# DS5: Chimie, filtrage

- Durée : 3h30.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

## Exercice 1 : ÉTUDE DE QUELQUES SOLVANTS

On étudie les solvants ci-dessous. Le N, N-Diméthylformamide (DMF) est une molécule plane.

Solvant	Eau	Méthanol	Éthanol	DMF
Structure	н О Н	H H - C - O - H H	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O    
Température d'ébullition	100°C	65 °C	79°C	153 °C

- 1. Préciser si les solvants du taleau sont protiques et/ou polaires.
- 2. Expliquer la différence de température d'ébullition entre le méthanol et l'éthanol.

On donne les températures des homologues souffrés de l'eau, du méthanol et de l'éthanol (le soufre est placé sous l'oxygène dans la classification périodique).

Solvant	$\mathrm{H_2S}$	Méthanethiol	Éthanethiol
Température d'ébullition	-65 °C	6 °C	35 °C

- 3. On rappelle que le numéro atomique de l'oxygène est 8. Déterminer la configuration électronique de l'oxygène dans son état fondamental.
- 4. En déduire celle du soufre.
- 5. Proposer une représentation de Lewis pour le méthanethiol et l'éthanethiol. Représenter d'éventuelles charges partielles.
- 6. Comparer les températures d'ébullition de l'eau et des alcools étudiés à celles de leurs homologues soufrés en expliquant les différences observées.
- 7. Donner une formule de Lewis de  $H_2S$ ,  $SO_2$ , et  $SO_3$ .
- 8. Les deux premières molécules sont coudées tandis que le dernière est trigonale plane (il y a un angle de 120° entre chaque liaison). Pour chacune des molécules, déterminer l'orientation d'un éventuel moment dipolaire et le représenter. On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling des différents éléments :  $\chi(H) = 2,2$ ,  $\chi(O) = 3,44$  et  $\chi(S) = 2,58$ .
- 9. À 20 °C, la solubilité dans l'eau du dioxyde de soufre est de  $113\,\mathrm{g}\,\ell^{-1}$  alors que celle du sulfure d'hydrogène est de  $4,1\,\mathrm{g}\,\ell^{-1}$ . Expliquer l'origine de cette différence.

#### Exercice 2 : SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

On s'intéresse à la réaction de synthèse industrielle de l'ammoniac en phase gazeuse :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
 (1)

La constante d'équilibre varie avec la température selon :

$$K^{\circ}(T) = \exp\left(\frac{A}{T} - B\right) \quad \text{avec} \quad A = 11\,095\,\text{K} \quad \text{et} \quad B = 23,9$$
 (2)

Le système initial est un mélange de diazote et de dihydrogène. On note :

2023-2024 page 1/6

- $-n_1$  et  $n_2$  les quantités de matière initiales en diazote et en dihydrogène respectivement;
- $\xi(t)$  l'avancement molaire de la réaction.

On suppose que le système est sous pression constante  $P_{\text{tot}} = 1$  bar et à température constante  $T_1 = 400 \,\text{K}$ . On prendra les valeurs  $n_1 = 1,0 \,\text{mol}$  et  $n_2 = 3,0 \,\text{mol}$ .

- 1. Exprimer les quantités de matière de chacun des constituants à l'équilibre en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$  et  $\xi_{\text{éq}}$  (faire un tableau d'avancement).
- 2. Calculer numériquement la constante d'équilibre. Une approximation est-elle envisageable pour simplifier les calculs?
- 3. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles à l'équilibre et de  $p^{\circ}$ , puis en fonction de l'avancement à l'équilibre  $\xi_{\text{éq}}$  et de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $P_{\text{tot}}$  et  $p^{\circ}$ . On obtient ainsi une équation dont l'inconnue est l'avancement à l'équilibre.
- 4. Déterminer numériquement la solution de l'équation précédente et les quantités de matière de chacune des espèces à l'équilibre.

## Exercice 3: Utilisations d'un filtre de Butterworth

On considère le filtre ci-dessous. Pour étudier le comportement fréquentiel du filtre, on le soumet à une tension sinusoïdale en entrée :  $u_e(t) = U_{em} cos(\omega t + \varphi_e)$ . La tension de sortie sera en régime sinusoïdal forcé de la forme :  $u_s(t) = U_{sm} cos(\omega t + \varphi_s)$ .

On notera  $\underline{H}$  la fonction de transfert du filtre, G son gain linéaire réel,  $G_{dB}$  son gain en décibel et  $\varphi$  sa phase. Certaines questions portent sur les figures présentes en annexe pages 5 et 6 dans l'énoncé. On y fera apparaître les tracés et notations permettant de répondre aux questions. Et on n'oubliera pas de rendre ces figures avec la copie.

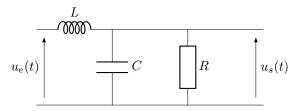


FIGURE 1 – Filtre de Butterworth

# 1 Étude expérimentale

On désire réaliser une étude expérimentale du filtre. On relie les 2 voies d'un oscilloscope au circuit pour mesurer  $u_s(t)$  et  $u_e(t)$ . On a représenté sur la figure 3 les chronogrammes obtenus respectivement pour trois fréquences  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  ( $f_1 < f_2 < f_3$ ). On précise que la tension d'entrée possède toujours une amplitude  $U_{em} = 1,0$  V.

- 1. Mesurer les valeurs de  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ . On n'hésitera pas à annoter les graphes. Déduire des chronogrammes le type probable du filtre étudié.
- 2. Lorsque la fréquence est  $f_2$ , mesurer expérimentalement le gain réel G et la phase  $\varphi$  du filtre. On précisera clairement la méthode utilisée.

On observe les chronogrammes entrée et sortie pour différentes fréquences et grâce à la méthode exposée à la question 2, on trace le diagramme de Bode du filtre représenté sur la figure 4. Le gain est représenté en trait plein et la phase en trait discontinu.

- 3. Mesurer sur le graphique la pente de l'asymptote haute-fréquence. S'agit-il a priori d'un filtre d'ordre 1 ou d'ordre 2
- 4. Déterminer à l'aide du graphe la ou les fréquence(s) de coupure du filtre.

# 2 Étude théorique

- 5. En étudiant les circuits asymptotiques à basse et haute fréquence, établir la nature du filtre.
- 6. Déterminer la fonction de transfert du filtre en circuit ouvert. La mettre sous forme canonique

$$\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j\frac{\omega}{Q\omega_0}} \tag{1}$$

où l'on exprimera  $H_0$ ,  $\omega_0$  et Q en fonction de R, L et C.

2023-2024 page 2/6

7. Les valeurs de R, L et C sont choisies afin que les deux constantes  $\sqrt{LC}$  et RC vérifient  $\sqrt{LC} = \sqrt{2}RC$ . Montrer alors que le gain s'écrit :

$$G(\omega) = \frac{H_0}{\sqrt{1 + \frac{\omega^4}{\omega_0^4}}} \tag{2}$$

On considérera cette expression valide pour le reste de l'énoncé.

- 8. Établir l'équation des asymptotes hautes et basses fréquences du diagramme de Bode en amplitude du filtre. En déduire graphiquement une valeur expérimentale de la fréquence propre  $f_0$  sur la figure 4.
- 9. Que vaut théoriquement  $\varphi$  lorsque  $\omega = \omega_0$ ? Cette valeur est-elle cohérente avec l'expérience? Annoter le graphe en conséquence.

## 3 Démodulation d'un signal modulé en amplitude

Il est fréquent qu'un signal se présente sous une forme inadaptée à sa transmission ou à son traitement. La modulation est le procédé permettant de transposer les caractéristiques de ce signal dans des domaines de fréquences où la propagation et le traitement sont possibles. La démodulation est l'opération inverse. Considérons le cas simple d'un signal audio d'une seule fréquence  $f_m$ , que nous appellerons le signal modulant :  $e(t) = A_m \cos(2\pi f_m t)$ . On utilise un signal porteur  $p(t) = A_p \cos(2\pi f_p t)$  de fréquence  $f_p \gg f_m$ . Ainsi, le signal modulé en amplitude est de la forme :

$$s(t) = A_p[1 + kA_m \cos(2\pi f_m t)] \cos(2\pi f_p t)$$
(3)

où k est un réel strictement positif. On admet qu'au niveau du récepteur du signal modulé, on dispose d'un oscillateur local synchronisé avec la porteuse délivrant le signal  $p(t) = A_p \cos(2\pi f_p t)$  identique au signal porteur utilisé à l'émission. Le circuit de démodulation réalise la multiplication suivante :

$$s'(t) = kp(t)s(t) \tag{4}$$

avec k le même réel positif que celui introduit dans l'équation 3.

- 10. Linéariser les expressions de s(t) et s'(t) pour les exprimer comme des sommes de cosinus.
- 11. Représenter en les justifiant les spectres en amplitude des signaux s(t) et s'(t).

On fait entrer le signal s'(t) dans un filtre passe-bas de fréquence de coupure  $f_c$  telle que  $f_m \ll f_c \ll f_p$ . On suppose que ce filtre est constitué par le montage étudié précédemment.

- 12. Le cahier des charges impose une atténuation de  $80\,\mathrm{dB}$  pour les signaux de fréquences voisines de  $2f_p$  par rapport au signaux continus. Montrer l'intérêt de cette contrainte et proposer une valeur de L lorsque  $C=10,0\,\mathrm{nF}$  et  $f_p=185\,\mathrm{kHz}$ . En déduire la valeur de R.
- 13. Donner l'expression du signal s''(t) en sortie de ce filtre.
- 14. Proposer un montage permettant d'éliminer la composante continue de s''(t). On donnera une valeur pour les composants en considérant que  $f_m = 100 \,\mathrm{Hz}$ .

# 4 Filtrage d'une tension carrée

De nombreux circuits électroniques sont alimentés avec une tension continue de 5 V. Une « alimentation à découpage » transforme, en plusieurs étapes, la tension alternative sinusoïdale du réseau électrique en une tension continue. La dernière étape consiste à filtrer une tension rectangulaire représentée figure 2 par le filtre passif L, C (voir figure 1) dans lequel la résistance R symbolise l'ensemble des circuits que l'on souhaite alimenter sous une tension presque continue. On se propose dans ce problème d'évaluer les performances du filtre. Le filtre est celui étudié dans la première partie, mais les valeurs des composants sont différentes, de telle sorte que la valeur de  $\omega_0$  est différente.

### 4.1 Analyse harmonique du signal d'entrée

On applique au filtre le signal rectangulaire périodique  $v_1(t)$  de hauteur  $V_0$ , de période T, représenté à la figure 2. On appelle  $\alpha = \frac{T_H}{T}$  le rapport cyclique variable  $(0 < \alpha < 1)$  de la tension  $v_1(t)$ . On pose  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ .

2023-2024 page 3/6

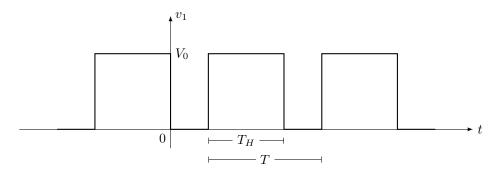


FIGURE 2 – Signal carré en entrée du filtre.

- 15. Quelle est la valeur moyenne  $V_{1,\text{moy}}$  de  $v_1(t)$  en fonction de  $V_0$  et  $\alpha$ ?
- 16. On décompose  $v_1(t)$  en série de Fourier et on obtient :

$$v_1(t) = V_{1,\text{moy}} + \frac{V_0}{\pi} \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2\pi\alpha n)}{n} \cos(n\omega t) + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{\sin^2(\pi\alpha n)}{n} \sin(n\omega t) \right)$$
 (5)

Les réponses aux questions suivantes seront données en fonction de  $\omega$ ,  $V_0$  et  $\alpha$ :

- (a) Déterminer la pulsation  $w_{\text{fond}}$  de la fondamentale (harmonique de rang 1).
- (b) Montrer que l'amplitude  $V_{\text{fond}}$  de la fondamentale est  $V_{\text{fond}} = \frac{2V_0}{\pi} \sin(\pi \alpha)$ . On pourra montrer que  $A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t) = \sqrt{A^2 + B^2}\cos(\omega t + \varphi)$ .
- (c) Déterminer la pulsation  $\omega_{\text{harm}}$  de l'harmonique de rang 2 (on suppose  $\alpha \neq \frac{1}{2}$ ).
- (d) Montrer que l'amplitude  $V_{\text{harm}}$  de l'harmonique de rang 2 est  $V_{\text{harm}} = \frac{V_0}{\pi} |\sin(2\pi\alpha)|$ .

#### 4.2 Signal de sortie

On admet que le signal rectangulaire  $v_1(t)$  est correctement représenté par la superposition de sa composante continue  $V_{1,\text{moy}}$ , de son terme fondamental d'amplitude  $V_{\text{fond}}$  et de l'harmonique suivant d'amplitude  $V_{\text{harm}}$ .

- 17. Déterminer la valeur moyenne  $V_{2,\text{moy}}$  du signal  $v_2(t)$  à la sortie du filtre.
- 18. Application numérique : Le signal rectangulaire a une fréquence  $f = 5,00 \,\mathrm{kHz}$ , une amplitude  $V_0 = 15,0 \,\mathrm{V}$  et un rapport cyclique  $\alpha = 1/3$ . On a  $R = 100 \,\Omega$ ,  $C = 10,0 \,\mathrm{\mu F}$ , et  $L = 200 \,\mathrm{mH}$ . Calculer la nouvelle fréquence  $f_0$  (fréquence correspondant à la pulsation  $\omega_0$ ), Q et  $V_{2,\mathrm{mov}}$ .
- 19. Exprimer les amplitudes des deux harmoniques  $V'_{\text{harm}}$  et  $V'_{\text{fond}}$  considérées en sortie du filtre. Justifier l'utilisation d'une formule approchée pour le gain. Faire l'application numérique.

Pour obtenir un ordre de grandeur convenable de l'amplitude  $V_{2,alt}$  de la composante alternative de  $v_2(t)$  en sortie du filtre, on décide de ne considérer que la fondamentale.

- 20. Comparer les amplitudes des deux harmoniques en sortie du filtre et commenter ce choix.
- 21. Déterminer la valeur de  $V_{2,alt}$ .
- 22. On désigne par  $\Delta V_2$  l'amplitude de l'ondulation résiduelle en sortie du filtre. Déterminer littéralement, en fonction de  $\alpha$ ,  $f_0$  et f, le taux d'ondulation  $\eta = \frac{\Delta V_2}{V_{2,\text{moy}}}$ . Faire l'application numérique.

2023-2024 page 4/6

# Annexe à rendre avec la copie

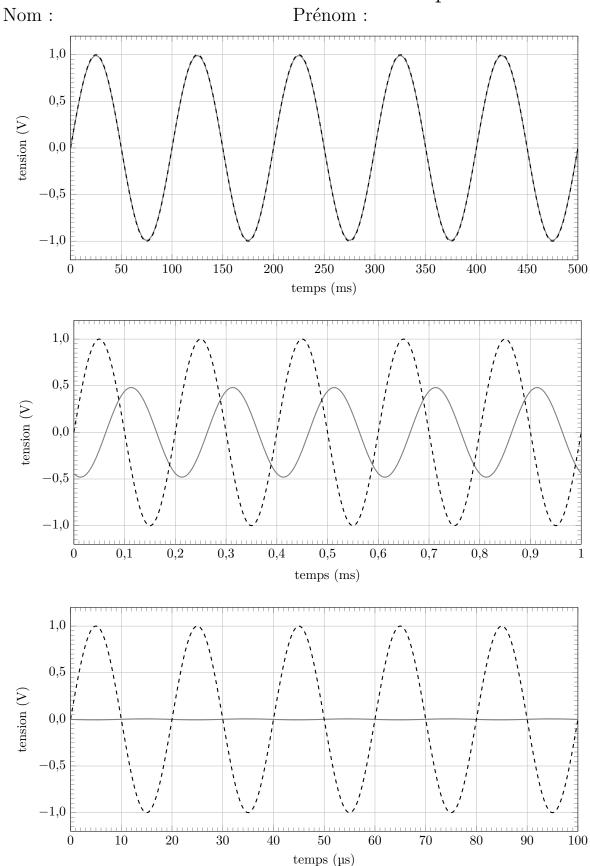


FIGURE 3 – Chronogrammmes obtenus pour trois fréquences  $f_1$ ,  $f_2$ , et  $f_3$ . La tension  $u_e(t)$  est représentée en pointillés et  $u_s(t)$  en traits pleins.

2023-2024 page 5/6

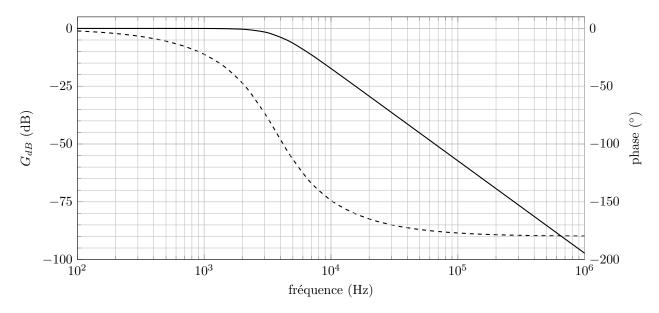


FIGURE 4 – Diagramme de Bode du filtre