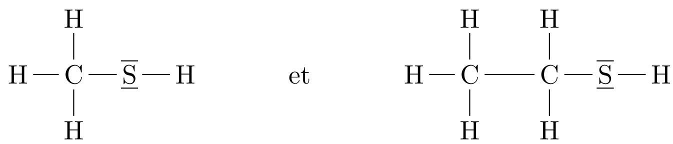
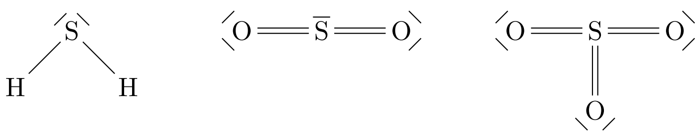
DS5 : Chimie, filtrage – corrigé

Exercice 1 : Étude de quelques solvants

1. L'eau, le méthanol et l'éthanol sont protiques et polaires (liaison O — H). Le DMF est aprotique et polaire (la liaison C = O est polaire).
2. L'éthanol est une molécule plus grosse que le méthanol, elle est donc probablement plus polarisable, ce qui explique une température d'ébullition plus élevée.
3. La configuration électronique de l'oxygène est $[_8\mathrm{O}] = 1s^2 2s^2 2p^4$.
4. Comme le soufre est placé sous l'oxygène, sa configuration électronique de valence est similaire (s^2p^4) , on a alors $[\mathrm{S}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
5. Le soufre possède 6 électrons de valence, le carbone en possède 4 et l'hydrogène 1. Pour la molécule de méthanethiol il y a donc $n_e = 4 + 4 + 6 = 14$ électrons de valence, soit 7 doublets. La molécule d'éthanethiol possède $n_e = 6 + 2 \times 4 + 6 = 20$ électrons de valence, soit 10 doublets. On obtient les configurations de Lewis suivantes :



6. De manière générale, les températures d'ébullition des composés soufrés sont plus faibles que celles de l'eau et des alcools. C'est dû au fait que le soufre est moins électronégatif que l'oxygène, et donc les molécules soufrées sont moins polaires que celles à base d'oxygène. Et surtout, les molécules à base de soufre ne sont pas protiques, elles ne peuvent pas former de liaisons H et les interactions entre molécules sont plus faibles.
Mais aussi (et surtout), les composés soufrés ne sont pas protiques, ce qui réduit les interactions entre molécules. Ce dernier point est particulièrement flagrant concernant la molécule d'eau qui forme deux liaisons hydrogène par molécule. La température d'ébullition de H_2S est beaucoup plus faible que celle de H_2O.
7. Le soufre peut être hypervalent, on obtient les formules de Lewis suivantes :



8. Pour des raisons de symétrie, la molécule SO_3 ne peut pas posséder de moment dipolaire. Comme le souffre est plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison S-H possède un moment dipolaire dirigé de S vers H. Et comme l'oxygène est plus éléctronégatif que le soufre, la liaison S-O possède un moment dipolaire dirigé de O vers S. Les deux autres molécules sont donc polarisées de la manière suivante :

9. La différence d'électronégativités entre O et S est bien plus grande que celle entre H et S. On s'attend donc à ce que la molécule de SO_2 soit beaucoup plus polaires que la molécule de H_2S. D'où une solubilité plus grande dans l'eau qui est un solvant polaire.

Exercice 2 : Synthèse de l'ammoniac

1. On a le tableau d'avancement suivant :

	$N_2(g)$	+	$3\,H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,NH_3$	n_{gaz}
État init.	n_1		n_2		0	n_1+n_2
Équilibre	$n_1-\xi_{éq}$		$n_2-3\xi_{éq}$		$2\xi_{éq}$	$n_1+n_2-2\xi_{éq}$

2. Avec les données de l'énoncé, on trouve $\boxed{K=\exp\left(\frac{A}{T}-B\right)\approx 46.4}$. La constante d'équilibre n'étant ni très grande ni très petite, on ne s'attend pas à pouvoir faire d'approximation pour simplifier les calculs.
3. La constante d'équilibre s'exprime comme :

$$K=\frac{\left(\frac{p(NH_3)}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p(N_2)}{p^\circ}\left(\frac{p(H_2)}{p^\circ}\right)^3}=\frac{p(NH_3)^2{p^\circ}^2}{p(N_2)p(H_2)^3} \tag{1}$$

où les pressions partielles des gaz sont les pressions à l'équilibre. La pression partielle p_i d'une espèce gazeuse est liée à sa fraction molaire x_i par $p_i=x_iP_{tot}=\frac{n_i}{n_{gaz}}P_{tot}$. On exprime ainsi la constante d'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre :

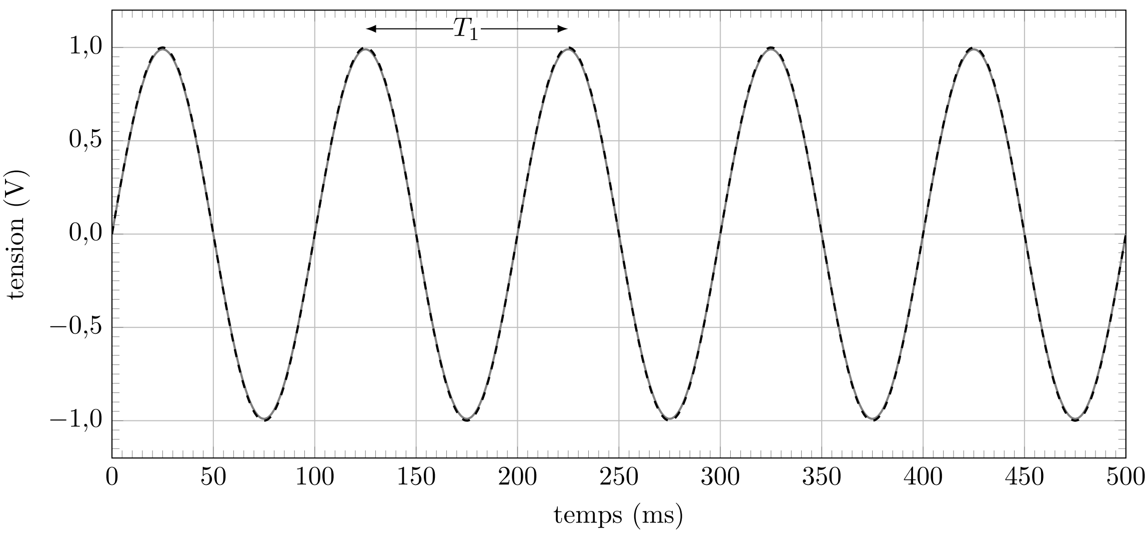
$$K=\left(\frac{p^\circ}{P_{tot}}\right)^2\frac{(n_1+n_2-2\xi_{éq})^2(2\xi_{éq})^2}{(n_1-\xi_{éq})(n_2-3\xi_{éq})^3} \tag{2}$$

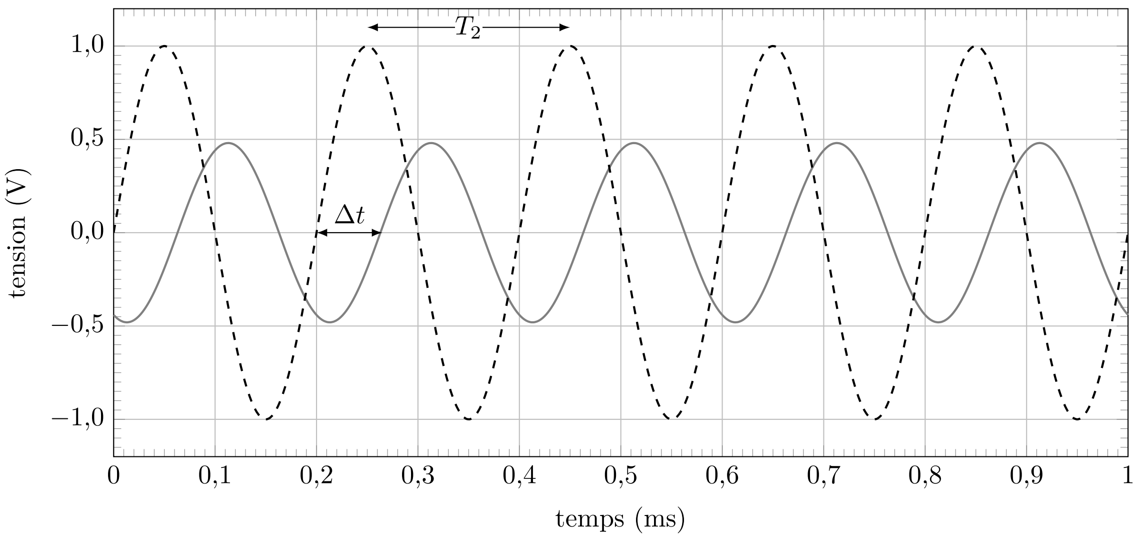
4. La résolution numérique de l'équation donne $\boxed{\xi_{éq}\approx 6{,}81\times10^{-1}\,\text{mol}}$, on a obtient les quantités de matière à l'équilibre suivantes : $\boxed{n_{éq}(N_2)=3{,}18\times10^{-1}\,\text{mol}}$, $\boxed{n_{éq}(H_2)=9{,}56\times10^{-1}\,\text{mol}}$ et $\boxed{n_{éq}(NH_3)=1{,}36\,\text{mol}}$.

Exercice 3 : Utilisations d'un filtre de Butterworth

1 Étude expérimentale

1. Sur le premier chronogramme, on mesur $T_1=100\,\text{ms}=1/f_1$, soit $\boxed{f_1=10\,\text{Hz}}$. Sur le second chronogramme, on a $T_2=0{,}2\,\text{ms}$ soit $\boxed{f_2=5{,}0\,\text{kHz}}$. Enfin, sur le troisième chronogramme, on trouve $T_3=20\,\mu\text{s}$, soit $\boxed{f_3=50\,\text{kHz}}$. Le filtre semble laisser passer les basses fréquences et bloquer les hautes fréquences, il s'agit donc probablement d'un $\boxed{\text{filtre passe-bas}}$.
2. Le gain réel correspond au rapport de l'amplitude du signal de sortie par l'amplitude du signal d'entrée. On a donc $\boxed{G=\frac{0{,}45\,\text{V}}{1{,}0\,\text{V}}\approx 0.45}$. Pour déterminer la phase, on détermine le retard temporel Δt du signal de sortie par rapport au signal d'entrée, on trouve graphiquement $\boxed{\Delta t\approx 0{,}06\,\text{ms}}$ et la phase vaut $\boxed{\varphi=-2\pi\frac{\Delta t}{T}\approx -1{,}9\,\text{rad}}$.
3. On remarque sur le diagramme de Bode que le gain en dB diminue de 40 dB lorsque la fréquence est multipliée par 10. On a donc une pente de $\boxed{-40\,\text{dB/décade}}$. Il s'agit a priori d'un filtre d'ordre 2.
4. Le gain en dB vaut -3 dB lorsque la fréquence est égale à la fréquence de coupure. Graphiquement, on trouve une fréquence de coupure $\boxed{f_c=3\,\text{kHz}}$.





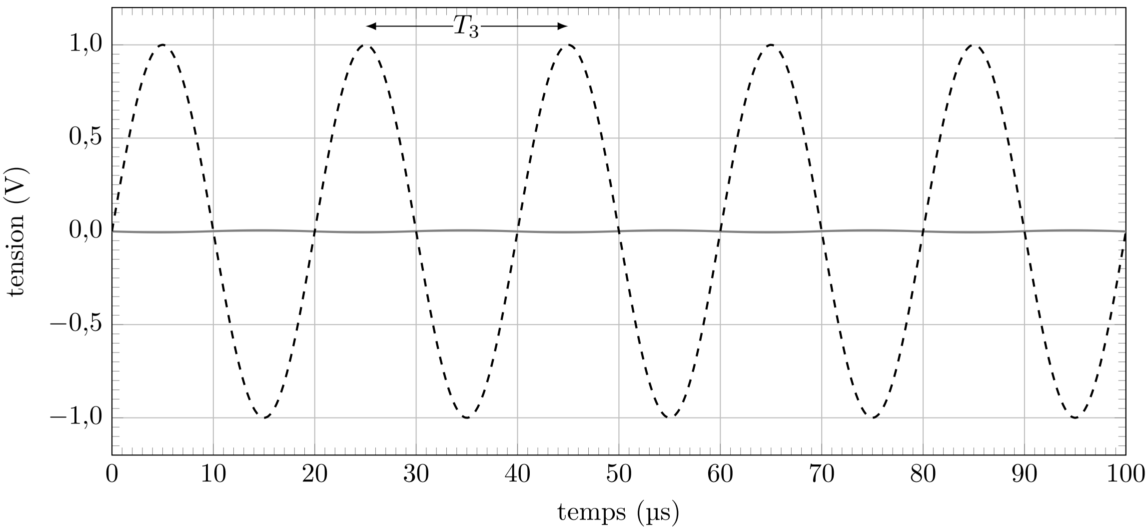


FIGURE 1 – Chronogrammmes obtenus pour trois fréquences f_1, f_2, et f_3. La tension $u_e(t)$ est représentée en pointillés et $u_s(t)$ en traits pleins.

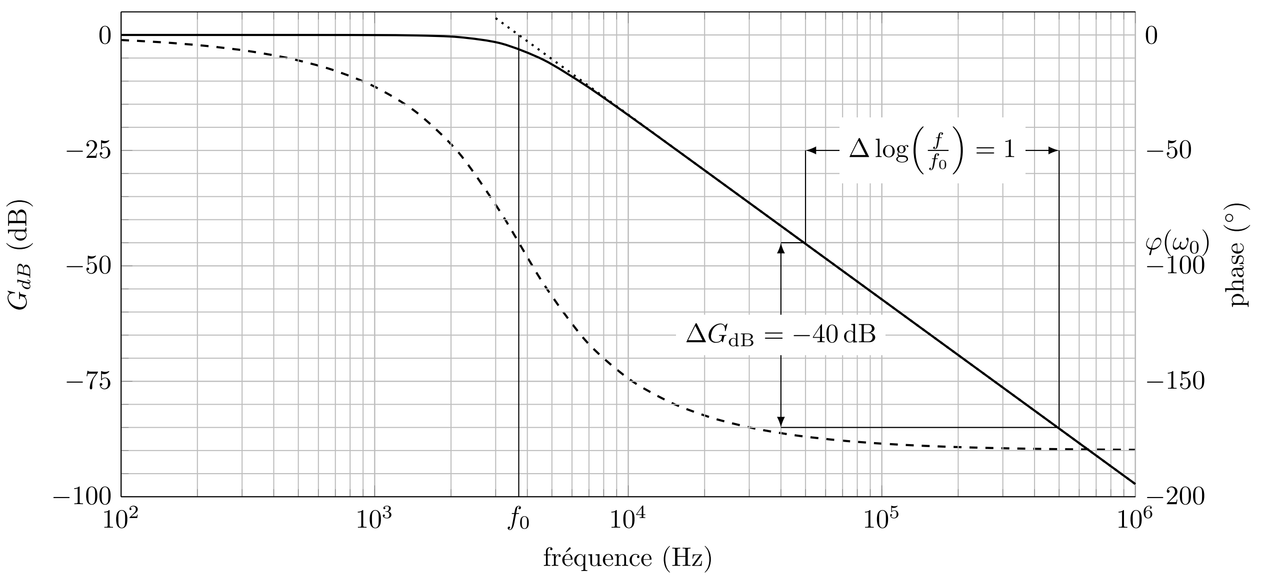


FIGURE 2 – Diagramme de Bode du filtre

2 Étude théorique

5. On a les circuits équivalents à haute et basse fréquences suivants :

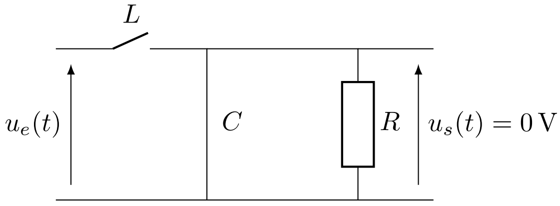


Figure 3 – Filtre de Butterworth à haute fréquence

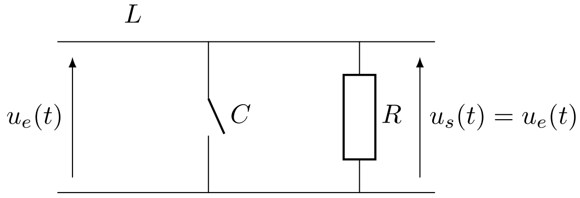


Figure 4 – Filtre de Butterworth à bases fréquence

À haute fréquence, la tension de sortie étant aux bornes d'un fil (C), elle est nulle.
À basse fréquence, la tension de sortie est égale à la tension d'entrée. Le filtre coupe les hautes fréquences et laisse passer les basses fréquences. C'est un filtre passe-bas.

6. On remarque un pont diviseur de tension avec R et C en parallèle, associés en série avec L. On obtient :

$$\underline{H}(\omega) = \frac{\frac{R\frac{1}{jC\omega}}{R+\frac{1}{jC\omega}}}{\frac{R\frac{1}{jC\omega}}{R+\frac{1}{jC\omega}} + jL\omega} = \frac{\frac{R}{1+jRC\omega}}{\frac{R}{1+jRC\omega} + jL\omega} = \frac{1}{1 + \frac{1}{R}jL\omega - LC\omega^2} \tag{1}$$

En posant $\boxed{\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}}$, on a $\frac{jL\omega}{R} = \frac{1}{R}jL\frac{\omega}{\omega_0}\frac{1}{\sqrt{LC}} = j\frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{j}{Q}\frac{\omega}{\omega_0}$ en posant $\boxed{Q = R\sqrt{\frac{C}{L}}}$. On obtient bien l'expression demandée pour $\underline{H}(\omega)$, avec $\boxed{H_0 = 1}$.

7. Le gain du filtre est :

$$G(\omega) = |\underline{H}(\omega)| = \frac{H_0}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}}} \tag{2}$$

Si $\sqrt{LC} = \sqrt{2}RC$, alors $\frac{1}{Q} = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}} = \sqrt{2}$. Et on peut simplifier l'écriture de $G(\omega)$:

$$G(\omega) = \frac{H_0}{\sqrt{1 - 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{\omega^4}{\omega_0^4} + 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}}} = \frac{H_0}{\sqrt{1 + \frac{\omega^4}{\omega_0^4}}} \tag{3}$$

8. On reprend l'expression précédente (3) du gain et on calcule le gain en dB :

$$G_{\mathrm{dB}} = -10\log\left(1 + \frac{\omega^4}{\omega_0^4}\right) \tag{4}$$

   — À basse fréquence, $\frac{\omega}{\omega_0} \ll 1$ et $\boxed{G_{\mathrm{dB}} \approx 0}$. Il y a une asymptote horizontale.

   — À haute fréquence, $\frac{\omega}{\omega_0} \gg 1$ et $\boxed{G_{\mathrm{dB}} \approx -40\log\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)}$. L'asymptote est une droite de pente $-40\,\mathrm{dB}$/décade passant par l'origine.

   Graphiquement, f_0 est la fréquence de l'intersection des deux asymptotes. On trouve $\boxed{f_0 \approx 3{,}7\,\mathrm{kHz}}$.

9. On a $\underline{H}(\omega_0) = \frac{H_0}{j\frac{\omega}{Q\omega_0}}$ et donc $\boxed{\varphi = \arg(\underline{H}(\omega_0)) = -\frac{\pi}{2}}$. C'est cohérent avec l'expérience, car sur le graphique, on lit $\varphi = -90°$.

3 Démodulation d'un signal modulé en amplitude

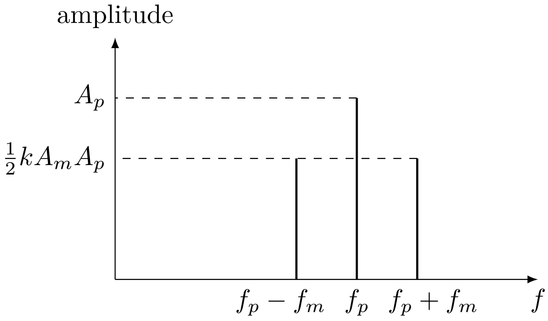
10. On utilise la relation : $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}\left(\cos(a+b) + \cos(a-b)\right)$ pour linéariser les expression de $s(t)$ et $s'(t)$. On trouve alors

$$s(t) = A_p\cos(2\pi f_p t) + \frac{kA_mA_p}{2}\cos(2\pi(f_p + f_m)t) + \frac{kA_mA_p}{2}\cos(2\pi(f_p - f_m)t) \tag{5}$$

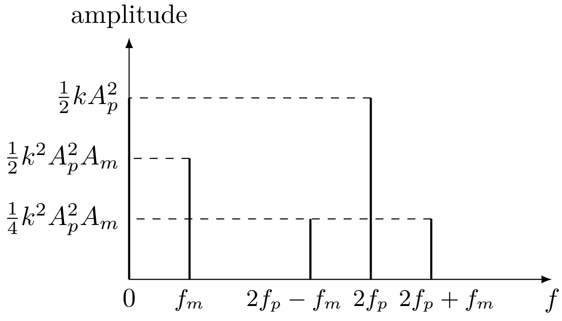
Et

$$s'(t) = \frac{kA_p^2}{2}\left(1 + \cos(4\pi f_p t) + kA_m\cos(2\pi f_m t) + \frac{kA_m}{2}\left(\cos\left(2\pi(2f_p + f_m)t\right) + \cos\left(2\pi(2f_p - f_m)t\right)\right)\right) \tag{6}$$

11. Pour représenter les spectres, on note les fréquences et les amplitudes correspondantes qui apparaissent dans les expressions de $s(t)$ et $s'(t)$ obtenues à la question précédente. On obtient :



Spectre de $s(t)$



Spectre de $s'(t)$

12. Une atténuation de 80 dB corespond à un gain de 10^{-4}, c'est à dire un signal 10 000 fois plus faible en sortie qu'en entrée. Si les fréquences proches de $2f_p$ sont autant atténuées, il ne restera plus que la fréquence f_m et la composante continue dans le signal de sortie. On récupère donc une tension proportionnelle au signal modulant. Pour que le signal soit atténué de 80 dB à $2f_p$, il faut qu'il y ait 2 décades entre la fréquence f_0 et $2f_p$. C'est à dire que $f_0 = \frac{2f_p}{10^2} \approx 3{,}7\,\mathrm{kHz}$.
Comme $f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$, on trouve $L = \frac{1}{4\pi^2 C f_0^2} = 1{,}9 \times 10^{-1}\,\mathrm{H}$
Avec la relation $\sqrt{LC} = \sqrt{2}RC$, on obtient $R = \sqrt{\frac{L}{2C}} \approx 3{,}0\,\mathrm{k\Omega}$.
13. En sortie du filtre, on considère que les composantes de fréquences $2f_p$, $2f_p - f_m$ et $2f_p + f_m$ sont très atténuées, il ne reste plus que la composante continue et la composante à f_m qui ne sont pas modifiées car dans la partie passante du filtre ($f_m \ll f_c$). Le signal de sortie est donc

$$\boxed{s''(t) = \frac{kA_p^2}{2}\left(1 + kA_m \cos(2\pi f_m t)\right)} \tag{7}$$

14. Il faut faire passer le signal à travers un filtre passe-haut, de fréquence de coupure bien inférieure à f_m. On pourra choisir, par exemple une fréquence de coupure $f_{c2} = 10\,\mathrm{Hz}$. On pourra utiliser un filtre RC avec la sortie prise aux bornes de R, avec $R = 1\,\mathrm{k\Omega}$ et $C = 16\,\mathrm{\mu F}$

4 Filtrage d'une tension carrée

4.1 Analyse harmonique du signal d'entrée

15. La valeur moyenne de $v_1(t)$ est

$$\boxed{V_{1,\mathrm{moy}} = \frac{1}{T}\int_0^T v_1(t)\,\mathrm{d}t = \frac{1}{T}\int_0^{T_H} V_0\,\mathrm{d}t = \frac{T_H}{T}V_0 = \alpha V_0} \tag{8}$$

16. (a) La pulsation de la fondamentale est celle de l'harmonique de rang 1, c'est-à-dire pour $n = 1$. On obtient $\omega_{\mathrm{fond}} = \omega$
(b) L'amplitude de la fondamentale est l'amplitude du terme

$$\frac{V_0}{\pi}\big(\sin(2\pi\alpha)\cos(\omega t) + 2\sin^2(\pi\alpha)\sin(\omega t)\big) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t) \tag{9}$$

$$= \sqrt{A^2+B^2}\left(\frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}}\cos(\omega t) + \frac{B}{\sqrt{A^2+B^2}}\sin(\omega t)\right) = \sqrt{A^2+B^2}\cos(\omega t + \varphi) \tag{10}$$

La fondamentale a donc une amplitude

$$V_{\mathrm{fond}} = \sqrt{A^2+B^2} = \frac{V_0}{\pi}\sqrt{\sin^2(2\pi\alpha) + 4\sin^4(\pi\alpha)} = \frac{V_0}{\pi}\sqrt{4\sin^2(\pi\alpha)\cos^2(\pi\alpha) + 4\sin^4(\pi\alpha)} \tag{11}$$

(12)

Soit finalement

$$\boxed{V_{\text{fond}} = 2\sin(\pi\alpha)\frac{V_0}{\pi}} \tag{13}$$

(c) L'harmonique de rang 2 est le terme de la somme où $n = 2$. Sa pulsation est donc $\omega_{\text{harm}} = 2\omega$.

(d) De la même manière que précédemment, on trouve que l'amplitude de l'harmonique de rang 2 est

$$\boxed{V_{\text{harm}} = \frac{V_0}{\pi}|\sin(2\pi\alpha)|} \tag{14}$$

4.2 Signal de sortie

17. Le filtre est un passe-bas dont le gain à fréquence nulle vaut 1, donc la composante continue (valeur moyenne) du sigal n'est pas modifiée par le filtre. on a donc $\boxed{V_{2,\text{moy}} = V_{1,\text{moy}} = \alpha V_0}$
18. On a $\boxed{f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \approx 113\,\text{Hz}}$, $\boxed{Q = R\sqrt{\frac{C}{L}} \approx 0{,}707}$ et $\boxed{V_{2,\text{moy}} = \alpha V_0 = 5{,}00\,\text{V}}$
19. Comme $f \gg f_0$, on peut utiliser une formule approchée du gain du filtre, l'équation (3) devient :

$$G(\omega) = H_0\frac{\omega_0^2}{\omega^2} \tag{15}$$

$$\boxed{V'_{\text{fond}} = V_{\text{fond}}\frac{\omega_0^2}{\omega^2} = 2\sin(\pi\alpha)\frac{V_0}{\pi}\frac{\omega_0^2}{\omega^2} \approx 4{,}19\,\text{mV}} \tag{16}$$

et

$$\boxed{V'_{\text{harm}} = V_{\text{harm}}\frac{\omega_0^2}{4\omega^2} = \frac{V_0}{\pi}|\sin(2\pi\alpha)|\frac{\omega_0^2}{4\omega^2} \approx 5{,}24\times10^{-4}\,\text{V}} \tag{17}$$

20. L'amplitude de l'harmonique de rang 2 est environ 10 fois plus faible que celle de la fondamentale, donc l'amplitude de la composante alternative en sortie du filtre est très proche de celle de la fondamentale.
21. Dans ces conditions, $\boxed{V_{2,\text{alt}} = V'_{\text{fond}} \approx 4{,}19\,\text{mV}}$.
22. On a $\Delta V_2 = V_{2,\text{alt}} = 2\sin(\pi\alpha)\frac{V_0}{\pi}\frac{f_0^2}{f^2}$ et donc le taux d'ondulation est : $\boxed{\eta = \frac{2\sin(\pi\alpha)}{\pi\alpha}\frac{f_0^2}{f^2} \approx 8{,}38\times10^{-4}}$