

## DS4 : Cinétique chimique, filtrage – corrigé

### Exercice 1 : MICRO DE GUITARE ÉLECTRIQUE

1. — Lorsque  $\omega \rightarrow 0$ , la bobine se comporte comme un fil et le condensateur comme un interrupteur ouvert. À cause du condensateur, aucun courant ne circule dans la résistance et la tension à ses bornes est nulle. La loi des mailles donne alors  $\underline{s}(t) = e(t)$ .
- Lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ , la bobine se comporte comme un interrupteur ouvert et le condensateur comme un fil. On a alors directement  $\underline{s}(t) = 0$  (tension aux bornes d'un fil).

Le filtre laisse passer les basses fréquences et bloque les hautes fréquences, c'est donc un filtre pass-bas.

2. On détermine la fonction de transfert en utilisant un pont diviseur de tension :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{\underline{Z}_C}{\underline{Z}_L + \underline{Z}_R + \underline{Z}_C} = \frac{\frac{1}{jC\omega}}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{1}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \quad (1)$$

3. Comme on a un circuit *RLC* on pose directement  $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$  (vu l'expression que l'on cherche à obtenir, ça paraît un choix raisonnable). On a alors

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + jR\sqrt{\frac{C}{L}}\frac{\omega}{\omega_0}} \quad (2)$$

On obtient l'expression demandée en posant  $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$  et  $H_0 = 1$

4. Pour qu'il y ait une résonance, il faut que le gain  $G(\omega) = |\underline{H}(j\omega)|$  présente un maximum. On a

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}}} \quad (3)$$

La fonction  $G(\omega)$  admet un maximum si son dénominateur admet un minimum, et donc si la fonction  $f(\omega) = \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}$  admet un minimum. on calcule la fonction dérivée  $f'(\omega)$  et on cherche  $\omega_r$  telle que  $f'(\omega_r) = 0$  :

$$f'(\omega_r) = 2 \left(1 - \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2}\right) \times \left(-2\frac{\omega_r}{\omega_0^2}\right) + 2\frac{\omega_r}{Q^2\omega_0^2} \quad (4)$$

On suppose que  $\omega_r \neq 0$  et on a alors

$$f'(\omega_r) = 0 \Leftrightarrow -2Q^2 \left(1 - \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2}\right) + 1 = 0 \Leftrightarrow 1 - \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2} = \frac{1}{2Q^2} \Leftrightarrow \omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (5)$$

L'équation précédente n'a de solution réelle non nulle que si  $1 - \frac{1}{2Q^2} > 0$ , soit  $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Lorsque  $Q$  est grand, on a  $\omega_r \approx \omega_0$ .

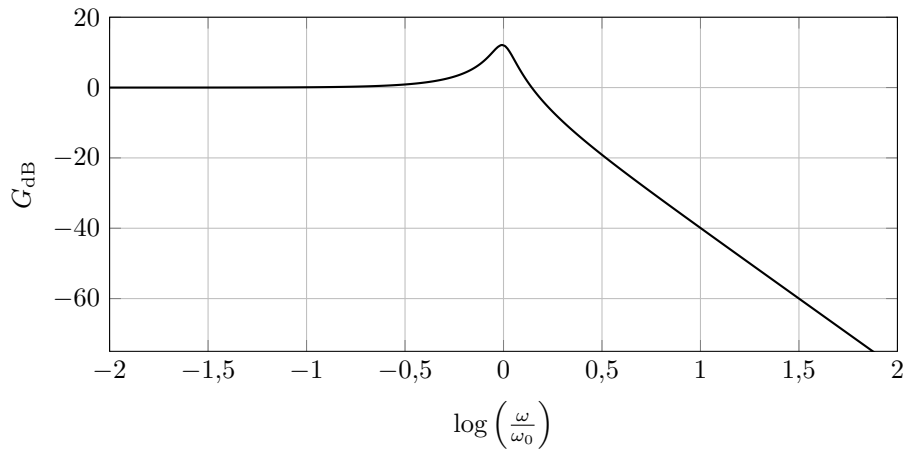
5. On commence par déterminer l'expression du gain en décibels :

$$G_{dB}(\omega) = 20 \log(G(\omega)) = 20 \log \left( \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}}} \right) = -10 \log \left( \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2} \right) \quad (6)$$

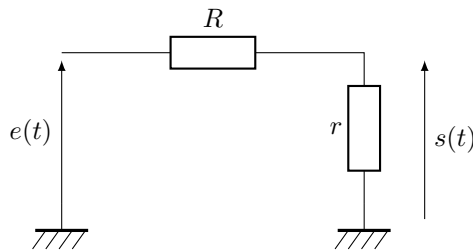
- Lorsque  $\omega \rightarrow 0$ ,  $G_{dB}(\omega) \rightarrow 0$  et le diagramme de Bode présente une asymptote horizontale ;
- lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $G_{dB}(\omega) \approx -40 \log \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$  et le diagramme de Bode présente une asymptote oblique de pente  $-40$  dB/décade et d'ordonnée à l'origine nulle.

—  $G_{dB}(\omega_0) = 20 \log(Q)$ .

Diagramme de Bode pour (par exemple)  $Q = 4$  :



6. Pour tracer expérimentalement un diagramme de Bode, il faut alimenter le filtre avec un GBF dont on fait varier la fréquence. Pour chaque fréquence, on note l'amplitude de la tension d'entrée et celle de la tension de sortie. Le rapport des deux amplitudes est égal au gain. On peut utiliser ces mesures pour tracer  $G_{dB}$  en fonction de  $\log(\omega)$ .
7. Ici on ne peut pas tracer expérimentalement le diagramme de Bode car la tension  $e(t)$  n'est pas accessible à l'expérience. On ne peut avoir accès qu'à  $s(t)$  .
8. On ne demande que le gain pour  $\omega = 0$  (régime continu). On peut faire un circuit équivalent du filtre à cette pulsation :



En utilisant un pont diviseur de tension, on obtient directement  $H_0 = \frac{r}{R+r}$  . Le potentiomètre sert à régler l'amplitude du signal fourni par le micro permettant au musicien de modifier le *volume* du son produit.

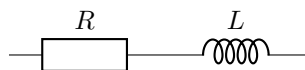
9. On utilise une association d'impédances complexes :  $R$  et  $L$  en série, le tout en parallèle avec  $C$ . On obtient :

$$\underline{Z} = \frac{\frac{1}{jC\omega} (R + jL\omega)}{\frac{1}{jC\omega} + R + jL\omega} = \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \tag{7}$$

10. Par définition, on a  $\underline{Z} = \frac{U_Z}{i}$  où  $i$  est l'intensité complexe circulant dans le circuit, fléchée pour que  $r$  et  $\underline{Z}$  soient en convention récepteur. On a aussi  $r = \frac{U_r}{i}$ . Avec ces deux relations, on obtient directement le résultat demandé

$$\underline{Z} = r \frac{U_Z}{U_r}$$

11. On a  $R = \underline{Z}(0) = r \frac{U_Z}{U_r}(0)$ . Il suffit donc de noter la valeur limite des deux courbes du graphique en  $\omega = 0$  et de la multiplier par  $r$ . On trouve  $\overline{R_F} \approx 15 \text{ k}\Omega$  (Fender) et  $\overline{R_D} \approx 7 \text{ k}\Omega$  (Dynasonic).
12. Si  $\underline{Z}$  est dominée par  $R$  et  $L$ , alors le modèle du micro ne fait apparaître que  $L$  et  $R$  en série



On a  $\underline{Z} \approx R + jL\omega$  et  $|\underline{Z}|^2 \approx R^2 + L^2\omega^2$ . Or,  $|\underline{Z}|^2 = r^2 \left| \frac{U_Z}{U_r} \right|^2$ . On obtient donc bien  $L \approx \frac{1}{\omega} \sqrt{\left( r \left| \frac{U_Z}{U_r} \right| \right)^2 - R^2}$

On se place donc à  $f = 1 \text{ kHz}$  et on utilise les données du graphique et les valeurs de  $R$  pour trouver les valeurs de  $L$  :

- Pour le micro **Fender**, on trouve  $\overline{L_F} \approx 9 \text{ H}$
  - Pour le micro **Dynasonic**, on trouve  $\overline{L_D} \approx 2 \text{ H}$
13. Les relevés expérimentaux montrent pour les deux micros des pics de résonance bien marqués, on en déduit que leurs facteurs de qualités sont grands et on fera l'hypothèse que  $Q \gg 1$  pour les deux micros. Lorsque  $Q \gg 1$  et  $\omega = \omega_0$ , on a  $|\underline{Z}| \approx RQ^2 = \frac{L}{RC}$ . Donc si on se place à la résonance, on a  $C = \frac{L}{R|\underline{Z}|}$ . À la résonance, on a
- Pour le micro **Fender**,  $|\underline{Z}| = 200r = 2 \text{ M}\Omega$ , ce qui donne  $\overline{C_F} \approx 300 \text{ pF}$
  - Pour le micro **Dynasonic**,  $|\underline{Z}| = 700r = 7 \text{ M}\Omega$ , ce qui donne  $\overline{C_F} \approx 20 \text{ pF}$
14. On a vu à la question 4 que la pulsation de résonance est proche de la pulsation propre du circuit lorsque le facteur de qualité est suffisamment grand. On peut calculer les facteurs de qualité des deux microphones et on trouve  $Q_F \approx 11$  et  $Q_D \approx 21$ , donc l'approximation est valable et le pic de résonance observé sur la courbe de la figure 4 se trouve au même endroit que celui du gain.
- On remarque alors que le micro Fender possède une résonance autour de 3 kHz, dans la partie aigue du spectre audible. Le micro dynasonic présente, de son côté, une résonance à une fréquence de 25 kHz c'est-à-dire dans les ultrasons.
- La présence d'un pic de résonance pour les sons aigus du micro Fender explique pourquoi il sonne plus aigu que le micro Dynasonic.**

## Exercice 2 : DÉCOLORATION DU VERT DE MALACHITE

### I – Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert de malachite

1. Vu sa définition, A est sans unité ; ℓ est une longueur en mètres ; c est une contraction en mol m<sup>-3</sup>. Et d'après la loi de Beer-Lambert, on en déduit que ε est en m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.
2. Si on veut mesurer l'évolution de l'absorbance de la solution de vert de malachite, il faut se placer à une longueur d'onde où le vert de malachite absorbe beaucoup la lumière. Il est donc plus judicieux de se placer au maximum d'absorption c'est-à-dire vers λ = 620 nm.
3. On veut préparer une solution fille dont la concentration est égale au cinquième de celle de la solution mère (soit un facteur de dilution de 5). Pour cela, on peut par exemple prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume  $V_M = 10 \text{ ml}$  de la solution mère, le verser dans une fiolle jaugée de volume  $V_F = 50 \text{ ml}$  et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.  
La concentration de la solution ainsi préparée sera alors bien  $C_F = \frac{C_M V_M}{V_F} = \frac{C_M}{5}$
4. La loi de Beer-Lambert prévoit que l'absorbance soit proportionnelle à la concentration de l'espèce qui absorbe la lumière. Comme les points du graphique s'alignent suivant une droite qui passe par l'origine, on en conclut que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.  
Le coefficient directeur de la droite est égal à  $\varepsilon \ell$ . Graphiquement, on trouve le le coefficient directeur de la droite vaut  $\alpha = \frac{0,58}{1 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}} = 58 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . On a alors

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{\ell} \approx 5,8 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

### II – Détermination de la loi de vitesse

5. —  $\overline{c_1} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$
- $\overline{c_2} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$

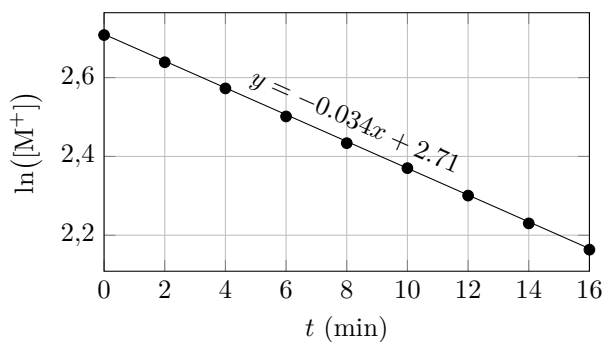
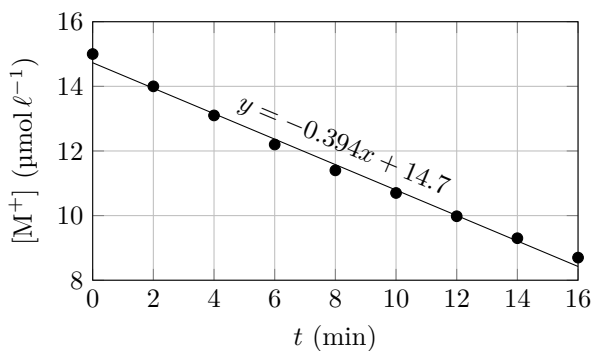
On remarque que  $\overline{c_2} \gg \overline{c_1}$ , c'est une dégénérescence de l'ordre par rapport à HO<sup>-</sup>, cette expérience sera sensible à l'ordre partiel par rapport à M<sup>+</sup>.

6. La loi de vitesse de la réaction s'écrit  $v = k[\text{HO}^-]^\alpha [\text{M}^+]^\beta$ . Comme on fait une expérience de dégénérescence de l'ordre, on considérera que la concentration en ions HO<sup>-</sup> reste constante égale à  $\overline{c_2}$  au cours du temps, et on pourra écrire  $v = k_{\text{app}}[\text{M}^+]^\beta$ , avec  $\overline{k_{\text{app}}} = k \overline{c_2}^\alpha$ .

De plus, par définition de la vitesse de réaction, on a  $v = -\frac{d[M^+]}{dt}$ . En égalant les deux expressions de  $v$  on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d[M^+]}{dt} + k_{\text{app}}[M^+]^\beta = 0 \quad (2)$$

- Dans l'hypothèse où  $\beta = 0$ , on obtient l'équation différentielle :  $\frac{d[M^+]}{dt} = -k_{\text{app}}$ , dont la solution générale est  $[M^+](t) = -k_{\text{app}}t + B_1$ . On détermine  $B_1$  avec la condition initiale  $[M^+](0) = c_1 = B_1$ . Soit finalement  $[M^+](t) = c_1 - k_{\text{app}}t$
- Dans l'hypothèse où  $\beta = 1$ , l'équation différentielle devient  $\frac{d[M^+]}{dt} + k_{\text{app}}[M^+] = 0$ . La solution générale de cette équation est  $[M^+](t) = B_2 e^{-k_{\text{app}}t}$ . On détermine  $B_2$  en utilisant la condition initiale  $[M^+](0) = c_1 = B_2$  et on obtient finalement  $[M^+](t) = c_1 e^{-k_{\text{app}}t}$ .
- Pour tester un **ordre 0** il faut tracer  $[M^+]$  en fonction du temps ;  
— Pour tester un **ordre 1** il faut tracer  $\ln([M^+])$  en fonction du temps.
- On trace les deux graphiques demandés, et on tente une régression linéaire sur chacun d'eux :



Les données semblent plus compatibles avec l'hypothèse d'un ordre 1. On voit clairement sur le graphique de gauche une courbure dans l'alignement des points.

- Le coefficient directeur de la droite de régression dans l'hypothèse d'un ordre 1 est égal à  $-k_{\text{app}}$ . On a donc directement  $k_{\text{app}} \approx 3,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
- On a montré plus tôt que  $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^-]^\beta$ , donc  $\log(k_{\text{app}}) = \log(k) + \alpha \log([\text{HO}^-])$ . Donc  $\log(k)$  correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite tracée et  $\alpha$  correspond à sa pente. On trouve directement  $\alpha = 1$  et  $k = 6,46 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . L'ordre global de la réaction est égal à 2.
- Les réactifs sont introduits en proportion stoechiométrique, la loi de vitesse fera donc apparaître l'ordre global de la réaction (égal à 2). On sait que pour une réaction d'ordre 2, la concentration en ions  $M^+$  au cours du temps est donnée par

$$\frac{1}{[M^+](t)} = \frac{1}{[M^+](0)} + kt \quad (3)$$

Comme  $[M^+](t_{95}) = 0,05[M^+](0)$ , on peut écrire :

$$\frac{1}{[M^+](0)} + kt_{95} = \frac{1}{0,05[M^+](0)} \Leftrightarrow t_{95} = \frac{19}{k[M^+](0)} = \frac{19}{kc_0} \approx 294 \text{ s} \quad (4)$$

### III – Détermination de l'énergie d'activation

- On utilise la loi d'Arrhénius aux deux températures données :  $k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ , et  $k' = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT'}\right)$ . En divisant membre à membre les deux égalités, on obtient

$$\frac{k}{k'} = \exp\left(-\frac{E_A}{RT} + \frac{E_A}{RT'}\right) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{k}{k'}\right) = E_A \left(\frac{1}{RT'} - \frac{1}{RT}\right) \Leftrightarrow E_A = \frac{\ln(k/k')}{\frac{1}{RT'} - \frac{1}{RT}} \approx 19,9 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (5)$$