

UTILISATION DE GENERIS 5+ : ACQUISITION ET EXPLOITATION INFORMATIQUE DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1°) La pH-métrie

L'acquisition informatisée de la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence est possible mais l'intérêt reste assez difficile à trouver.

Un autre logiciel permet d'obtenir directement une courbe de dosage: LogipH. Jaoid vous montrera le dosage de 25 mL d'une solution d'acide acétique à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L par la soude à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Nous allons voir ici une exploitation possible d'un tel dosage: La méthode de GRAN.

Voici les résultats :

V soude (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pH	3,85	4,1	4,25	4,45	4,6	4,75	4,85	5,0	5,2	5,35	5,65	6,2	10,2	10,6

La démonstration ci-dessous montre que dans certaines conditions, la relation: $K_a \cdot (V_{eq} - V_{versé}) = V_{versé} \cdot h$ est applicable. Il suffit donc de tracer $V_{versé} \cdot h = f(V_{versé})$ pour avoir les résultats suivants:

- pente = - K_a
- Abscisse à l'origine des ordonnées = V_{eq}

Démonstration de la formule de GRAN

Le pKa tabulé de l'acide éthanoïque étant de 4,75, nous étalonnons le pHmètre avec une solution tampon de pH proche de 4. La méthode permet de ne pas tracer entièrement la courbe de dosage mais de prendre 3 ou 4 points précis, dans la zone où la formule de GRAN a le plus de chance d'être vraie.

Pour simplifier l'écriture, on posera: $[H_3O^+] = h$, $[HO^-] = w$, [Acide éthanoïque] = A et [ion éthanoate] = A^-

Toute la démonstration repose sur des simplifications qu'il faut savoir justifier:

- On considère l'acide suffisamment faible pour affirmer : $h \ll \ll A$
- On reste dans une zone de pH ou $w \ll \ll h$

L'écriture des réactions prépondérantes est: $CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \quad K_a$

$2 H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad K_e$

Les conditions dans lesquelles nous avons choisies de faire ce dosage nous permettent de prendre en compte uniquement la R.P. N°1.

Si on note V_0 le volume initial d'acide éthanoïque dans le bêcher, Ca sa concentration initiale et V, le volume de soude versé à la concentration Cb, on a:

$$K_a = \frac{A^- \cdot h}{A} = \frac{C_b \cdot V \cdot h}{C_a \cdot V_0 - C_b \cdot V}$$

Si on note V_{eq} le volume de soude versé à l'équivalence, on a:

$C_a \cdot V_0 = C_b \cdot V_{eq}$

Et le K_a peut donc s'écrire:
$$\frac{C_b \cdot V \cdot h}{C_b \cdot (V_{eq} - V)} = \frac{V \cdot h}{V_{eq} - V}$$

Et on aboutit à la formule de GRAN: $K_a \cdot (V_{eq} - V) = V \cdot h$

Les limites de cette relation sont donc claires: Il faut un pH et une concentration raisonnables sans toutefois être trop proche de l'équivalence et du début de dosage.

Utilisation expérimentale de la méthode de GRAN:

- Doser et relever 3 à 4 pH différents pour des avancements compris entre 0,25 et 0,75.
- Tracer la droite $V.h = f(V)$ (la relation de GRAN s'écrit: $V.h = K_a.V_{\text{éq}} - K_a.V$).
- Modéliser la droite obtenue pour avoir le K_a corrigé.

Une erreur de 10% est acceptable à l'oral sur une détermination de constante thermodynamique.

Exemple de mesures:

Dans le Hprépa, PCSI Chimie II, on peut trouver le dosage suivant:

Ca et V_0 sont inconnus, $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L et voici le tableau des relevés de mesures:

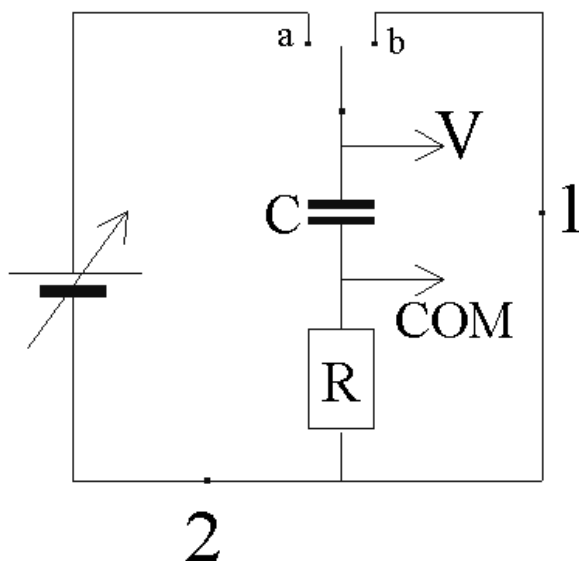
$V_{\text{versé}} \cdot 10^{-3}$ L	3	9	11	15	19	23
pH	3,95	4,49	4,63	4,92	5,26	5,87
$(V.h) \cdot 10^{-7}$ mole	3,37	2,91	2,58	1,80	1,05	0,31

Ci-joint, en annexe, la courbe de l'exploitation. 2 droites ont été tracées pour bien montrer l'importance du choix des points: une avec une modélisation sur toute la plage de dosage et une autre pour laquelle la plage du dosage considéré a été réduite afin de rester autour de la demi-équivalence.

2°) Charges et décharges d'un condensateur à travers une résistance.

Afin de pouvoir faire l'acquisition de la charge puis de la décharge si besoin est, on va réaliser le circuit suivant avec, comme petite innovation, l'utilisation de l'interrupteur de type « va et vient ».

Vous veillerez d'ailleurs à bien vérifier les connexions.



Vous pourrez également, dans une autre séance, placer un ampèremètre en position 1 ou 2 (sur le schéma) afin de faire une acquisition simultanée de la tension et de l'intensité.

On prendra aujourd'hui une résistance $R = 33\Omega$ et une capacité $C = 1000 \mu F$.

L'interrupteur en position « a » permet la charge et la décharge en position « b ».

Le choix d'utiliser un générateur de tension continue ajustable est personnel et permet d'avoir des tensions maximales de charges différentes afin de reproduire le phénomène pour d'autres tensions.

Rappel des études théoriques possibles:

En notant: E la tension du générateur supposée constante, U_r la tension aux bornes de la résistance, U_c la tension aux bornes du générateur, q la charge d'une plaque du condensateur et i l'intensité du courant qui circule dans les fils de connexions, on a:

$$i = dq/dt \quad q = C.U_c$$

$$E = U_r + U_c$$

$$E = R.i + (1/C)\int i.dt \quad \text{équation différentielle de l'intensité du courant } i.$$

Prés avoir remarqué que $i = dq/dt = d(C.U_c)/dt = C.dU_c/dt$ on peut aisément écrire:

$$E = RC \, dU_c/dt + U_c \quad \text{équation différentielle de la tension } U_c.$$

Ces équations différentielles admettent des solutions du type: $y = A.e^{-(B.t)} + C$ avec A, B et C constants. On détermine ces équations, pour chaque variable physique considérée, en fonction des équations aux limites, c'est à dire à $t=0$ et à $t=+\infty$.

$$\text{Et on obtient: } i = -E/R . e^{-(t/RC)} \quad \text{et aussi } U_c = E.(1 - e^{-(t/RC)})$$

En faisant un bilan de puissance, on peut écrire:

$$P_{\text{générateur}} = P_{\text{dissipée par effet joule}} + P_{\text{du condensateur}}$$

$$E . I = R.i^2 + P_{\text{condensateur}} \quad \text{et on a à chaque instant } t : E = R.i + U_c \text{ donc:}$$

$$P_{\text{condensateur}} = i . U_c$$

$$E_{\text{condensateur}} = \int i . U_c dt = \int (q/c) idt \quad \text{or } i.dt = dq \text{ donc on peut affirmer:}$$

$$E_{\text{condensateur}} = \int (q/c).dq = (1/2) q^2/c$$

La démonstration est identique pour la décharge du condensateur.

Remarque TRÈS importante:

La modélisation de la charge et de la décharge du condensateur se fait logiquement par la fonction exponentielle. Or, d'un point de vue purement méthodologie de l'expérimentation, il est dangereux d'affirmer que c'est une exponentielle. Il est préférable de le prouver en prenant le Log des données de l'acquisition et de montrer que **Log(U)=f(t) est une droite et donnez le coefficient de corrélation!!!**. Dès que cela est fait, on modélise en exponentiel et on continue .

Quelques exploitations possibles:

- 1) Après les modélisation, donnez la valeur de RC.
- 2) Méthode de la tangente à l'origine: La pente de la tangente est: $1 / RC$
- 3) Méthode des 3/8 ou 5/8 : Diviser la feuille en 8 lignes. La constante de temps $\tau=RC$ si $y=(5/8).E$
- 4) Puissance et Énergie: Avec le mode intégration: on travaille sur la courbe de l'intensité.
Avec les formules, faire apparaître Ri^2 et intégrer de $t=0$ à $t > 10 RC$
On comparera cette valeur avec celle de $(1/2)CU^2$.
- 5) La puissance instantanée se visualise en traçant $U_r.U_c = R.i.U_c = R.P_{\text{condo}}$. On divise ensuite cette courbe par R que l'on peut ensuite intégrer pour avoir l'énergie emmagasinée.

En annexe 2,3 et 4, charge et décharge d'un condensateur de $1000\mu F$ (chimique) dans une résistance de 33Ω avec $E=2,45V$. On mesure Énergie= $0.003J$ en parfaite concordance avec la théorie.

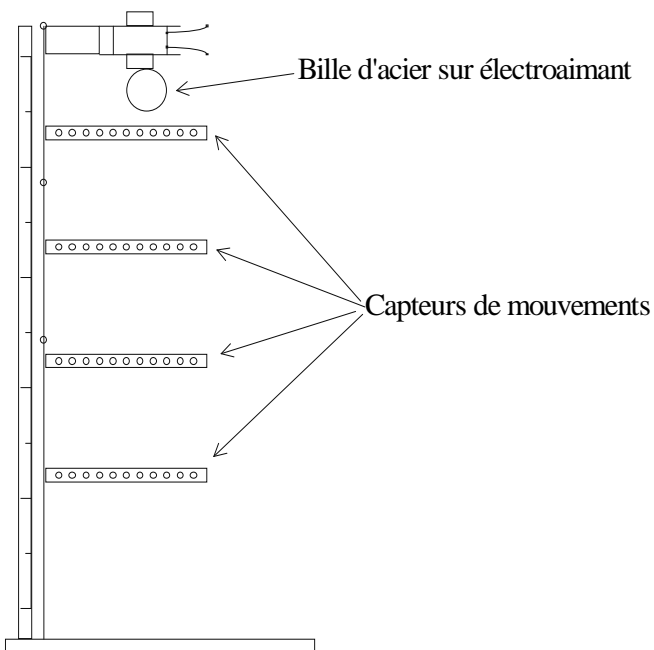
La chute libre: les capteurs chronométrés

Avec Génériss 5+, l'étude de la chute d'un corps dans un fluide quelconque ou dans le vide peut se faire de deux manières:

- a l'aide des capteurs chronométrés avec une acquisition déclenchée par le passage de la bille devant le premier capteur (schéma ci-dessous).
- A l'aide d'un traitement vidéo d'un film de la chute d'une bille (que vous pouvez demander à l'oral).

Ces deux méthodes seront revues pendant la séance consacrée à la mécanique.

Ici, nous allons juste voir la technique purement informatique du traitement de l'acquisition.



La distance entre les capteurs est connue et doit être renseignée dans le logiciel de traitement.

L'utilisation de l'électroaimant permet d'avoir des chutes plus verticales et donc d'avoir des mesures de g plus fiables.

En revanche, le principe de Lenz nous alerte sur le fait que la bille, au début de sa chute, crée une légère variation de flux magnétique dans la bobine qui peut entraîner un « freinage ».

C'est pourquoi on ne peut pas déclencher l'acquisition dès la coupure du courant de l'électroaimant! (cela peut être une question de l'oral).

Théorie : application des lois de Newton.

Dans un premier temps, on ne considère que les forces de frottements fluides avec l'écriture $-f.v$ (force de frottement fluide à faibles vitesses).

En utilisant les notations habituelles, on peut écrire : $\mathbf{m.a} = \mathbf{m.g} - \mathbf{f.v}$ (relation vectorielle projetée sur l'axe verticale orienté positivement vers le bas, f est le coefficient de frottement fluide).

On poursuit donc en ayant:

$$a + (f/m).v = g$$

$$(dv/dt) + (f/m).v = g$$

D'un point de vue mathématique, ce type d'équation différentielle se résout en trouvant une solution permanente (constante) et une solution particulière (celle de l'équation: $(dv/dt) + (f/m).v = 0$).

La solution permanente est : $v = (mg)/f$ ce qui correspond à la vitesse limite dans le fluide.

La solution particulière est du type: $v = k.e^{-(f/m).t}$ avec k appartenant à \mathbb{R}^* .

Avec les conditions aux limites, on obtient: $\mathbf{v} = (\mathbf{mg}/\mathbf{f}).(\mathbf{1}-\mathbf{e}^{-(\mathbf{f}/\mathbf{m}).\mathbf{t}})$

Ce qui, pour l'évolution de l'altitude z , donne : $\mathbf{z} = (\mathbf{mg}/\mathbf{f}).\mathbf{t} + (\mathbf{m}^2\mathbf{g}/\mathbf{f}).\mathbf{e}^{-(\mathbf{f}/\mathbf{m}).\mathbf{t}}$

Dans le cas d'une chute à haute vitesse (qui ne risque pas d'arriver ici mais pour info), la force de frottement fluide s'écrit: $-h.v^2$. (h étant le nouveau coefficient de frottement fluide pour la haute vitesse).

L'équation différentielle devient: $dv/dt + (h/m)v^2 = g$ ce qui est nettement plus difficile à résoudre!!!

Un appel à l'aide aux mathématiciens s'impose. La vitesse limite est: $v_{lim} = \sqrt{(mg/h)}$

Ils nous racontent que seul un changement de variable peut nous aider: on pose $u = v/(\sqrt{(mg/h)}) = v / v_{lim}$

En remplaçant dans notre équation différentielle, on obtient: $\sqrt{m/gh} du/dt + u^2 = 1$

Ce qui n'est pas encore facilement intégrable: nous nous voyons encore contraint de faire appel aux bouctonneux(euses) qui disent: faites encore un changement de variable mais sur le temps cette fois.

Ce que nous faisons sur le champ: on pose $\tau = tg/\sqrt{m/gh}$

On obtient donc: $du / (1-u^2) = d\tau$ qui est toujours aussi dur à intégrer mais cette fois, on se débrouille:

$\tau = (1/2) \ln((1+u)/(1-u)) + cste$ et les équations aux limites montrent que la constante est nulle.

$2\tau = \ln((1+u)/(1-u))$

On en tire ensuite que $u = (e^{2\tau} - 1) / (e^{2\tau} + 1)$ et par conséquent: $v = v_{lim} (e^{(2gt/v_{lim})} - 1) / (e^{(2gt/v_{lim})} + 1)$

Exploitations possibles des données:

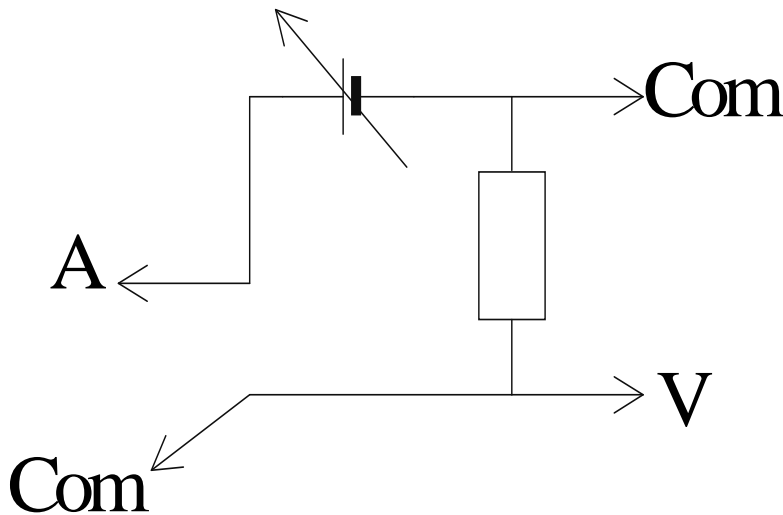
Il est préférable de tout faire « comme si » les frottements n'existaient pas et de les prendre en considération ensuite si on constate un écart.

- 1) La modélisation peut donner a et donc g. ($z = 0,5 gt^2$) **Mêmes remarques que pour le condensateur: l'arc de parabole ne doit pas être postulé mais prouvé. Il sera donc nécessaire de prendre la racine carrée des données et de montrer ensuite que $t = f(\sqrt{z})$ est une droite!!**
- 2) En choisissant une référence, tracer $E_p = -mgz$
- 3) Tracer $E_c = 0,5 mv^2$
- 4) Tracer $E_m = E_p + E_c$ et montrer que cela est presque constant
- 5) Plus dur: dériver E_m car $dE_m/dt =$ Puissance des forces de frottement fluides

La force de frottement fluide (la seule retenue) s'écrit $-f.v$ donc sa puissance: $-f.v^2$. En divisant la dérivée de l'énergie mécanique par la vitesse au carré, on pourrait obtenir la force de frottement fluide... mais j'avoue qu'avec Génériss 5+, c'est assez rare de ne pas avoir un « plantage » du logiciel.

4°) Les courbes intensités potentiels : acquisition semi-automatique

La technique équivaut à un tracé point par point d'une donnée en fonction d'une autre (tension en fonction d'intensité ou l'inverse). On va se familiariser avec le procédé en faisant un montage simple avec une résistance puis, on remplacera celle-ci par un dispositif d'électrolyse avec deux électrodes de graphite ou de platine.

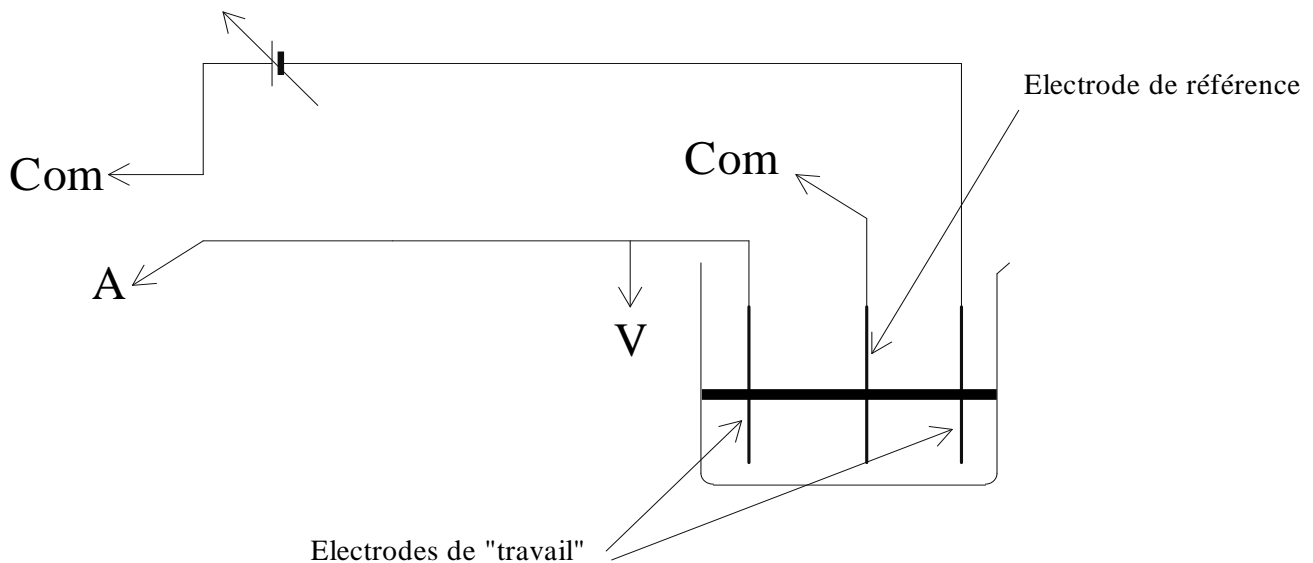
Étude simple d'une résistance.

L'acquisition se fera en appuyant, dès qu'une valeur nous intéresse, sur une touche afin de la mémoriser.

Il suffit ensuite de modéliser la droite obtenue pour avoir la valeur apparente de la résistance.

Réduction des ions H⁺ sur une cathode de graphite ou de platine.

Ces électrodes sont utilisées surtout pour leur inertie vis à vis des différentes espèces électroactives présentes en solution mais aussi pour leur inertie électrochimique aux tensions utilisées courantes. Le montage est le même et il suffit de changer les connexions pour obtenir ceci:



Comme nous étudions une réduction, le courant doit être compté négativement ce qui explique l'inversion des bornes au niveau de l'ampèremètre. On pourra également étudier l'oxydation en branchant la borne V sur l'anode (sans oublier d'inverser de nouveau les bornes de l'ampèremètre!).

Les portions de courbes obtenues sont des exponentielles et la modélisation peut se faire avec cette fonction:

$i = a \cdot (e^{(bU + c)} - e^{-(dU + f)})$ avec a, b, c, d et f constante. (c'est quand même assez inutile mais c'est vraiment pour vous ayez tous les éléments en main pour faire face à d'éventuelles questions tordues de l'oral).

Matériel pour la séance Génériss 5+

Salle ordinateur et interface d'acquisition ESAO4 et logiciel génériss 5+

Logiciel « netsupportschool » pour transfert de fichiers

Malette lycée

Fils électriques

2 multimètres par groupes

Papier pour imprimante

Générateur de tension continue ajustable 0 à 12 ou 6 V

Système chute de bille (pierron??) avec capteurs chronométrés

Film vidéo sur disquette chute de bille dans l'air dans l'eau

bechers

Une électrode de référence au calomel avec fils de connexion

1L de solution d'acide sulfurique à 0,1 M environ

Une électrode double platine avec porte électrode ou électrodes de platine

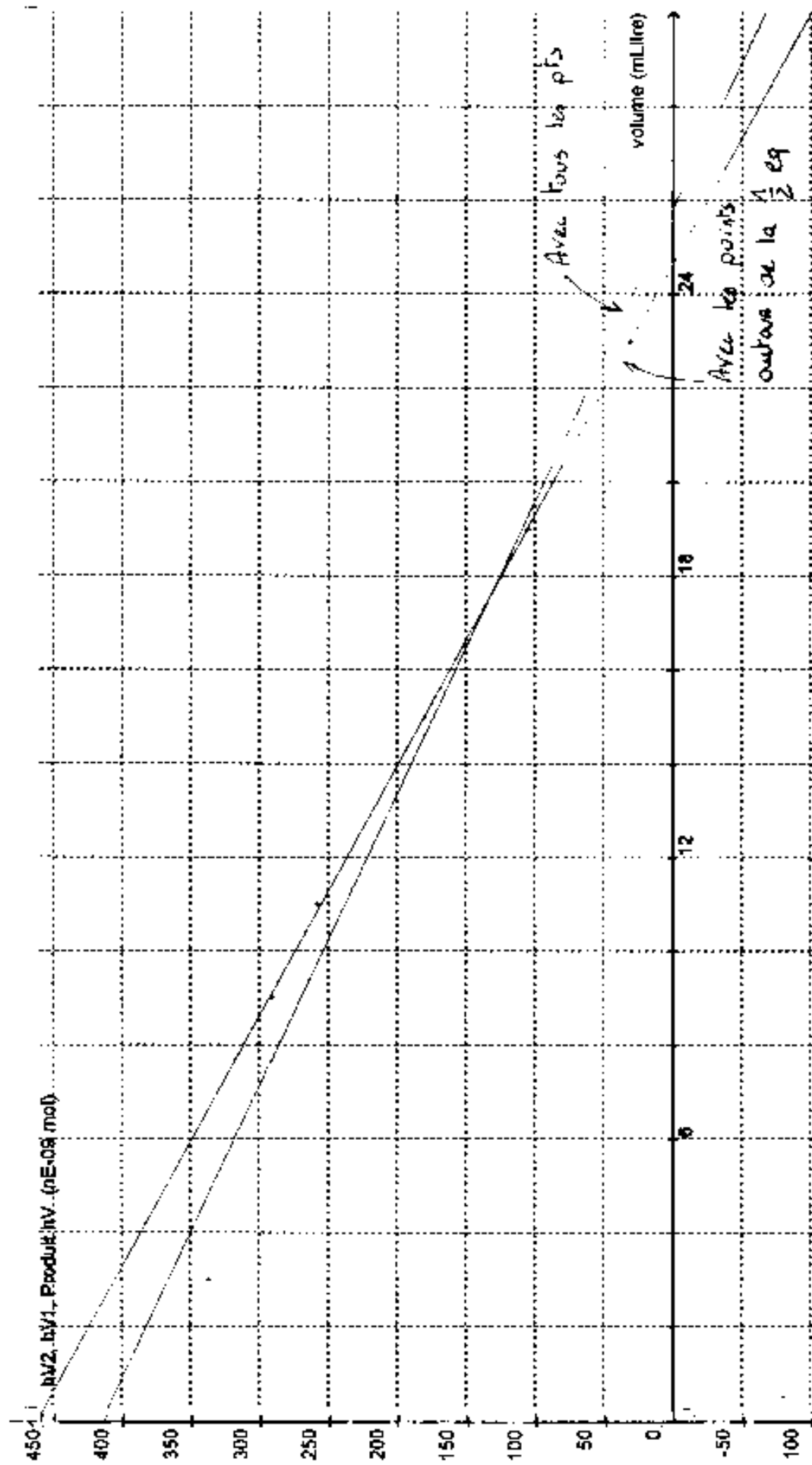
Fils de connexion de la double platine et de l'interface d'acquisition

1 dosage entièrement automatisé acide base quelconque avec burette auto (facultatif)

Rem: en pages suivantes, vous trouverez des annexes qui montrent différentes courbes possibles à produire.

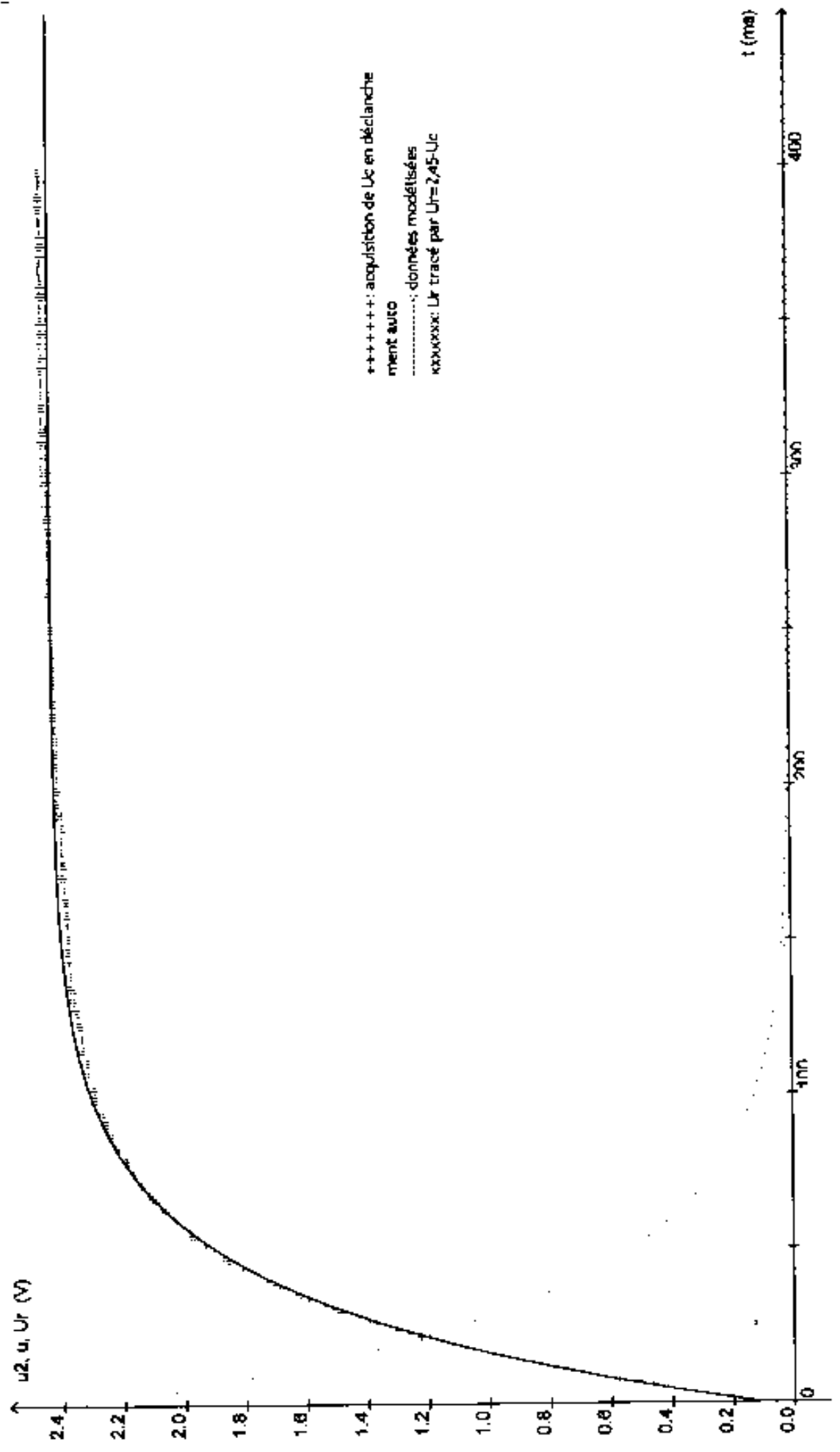
Annex 1
 Méthode de Gran
 même Cas que 2003-2004
 (Généralisation)

Méthode de Gran: détermination d'un pKa



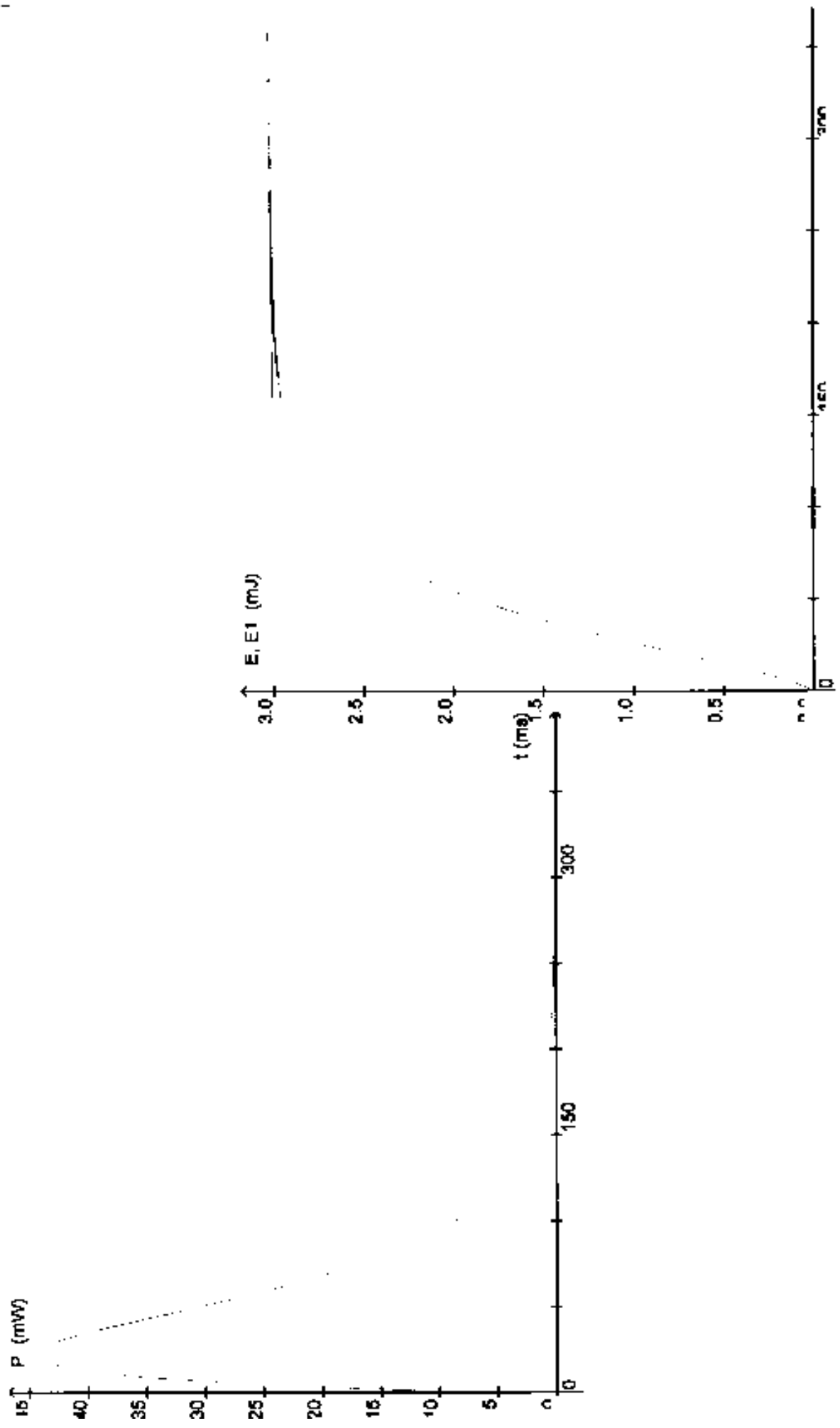
Année 2 - 2003-2004
M. J. Capes
Voltaire

Charge d'un condensateur de 0,001 F dans une résistance de 33 Ohms sous une tension de 2,45 V



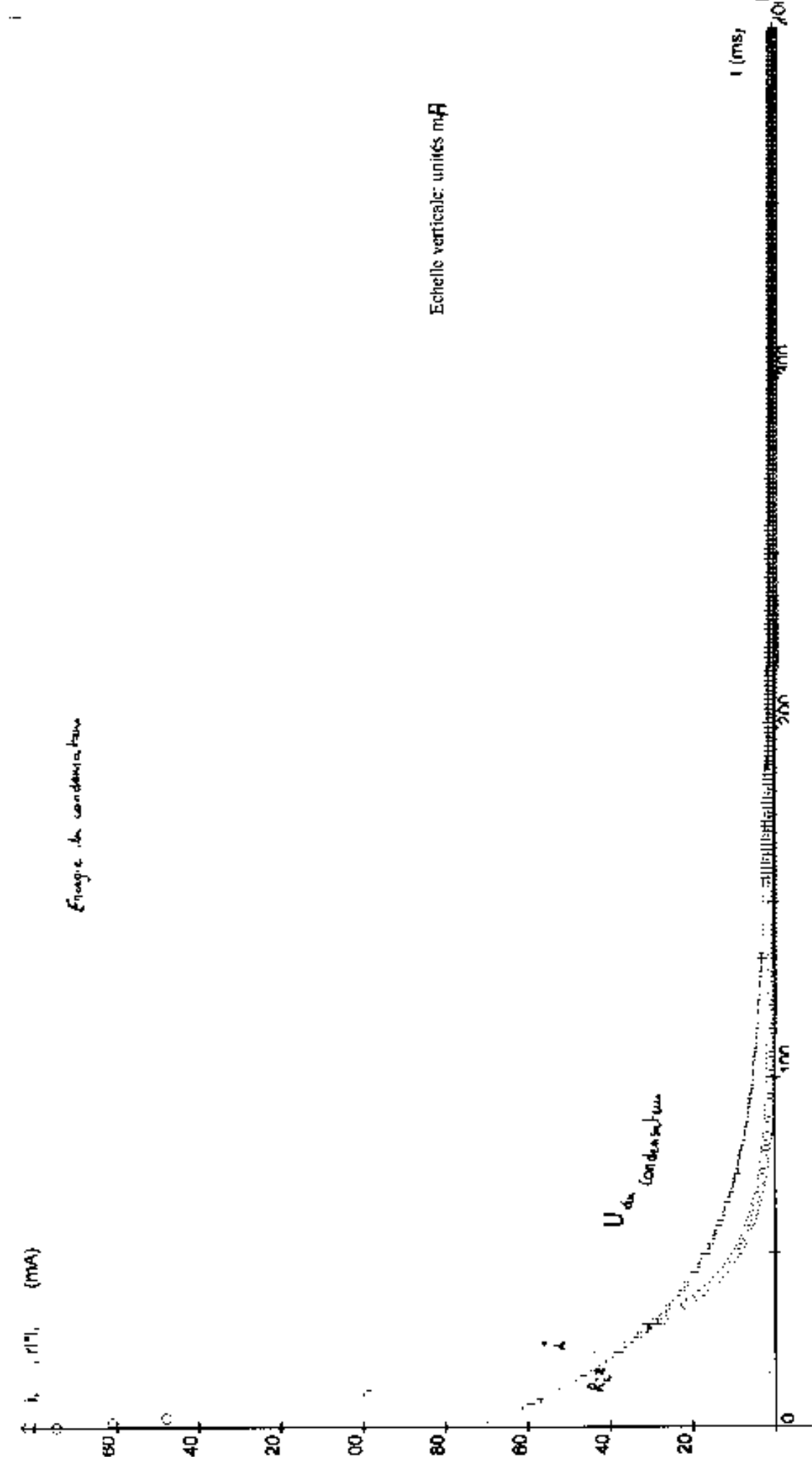
Amere 3
 Leo 3 - 2004
 Philippe Capria
 Yohann Lehoucq

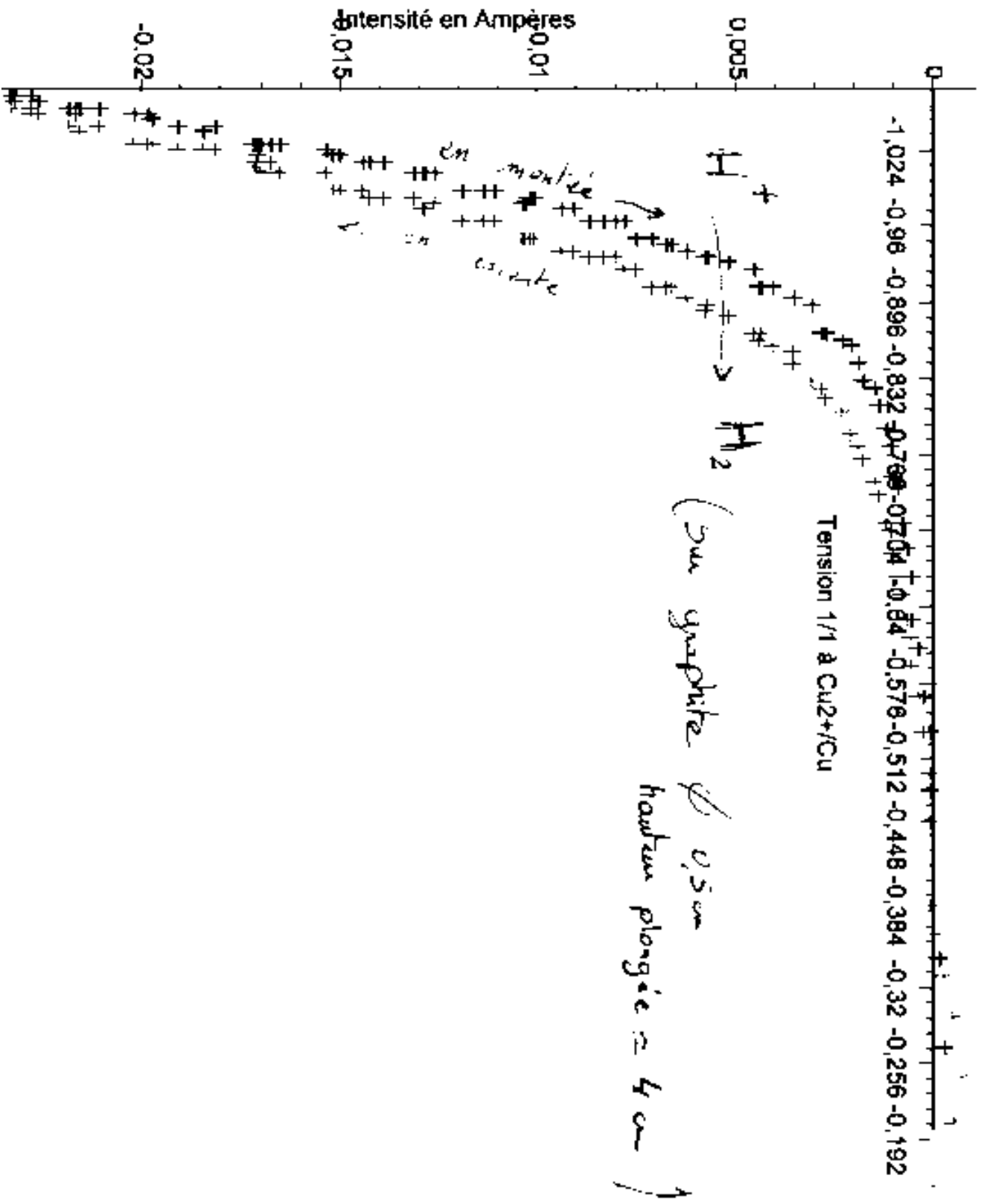
Puissance du condensateur en fonction du temps et son intégration: l'énergie emmagasinée



200 2000
 pour 1 cm
 Voltage

Déclinaison du condensateur pour l'acquisition de la tension de polarisation





+ Calcu E
| Calcu E