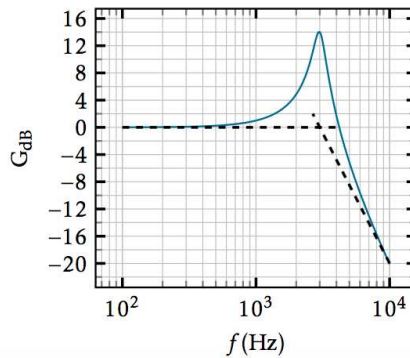


DE L'ÉLEC ET DE LA CHIMIE

I. Pickup de guitare électrique

I.1 Étude graphique du filtre

I.1.a Il s'agit d'un filtre passe bas. La pente de l'asymptote à grande fréquence (voir figure ci-après) vaut -40 dB par décade : il est donc du deuxième ordre.



I.1.b On lit sur la figure précédente :

$$f \ll 3 \text{ kHz} : G_{\text{dB}} = 0 \quad \text{et} \quad f \gg 3 \text{ kHz} : G_{\text{dB}} = -40 \log(f/f_0) = -40 \log(f) + 140$$

avec f_0 la fréquence pour laquelle l'asymptote haute fréquence à G_{dB} coupe l'asymptote à basse fréquence. On lit $f_0 = 3 \text{ kHz}$.

I.2 Étude de la fonction de transfert

- I.2.a**
- la première proposition est bien un filtre passe bas, mais du premier ordre
 - la troisième diverge pour $\omega \rightarrow \omega_0$
 - la quatrième constitue un passe bande

L'unique proposition est donc la deuxième :
$$\underline{H} = \frac{H_0}{1 + j \frac{\omega}{Q \omega_0} - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$$

I.2.b Tableau récapitulatif :

ω	$\ll \omega_0$	ω_0	$\gg \omega_0$
$\underline{H}(j\omega)$	H_0	$-j Q H_0$	$-\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 H_0$
$ \underline{H}(j\omega) $	H_0	$Q H_0$	$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 H_0$
$G_{\text{dB}}(\omega)$	$20 \log(H_0)$: asymptote horizontale	$20 \log(Q) + 20 \log(H_0)$	$-40 \log(\omega) + 20 \log(H_0 \omega_0^2)$: asymptote de pente -40 dB/dec
$\varphi(\omega) \text{ (rad)}$	0	$-\pi/2$	$-\pi$

- I.2.c**
- L'asymptote à basse fréquence donne $H_0 = 10^0 = 1$.
 - On lit ensuite $20 \log(Q) = G_{dB}(\omega_0) = 14$, soit $Q = 10^{14/20} = 5$.
 - On vérifie sur les expressions précédentes que les deux asymptotes à haute et basse fréquence se coupent en $\omega = \omega_0$, soit en $f = f_0$. On lit sur le courbe ci-avant $f_0 = 3,0 \text{ kHz}$.

I.2.d Pour la pulsation $\omega = \omega_0$, on a vu dans le tableau précédent :

$$\varphi(\omega_0) = -\frac{\pi}{2} \text{ rad} \quad \text{et} \quad G_{dB}(f_0) = 20 \log(Q) + 20 \log(H_0)$$

- I.3**
- $f_1 = 300 \text{ Hz}$: le gain vaut $G_{dB} = 0$, soit $|H| = 1,0$. On aura donc $U_{s1} = 1,0 \text{ V}$.
 - $f_2 = 3 \text{ kHz}$: le gain vaut $G_{dB} = 14$, soit $|H| = 5,0$. On aura donc $U_{s2} = 5,0 \text{ V}$.
 - $f_3 = 8 \text{ kHz}$: le gain vaut $G_{dB} = -16$, soit $|H| = 10^{-16/20} = 0,16$. On aura donc $U_{s3} = 0,16 \text{ V}$.

I.4 Étude à partir du spectre

I.4.a On distingue des pics régulièrement espacés. Comme les fréquences des harmoniques sont les multiples de la fréquence fondamentale, l'intervalle de fréquence donne la fréquence f_0 du fondamental.

On compte 18 intervalles entre 0 kHz et 6 kHz, soit $f_{\text{fond}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ Hz}$.

- fondamental : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 50$ donc $U = 3,2 \text{ V}$
- 2^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 48$ donc $U = 2,5 \text{ V}$
- 3^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 38$ donc $U = 0,79 \text{ V}$
- 4^{ème} harmonique : $20 \log(U/U_{\text{ref}}) = 20$ donc $U = 0,10 \text{ V}$

I.4.b Notons G_{dB_e} la valeur lue sur la courbe, correspondant à $20 \log(U/U_{\text{ref}})$. On a :

$$U_s = |H| U = 10^{G_{dB}/20} \times 10^{G_{dB_e}/20} \times U_{\text{ref}} = 10^{(G_{dB}+G_{dB_e})/20} \times U_{\text{ref}}$$

L'amplitude en dB du signal dans le spectre est donc $G_{dB_e} + G_{dB}$.

- **fondamental** : on est dans le domaine passant, où le gain vaut $G_{dB} = 0$.
L'amplitude en dB du fondamental reste donc de 50.
- **harmonique le plus proche de $f = 3 \text{ kHz}$** : il s'agit du 9^{ème}, avec $f = 3,0 \text{ kHz}$, d'amplitude 2 dB. Le gain à cette fréquence est légèrement inférieur à sa valeur à résonance : on a $G_{dB} = 14$, et l'amplitude en dB devient 16 : cette portion du signal est très amplifiée.
- **harmonique le plus proche de $f = 8 \text{ kHz}$** : il s'agit du 24^{ème}, avec $f = 8,0 \text{ kHz}$, d'amplitude 2 dB. Le gain à cette fréquence est $G_{dB} = -16$, l'amplitude en dB sera donc -14. Cette partie est fortement atténuée.

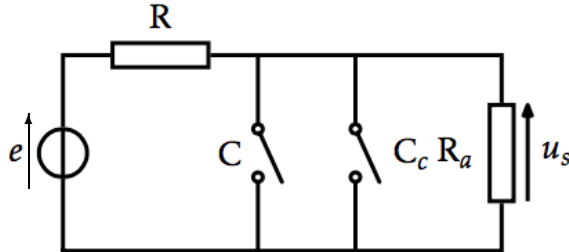
I.5 Étude d'un signal de sortie à partir d'un signal d'entrée

- I.5.a** Les signaux ont pour période $T = 3,0 \cdot 10^{-3} / 7,5 = 0,40 \text{ ms}$ et une fréquence $f = 1/T = 2,5 \text{ kHz}$. On constate que le signal u_s est en quadrature retard par rapport à u_e donc $\varphi = -\pi/2 \text{ rad}$, ce qui correspond à une excitation à la fréquence propre f_0 . On a donc $f_0 = 2,5 \text{ kHz}$.
- Par ailleurs, le rapport des amplitudes est $U_s/U_e = 2$. Le gain est donc égal à 2. Pour $H_0 = 1$, on a donc $|H(f = f_0)| = Q = 2$.

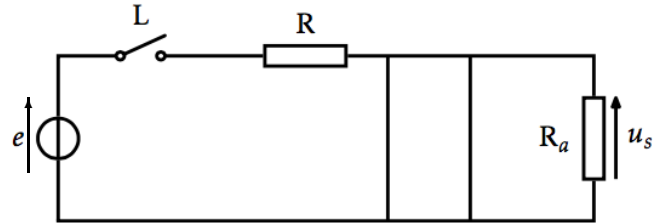
I.5.b On calcule la fonction de transfert dans les deux cas :

- $f = 0,25 \text{ kHz}$: on a $f/f_0 = 0,10$. On est suffisamment dans la bande passante pour approximer $H \approx 1$. L'entrée et la sortie sont indiscernables.
- $f = 25 \text{ kHz}$: on a $f/f_0 = 10$. On est suffisamment dans la bande coupée pour utiliser l'approximation asymptotique $\underline{H}(j\omega) \approx -\omega_0^2 H_0^2/\omega^2 = -1,0 \cdot 10^{-2}$. La sortie est donc en opposition de phase, avec une amplitude de 1,0% de celle de l'entrée.

I.6 Les modèles à haute et basse fréquences sont représentés sur les deux figures ci-dessous :



Modèle équivalent pour $f \ll f_0$



Modèle équivalent pour $f \gg f_0$

- $f \ll f_0$: un pont diviseur de tension assure que

$$\frac{u_s}{e} = \frac{R_a}{R_a + R}$$

On est dans le domaine passant.

- $f \gg f_0$: la résistance R_a est court-circuitée par les condensateurs et on a $u_s \rightarrow 0$: on est dans la bande coupée.

Il s'agit donc bien d'un filtre passe-bas.

NB : contrairement au filtre de la figure 1, le gain en dB en bande passante sera ici toujours négatif puisque $R_a/(R_a + R) < 1$.

I.7 Pour avoir une résonance à 2,5kHz, la figure 6 indique qu'il faut C_c/C entre 5 et 8. Ceci n'est rigoureusement valable que pour $R_a = 10 \text{ M}\Omega$ mais la courbe de la figure 5 illustre que la fréquence de résonance ne varie pas de manière significative quand $R/R_a \ll 1$.

Une surtension de 5 à la résonance correspond à $G_{\text{dB, résonance}} = 20 \log(5) = 14,0$, soit à R/R_a légèrement inférieur à $2 \cdot 10^{-3}$.

On peut finalement choisir :

$$C_c \approx 6 C = 600 \text{ pF} \quad \text{et} \quad R_a \approx \frac{R}{2 \cdot 10^{-3}} = 3 \text{ M}\Omega$$

I.8 Étude de la modélisation du pickup

- I.8.a**
- l'association parallèle des deux condensateurs est équivalente à un condensateur de capacité $C_{\text{tot}} = C + C_c$,
 - son association parallèle avec R_a est équivalent à un dipôle d'impédance :

$$\underline{Z}_{\text{éq}} = \frac{R_a}{1 + j R_a C_{\text{tot}} \omega}$$

- un pont diviseur de tension donne enfin :

$$\frac{u_s}{e} = \frac{\underline{Z}_{\text{éq}}}{j L \omega + R + \underline{Z}_{\text{éq}}}$$

II.5 On réalise un tableau d'avancement en quantités de matière pour cette réaction :

	$I_{2(s)}$	$F_{2(g)}$	$IF_{5(l)}$
$t = 0$	$n_1 = \frac{m_0}{M(I_2)} = 0,0118 \text{ mol}$	$n_0 = 0,100 \text{ mol}$	0
t	$n_1 - \frac{1}{2}\xi$	$n_0 - \frac{5}{2}\xi$	ξ

La constante d'équilibre étant très élevée ($K^0 = 10^{130} \gg 1$), on peut penser que la réaction sera **quantitative dans l'état final**. Il faut alors déterminer la nature du réactif limitant, pour savoir si cela devrait se traduire par une réaction rigoureusement totale, avec rupture d'équilibre (si le réactif limitant est $I_{2(s)}$), ou bien par une réaction quasi-totale, avec état final d'équilibre (si le réactif limitant est $F_{2(g)}$).

★ Si I_2 était limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $2n_1 = 0,0236 \text{ mol}$.

★ Si F_2 était limitant, alors l'avancement maximal serait égal à $2n_0/5 = 0,0400 \text{ mol} > 0,0236 \text{ mol}$.

Par conséquent, le réactif limitant est $I_{2(s)}$ et $\xi_{\max} = 0,0236 \text{ mol}$.

On fait donc l'hypothèse qu'il va se produire une rupture d'équilibre à la disparition du dernier grain de diiode. On aura alors rigoureusement : $\xi_f = \xi_{\max} = 0,0236 \text{ mol}$ et le système contiendra :

$n_f(F_2) = 0,0409 \text{ mol}$ de difluor gazeux, soit une pression $P(F_2) = \frac{n_f(F_2)RT}{V} = 0,101 \text{ bar}$ et $n_f(IF_5) = 0,0236 \text{ mol}$ de $IF_{5(l)}$.

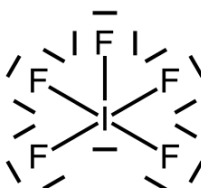
Pour valider l'hypothèse, on calcule le quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q_f = \left(\frac{P^0}{P(F_2)} \right)^{5/2} = 306 < K^0$$

En conclusion, on trouve bien $Q_f < K^0$ dans l'état final, ce qui valide l'hypothèse : la disparition du dernier grain de diiode se produit avant d'avoir pu atteindre l'équilibre chimique.

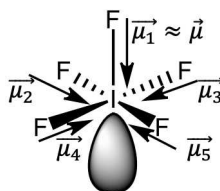
Dans l'état final, le système contient :
 0,0236 mol de $IF_{5(l)}$ et du difluor gazeux à la pression $P(F_{2(g)}) = 0,102 \text{ bar}$.
 Le diiode solide est rigoureusement absent.

II.6 Le fluor et l'iode ayant chacun 7 électrons de valence, il faut dans la molécule de IF_5 répartir $N_e = 6 \times 7 = 42$ électrons, par l'intermédiaire de $D = 21$ doublets. La structure de Lewis la plus probable de IF_5 est ainsi celle présentée ci-après à gauche :



II.7 Le fluor étant situé plus haut que l'iode dans la colonne des halogènes, son électronégativité est supérieure. Chaque liaison F-I est donc polarisée avec une charge partielle négative sur F et positive pour I, ce qu'on peut modéliser par autant de moments dipolaires de liaison $\vec{\mu}_i$.

Le moment dipolaire de la molécule IF_5 est la somme des vecteurs moment dipolaire de chaque liaison. Cette somme est sensiblement égale au moment dipolaire de la liaison I-F de l'axe de la pyramide, puisque les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide se compensent pratiquement :



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 \approx \vec{\mu}_1 : \text{la molécule } \text{IF}_5 \text{ est polaire.}$$

II.8 On divise la quantité de matière apportée de chaque soluté par le volume total dans le becher, qui vaut $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_b = 31,0 \text{ mL}$. On trouve alors :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0161 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{I}^-]_0 = \frac{C_1 V_1 + C_i V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,0333 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = \frac{C_t V_b}{V_1 + V_2 + V_b} = 0,00161 \text{ mol.L}^{-1}$$

II.9 La réaction ne mettant en jeu que des solutés, elle ne peut pas être rigoureusement totale. En revanche, comme $K^0 \gg 1$, on peut faire l'hypothèse qu'elle sera quasi totale.

On fait un tableau d'avancement en concentrations (volume constant dans cette question), sachant que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est limitant (car le premier à s'annuler, pour $x_{\text{max}} = 0,0161 \text{ mol.L}^{-1}$) :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
$t = 0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,0161	0,0333	0	0
$t_{\infty} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon \approx 0$	0,0011	0,0323	0,0161

La concentration résiduelle en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se calcule en écrivant qu'à l'équilibre, $K^0 = Q_{\infty}$, soit donc

$$K^0 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\infty}^2 [\text{I}_2]_{\infty}}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\infty} [\text{I}^-]_{\infty}^2} = \frac{0,0323^2 \times 0,0161}{\varepsilon \times 0,0011^2}$$

On obtient alors $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration est bien complètement négligeable devant la concentration initiale en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ce qui valide l'hypothèse d'une réaction quasi-totale.

Au bout d'une durée « infini », le système contiendra les solutés aux concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] &= 1,1 \cdot 10^{-46} \text{ mol.L}^{-1} & [\text{I}^-] &= 0,0011 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,0323 \text{ mol.L}^{-1} & [\text{I}_2] &= 0,0161 \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

La réaction (R) est très favorable thermodynamiquement. Elle est quantitative aux temps longs.

II.10 On a immédiatement

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

II.11 La concentration en I^- reste constante pour deux raisons :

- ★ d'une part, tant qu'il y a des ions thiosulfate, tous les ions consommés par la réaction (R) sont régénérés par la réaction quasi instantanée $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$;
- ★ d'autre part, parce qu'il y a aussi des ions I^- dans la burette à exactement la même concentration $C_i = 0,0333 \text{ mol.L}^{-1}$. Donc à chaque fois qu'on verse un volume à la burette, cela ne dilue pas les ions I^- .

On peut donc écrire que $[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0$ à chaque instant.

Ainsi
$$v = k [\text{I}^-]_0^\beta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha \quad \text{avec } k_{\text{app}} = k [\text{I}^-]_0^\beta$$

II.12 La coloration bleue est due à la présence de diiode (l'empois d'amidon est un indicateur de la présence du diiode). Ceci se produit brusquement lorsque les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sont épuisés ; la réaction (R') s'arrête donc brusquement de détruire le diiode que (R) crée.

Lorsqu'on rajoute un volume à la burette, on apporte des ions thiosulfate : la réaction (R') peut donc reprendre et détruire le diiode présent. La coloration bleue disparaît, jusqu'à ce qu'elle réapparaisse quand le thiosulfate sera de nouveau épuisé.

II.13 Dans $V_b = 1,0 \text{ mL}$ délivré à la burette, il y a $C_t V_b = n_t$ d'ions thiosulfate. D'après le bilan de la réaction (R'), lorsque la coloration apparaît, c'est que la réaction (R') a détruit la quantité $\frac{n_t}{2}$ de diiode, qui avait été produit par la réaction (R). Entre 2 apparitions de coloration bleue, la réaction (R) avance donc de $\xi = \frac{n_t}{2} = \frac{C_t V_b}{2} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

On en déduit que la quantité de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ diminue d'autant. On divise par le volume dans le bécher, qui vaut $V_1 + V_2 + (1+i)V_b$, pour avoir le tableau de concentrations demandé.

II.14 Comme on l'a établi à la question 11. , la vitesse s'exprime dans les conditions de cette expérience par $v = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha$. Si on fait l'hypothèse que $\alpha = 1$, alors la loi devient :

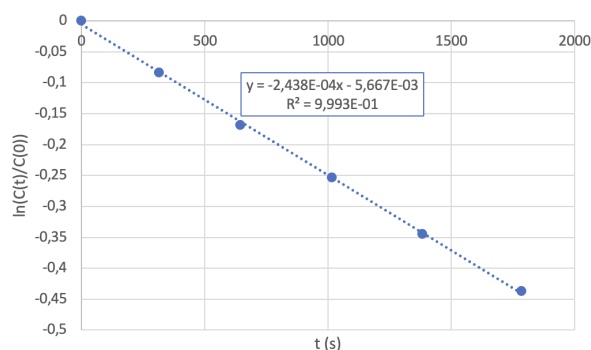
$$v = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Comme par ailleurs, $v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$, on en déduit par intégration que :

$$\ln \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \right) = -k_{\text{app}} t$$

Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, on doit donc reporter les points expérimentaux dans un graphe donnant $\ln \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \right)$ en fonction du temps. Si l'alignement des points est jugé satisfaisant, avec une ordonnée à l'origine de la droite modèle proche de zéro, alors l'ordre 1 sera validé.

On obtient le graphe suivant :



La régression linéaire $y = ax + b$ donne $a = -2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $b = -1,1 \cdot 10^{-2}$. Les points semblent être alignés et l'ordonnée à l'origine est telle que $b \approx 0$.

L'ordre $\alpha = 1$ est ainsi validé.

On peut donc se servir de la valeur de la pente de la droite de régression linéaire, qui est telle que $k = -a$.

d'où

$$k_{\text{app}} = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

II.15 Comme indiqué à la question 12., la constante cinétique que l'on détermine par ce protocole est une constante cinétique apparente. Elle inclut en effet la concentration en ions iodure :

$$k_{\text{app}} = k [\text{I}^-]_0^\beta$$

Si on recommence l'expérience en modifiant uniquement la concentration en ions iodure, telle que $[\text{I}^-]'_0 = 2 [\text{I}^-]_0$, alors on trouve une constante cinétique apparente différente telle que

$$k'_{\text{app}} = k [\text{I}^-]'_0^\beta$$

En divisant ces deux relations, on obtient :

$$\frac{k'_{\text{app}}}{k_{\text{app}}} = 2^\beta$$

Ainsi

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{k'_{\text{app}}}{k_{\text{app}}}\right)}{\ln(2)} = 1,03$$

La valeur recherchée pour β est entière. Ainsi, on en déduit que

$$\beta = 1$$

En prenant en compte cette valeur de β , on peut alors déterminer la constante k de la réaction :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{I}^-]_0} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

