

## DM4 : Filtrage et cinétique chimique – corrigé

**Exercice 1 : FILTRE DE HARTLEY**

1. 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 passse-bande .

2. 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 :

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

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

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

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

$\underline{H}(\omega)$

3. En partant de l’équation (3), on a

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

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 :

- $Q = 71$  ;
- $\omega_0 = 7,1 \cdot 10^4 \text{ rad s}^{-1}$  ;
- $H_0 = 0,5$ .

4. On commence par déterminer l’expression de  $G_{dB}(\omega)$  :

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

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

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

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

— Lorsque  $x \rightarrow 0$ , on a

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

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  $\omega_0$ , 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 un décalage (offset) égal à  $E_0$ .

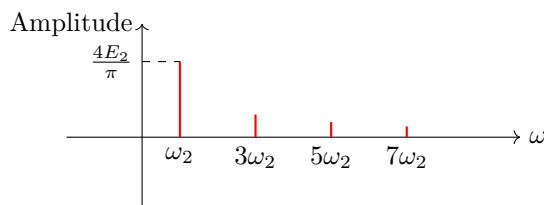
8. Le filtre étant un passe bande, la composante continue est totalement coupée. On a également  $\omega_1 = \omega_0$ . À cette pulsation, la fonction de transfert est  $\underline{H}(\omega_0) = H_0 = \frac{1}{2}$ . Le signal de sortie est donc

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

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  $\omega_3$  et d'amplitude  $2,0 \cdot 10^{-1}$  V.

## Exercice 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

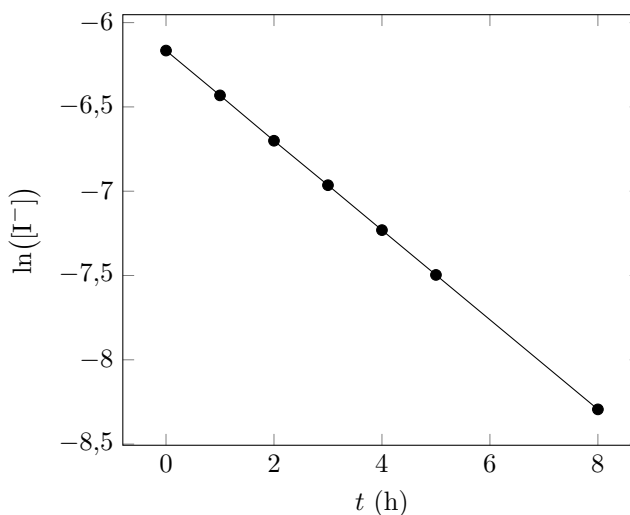
1. La vitesse volumique de réaction est

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

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  $\text{I}^-$  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  $\text{I}^-$ , 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  $a = -0,266 \text{ h}^{-1}$  et d'ordonnée à l'origine  $b = -6,17$ , on en conclut que l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à  $\text{I}^-$  est validée.

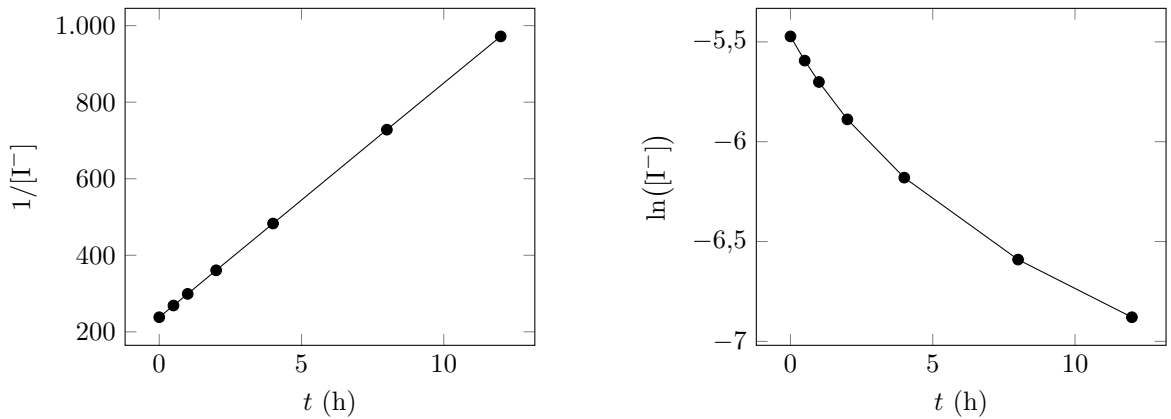
(c) L'équation théorique de la droite obtenue à la question précédente est  $\ln([\text{I}^-]) = ([\text{I}^-]_0) - k_{\text{app}}t$ . Le coefficient directeur obtenu par la régression linéaire donne directement  $\overline{k_{\text{app}} = 0,266 \text{ h}^{-1}}$ .

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

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

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

(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  $\overline{k = k_{\text{app}}/[\text{RBr}]_0 = 6,11 \text{ mol}^{-1} \ell \text{ h}^{-1}}$ . 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       | + | $\text{I}^-$ | $\longrightarrow$ | RI  | + | $\text{Br}^-$ |
| 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

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

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

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

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

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

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

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

(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

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

(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

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

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

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

Donc finalement

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

(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

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

(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

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

L'ordre de grandeur pour  $E_a$  semble raisonnable.