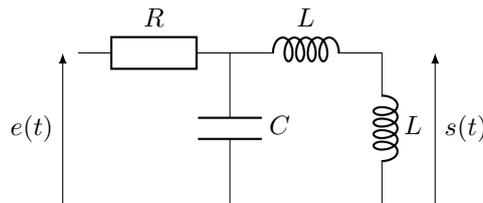


DM4 : Filtrage et cinétique chimique

Le travail en groupe est fortement encouragé, vous pouvez rendre une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : FILTRE DE HARTLEY

On étudie le circuit ci-dessous. Dans tout le problème on prendra $L = 1,0 \text{ mH}$, $C = 0,1 \mu\text{F}$ et $R = 10 \text{ k}\Omega$.

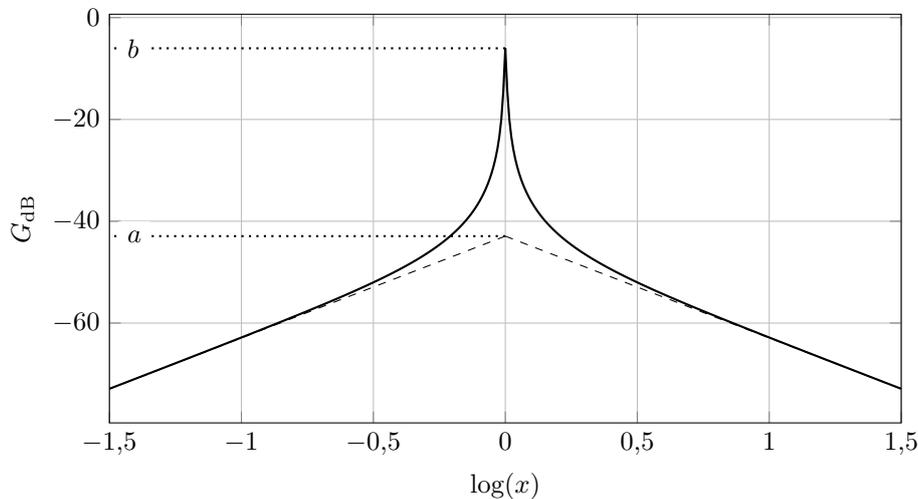


1. Déterminer sans calcul, la nature de ce filtre.
2. Déterminer la fonction de transfert $\underline{H}(\omega)$ du filtre en fonction de ω , R , L et C .
3. Montrer que la fonction de transfert peut se mettre sous la forme :

$$\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{1 + jQ \left(x - \frac{1}{x}\right)} \quad (1)$$

Où on a noté $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ la pulsation réduite. Donner les expressions de H_0 , de la pulsation propre ω_0 et du facteur de qualité Q en fonction de R , L et C . Donner également les valeurs numériques.

On donne le diagramme de Bode du filtre sur la figure suivante :

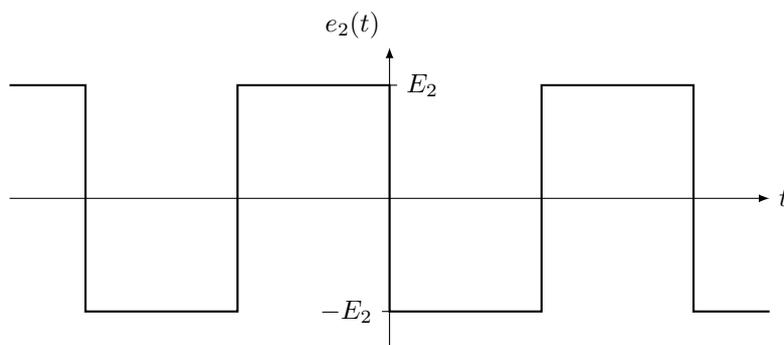


4. Déterminer par le calcul la pente des asymptotes. Vérifier que la valeur trouvée est compatible avec le graphique.
5. Déterminer par le calcul les valeurs numériques de a et b définies sur le diagramme de Bode.
6. Ce filtre peut-il être utilisé comme dérivateur ou intégrateur ? Si oui, dans quelle gamme de fréquences ?

On étudie la sortie $s_1(t)$ lorsqu'on applique à l'entrée le signal $e_1(t) = E_0 + E_1 \cos(\omega_1 t)$ avec $\omega_1 = \omega_0$.

7. Comment réaliser expérimentalement ce signal ?
8. Déterminer l'expression littérale du signal de sortie $s_1(t)$.

On applique maintenant un créneau $e_2(t)$, de pulsation $\omega_2 = \omega_0/3$ et d'amplitude $E_2 = 1 \text{ V}$ (voir figure ci-dessous)



9. Calculer la valeur efficace $E_{2,\text{eff}}$ de $e_2(t)$.

Le signal $e_2(t)$ est décomposable en série de Fourier :

$$e_2(t) = \frac{4E_2}{\pi} \left[\sin(\omega_2 t) + \frac{1}{3} \sin(3\omega_2 t) + \frac{1}{5} \sin(5\omega_2 t) + \frac{1}{7} \sin(7\omega_2 t) + \dots \right] \quad (2)$$

- Tracer l'allure du spectre de $e_2(t)$. Préciser les valeurs numériques des pulsations des trois premiers pics d'amplitude non nulle.
- Calculer les valeurs numériques des amplitudes de ces pics dans le signal de sortie. Justifier alors le nom de « tripleur de fréquence » donné à ce filtre.
- Quelle serait approximativement l'allure et les caractéristiques du signal de sortie $s_3(t)$ si l'on appliquait en entrée un signal triangulaire de pulsation $\omega_3 = \omega_0$ et d'amplitude $E_3 = 1 \text{ V}$ dont la décomposition en série de Fourier s'écrit :

$$e_3(t) = \frac{4E_3}{\pi^2} \left[\sin(\omega_3 t) - \frac{1}{3^2} \sin(3\omega_3 t) + \frac{1}{5^2} \sin(5\omega_3 t) - \frac{1}{7^2} \sin(7\omega_3 t) + \dots \right] \quad (3)$$

Exercice 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

On étudie la réaction totale d'équation : $\text{RBr} + \text{I}^- \longrightarrow \text{RI} + \text{Br}^-$ où R est un radical composé d'atomes de carbone et d'hydrogène. On suppose que cette réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs.

Notations et définitions :

- On note $[\text{A}]_0$ la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$.
- Si A est le réactif limitant d'une réaction chimique, on définit le taux d'avancement τ de cette réaction par la relation :

$$\tau = \frac{n_{\text{A}}(0) - n_{\text{A}}(t)}{n_{\text{A}}(0)} \quad (1)$$

où $n_{\text{A}}(t)$ est la quantité de matière de A à l'instant t et $n_{\text{A}}(0)$ la quantité de matière de A à $t = 0$.

On effectue plusieurs expériences dont les résultats (la réaction ayant lieu à volume et à température constants) sont présentés ci-dessous.

Expérience I : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{RBr}]_0 = 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$, $[\text{I}^-]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$

t (en h)	0	1	2	3	4	5	8
$[\text{I}^-] (\times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1})$	21,0	16,1	12,3	9,45	7,24	5,55	2,50

Expérience II : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{RBr}]_0 = [\text{I}^-]_0 = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$

t (en h)	0	0,5	1	2	4	8	12
τ	0	0,114	0,204	0,340	0,507	0,673	0,755

Expérience III :

Température (K)	$[\text{RBr}]_0$ ($\text{mol } \ell^{-1}$)	$[\text{I}^-]_0$ ($\text{mol } \ell^{-1}$)	Temps de demi-réaction
323	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	199 h 40 min
353	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	3 h 54 min

- Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction des dérivées des concentrations de chaque espèce du milieu réactionnel. Donner d'autre part, l'expression de cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs et des ordres partiels. On notera α l'ordre partiel par rapport à RBr et β celui par rapport à I^- .
- On commence par s'intéresser aux résultats de l'**expérience I**.
 - Montrer qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
 - Justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion I^- .
 - Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} correspondant aux concentrations de ce tableau.
- On s'intéresse maintenant aux données de l'**expérience II**.
 - Exprimer $[RBr]$ et $[I^-]$ en fonction des concentrations initiales et du taux d'avancement τ .
 - Déterminer si l'ordre partiel α par rapport à RBr est égal à 0 ou 1.
 - En déduire la constante de vitesse k de la réaction à la température de 298 K.
- On utilise maintenant les résultats de l'**expérience III**. On donne :

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{b_0 - a_0} \left(\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right) \quad (2)$$

- On suppose un ordre partiel $\alpha = 1$ par rapport à RBr, en partant de concentrations initiales : $[RBr]_0 = a_0$ et $[I^-]_0 = b_0 \neq a_0$.
Montrer que la relation entre l'avancement volumique, noté x , et le temps t est :

$$\ln \left(\frac{(b_0 - x)a_0}{(a_0 - x)b_0} \right) = (b_0 - a_0)kt \quad (3)$$

- (Indication : déterminer l'équation différentielle satisfaite par $x(t)$ puis la résoudre en utilisant l'équation 2)
- En déduire la constante de vitesse k en fonction du temps de demi-réaction $t_{1/2}$, de a_0 et de b_0 . Calculer la valeur numérique $k(T_1)$ de la constante k à $T_1 = 323$ K.
 - Montrer que pour $T_2 = 353$ K, l'avancement volumique vérifie l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = k(T_2)(a_0 - x)^2 \quad (4)$$

Résoudre cette équation différentielle pour déterminer l'expression de $x(t)$. On pourra poser $u(t) = \frac{1}{a_0 - x(t)}$ et résoudre l'équation différentielle satisfaite par $u(t)$.

- En déduire la relation entre $t_{1/2}$ et la constante de vitesse $k(T_2)$. Calculer la valeur numérique de k à $T_2 = 353$ K.
- Déterminer l'énergie d'activation E_a de cette réaction (supposée indépendante de la température).

Données :

$$- R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$