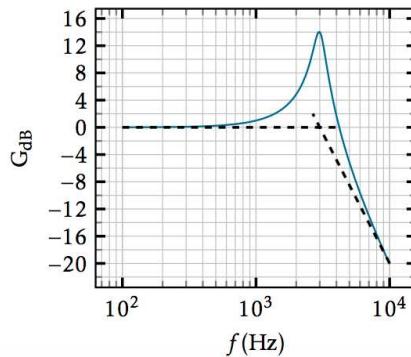


DE L'ÉLEC ET DE LA CHIMIE

I. Pickup de guitare électrique

I.1 Étude graphique du filtre

I.1.a Il s'agit d'un filtre passe bas. La pente de l'asymptote à grande fréquence (voir figure ci-après) vaut $-40 : il est donc du deuxième ordre.$



I.1.b On lit sur la figure précédente :

$$f \ll 3 \text{ kHz} : G_{\text{dB}} = 0 \quad \text{et} \quad f \gg 3 \text{ kHz} : G_{\text{dB}} = -40 \log(f/f_0) = -40 \log(f) + 140$$

avec f_0 la fréquence pour laquelle l'asymptote haute fréquence à G_{dB} coupe l'asymptote à basse fréquence. On lit $f_0 = 3 \text{ kHz}$.

I.2 Étude de la fonction de transfert

- I.2.a**
- la première proposition est bien un filtre passe bas, mais du premier ordre
 - la troisième diverge pour $\omega \rightarrow \omega_0$
 - la quatrième constitue un passe bande

L'unique proposition est donc la deuxième :
$$\underline{H} = \frac{H_0}{1 + j \frac{\omega}{Q \omega_0} - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}.$$

I.2.b Tableau récapitulatif :

ω	$\ll \omega_0$	ω_0	$\gg \omega_0$
$\underline{H}(j\omega)$	H_0	$-j Q H_0$	$-\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 H_0$
$ \underline{H}(j\omega) $	H_0	$Q H_0$	$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 H_0$
$G_{\text{dB}}(\omega)$	$20 \log(H_0) : \text{asymptote horizontale}$	$20 \log(Q) + 20 \log(H_0)$	$-40 \log(\omega) + 20 \log(H_0 \omega_0^2) : \text{asymptote de pente } -40 \text{ dB/dec}$
$\varphi(\omega) \text{ (rad)}$	0	$-\pi/2$	$-\pi$

- I.2.c**
- L'asymptote à basse fréquence donne $H_0 = 10^0 = 1$.
 - On lit ensuite $20 \log(Q) = G_{dB}(\omega_0) = 14$, soit $Q = 10^{14/20} = 5$.
 - On vérifie sur les expressions précédentes que les deux asymptotes à haute et basse fréquence se coupent en $\omega = \omega_0$, soit en $f = f_0$. On lit sur le courbe ci-avant $f_0 = 3,0 \text{ kHz}$.

- I.2.d** Pour la pulsation $\omega = \omega_0$, on a vu dans le tableau précédent :

$$\varphi(\omega_0) = -\frac{\pi}{2} \text{ rad} \quad \text{et} \quad G_{dB}(f_0) = 20 \log(Q) + 20 \log(H_0)$$

- I.3**
- $f_1 = 300 \text{ Hz}$: le gain vaut $G_{dB} = 0$, soit $|H| = 1,0$. On aura donc $U_{s1} = 1,0 \text{ V}$.
 - $f_2 = 3 \text{ kHz}$: le gain vaut $G_{dB} = 14$, soit $|H| = 5,0$. On aura donc $U_{s2} = 5,0 \text{ V}$.
 - $f_3 = 8 \text{ kHz}$: le gain vaut $G_{dB} = -16$, soit $|H| = 10^{-16/20} = 0,16$. On aura donc $U_{s3} = 0,16 \text{ V}$.

I.4 Étude à partir du spectre

- I.4.a** On distingue des pics régulièrement espacés. Comme les fréquences des harmoniques sont les multiples de la fréquence fondamentale, l'intervalle de fréquence donne la fréquence f_0 du fondamental.

On compte 18 intervalles entre 0 kHz et 6 kHz, soit $f_{\text{fond}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ Hz}$.

- fondamental : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 50$ donc $U = 3,2 \text{ V}$
- 2^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 48$ donc $U = 2,5 \text{ V}$
- 3^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 38$ donc $U = 0,79 \text{ V}$
- 4^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 20$ donc $U = 0,10 \text{ V}$

- I.4.b** Notons G_{dBe} la valeur lue sur la courbe, correspondant à $20 \log(U/U_{\text{ref}})$. On a :

$$U_s = |H| U = 10^{G_{dB}/20} \times 10^{G_{dBe}/20} \times U_{\text{ref}} = 10^{(G_{dB}+G_{dBe})/20} \times U_{\text{ref}}$$

L'amplitude en dB du signal dans le spectre est donc $G_{dBe} + G_{dB}$.

- **fondamental** : on est dans le domaine passant, où le gain vaut $G_{dB} = 0$.
L'amplitude en dB du fondamental reste donc de 50.
- **harmonique le plus proche de $f = 3 \text{ kHz}$** : il s'agit du 9^{ème}, avec $f = 3,0 \text{ kHz}$, d'amplitude 2 dB. Le gain à cette fréquence est légèrement inférieur à sa valeur à résonance : on a $G_{dB} = 14$, et l'amplitude en dB devient 16 : cette portion du signal est très amplifiée.
- **harmonique le plus proche de $f = 8 \text{ kHz}$** : il s'agit du 24^{ème}, avec $f = 8,0 \text{ kHz}$, d'amplitude 2 dB. Le gain à cette fréquence est $G_{dB} = -16$, l'amplitude en dB sera donc -14. Cette partie est fortement atténuée.

I.5 Étude d'un signal de sortie à partir d'un signal d'entrée

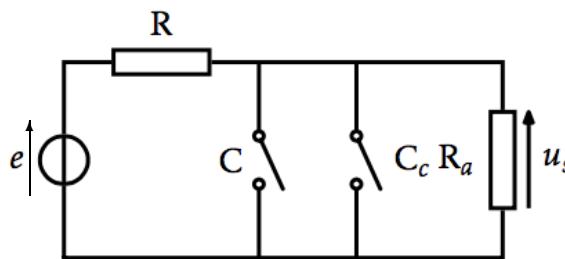
- I.5.a** Les signaux ont pour période $T = 3,0 \cdot 10^{-3} / 7,5 = 0,40 \text{ ms}$ et une fréquence $f = 1/T = 2,5 \text{ kHz}$. On constate que le signal u_s est en quadrature retard par rapport à u_e donc $\varphi = -\pi/2 \text{ rad}$, ce qui correspond à une excitation à la fréquence propre f_0 . On a donc $f_0 = 2,5 \text{ kHz}$.

Par ailleurs, le rapport des amplitudes est $U_s/U_e = 2$. Le gain est donc égal à 2. Pour $H_0 = 1$, on a donc $|H(f = f_0)| = Q = 2$.

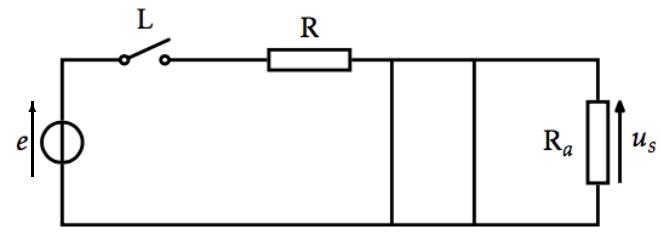
I.5.b On calcule la fonction de transfert dans les deux cas :

- $f = 0,25 \text{ kHz}$: on a $f/f_0 = 0,10$. On est suffisamment dans la bande passante pour approximer $H \approx 1$. L'entrée et la sortie sont indiscernables.
- $f = 25 \text{ kHz}$: on a $f/f_0 = 10$. On est suffisamment dans la bande coupée pour utiliser l'approximation asymptotique $\underline{H}(j\omega) \approx -\omega_0^2 H_0^2 / \omega^2 = -1,0 \cdot 10^{-2}$. La sortie est donc en opposition de phase, avec une amplitude de 1,0% de celle de l'entrée.

I.6 Les modèles à haute et basse fréquences sont représentés sur les deux figures ci-dessous :



Modèle équivalent pour $f \ll f_0$



Modèle équivalent pour $f \gg f_0$

- $f \ll f_0$: un pont diviseur de tension assure que

$$\frac{u_s}{e} = \frac{R_a}{R_a + R}$$

On est dans le domaine passant.

- $f \gg f_0$: la résistance R_a est court-circuitée par les condensateurs et on a $u_s \rightarrow 0$: on est dans la bande coupée.

Il s'agit donc bien d'un filtre passe-bas.

NB : contrairement au filtre de la figure 1, le gain en dB en bande passante sera ici toujours négatif puisque $R_a/(R_a + R) < 1$.

I.7 Pour avoir une résonance à $2,5 \text{ kHz}$, la figure 6 indique qu'il faut C_c/C entre 5 et 8. Ceci n'est rigoureusement valable que pour $R_a = 10 \text{ M}\Omega$ mais la courbe de la figure 5 illustre que la fréquence de résonance ne varie pas de manière significative quand $R/R_a \ll 1$.

Une surtension de 5 à la résonance correspond à $G_{\text{dB, résonance}} = 20 \log(5) = 14,0$, soit à R/R_a légèrement inférieur à $2 \cdot 10^{-3}$.

On peut finalement choisir :

$$C_c \approx 6 C = 600 \text{ pF} \quad \text{et} \quad R_a \approx \frac{R}{2 \cdot 10^{-3}} = 3 \text{ M}\Omega$$

I.8 Étude de la modélisation du pickup

- I.8.a**
- l'association parallèle des deux condensateurs est équivalente à un condensateur de capacité $C_{\text{tot}} = C + C_c$,
 - son association parallèle avec R_a est équivalente à un dipôle d'impédance :

$$\underline{Z}_{\text{eq}} = \frac{R_a}{1 + j R_a C_{\text{tot}} \omega}$$

- un pont diviseur de tension donne enfin :

$$\frac{u_s}{e} = \frac{\underline{Z}_{\text{eq}}}{j L \omega + R + \underline{Z}_{\text{eq}}}$$

$$\frac{\underline{e}_s}{\underline{e}} = \frac{R_a}{R_a + R + jL\omega + jRR_aC_{tot}\omega - LR_aC_{tot}\omega^2} = \frac{R_a/(R_a + R)}{1 + j \left(\frac{L + R_aRC_{tot}}{R + R_a} \right) \omega - \frac{R_a}{R + R_a}LC_{tot}\omega^2}$$

de la forme demandée, avec

$H_0 = \frac{R_a}{R_a + R}$	$\omega_0 = \sqrt{\frac{R + R_a}{LC_{tot}R_a}}$	$Q = \frac{\sqrt{(R_a + R)R_aLC_{tot}}}{L + R_aRC_{tot}}$
-----------------------------	---	---

I.8.b Pour $R_a \gg R$, on peut simplifier en :

$H_0 \approx 1$	$\omega_0 \approx \frac{1}{\sqrt{LC_{tot}}}$	$Q \approx \frac{R_a\sqrt{LC_{tot}}}{L + R_aRC_{tot}}$
-----------------	--	--

On observe que f_0 décroît quand C_c/C croît, en accord avec la décroissance de $\omega_0 \propto 1/\sqrt{C + C_c}$ avec C_c à C fixée.

II. Le diiode en solution aqueuse

II.1 La famille des halogènes correspond à la 17^{ème} colonne de la classification périodique.

II.2 Le premier halogène est le fluor, situé en période 2. L'iode étant le quatrième halogène, il est donc en période 5, ce qui signifie que le nombre quantique principal le plus élevé de sa configuration électronique est $n_{\max} = 5$. De plus, étant dans la 17^{ème}, 5^{ème} colonne du bloc p, sa configuration électronique se termine par p^5 selon la règle de Klechkowski.

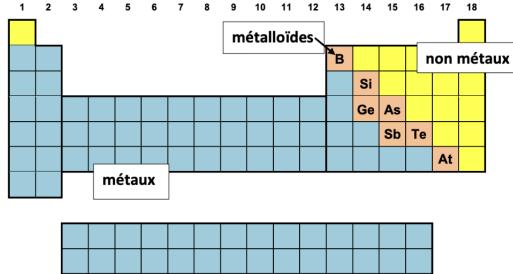
d'où

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$$



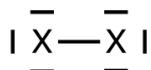
Le nombre de protons dans le noyau est égal au nombre d'électrons. Ainsi, $Z = 53$.

II.3 Les métaux, non-métaux et métalloïdes sont disposés comme suit dans la classification périodique des éléments :



Étant situés dans la colonne n°17, les halogènes sont des non-métaux

II.4 De par leur position dans le tableau périodique, dans l'avant-dernière colonne, on sait que les atomes d'halogènes sont relativement électronégatifs et tendent à compléter leur couche de valence avec un électron. Pour ce faire, les atomes s'associent par liaison covalente sous forme de molécules de formule X_2 , ce qui permet à chaque atome de vérifier la règle de l'octet :



II.5 On réalise un tableau d'avancement en quantités de matière pour cette réaction :

	$I_{2(s)}$	$F_{2(g)}$	$IF_{5(\ell)}$
$t = 0$	$n_1 = \frac{m_0}{M(I_2)} = 0,0118 \text{ mol}$	$n_0 = 0,100 \text{ mol}$	0
t	$n_1 - \frac{1}{2}\xi$	$n_0 - \frac{5}{2}\xi$	ξ

La constante d'équilibre étant très élevée ($K^0 = 10^{130} \gg 1$), on peut penser que la réaction sera **quantitative dans l'état final**. Il faut alors déterminer la nature du réactif limitant, pour savoir si cela devrait se traduire par une réaction rigoureusement totale, avec rupture d'équilibre (si le réactif limitant est $I_{2(s)}$), ou bien par une réaction quasi-totale, avec état final d'équilibre (si le réactif limitant est $F_{2(g)}$).

- * Si I_2 était limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $2n_1 = 0,0236 \text{ mol}$.
 - * Si F_2 étant limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $2n_0/5 = 0,0400 \text{ mol} > 0,0236 \text{ mol}$.
- Par conséquent, le réactif limitant est $I_{2(s)}$ et $\xi_{\max} = 0,0236 \text{ mol}$.

On fait donc l'hypothèse qu'il va se produire une rupture d'équilibre à la disparition du dernier grain de diiode. On aura alors rigoureusement : $\xi_f = \xi_{\max} = 0,0236 \text{ mol}$ et le système contiendra :

$n_f(F_2) = 0,0409 \text{ mol}$ de difluor gazeux, soit une pression $P(F_2) = \frac{n_f(F_2)RT}{V} = 0,101 \text{ bar}$ et $n_f(IF_5) = 0,0236 \text{ mol}$ de $IF_{5(\ell)}$.

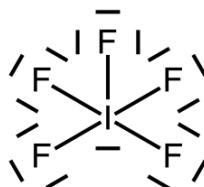
Pour valider l'hypothèse, on calcule le quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q_f = \left(\frac{P^0}{P(F_2)} \right)^{5/2} = 306 < K^0$$

En conclusion, on trouve bien $Q_f < K^0$ dans l'état final, ce qui valide l'hypothèse : la disparition du dernier graine de diiode se produit avant d'avoir pu atteindre l'équilibre chimique.

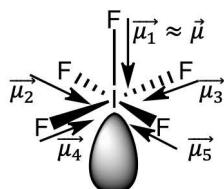
Dans l'état final, le système contient :
 0,0236 mol de $IF_{5(\ell)}$ et du difluor gazeux à la pression $P(F_{2(g)}) = 0,102 \text{ bar}$.
 Le diiode solide est rigoureusement absent.

II.6 Le fluor et l'iode ayant chacun 7 électrons de valence, il faut dans la molécule de IF_5 répartir $N_e = 6 \times 7 = 42$ électrons, par l'intermédiaire de $D = 21$ doublets. La structure de Lewis la plus probable de IF_5 est ainsi celle présentée ci-après à gauche :



II.7 Le fluor étant situé plus haut que l'iode dans la colonne des halogènes, son électronégativité est supérieure. Chaque liaison F-I est donc polarisée avec une charge partielle négative sur F et positive pour I, ce qu'on peut modéliser par autant de moments dipolaires de liaison $\vec{\mu}_i$.

Le moment dipolaire de la molécule IF_5 est la somme des vecteurs moment dipolaire de chaque liaison. Cette somme est sensiblement égale au moment dipolaire de la liaison I-F de l'axe de la pyramide, puisque les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide se compensent pratiquement :



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 \approx \vec{\mu}_1 : \text{la molécule } \text{IF}_5 \text{ est polaire.}$$

II.8 On divise la quantité de matière apportée de chaque soluté par le volume total dans le becher, qui vaut $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_b = 31,0 \text{ mL}$. On trouve alors :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0161 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{I}^-]_0 = \frac{C_1 V_1 + C_b V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0333 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = \frac{C_t V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,00161 \text{ mol.L}^{-1}$$

II.9 La réaction ne mettant en jeu que des solutés, elle ne peut pas être rigoureusement totale. En revanche, comme $K^0 \gg 1$, on peut faire l'hypothèse qu'elle sera quasi totale.

On fait un tableau d'avancement en concentrations (volume constant dans cette question), sachant que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est limitant (car le premier à s'annuler, pour $x_{\max} = 0,0161 \text{ mol.L}^{-1}$) :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
$t = 0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,0161	0,0333	0	0
$t_\infty \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon \approx 0$	0,0011	0,0323	0,0161

La concentration résiduelle en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se calcule en écrivant qu'à l'équilibre, $K^0 = Q_\infty$, soit donc

$$K^0 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_\infty^2 [\text{I}_2]_\infty}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_\infty [\text{I}^-]_\infty^2} = \frac{0,0323^2 \times 0,0161}{\varepsilon \times 0,0011^2}$$

On obtient alors $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration est bien complètement négligeable devant la concentration initiale en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ce qui valide l'hypothèse d'une réaction quasi-totale.

Au bout d'une durée « infini », le système contiendra les solutés aux concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] &= 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol.L}^{-1} & [\text{I}^-] &= 0,0011 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,0323 \text{ mol.L}^{-1} & [\text{I}_2] &= 0,0161 \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

La réaction (R) est très favorable thermodynamiquement. Elle est quantitative aux temps longs.

II.10 On a immédiatement

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

II.11 La concentration en I^- reste constante pour deux raisons :

- * d'une part, tant qu'il y a des ions thiolsulfate, tous les ions consommés par la réaction (R) sont régénérés par la réaction quasi instantanée $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$;
- * d'autre part, parce qu'il y a aussi des ions I^- dans la burette à exactement la même concentration $C_i = 0,0323 \text{ mol.L}^{-1}$. Donc à chaque fois qu'on verse un volume à la burette, cela ne dilue pas les ions I^- .

On peut donc écrire que $[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0$ à chaque instant.

Ainsi

$$v = k [\text{I}^-]_0^\beta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha \quad \text{avec } k_{\text{app}} = k [\text{I}^-]_0^\beta$$

II.12 La coloration bleue est due à la présence de diiode (l'empois d'amidon est un indicateur de la présence du diiode). Ceci se produit brusquement lorsque les ions thiolsulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont épuisés ; la réaction (R') s'arrête donc brusquement de détruire le diiode que (R) crée.

Lorsqu'on rajoute un volume à la burette, on apporte des ions thiolsulfate : la réaction (R') peut donc reprendre et détruire le diiode présent. La coloration bleue disparaît, jusqu'à ce qu'elle réapparaisse quand le thiolsulfate sera de nouveau épousé.

II.13 Dans $V_b = 1,0 \text{ mL}$ délivré à la burette, il y a $C_t V_b = n_t$ d'ions thiolsulfate. D'après le bilan de la réaction (R'), lorsque la coloration apparaît, c'est que la réaction (R') a détruit la quantité $\frac{n_t}{2}$ de diiode, qui avait été produit par la réaction (R). Entre 2 apparitions de coloration bleue, la réaction (R) avance donc de $\xi = \frac{n_t}{2} = \frac{C_t V_b}{2} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

On en déduit que la quantité de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ diminue d'autant. On divise par le volume dans le bêcher, qui vaut $V_1 + V_2 + (1+i)V_b$, pour avoir le tableau de concentrations demandé.

II.14 Comme on l'a établi à la question 11., la vitesse s'exprime dans les conditions de cette expérience par $v = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha$. Si on fait l'hypothèse que $\alpha = 1$, alors la loi devient :

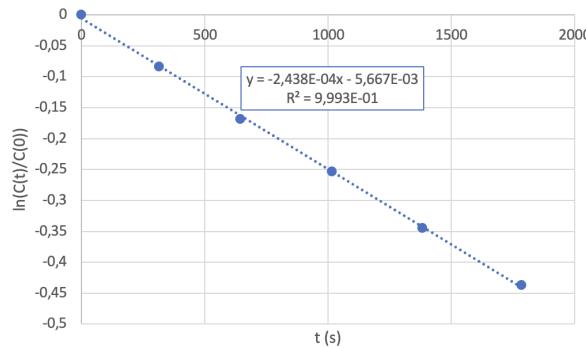
$$v = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Comme par ailleurs, $v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$, on en déduit par intégration que :

$$\ln \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \right) = -k_{\text{app}} t$$

Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, on doit donc reporter les points expérimentaux dans un graphe donnant $\ln \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \right)$ en fonction du temps. Si l'alignement des points est jugé satisfaisant, avec une ordonnée à l'origine de la droite modèle proche de zéro, alors l'ordre 1 sera validé.

On obtient le graphe suivant :



La régression linéaire $y = ax + b$ donne $a = -2,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $b = -1,1.10^{-2}$. Les points semblent être alignés et l'ordonnée à l'origine est telle que $b \approx 0$.

L'ordre $\alpha = 1$ est ainsi validé.

On peut donc se servir de la valeur de la pente de la droite de régression linéaire, qui est telle que $k = -a$.

d'où

$$k_{\text{app}} = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

II.15 Comme indiqué à la question 12., la constante cinétique que l'on détermine par ce protocole est une constante cinétique apparente. Elle inclut en effet la concentration en ions iodure :

$$k_{\text{app}} = k [I^-]_0^\beta$$

Si on recommence l'expérience en modifiant uniquement la concentration en ions iodure, telle que $[I^-]'_0 = 2[I^-]_0$, alors on trouve une constante cinétique apparente différente telle que

$$k'_{\text{app}} = k [I^-]'_0^\beta$$

En divisant ces deux relations, on obtient :

$$\frac{k'_{\text{app}}}{k_{\text{app}}} = 2^\beta$$

Ainsi

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{k'_{\text{app}}}{k_{\text{app}}} \right)}{\ln(2)} = 1,03$$

La valeur recherchée pour β est entière. Ainsi, on en déduit que

$$\beta = 1$$

En prenant en compte cette valeur de β , on peut alors déterminer la constante k de la réaction :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[I^-]_0} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

