

Devoir surveillé n° 2

28 septembre 2024

durée 2h

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale à l'enseignant se trouvant dans la salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Préciser sur chaque copie votre nom en MAJUSCULES et votre prénom en minuscule. **Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.**

Ce sujet est composé de deux exercices qui doivent chacun être traité sur copies séparées.

I- Chimie : Synthèse du plexiglass

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). La marque Plexiglass[®] a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm. Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois « verre acrylique ».

Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu. La suite de l'étude concerne la cinétique de la polymérisation du PMMA.

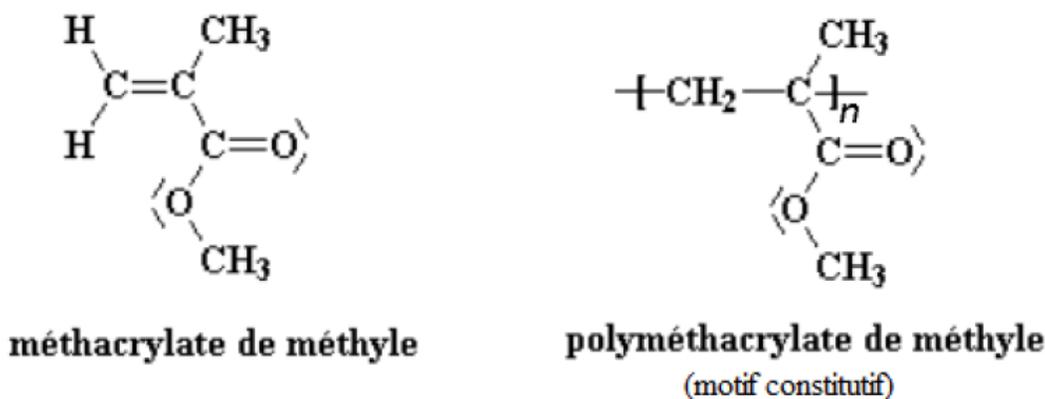


Figure 1 Formules du monomère et d'un motif du polymère constitutif du plexiglass.

Aide aux calculs : $\log(6) = 0,778$ $\left(\frac{773}{4}\right)^{1/3} = 5,7815$ $773^{1/3} = 9,1775$

A- Synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

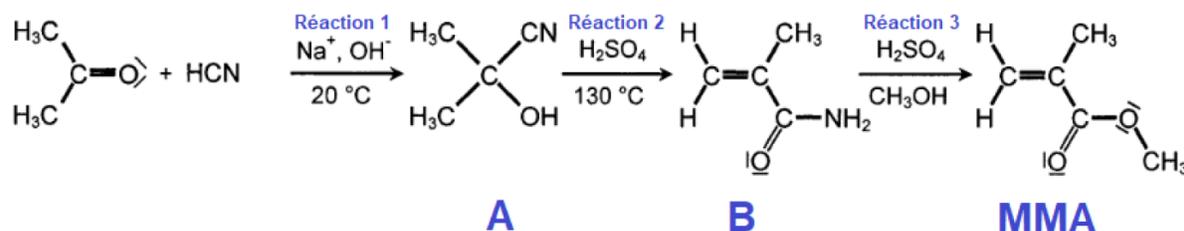


Figure 2 Synthèse du MMA (monomère du PMMA).

- Établir le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H₂O, sans oublier de faire figurer les doublets d'électrons non liants.
- Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison CN.
- Justifier que la molécule HCN est polaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.
- On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

Au cours de la réaction 1 (Figure 2) il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na⁺ et HO⁻.

- Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).
- Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau.

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acidobasiques en figure 3.

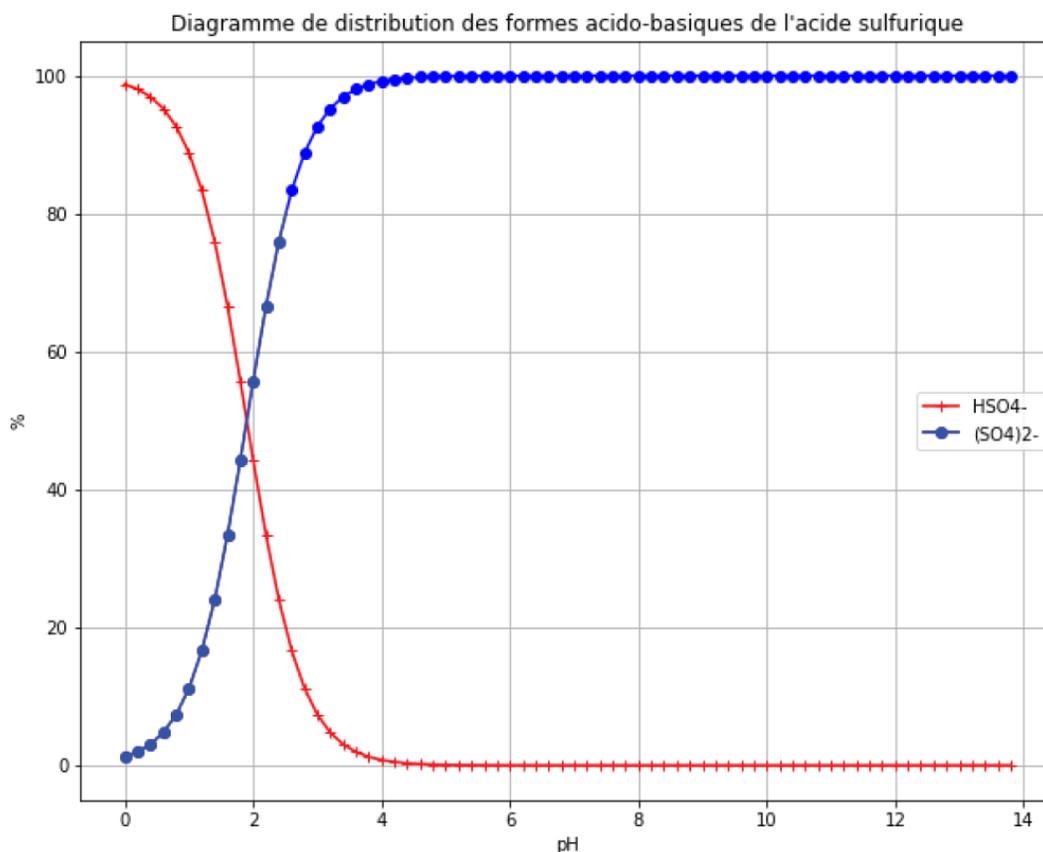


Figure 3 Diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique.

- Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.
- Déduire de ce diagramme le pK_a du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$. Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.
- Écrire le bilan de la réaction 3 (Figure 2) sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le MMA pourra être noté $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

B- Étude d'un sous-produit : le sulfate d'ammonium

À l'issue de la réaction 3, on souhaite séparer les différents constituants obtenus, dont le sulfate d'ammonium que l'on cherche à faire précipiter. Nous allons nous intéresser à la solubilité de sulfate d'ammonium.

- Justifier que le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est très soluble dans l'eau.
- Sachant que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se dissout dans l'eau sous la forme d'ions NH_4^+ et SO_4^{2-} , déterminer sa solubilité molaire à 25 °C dans de l'eau pure. Quelle est la relation qui permet de déterminer la valeur de la solubilité massique ?
- Le milieu réactionnel de la réaction 3 présente une concentration initiale élevée en ions sulfate SO_4^{2-} . Expliquer comment est modifiée la solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans une solution contenant déjà initialement des ions sulfate SO_4^{2-} par rapport à celle calculée dans l'eau pure.

Parmi les multiples applications du sulfate d'ammonium, il y a son utilisation comme engrais pour acidifier des sols alcalins.

- Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ ? Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^- . Proposer un adjectif pour qualifier la transformation chimique correspondante.

C- Cinétique de la polymérisation du PMMA

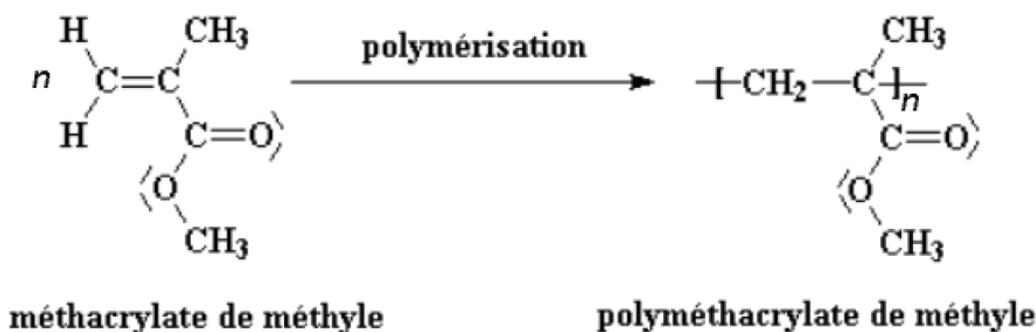


Figure 4 Réaction de polymérisation du MMA en PMMA.

- Dans un modèle simple la cinétique de réaction de polymérisation est d'ordre 1. Donner la forme de la loi de vitesse de la polymérisation de constante k en fonction de la concentration en monomère $[\text{MMA}]$ sachant qu'il faut prendre, pour l'espèce MMA, un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour exprimer sa vitesse de disparition. Préciser l'unité de k .
- En déduire la loi d'évolution temporelle de la concentration en monomère $[\text{MMA}](t)$.
- Établir la relation entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse k .
- Citer la loi d'Arrhénius. Dans le cas où la température de polymérisation varie de 50 °C à 55 °C, exprimer la variation relative de la vitesse de polymérisation v_p . Poser l'application numérique. L'application numérique donne 73 %. Commenter cette valeur.

Données :

Numéros atomiques des éléments H, C, N et O : $Z(\text{H})=1$; $Z(\text{C})=6$; $Z(\text{N})=7$ et $Z(\text{O})=8$

Masse molaire de $\text{Na}(\text{OH})$: $M_{Na}(\text{OH}) = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 132,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $pK_a = 9,2$

Produit de solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans l'eau à 25 °C : $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=773$

Énergie d'activation de la polymérisation du MMA : $E_a = 162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

II- Physique : Accordeur de guitare

Nous allons étudier quelques aspects d'un accordeur de guitare. La problématique est la suivante.

- La guitare comporte six cordes : Mi grave, La, Ré, Sol, Si, Mi aigu.
- Les fréquences fondamentales théoriques de vibration de ces cordes, notées f_{ac} , sont données dans le tableau 1.

Corde	fréquence f_{ac}
Mi grave	82,4 Hz
La	110,0 Hz
Ré	146,8 Hz
Sol	196,0 Hz
Si	246,9 Hz
Mi aigu	329,6 Hz

Tableau 1 Fréquences fondamentales de vibration des cordes de guitare

- On souhaite accorder une corde *légèrement* désaccordée : on notera f_{co} la fréquence fondamentale de vibration de la corde en question.

Principe de l'accordeur

- Sélection de la corde à accorder (donc f_{ac} est fixée).
- Création d'un signal carré de référence de fréquence f_{ac} avec un oscillateur de type astable.
- Enregistrement du signal $u_e(t)$ provenant de l'excitation de la corde à accorder : signal quelconque, d'amplitude assez faible, de fréquence f_{co} .
- Amplification et filtrage de ce signal.
- Extraction de la fondamentale du signal : obtention d'un signal sinusoïdal de fréquence f_{co} par l'utilisation d'un filtre à fréquence caractéristique réglable par le signal extérieur de référence.
- Mise en forme de ce signal : obtention d'un signal carré de fréquence f_{co} .
- On a donc à disposition deux signaux carrés (signaux logiques) de fréquences respectives f_{ac} et f_{co} . Dans les accordeurs récents le traitement est numérique : les signaux sont envoyés dans un calculateur numérique intégré qui calcule l'écart de fréquence et indique à l'utilisateur quand la corde est accordée, c'est-à-dire quand $f_{co} = f_{ac}$.

Ce principe général est schématisé sur la figure 1.

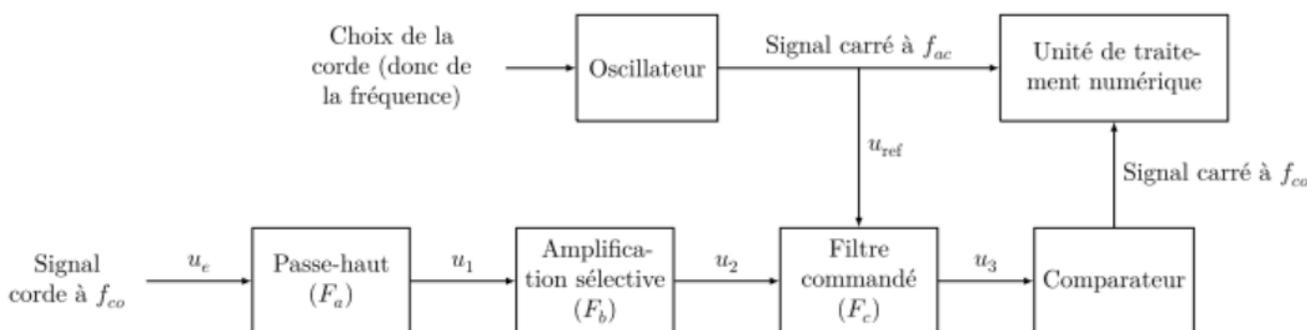


Figure 1 Principe de fonctionnement de l'accordeur de guitare

Ce problème s'intéresse au traitement du signal venant de la corde.

Aide aux calculs : $2\pi \times 68 \times 47 \approx 20000$ $10^{-0,3} \approx 0,5$ $\frac{50}{11} = 4,55$

A- Le signal

La figure 2 montre un exemple de signal électrique à la sortie du micro d'une guitare électrique.

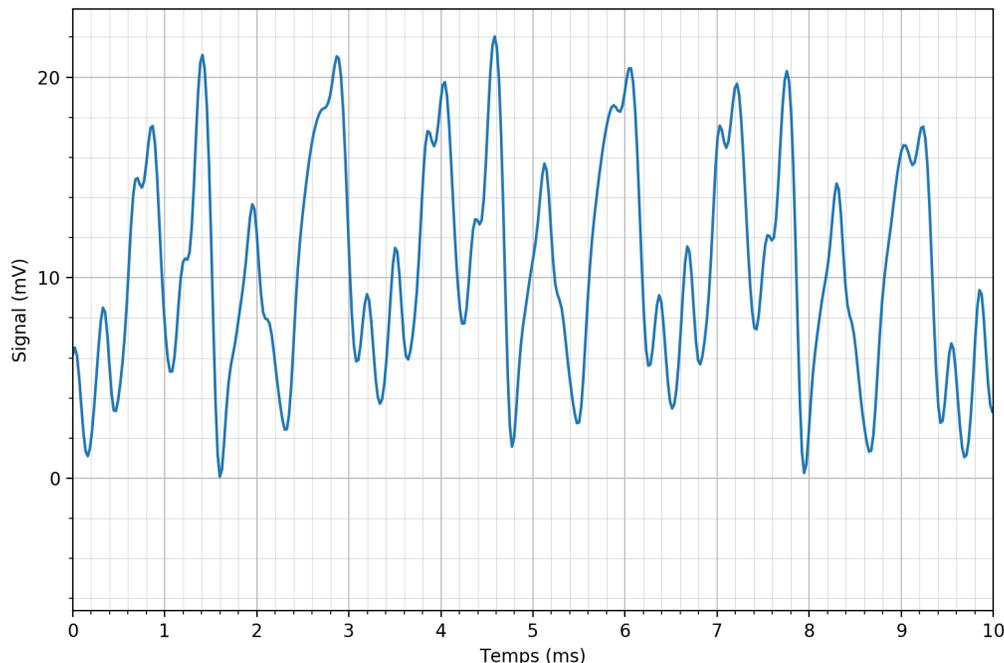


Figure 2 Signal de la guitare

1. Donner une valeur approchée de la valeur moyenne de ce signal.
2. Donner une estimation de la valeur de la fréquence de ce signal (on peut supposer qu'en première approximation le signal est périodique).
3. De quelle corde de guitare s'agit-il ?
4. L'analyse spectrale de ce signal fera-t-elle apparaître des harmoniques ? Justifier.

B- Premier filtre

Avant toute chose, le signal électrique provenant du micro de la guitare est envoyé sur le filtre de la figure 3 (filtre (F_a)).

5. En supposant l'entrée sinusoïdale, définir et exprimer la fonction de transfert $\underline{H}_1(j\omega)$ de ce filtre en fonction de R_1 , C_1 et de la pulsation ω du signal.
6. De quel type de filtre s'agit-il ? Faire apparaître une pulsation caractéristique ω_1 en fonction de R_1 et C_1 et préciser sa signification.
7. Tracer sans calcul l'allure du diagramme de Bode asymptotique relatif au gain.
8. On a choisi $R_1 = 100 \text{ k}\Omega$ et $C_1 = 100 \text{ nF}$. Calculer la fréquence de coupure f_1 à -3 dB de ce filtre. Au vu de l'allure du signal de la figure 2, quel est le rôle de ce premier filtre ?

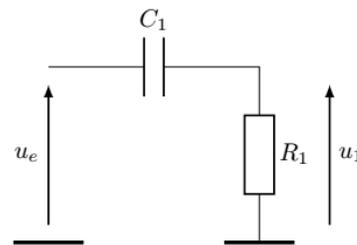


Figure 3 Filtre (F_a)

C- Deuxième filtre

Dans cette sous-partie, les signaux sont sinusoïdaux et les amplificateurs linéaires intégrés (ALI) sont supposés idéaux, de gain infini et fonctionnent en régime linéaire.

9. Soit le filtre de la figure 4(a). Déterminer sa fonction de transfert \underline{H} en fonction de \underline{Z} et \underline{Z}' .
10. Que devient \underline{H} si \underline{Z} et \underline{Z}' sont des résistances ($\underline{Z} = R$, $\underline{Z}' = R'$) ? Quel est, dans ce cas, l'intérêt du montage ?

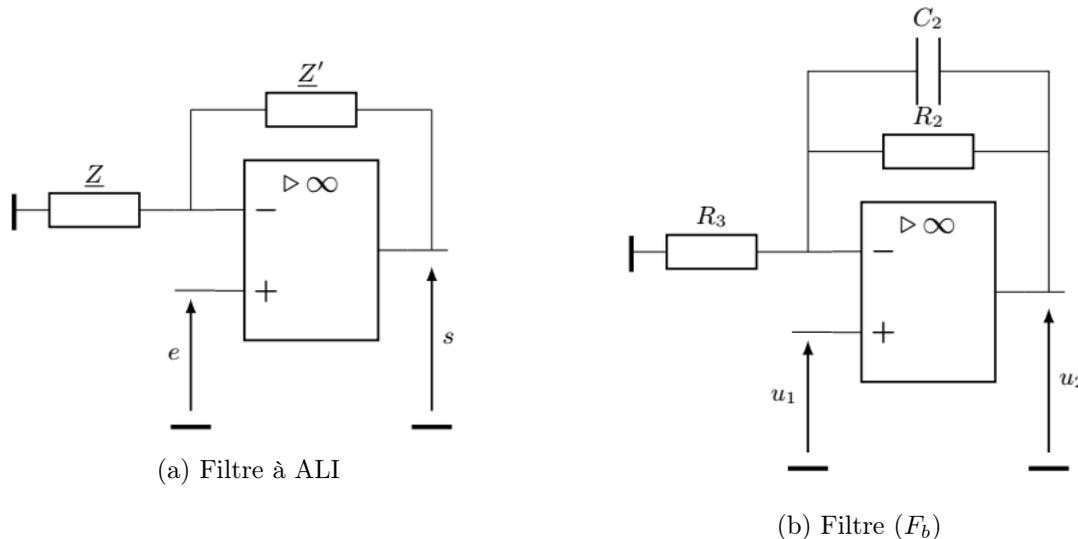


Figure 4 Deux filtres

En sortie du filtre de la figure 3, le signal $u_1(t)$ est envoyé sur le filtre de la figure 4(b) (filtre(F_b)).

11. Quelle est l'impédance \underline{Z}_{eq} de la branche constituée par R_2 en parallèle avec C_2 ?
12. Dédurre de la question 6 l'expression de la fonction de transfert \underline{H}_2 de ce filtre en fonction de R_2 , R_3 et C_2 .
13. Mettre \underline{H}_2 sous la forme

$$\underline{H}_2 = 1 + \frac{G_0}{1 + j\omega/\omega_2}$$

et donner les expressions de G_0 et ω_2 .

14. Calculer numériquement la fréquence caractéristique f_2 correspondant à ω_2 ainsi que le gain G_0 si $R_2 = 680 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 6 \text{ k}\Omega$ et $C_2 = 470 \text{ pF}$. Expliquer quel est le rôle de ce second filtre.

D- Filtrage (très) sélectif commandé

On souhaite maintenant sélectionner la fréquence fondamentale f_{co} du signal u_2 , dont la valeur est à priori voisine de celle de la fréquence fondamentale théorique de vibration de la corde sélectionnée sur l'accordeur (f_{ac}) (on suppose que la corde est légèrement désaccordée). On suppose pour la suite que c'est la corde Mi aigue que l'on souhaite accorder.

Le principe du filtre (F_c) est que sa fréquence caractéristique soit réglée par le signal de référence de fréquence f_{ac} . Ce type de commande (à capacité commutée) sera précisé dans la sous-partie F.

La figure 5 représente le diagramme de Bode relatif au gain du filtre (F_c) tracé à deux échelles différentes.

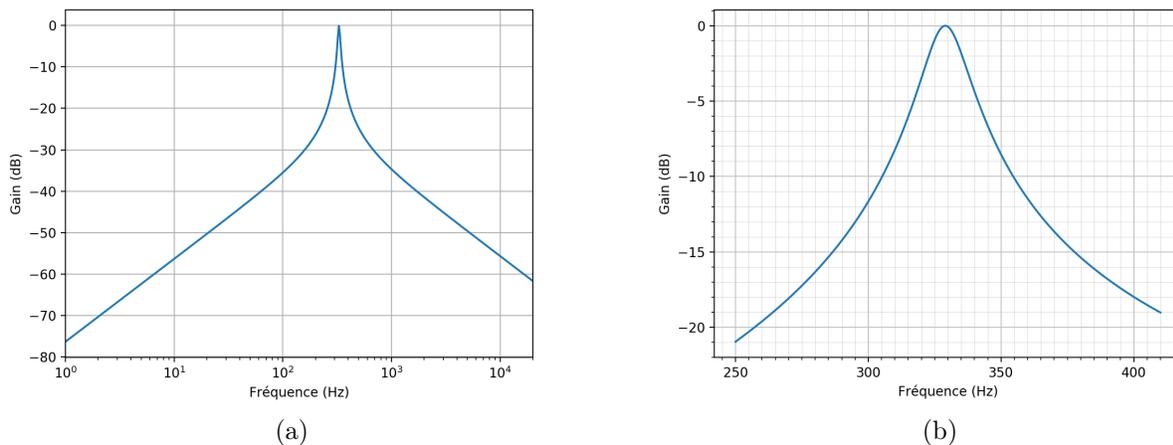


Figure 5 Diagramme de Bode en gain du filtre (F_c)

15. Dire en le justifiant rapidement, de quel type de filtre il s'agit. Quelle est sa fréquence centrale caractéristique ?
16. Donner une estimation de sa bande-passante à -3 dB après l'avoir définie.
17. Si la corde est désaccordée à $f_{co} = 315$ Hz, estimer, en le justifiant, de quel facteur est atténuée sa composante spectrale fondamentale en sortie de ce filtre.

La figure 6 correspond au spectre du signal d'entrée u_e représenté sur la figure 2.

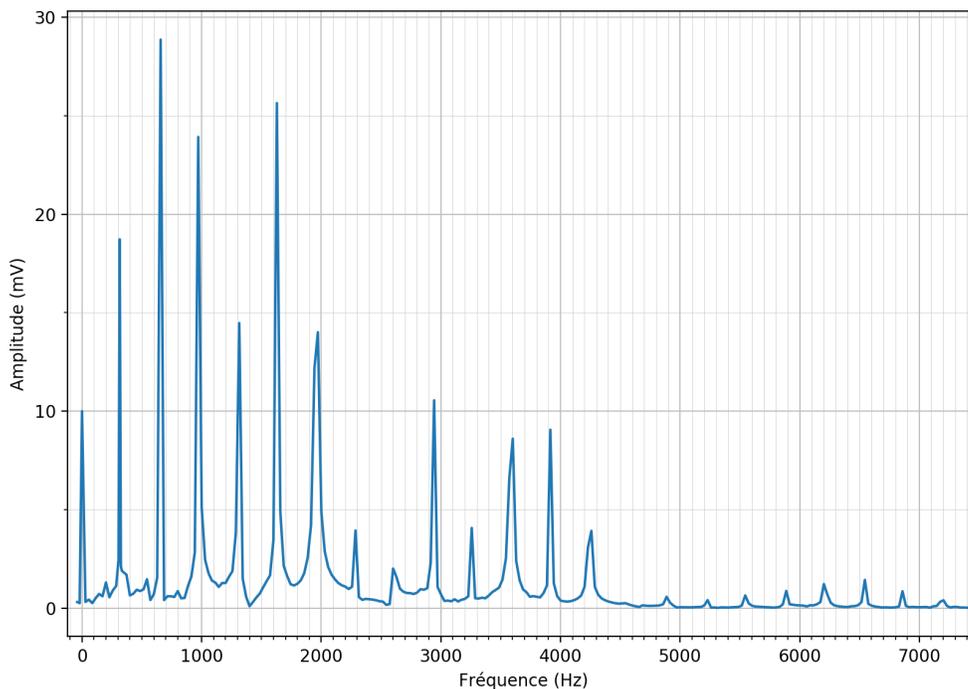


Figure 6 Spectre du signal d'entrée

18. Justifier qu'il est parfaitement cohérent qu'il s'agisse du spectre du signal de la figure 2.
19. En le justifiant soigneusement, dire quel spectre de la figure 7 correspond à la sortie du premier filtre (F_a).
20. Même question, pour la sortie du filtre (F_b).
21. Tracer l'allure du spectre du signal en sortie du filtre (F_c). Tracer l'allure du signal (temporel) correspondant.

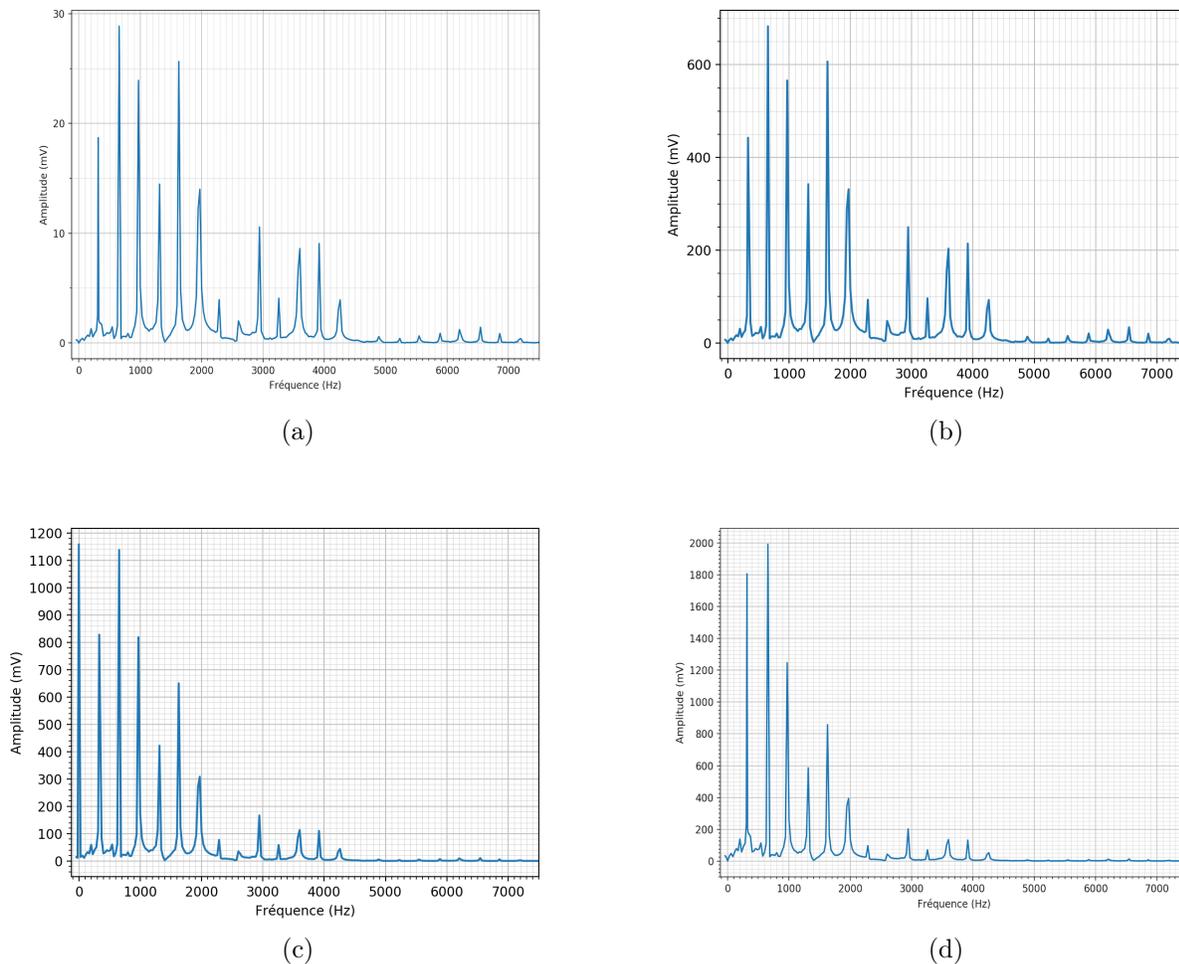


Figure 7 Spectres

E- Mise en forme

À la sortie de l'étage précédent, le signal est donc proche d'un signal sinusoïdal de fréquence f_{co} et d'amplitude dépendant de la force avec laquelle on a gratté la corde, mais de l'ordre du volt. Pour effectuer un traitement numérique qui permettra de comparer f_{co} à la fréquence théorique f_{ac} on souhaite fabriquer à partir du signal précédent un signal créneau de fréquence f_{co} . Pour cela, on utilise un comparateur à hystérésis, représenté figure 8.

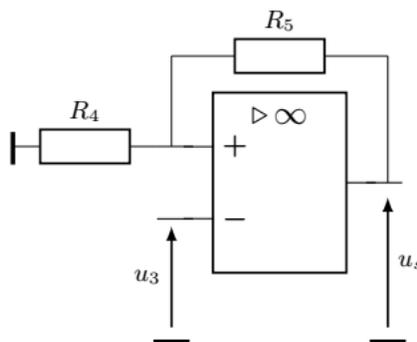


Figure 8 Comparateur à hystérésis

On note U_{sat} la tension de saturation de l'ALI et on suppose que l'ALI est idéal. Le signal u_3 est sinusoïdal alternatif d'amplitude 1 V et de fréquence f_{co} (c'est le signal sortant du filtre sélectif (F_c)).

22. Qu'est ce qui permet d'être certain que l'ALI fonctionne en régime saturé? Rappeler les propriétés d'un ALI idéal en régime saturé.
23. Exprimer V^+ le potentiel de la borne non inverseuse de l'ALI en fonction de R_4 , R_5 et u_s . En déduire l'expression de $\varepsilon = V^+ - V^-$.
24. Comment varie ε quand u_3 varie (u_s étant fixé)?

Supposons que u_3 soit suffisamment faible pour que ε soit strictement positif. Le signal u_3 est sinusoïdal alternatif d'amplitude 1 V et de fréquence f_{co} (c'est le signal sortant du filtre sélectif (F_c)).

25. Quelle est la valeur de u_s ? À partir de cette situation, u_3 augmente : exprimer en fonction des données la valeur U_{seuil} de u_3 pour laquelle on observera le basculement de u_s . Quelle est alors la nouvelle expression de ε ?
 26. À partir de cette nouvelle situation, traiter le cas où u_3 diminue.
 27. Représenter finalement le cycle d'hystérésis de ce montage : $u_s = f(u_3)$.
- Dans le cadre de l'accordeur de guitare, $R_4 = 1 \text{ k}\Omega$, $R_5 = 10 \text{ k}\Omega$ et $U_{sat} = 5 \text{ V}$.
28. Tracer sur le document réponse l'allure du signal de sortie $u_s(t)$ correspondant aux deux exemples de signal $u_3(t)$ proposés.
 29. Que peut-il se passer si la corde est vraiment trop désaccordée?

F- Retour sur le filtre sélectif commandé

Regardons plus en détails la manière de fabriquer le filtre (F_c) dont la fréquence centrale est commandée par un signal carré externe. On utilise pour cela un filtre à **capacité commutée**.

Soit un condensateur de capacité C aux bornes duquel on applique une tension u_c .

30. Rappeler l'expression de la charge q transférée au condensateur en fonction de C et u_c . On précisera, à l'aide d'un schéma, les conventions utilisées.

On monte maintenant le condensateur de capacité C_k entre deux interrupteurs commandés notés K_A et K_B , comme l'indique la figure 9.

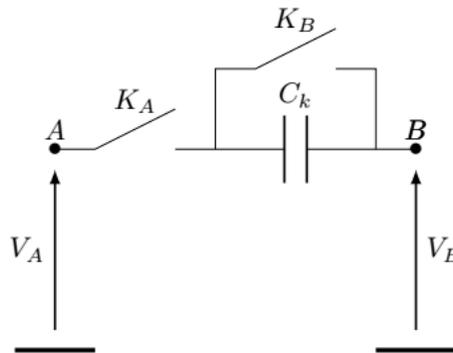


Figure 9 Capacité commutée

On fait les hypothèses suivantes.

- Les interrupteurs sont idéaux (d'impédance infinie quand ils sont ouverts et nulle quand ils sont fermés).
- Ils sont toujours dans des états *complémentaires* : si K_A est ouvert, alors K_B est fermé et inversement.
- Ils sont commandés de manière périodique par un signal extérieur (signal u_{ref} carré périodique de fréquence f_k (période T_k)) de telle sorte que :
 - sur l'intervalle $[0, T_k/2[$: K_A est fermé et K_B ouvert ;
 - sur l'intervalle $[T_k/2, T_k[$: K_A est ouvert et K_B fermé.
- Les condensateurs ont le temps de se charger/décharger sur chaque intervalle de temps.
- La période T_k est faible devant tous les autres temps caractéristiques.

31. Donner les expressions de q_1 et q_2 , les charges portées par l'armature du condensateur reliée directement au point B respectivement sur l'intervalle $[0, T_k/2[$ et $[T_k/2, T_k[$. On précisera les conventions utilisées.

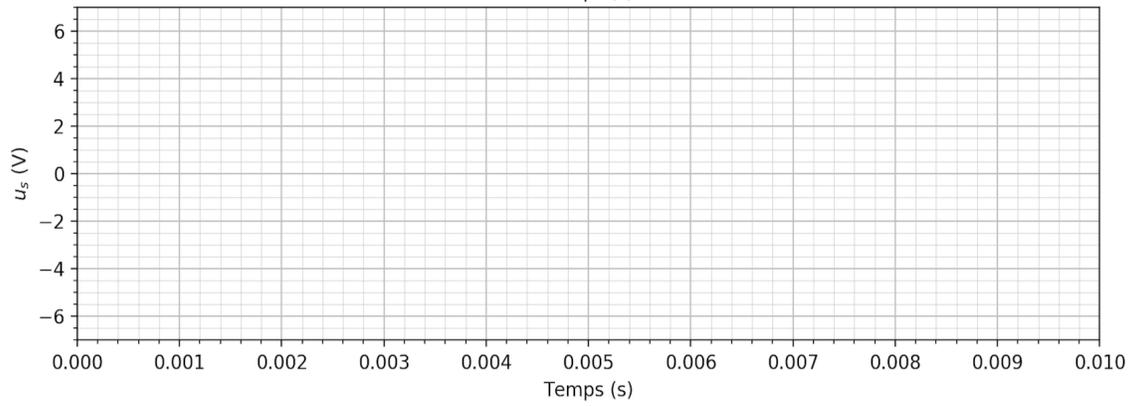
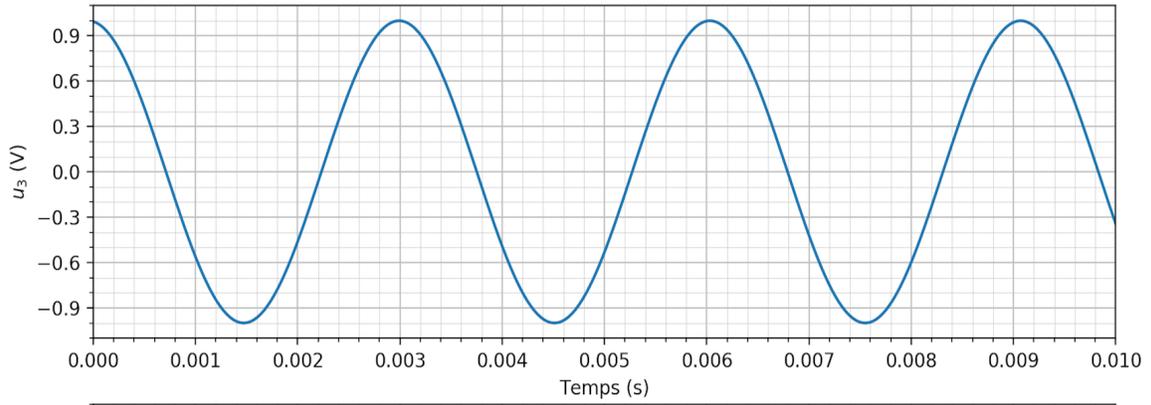
On en déduit $\delta q = q_2 - q_1$ la charge transférée de l'entrée vers la sortie en une période.

32. À quoi est alors égale la charge totale Q transférée de l'entrée vers la sortie en un temps $t \gg T_k$?
33. En déduire l'expression de l'intensité moyenne I_m associée à ce transfert en fonction de V_A , V_B , C_k et f_k .
34. Pourquoi peut-on en conclure que ce dipôle AB se comporte comme une résistance R_k ? Donner l'expression de cette résistance en fonction de f_k et C_k .

La capacité commutée se comporte donc comme une résistance R_k dont la valeur est commandée par un signal extérieur et plus exactement par la fréquence f_k de ce signal.

35. Expliquer qualitativement comment utiliser cette capacité commutée pour créer des filtres dont la fréquence caractéristique est réglée par le signal de référence u_{ref} et, en particulier, un filtre du type recherché pour (F_c).

DOCUMENT RÉPONSE
Premier exemple



Deuxième exemple

