## II Analyse expérimentale des vibrations du verre

Il est extrêmement facile, en frappant un verre à pied, d'entendre le son que celui-ci émet ; On se propose dans cette partie de déterminer, à partir d'une modélisation simple, quelques propriétés des oscillations libres d'un verre mis ainsi en vibration.



Figure 1

Un verre à pied, d'un diamètre de 12 cm, est frappé, à la date  $t = 0$ , au niveau du bord supérieur à l'aide d'un petit marteau. Le son émis est enregistré par ordinateur. Son analyse spectrale peut alors être réalisée à tout moment de l'enregistrement. Le microphone utilisé pour l'enregistrement présente une courbe de réponse en fonction de la fréquence donnée sur la figure 2.

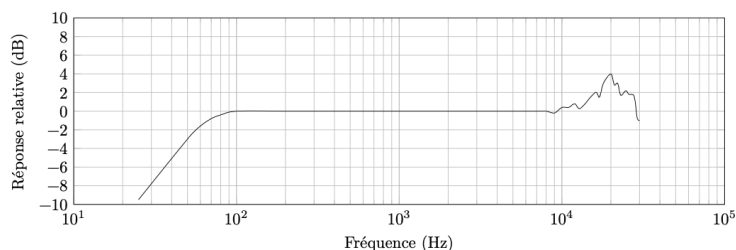
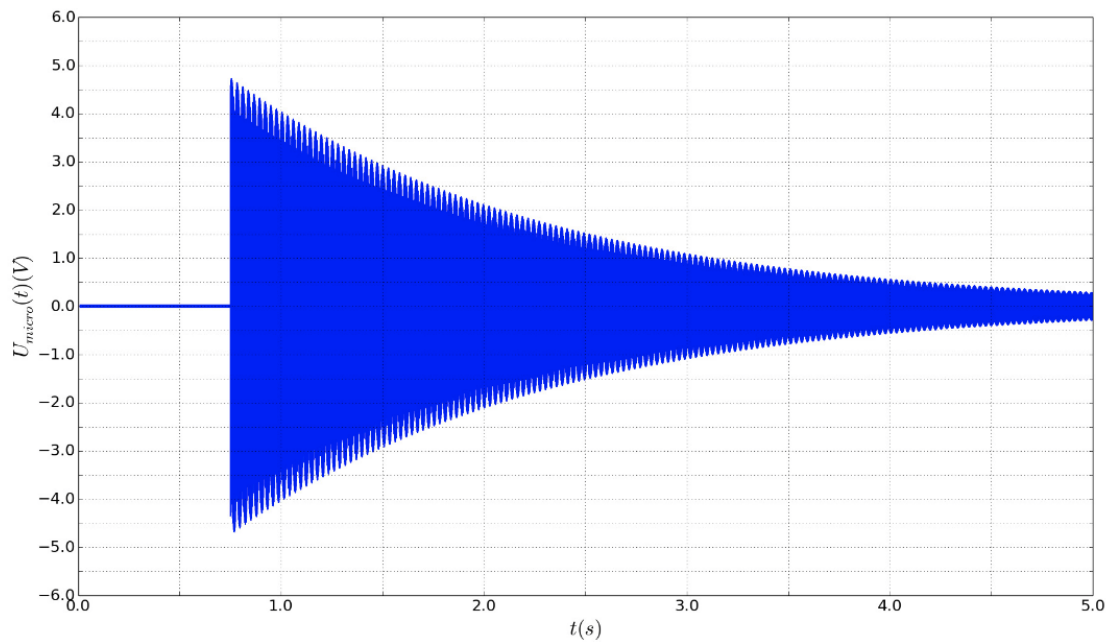


Figure 2 Réponse relative du microphone en fonction de la fréquence

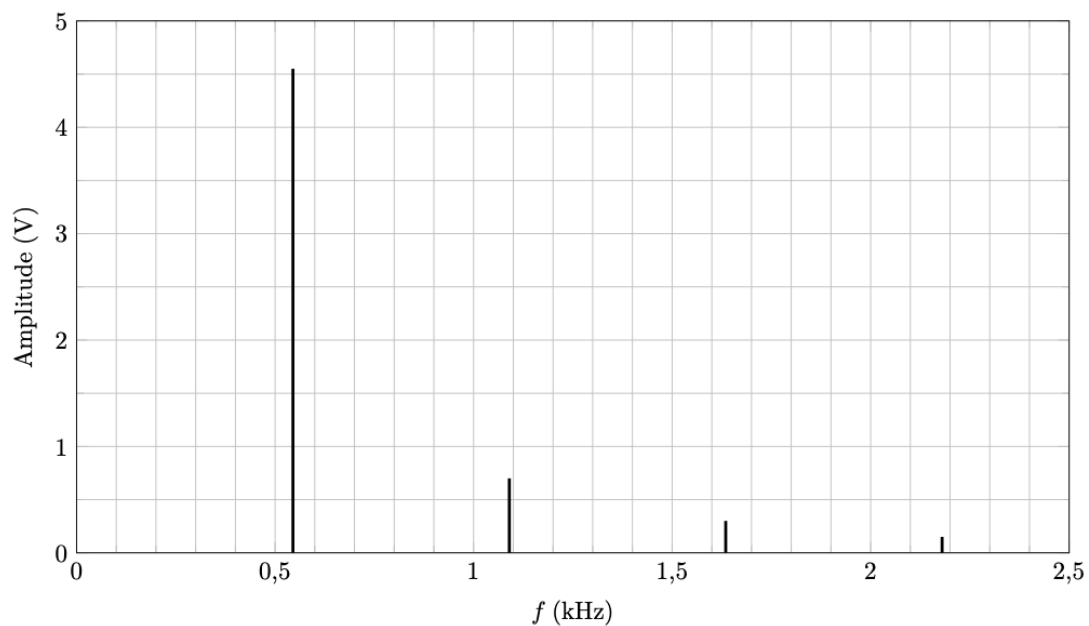
La figure 3 représente le chronogramme de cet enregistrement et la figure 4 une analyse spectrale réalisée peu après le début de l'enregistrement. la figure 5 présente son analyse spectrale aux dates  $t = 1,0 \text{ s}$  ;  $t = 2,0 \text{ s}$ ,  $t = 3,0 \text{ s}$  et  $t = 4,0 \text{ s}$ .

Les pics représentés dans les analyses spectrales correspondent à des modes propres de vibration du verre.

1. Que signifie la présence de modes propres dans le signal enregistré ? Comment peut-on les nommer ?
2. Quelle est la fréquence du signal enregistré ?
3. En limitant le raisonnement au bord supérieur du verre, estimer la vitesse de propagation de la déformation causée par le choc.



**Figure 3** Chronogramme de l'enregistrement sonore du verre



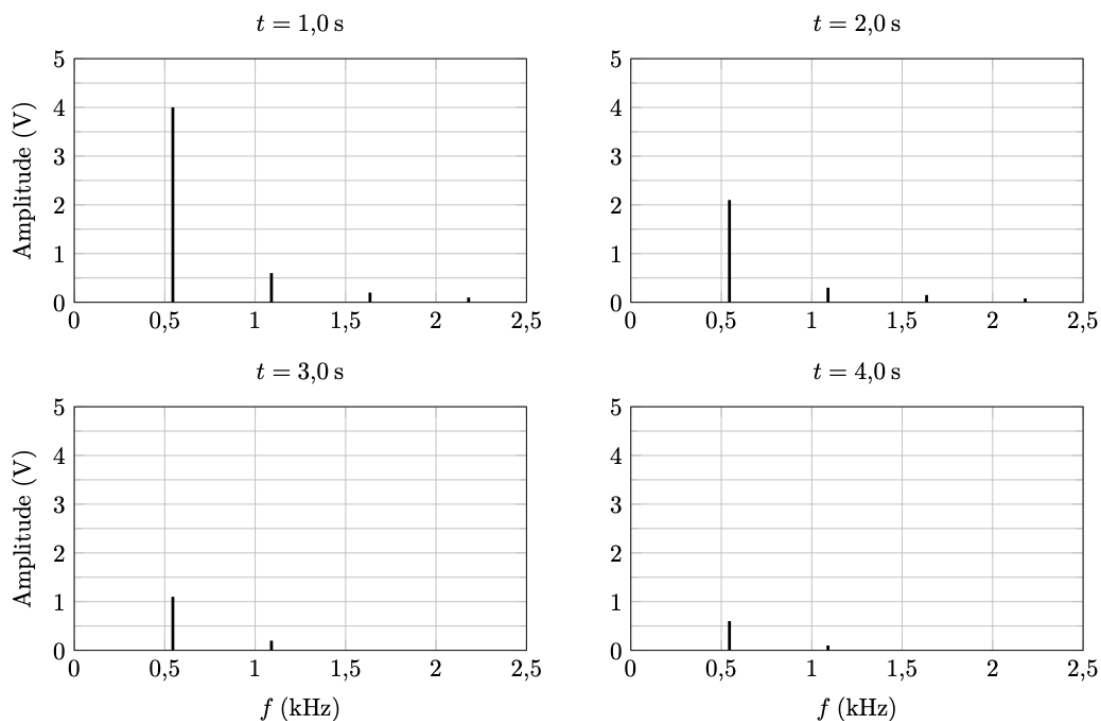
4. Donner les fréquences des différents modes propres. Elles sont liées par une relation simple ; laquelle ?

5. Quelle caractéristique de la courbe de réponse du microphone est essentielle pour réaliser un enregistrement et une analyse spectrale représentant correctement le phénomène étudié ?

6. Quelles autres informations peut-on déduire des différentes analyses spectrales ?

Quand le verre est en vibration, son bord supérieur oscille autour de sa position d'équilibre au repos. Afin d'estimer le facteur de qualité du verre, on le modélise par une masse  $m$  mobile sur l'axe  $(Ox)$  horizontal associée à un ressort de raideur  $k$ , de longueur à vide nulle (figure 6). Les frottements seront, quant à eux, modélisés par un frottement fluide de type  $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$  où  $\vec{v}$  désigne le vecteur vitesse de la masse  $m$ .

7. Etablir l'équation différentielle traduisant l'évolution de  $x(t)$ . Vous introduirez  $Q$  et  $\omega_0$  exprimés en fonction des données du problème.



**Figure 5** Analyse spectrale du son à différents instants après la frappe du verre



**Figure 6** Modèle mécanique du déplacement

8. Quelle est la signification physique de  $\omega_0$  et de  $Q$  ? Quelles sont les unités de ces deux grandeurs ?

9. Compte tenu du choc initial avec la marteau, déterminer, dans le cas d'un frottement "faible", l'expression approchée de la solution  $x(t)$  avec les conditions initiales  $x(0) = 0$  et  $\frac{dx}{dt}(0) = v_0$ . Représenter son allure.

10. En quoi, l'enregistrement de la figure 3 est-il en accord avec la modélisation par frottement fluide ?
11. Proposer, à partir de l'évolution temporelle du mode 1 sur les analyse spectrales, un ordre de grandeur du facteur de qualité  $Q$ .

Dans la suite de l'expérience, on va chercher à mettre en résonance le verre à l'aide d'une excitation sinusoïdale.

12. Donner une estimation du temps nécessaire pour mettre le système en régime sinusoïdal forcé.

### III Etude de la résonance en amplitude du verre en régime sinusoïdal forcé

On souhaite étudier plus finement la réponse en amplitude du verre au voisinage de la fréquence de résonance du mode 1 précédemment déterminée.

Un haut-parleur relié à un générateur basse fréquence produit une onde sonore sinusoïdale de fréquence  $f$ . Le verre, placé à proximité du haut parleur (figure 7) est ainsi placé en régime sinusoïdal forcé.

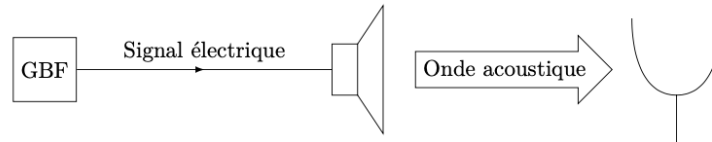


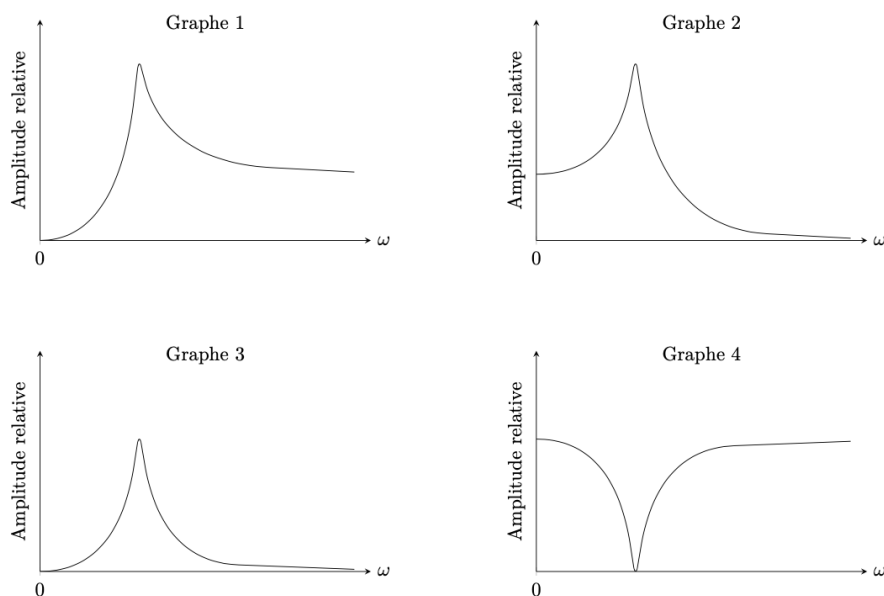
Figure 7

L'équation différentielle traduisant l'évolution temporelle de  $x(t)$  est alors de la forme suivante, avec  $\omega = 2\pi f$  la pulsation et  $\Phi$  la phase du signal acoustique délivré par le générateur basse fréquence :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = A_0 \cos(\omega.t + \Phi)$$

En régime sinusoïdal forcé, la solution est de la forme  $x(t) = X \cos(\omega.t + \varphi)$ . Comme en électrocinétique, on introduit la grandeur complexe associée :  $\underline{x} = \underline{X} e^{j\omega t}$ .

13. Comment nomme-t-on la grandeur  $\underline{X}$  ? Que représente son module, son argument ?
14. Etablir l'expression du module de  $\underline{X}$  en fonction de  $\omega$ ,  $\omega_0$ ,  $A_0$  et  $Q$ .
15. A partir d'une étude qualitative, justifier le numéro de graphe de la figure 8 compatible avec le tracé du module de  $\underline{X}$  en fonction de la pulsation  $\omega$ .

Figure 8 Module de  $\underline{X}$  en fonction de  $\omega$ 

**16.** A quelle condition sur le facteur de qualité peut-on envisager une résonance d'amplitude ?

On note  $Q_0$  cette condition.

**17.** Dans le cas d'une résonance d'amplitude, exprimer la pulsation correspondante, notée  $\omega_r$ , en fonction de  $\omega_0$  et  $Q$ .

Dans la suite, on suppose que  $Q \gg Q_0$ .

**18.** Quelle est alors l'expression de la pulsation de résonance  $\omega_r$  ?

**19.** On note  $X_r$  le module de  $\underline{X}$  pour  $\omega = \omega_r$ . Etablir son expression en fonction de  $\omega_0$ ,  $A_0$  et  $Q$ .

**20.** Définir les pulsations de coupure  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ( $\omega_1 < \omega_2$ ) du module de  $\underline{X}$ . Rappeler la relation liant  $\omega_0$ ,  $Q$  et  $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ .