

DM4 : Filtrage et cinétique chimique – corrigé

Exercice 1 : FILTRE DE HARTLEY

- En utilisant les comportements de la bobine et du condensateur à basse et haute fréquence, on obtient les résultats suivants :
 - À basse fréquence, la bobine se comporte comme un fil et on a directement $\underline{s} = 0$ car la tension de sortie est prise aux bornes d'une bobine.
 - À haute fréquence, le condensateur se comporte comme un fil, la tension aux bornes des deux bobines est donc nulle. En faisant un pont diviseur de tension, on trouve que $\underline{s} = 0$ également.

C'est un filtre qui coupe les hautes et les basses fréquences, c'est donc un passes-bande.

- On commence par déterminer la tension \underline{u}_C aux bornes de C en fonction de \underline{e} . On utilise pour cela un pont diviseur de tension en calculant une impédance équivalente \underline{Z}_{eq} des deux bobines et du condensateur. On a :

$$\underline{Z}_{eq} = \frac{2jL\omega/(jC\omega)}{2jL\omega + 1/(jC\omega)} = \frac{2L/C}{j(2L\omega - 1/(C\omega))} \quad (1)$$

$$\underline{u}_C = \frac{\underline{Z}_{eq}}{\underline{Z}_{eq} + R} \underline{e} = \frac{2\frac{L}{C}}{2\frac{L}{C} + jR(2L\omega - \frac{1}{C\omega})} = \frac{1}{1 + jR(C\omega - \frac{1}{2L\omega})} \quad (2)$$

En utilisant un second pont diviseur de tension formé par les deux bobines en série, on a

$$\underline{s} = \frac{1}{2} \underline{u}_C = \frac{\frac{1}{2}}{1 + jR(C\omega - \frac{1}{2L\omega})} \underline{e} \quad (3)$$

$\underline{H}(\omega)$

- En partant de l'équation (3), on a

$$\underline{H}(\omega) = \frac{\frac{1}{2}}{1 + jR\sqrt{\frac{C}{2L}} \left(\sqrt{2LC}\omega - \frac{1}{\sqrt{2LC}\omega} \right)} \quad (4)$$

En notant $\underline{H}_0 = \frac{1}{2}$, $\underline{\omega}_0 = \frac{1}{\sqrt{2LC}}$ et $\underline{Q} = R\sqrt{\frac{C}{2L}}$, on retrouve bien l'expression demandée. On a les valeurs numériques suivantes :

- $\underline{Q} = 71$;
- $\underline{\omega}_0 = 7,1 \cdot 10^4 \text{ rad s}^{-1}$;
- $\underline{H}_0 = 0,5$.

- On commence par déterminer l'expression de $G_{dB}(\omega)$:

$$G_{dB}(\omega) = 20 \log(G(\omega)) = 20 \log(|\underline{H}|(\omega)) = 20 \log \left(\frac{H_0}{\sqrt{1 + Q^2 \left(x - \frac{1}{x}\right)^2}} \right) \quad (5)$$

On détermine ensuite les expressions approchées de $G_{dB}(\omega)$ à haute et basse fréquence, c'est-à-dire lorsque $x \rightarrow \infty$ et lorsque $x \rightarrow 0$.

- Lorsque $x \rightarrow \infty$, on a

$$G_{dB}(\omega) \approx 20 \log \left(\frac{H_0}{Qx} \right) = 20 \log(H_0/Q) - 20 \log(x) \quad (6)$$

On a donc une asymptote de pente -20 dB/décade . Graphiquement, on trouve une pente de $\frac{-73 - (-43)}{1,5 - 0} = -20 \text{ dB/décade}$.

— Lorsque $x \rightarrow 0$, on a

$$G_{dB}(\omega) \approx 20 \log \left(\frac{H_0}{Q/x} \right) = 20 \log(H_0/Q) + 20 \log(x) \quad (7)$$

On a donc une asymptote de pente 20 dB/décade. Graphiquement, on trouve une pente de $\frac{-73 - (-43)}{-1.5 - 0} = 20$ dB/décade.

Les valeurs trouvées graphiquement sont donc compatibles avec les valeurs théoriques.

5. La valeur a correspond à l'ordonnée à l'origine des asymptote, d'après la question précédente on a

$$a = 20 \log(H_0/Q) = -43 \text{ dB} \quad (8)$$

La valeur de b correspond au gain pour ω_0 , c'est-à-dire pour $x = 1$. On a alors

$$b = 20 \log(H_0) = -6 \text{ dB} \quad (9)$$

6. En général, lorsque le diagramme de Bode présente une pente à 20 dB/décade, le filtre peut être utilisé comme dérivateur et lorsqu'il y a une pente à -20 dB/décade, il peut être utilisé comme intégrateur. Vérifions cela par le calcul :

— à basse fréquence, la fonction de transfert s'écrit

$$\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{-jQ/x} = \frac{H_0}{Q} jx = \frac{H_0}{Q\omega_0} j\omega \quad (10)$$

On a donc $\underline{s} = \frac{H_0}{Q\omega_0} j\omega \underline{e}$ et le filtre a bien un comportement dérivateur car le signal d'entrée est multiplié par $j\omega$.

— à haute fréquence, la fonction de transfert s'écrit

$$\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{jQx} = \frac{H_0}{Q} \frac{1}{jx} = \frac{H_0\omega_0}{Q} \frac{1}{j\omega} \quad (11)$$

On a donc $\underline{s} = \frac{H_0\omega_0}{Q} \frac{\underline{e}}{j\omega}$ et le filtre a bien un comportement intégrateur car le signal d'entrée est divisé par $j\omega$.

7. Pour produire ce signal, on utilise un GBF réglé pour produire un signal sinusoïdal avec une pulsation $\omega_1 = \omega_0$, d'amplitude E_1 avec une décalage (offset) égal à E_0 .

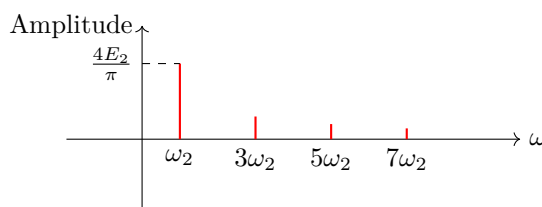
8. Le filtre étant un passe bande, la composante continue est totalement coupée. On a également $\omega_1 = \omega_0$. À cette pulsation, la fonction de transfert est $\underline{H}(\omega_0) = H_0 = \frac{1}{2}$. Le signal de sortie est donc

$$s_1(t) = \frac{E_1}{2} \cos(\omega_1 t) \quad (12)$$

9. La valeur efficace $e_2(t)$ est :

$$E_{2,\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T e_2(t)^2 dt} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T E_2^2 dt} = \sqrt{E_2^2} = E_2 \quad (13)$$

10. Le spectre de $e_2(t)$ est uniquement composé d'harmoniques impaires d'amplitude proportionnelle à $1/n$, où n est le numéro de l'harmonique. Il ressemble à ça :



11. On utilise l'expression du gain déterminé dans l'équation 5 pour déterminer les amplitudes des pics dans le signal de sortie. On a

Pulsation	Amplitude d'entrée (V)	Gain	Amplitude de sortie (V)
$\omega_2 = \omega_0/3$	1,27	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
$3\omega_2 = \omega_0$	0,42	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
$5\omega_2 = 5\omega_0/3$	0,25	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$7\omega_2 = 7\omega_0/3$	0,18	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$

On remarque que l'amplitude de sortie du pic de pulsation $3\omega_2$ est bien supérieure à l'amplitude des autres pics. Le signal de sortie sera donc proche d'un signal sinusoïdal de pulsation $3\omega_2$. D'où le nom de « tripleur de fréquence ».

12. On fait la même analyse qu'à la question précédente, en déterminant les amplitudes des différentes harmoniques du signal de sortie :

Pulsation	Amplitude d'entrée (V)	Gain	Amplitude de sortie (V)
$\omega_3 = \omega_0$	0,41	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
$3\omega_3 = 3\omega_0$	0,05	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$5\omega_3 = 5\omega_0$	0,02	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$7\omega_3 = 7\omega_0$	0,01	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$

On remarque que l'amplitude de sortie du pic de pulsation $\omega_3 = \omega_0$ est bien supérieure à l'amplitude des autres pics. Le signal de sortie sera donc proche d'un signal sinusoïdal de pulsation ω_3 et d'amplitude $2,0 \cdot 10^{-1}$ V.

Exercice 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

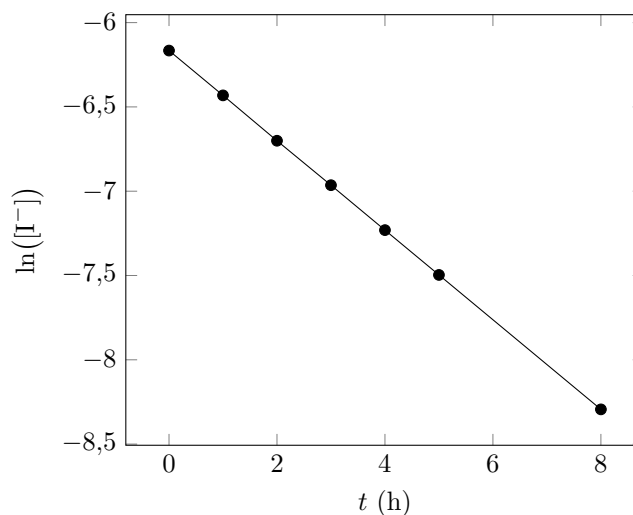
1. La vitesse volumique de réaction est

$$v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{d[\text{RI}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} \quad (1)$$

D'autre part, vu la loi de vitesse on a

$$v = k[\text{RBr}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta \quad (2)$$

2. (a) Pour l'expérience I, on remarque que $[\text{RBr}]_0 \approx 20 \times [\text{I}^-]_0$, donc RBr est en large excès par rapport à I^- et on peut considérer sa concentration comme constante au cours du temps. On a donc une dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
- (b) Pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- , on trace $\ln[\text{I}^-]$ en fonction du temps et on obtient le graphique suivant :



Comme les points s'alignent parfaitement sur une droite de coefficient directeur $a = -0,266 \text{ s}^{-1}$ et d'ordonnée à l'origine $b = -6,17$, on en conclut que l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à I^- est validée.

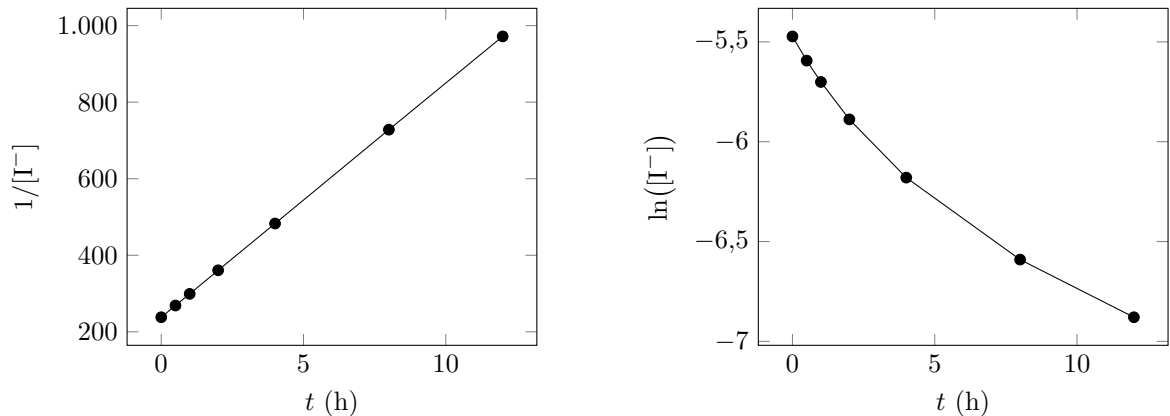
- (c) L'équation théorique de la droite obtenue à la question précédente est $\ln([\text{I}^-]) = ([\text{I}^-]_0) - k_{\text{app}} t$. Le coefficient directeur obtenu par la régression linéaire donne directement $\overline{k_{\text{app}}} = 0,266 \text{ h}^{-1}$.

3. (a) On a $n_{\text{RBr}} = n_{\text{RBr}}(0)(1 - \tau)$ et une relation similaire pour n_{I^-} . En divisant par le volume de la solution, on obtient

$$[\text{RBr}] = [\text{RBr}]_0(1 - \tau) \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0(1 - \tau) \quad (3)$$

Comme $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = C_0$, on a finalement $\overline{[\text{RBr}]} = \overline{[\text{I}^-]} = C_0(1 - \tau)$.

- (b) Dans cette expérience, les réactifs sont en proportions stœchiométriques, elle va donc être sensible à l'ordre global de la réaction. La question revient donc à se demander si l'ordre global de la réaction est 1 ou 2. On va donc tracer $1/[\text{I}^-]$ et $\ln([\text{I}^-])$ en fonction du temps pour obtenir les graphiques suivant :



Les points sont parfaitement alignés dans le graphique de gauche, et pas vraiment dans celui de droite. On en conclut que la réaction est d'ordre global 2 et donc l'ordre partiel par rapport à RBr est $\overline{\alpha} = 1$.

- (c) On utilise l'expression de la constante de vitesse apparente trouvée avec les résultats de l'expérience 1 : $k_{\text{app}} = k[\text{RBr}]_0$. Et on trouve $\overline{k} = k_{\text{app}}/[\text{RBr}]_0 = 6,11 \text{ mol}^{-1} \text{ l h}^{-1}$. On peut aussi utiliser le coefficient directeur de la courbe tracée à la question précédente, le résultat est le même.

4. (a) On commence par établir un tableau d'avancement volumique :

	RBr	+	I^-	\longrightarrow	RI	+	Br^-
État initial	a_0		b_0		0		0
Au temps t	$a_0 - x$		$b_0 - x$		x		x

La loi de vitesse s'écrit alors

$$v = -\frac{d(a_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(b_0 - x)(a_0 - x) \quad \text{soit} \quad \frac{\frac{dx}{dt}}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = k \quad (4)$$

En utilisant la relation fournie par l'énoncé, on a

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \left(\frac{\frac{dx}{dt}}{a_0 - x} - \frac{\frac{dx}{dt}}{b_0 - x} \right) = k \quad \text{ou} \quad \frac{\frac{dx}{dt}}{a_0 - x} - \frac{\frac{dx}{dt}}{b_0 - x} = k(b_0 - a_0) \quad (5)$$

On remarque que $\frac{dx}{dt}/(a_0 - x) = -\frac{d}{dt}(\ln(a_0 - x))$ et $\frac{dx}{dt}/(b_0 - x) = -\frac{d}{dt}(\ln(b_0 - x))$. On obtient

$$\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{b_0 - x}{a_0 - x} \right) = k(b_0 - a_0) \quad \text{donc} \quad \ln \left(\frac{b_0 - x}{a_0 - x} \right) = k(b_0 - a_0)t + A \quad (6)$$

En $t = 0$, on a $x(0) = 0$ et donc $A = \ln \left(\frac{b_0}{a_0} \right)$. Et finalement

$$\ln \left(\frac{(b_0 - x)a_0}{(a_0 - x)b_0} \right) = k(b_0 - a_0)t \quad (7)$$

- (b) À $T_1 = 323 \text{ K}$, le réactif limitant est RBr , donc au bout de $t_{1/2}$, on a $x = a_0/2$, on obtient alors

$$k(T_1) = \frac{1}{(b_0 - a_0)t_{1/2}} \ln \left(\frac{(b_0 - a_0/2)a_0}{(a_0 - a_0/2)b_0} \right) = \frac{1}{(b_0 - a_0)t_{1/2}} \ln \left(\frac{2b_0 - a_0}{b_0} \right) = 2,47 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell \text{ h}^{-1}$$
(8)

- (c) Les réactifs sont en proportions stoechiométriques, et au cours de la réaction, on a toujours $[\text{RBr}] = [\text{I}^-] = a_0 - x$. La loi de vitesse devient donc

$$\frac{dx}{dt} = k(T_2)(a_0 - x)^2$$
(9)

On suit ce que l'énoncé propose et on pose $u = \frac{1}{a_0 - x}$, on a donc $x = a_0 - \frac{1}{u}$, et $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{u^2} \frac{du}{dt}$. L'équation (9) devient $\frac{du}{dt} = k(T_2)$ que l'on peut résoudre simplement pour trouver

$$u(t) = k(T_2)t + B \quad \text{avec} \quad B = u(0) = \frac{1}{a_0}.$$
(10)

Donc finalement

$$\frac{1}{a_0 - x(t)} = \frac{1}{a_0} + k(T_2)t$$
(11)

- (d) Le temps de demi-réaction est tel que $x(t_{1/2}) = a_0/2$, et on obtient $t_{1/2} = \frac{1}{k(T_2)a_0}$, ou

$$k(T_2) = \frac{1}{t_{1/2}a_0} = 10,3 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ h}^{-1}$$
(12)

- (e) On écrit la loi d'Arrhenius pour les deux températures $T_1 = 323 \text{ K}$ et $T_2 = 353 \text{ K}$, on note $k = k(T_1)$ et $k' = k(T_2)$, et on a

$$\ln \left(\frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \quad \text{donc} \quad E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left(\frac{k'}{k} \right) = 118 \text{ kJ mol}^{-1}$$
(13)

L'ordre de grandeur pour E_a semble raisonnable.