

PT : DS de Physique-Chimie n°1

Durée : 4 heures

Vous êtes priés de faire attention à la présentation et à la rédaction.

Tout résultat non justifié ne sera pas pris en compte.

Faire chaque exercice sur une copie différente.

La calculatrice est interdite

PHYSIQUE :

Exercice 1 : Haut-parleur

Le signal électrique est transformé en signal sonore par le biais d'un haut-parleur. La membrane et la bobine du haut-parleur sont solidaires l'une de l'autre. L'ensemble est appelé *équipage mobile* et sa masse est notée m .

La bobine circulaire est réalisée par l'enroulement d'un fil de longueur $\ell = 2\pi Na$. On pourra la considérer comme l'union de N spires identiques de rayon a

L'équipage mobile est relié au bâti par un ressort de raideur k d'axe Oz . La bobine évolue dans l'entrefer d'un aimant imposant un champ magnétique stationnaire radial (voir **figure 1**).

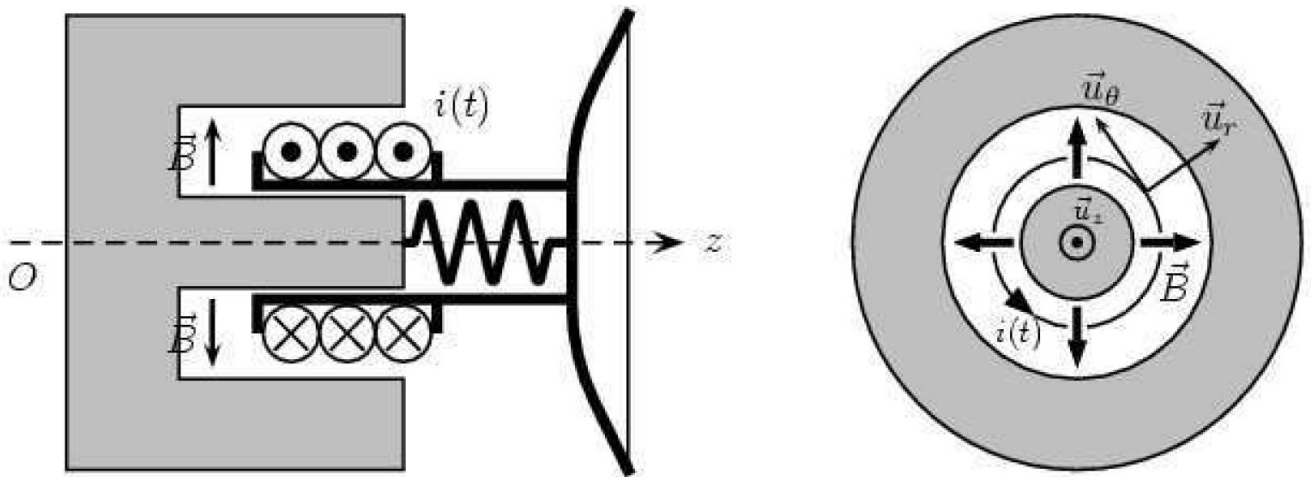


FIG. 1 - Modèle d'un haut-parleur

Du point de vue mécanique,

- on note respectivement z et $\vec{v} = v \vec{u}_z$ la position et la vitesse de l'équipage mobile qui se translate sans frottements solides ;
- on note \vec{F}_r la force de rappel élastique exercée par le ressort ;
- on note $\vec{F}_f = -f\vec{v}$, la force de frottements fluides que subit la membrane lors de ses déplacements dans l'air.

Du point de vue électrique,

- on notera R la résistance du bobinage et L son inductance ;
- un courant électrique d'intensité $i(t)$ peut circuler dans le fil bobiné, sous l'effet de la tension $v_s(t)$ dont il n'est pas nécessaire de connaître l'expression.

APPROCHE THÉORIQUE

Principe de fonctionnement du haut-parleur

- 1.1) Lorsque le haut-parleur est alimenté, on observe la mise en mouvement de la membrane de celui-ci. Expliquer qualitativement l'origine de ce mouvement.
- 1.2) À l'aide d'un schéma clair et détaillé d'un tronçon de spire, représenter et exprimer la force élémentaire s'exerçant sur l'élément de courant $i \cdot d\vec{\ell}$. Montrer que sa résultante sur l'ensemble de la bobine vaut :

$$\vec{F}_L = -i2\pi NaB\vec{u}_z$$

- 1.3) Le mouvement de l'équipage mobile dans l'entrefer est responsable de l'apparition d'une grandeur électrique. Justifier qualitativement son existence et préciser sa nature (tension, courant, impédance...). Quelle relation lie la puissance P_L des forces de Laplace à la puissance P_e cédée par la fem d'induction au circuit ? En déduire l'expression de la fem induite $e(t)$. Faire un schéma électrique équivalent au haut-parleur faisant apparaître l'intensité du courant i .

Mise en équations différentielles

- 1.4) Établir l'équation différentielle électrique que vérifie l'intensité $i(t)$ du courant circulant dans la bobine alimentée par la tension $v_s(t)$.
- 1.5) La position d'équilibre de l'équipage mobile quand l'intensité du courant $i = 0$ est choisie comme origine, i.e. elle correspond à $z = 0$. Montrer que l'équation différentielle du mouvement de l'équipage mobile s'écrit :

$$m\ddot{z} = -kz - f\dot{z} - 2\pi NaBi$$

Impédance du haut-parleur

- 1.6) On s'intéresse à la réponse du système soumis à une excitation électrique sinusoïdale de la forme $v_s(t) = v_{s0} \cos(\omega t)$
Ecrire les deux équations précédentes sous forme complexe. Par quel rapport est défini l'impédance du haut-parleur ? En déduire son expression sous la forme $\underline{Z}_{HP} = R + jL\omega + \underline{Z}_{em}$, dans laquelle \underline{Z}_{em} dépend de B, ℓ, f, m, k et ω .

- 1.7) Ecrire l'impédance \underline{Z}_{em} sous la forme :

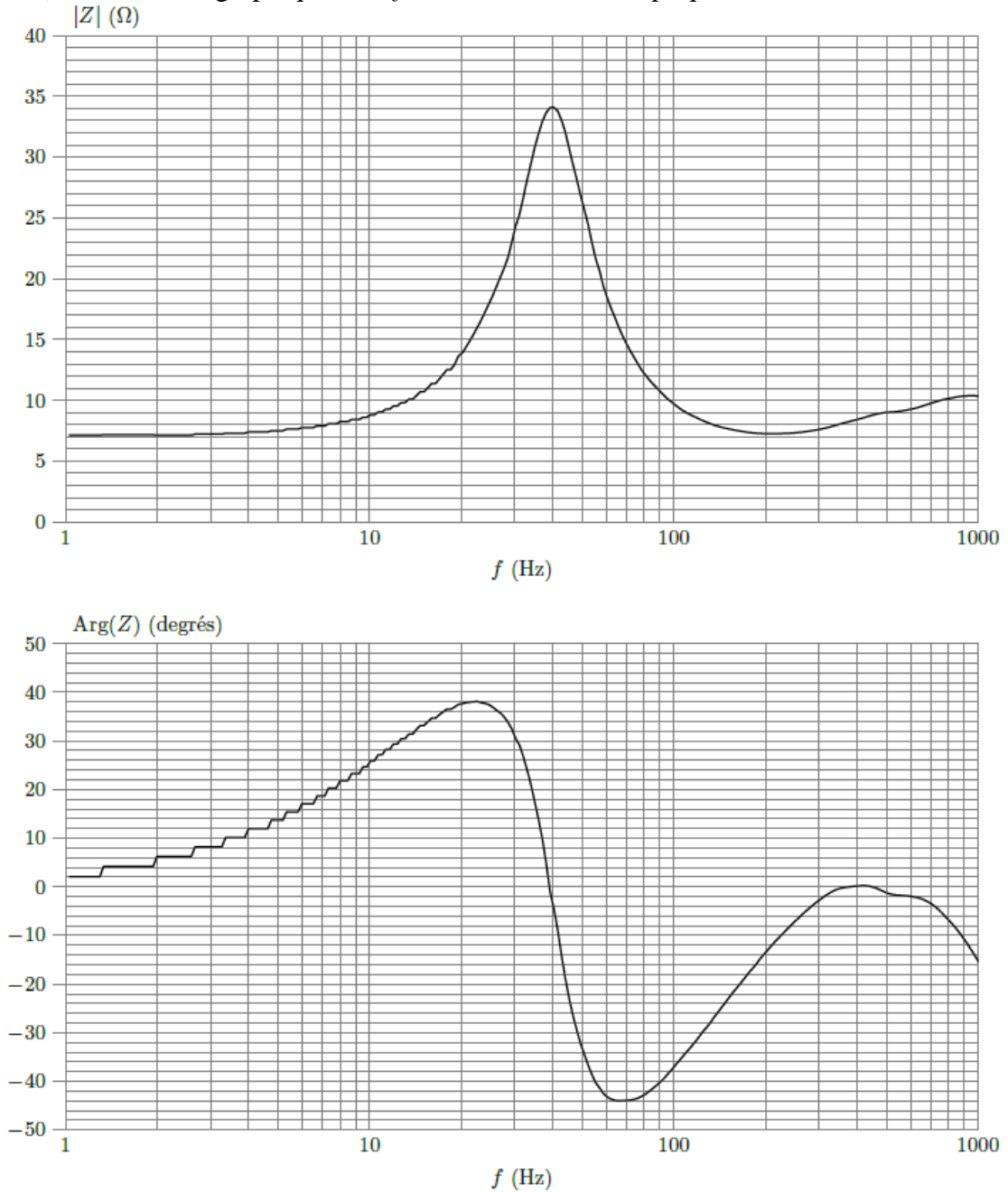
$$\underline{Z}_{em} = \frac{R_0}{1 + jQ_e(\omega/\omega_0 - \omega_0/\omega)}$$

Donner les expressions de R_0, Q_e et ω_0 en fonction de m, f, k, B et ℓ .

- 1.8) En étudiant les comportements asymptotiques de \underline{Z}_{em} ($\omega \ll \omega_0$ et $\omega \gg \omega_0$), donner l'allure de $|\underline{Z}_{em}|$ en fonction de ω . Pour quelle pulsation $|\underline{Z}_{em}|$ est-il maximum ? Quelle est la valeur de \underline{Z}_{em} à cette pulsation ?

La figure ci-dessous donne les graphes du module et de l'argument de \underline{Z}_{HP} d'un haut-parleur réel pour des fréquences f allant de 1 Hz à 1 kHz. L'échelle des abscisses est logarithmique. L'argument est en degrés. On cherche à savoir dans quelle mesure le modèle précédent est adapté.

- 1.9.a)** Estimer graphiquement la valeur de R . L'inductance propre de la bobine est inférieure à 0,5 mH. Justifier numériquement que, pour les fréquences inférieures à 300 Hz, on peut écrire $\underline{Z}_{HP} \approx R + \underline{Z}_{em}$. On fera cette approximation dans la suite du problème.
- 1.9.b)** L'allure des courbes est-elle compatible avec la forme de l'expression de \underline{Z}_{HP} ?
- 1.9.c)** Déterminer graphiquement $f_0 = \omega_0 / 2\pi$ et R_0 en expliquant la méthode utilisée.



Bilan de puissances

1.10) Afin d'évaluer le rendement de ce convertisseur électromécanique, on s'intéresse à la nature et à la répartition des différentes grandeurs énergétiques en jeu.

1.10.a) Établir, à l'aide des équations différentielles électrique et mécanique, une nouvelle équation différentielle traduisant le bilan électromécanique de puissance du système. Préciser clairement le sens physique de chacun des 6 termes qu'elle comporte.

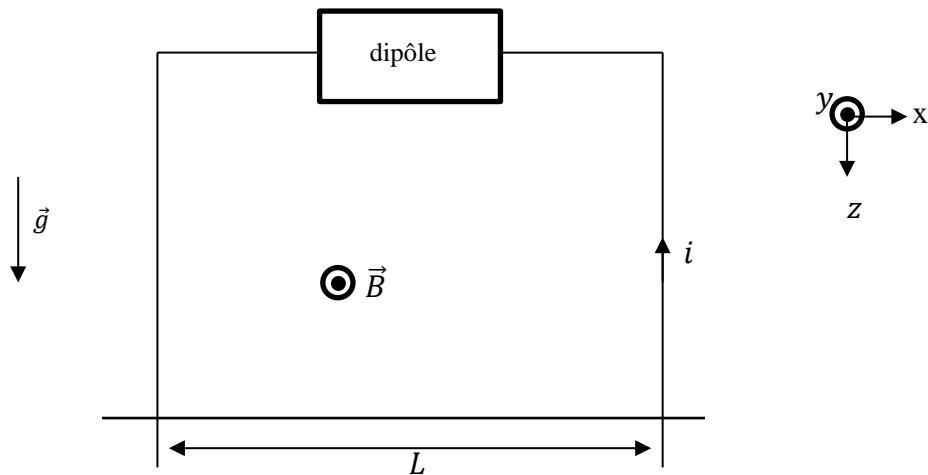
1.10.b) Justifier soigneusement que plusieurs termes de ce bilan de puissance sont de valeur moyenne temporelle nulle. En déduire l'expression de la puissance moyenne délivrée en entrée du haut-parleur.

1.10.c) Montrer que le rendement du haut-parleur peut se mettre sous la forme :

$$\eta = \frac{\langle P_S \rangle}{\langle P_S \rangle + \langle P_J \rangle}$$

où $\langle P_J \rangle$ représente la puissance moyenne dissipée par effet Joule et $\langle P_S \rangle$ la puissance moyenne dédiée à l'émission sonore, que l'on explicitera en fonction des données.

Exercice 2 :



Une barre de masse m peut coulisser sans frottement sur deux rails verticaux avec lesquels elle reste toujours en contact électrique. L'ensemble baigne dans un champ magnétique stationnaire et uniforme $\vec{B} = B_0 \vec{u}_y$. L'accélération gravitationnelle est notée \vec{g} et son sens et sa direction sont représentés sur le schéma ci-dessus.

Les rails sont parfaitement conducteurs, sont distants d'une longueur L et sont branchés à un dipôle.

1. On considère dans un premier temps que le dipôle est un générateur de courant continu tel que $i(t) = I_0$. Déterminer l'expression de l'intensité du courant I_0 pour que la barre soit à l'équilibre.
2. On considère maintenant que le dipôle est une résistance R et qu'à l'instant $t = 0$ la barre est immobile. On appelle $z(t)$ la position de la barre à l'instant t .
 - a. Par analyse qualitative rigoureuse, prévoir le sens de la force de Laplace.
 - b. Exprimer la force électromotrice $e(t)$ à un instant quelconque en fonction de la vitesse de la barre $v(t)$ et de constantes de l'énoncé. On pourra supposer qu'initialement $z(0) = 0$.
 - c. Faire un schéma électrique équivalent. On prendra bien soin de représenter le sens du courant.
 - d. Etablir l'équation mécanique régissant le mouvement de la barre.
 - e. En déduire l'expression de la vitesse $v(t)$ de la barre.

Problème de chimie : AUTOUR DU ZINC ET DU SULFURE DE ZINC

Les données numériques et figures utiles se trouvent à la fin de cet énoncé.

A) Propriétés atomistiques et cristallographiques du zinc :

Le sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ cristallise dans la blende selon un système cubique faces centrées d'ions S^{2-} dans lequel les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube. La maille de ce réseau est un cube de côté a .

- 1) Dessiner la maille du cristal.
- 2) Calculer le nombre de plus proches voisins pour les anions et pour les cations.
- 3) Etablir la condition de tangence entre les anions et les cations. En déduire la distance cation-anion en fonction du paramètre de maille.
Etablir l'inégalité concernant le rapport des rayons ioniques dans l'hypothèse de la question précédente.
- 4) Calculer à partir des valeurs le rapport des rayons. On pourra calculer une valeur approchée.
Commenter. On prendra $\sqrt{\frac{3}{2}} \cong 1,22$.
- 5) Exprimer la masse volumique ρ de $ZnS_{(s)}$ en fonction du paramètre de maille. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

B) Diagrammes du zinc en solution aqueuse et en solution de sulfure :

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans l'eau pure est donné en figure 1. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_{2(s)}$ et $Zn_{(s)}$. Les espèces solubles sont Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$.

- 6) Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions Zn^{2+} . Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions $Zn(OH)_4^{2-}$ d'autre part. En déduire les différents domaines de prédominance ou d'existence sur le diagramme de la figure 1. On tracera l'allure du diagramme sur la copie et on précisera l'espèce dans les différentes zones ainsi définies.
- 7) Déterminer le pH de précipitation de $Zn(OH)_{2(s)}$ à partir d'une solution d'ions Zn^{2+} à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 8) Ecrire l'équation de formation de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$ à partir de $Zn(OH)_{2(s)}$.
- 9) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis la calculer.

10) En déduire la valeur du pH à la deuxième frontière verticale sur le diagramme.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

11) Tracer sur la copie l'allure de la figure 1 correspondante aux domaines de prédominance de l'eau représentés en pointillé en précisant les demi-réactions redox de l'eau et attribuer aux espèces.

12) Quelle est la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH ?

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous [S^{2-}], [HS^-] et [H_2S] égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

13) Quel est le degré d'oxydation de l'élément zinc dans l'espèce $ZnS_{(s)}$? A partir de quelles espèces solubles du zinc et du soufre, ce précipité se forme-t-il ?

14) Tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques relatives au sulfure S^{2-} en fonction du pH.

15) Exprimer la concentration en ions S^{2-} en fonction du pH.

16) Ecrire la demi-équation redox du couple $Zn(II)/Zn(0)$ en présence de $ZnS_{(s)}$.

17) Expliquer qualitativement les ruptures de pente dans la zone frontière des domaines de $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$. On ne cherchera pas à calculer l'équation complète des droites.

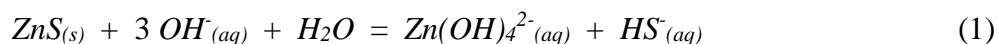
18) Retrouver la valeur du potentiel de la zone frontière du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ pour un pH supérieur à 13.

19) Retrouver par le calcul la pente de la zone frontière de $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$ pour un pH compris entre 7 et 13.

20) A partir du diagramme de la figure 2, interpréter l'oxydation du zinc par le dioxygène de l'atmosphère sous forme de sulfure de zinc et écrire la réaction d'oxydoréduction correspondante pour un pH de l'ordre de 8.

C) Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc en solution aqueuse :

On propose de dissoudre le sulfure de zinc, $ZnS_{(s)}$, dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 contenant des ions CO_3^{2-} à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour fixer le pH.



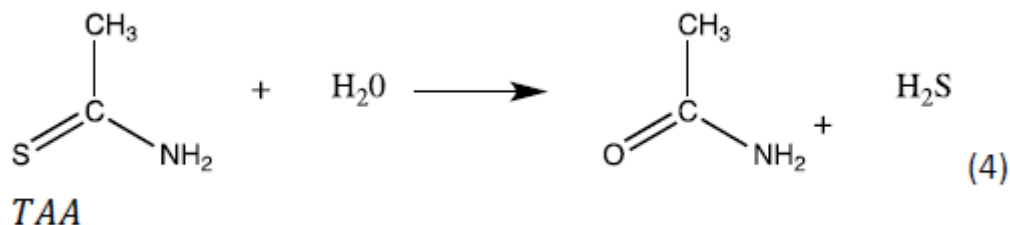
21) Indiquer si la solution est basique ou acide. Justifier. On ne cherchera pas à calculer le pH précisément.

On dispose d'un volume de 100 mL d'une solution de bicarbonate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$. Ce sel est soluble et se dissocie totalement pour donner 2 Na^+ et CO_3^{2-} .

- 22) Ecrire l'équation correspondant à la réaction acido-basique de l'eau sur les ions bicarbonate CO_3^{2-} notée (2) en ne tenant compte que de la première basicité des ions bicarbonate. Calculer la concentration en ions hydroxyde $[\text{OH}^-]$ dans cette solution de bicarbonate de sodium.

D) Cinétique de la synthèse de sulfure de zinc :

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de $\text{ZnS}_{(s)}$, on utilise une précipitation dite « homogène » où l'on génère H_2S in situ par décomposition à chaud de thioacétamine TAA en milieu acide selon la réaction globale suivante :



On suppose que la cinétique de décomposition du TAA (réaction 4) suit une loi de type premier ordre selon chacun des réactifs H_3O^+ et TAA avec une constante cinétique notée k .

A la date $t = 0 \text{ s}$, le milieu est chauffé suffisamment rapidement pour qu'on puisse négliger le temps de chauffe jusqu'à la température de travail T_0 qui reste constante pendant toute l'expérience.

La réaction est effectuée dans une solution tampon. On suppose que la concentration en H_3O^+ est constante.

Dans les conditions où $[\text{TAA}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 1$, on obtient selon le modèle cinétique précédent la concentration $[\text{S}^{2-}]$ en fonction du temps (Figure 3).

- 23) Quel est l'intérêt d'utiliser une solution tampon pour étudier la cinétique de cette réaction ?
- 24) Donner la loi de vitesse de la réaction (4) en fonction de la concentration $[\text{TAA}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 25) A partir de cette loi de vitesse, calculer l'expression de la concentration $[\text{TAA}]$ en fonction du temps, de la concentration initiale en TAA notée $[\text{TAA}]_0$ et de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 26) En déduire l'expression de la concentration $[\text{H}_2\text{S}]$ en fonction du temps t , de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et de $[\text{TAA}]_0$.
- 27) Exprimer la concentration en S^{2-} en fonction de $[\text{H}_2\text{S}]$, des constantes d'équilibre K_{a1} et K_{a2} et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

28) En déduire l'expression de la concentration en S^{2-} :

$$[S^{2-}] = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2} \left(1 - e^{-k[H_3O^+]t}\right)$$

29) Sachant que la courbe tend vers $[S^{2-}]_{\infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ pour un temps supposé infini, déterminer la valeur de k en prenant le point de la courbe dont les coordonnées sont $t_1 = 11 \text{ min}$ et $[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 3). On prendra $\ln(0,6) \cong -0,5$.

On suppose que le milieu contient du nitrate de zinc à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Un précipité commence à être détecté à $t_2 = 3 \text{ min}$.

30) Calculer le quotient réactionnel de la réaction de précipitation du sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ juste avant la précipitation et comparer cette valeur au K_s . Au moment de la détection à $t_2 = 3 \text{ min}$, la solution est-elle saturée en sulfure de zinc ?

31) A partir des propriétés acido-basiques de H_2S , écrire l'équation (5) pour la réaction de l'eau avec H_2S qui permet d'expliquer la présence des ions S^{2-} nécessaire à la précipitation de $ZnS_{(s)}$.

32) Proposer une équation pour la réaction des ions Zn^{2+} avec H_2S .

33) En supposant que la réaction précédente est totale, estimer le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ dans les conditions de l'expérience.

Données :

Masses molaires :

$$M(S) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1} ; M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

Rayons ioniques :

$$R(S^{2-}) = 184 \text{ pm} ; R(Zn^{2+}) = 74,0 \text{ pm}$$

Paramètre de maille du cristal de type blende ZnS : $a = 541 \text{ pm}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données électrochimiques :

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Constantes d'acidité :

- Sulfure de dihydrogène H_2S :
 $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7$; $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13$
- Dioxyde de carbone CO_2 :

$$pK_{a3}(CO_{2(aq)}/HCO_3^-) = 6,3 ; pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$$

Constantes de solubilité :

- $pK_{s1}(Zn(OH)_2(s)) = 17$
- $pK_{s2}(ZnS(s)) = 20$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$:



Figures :

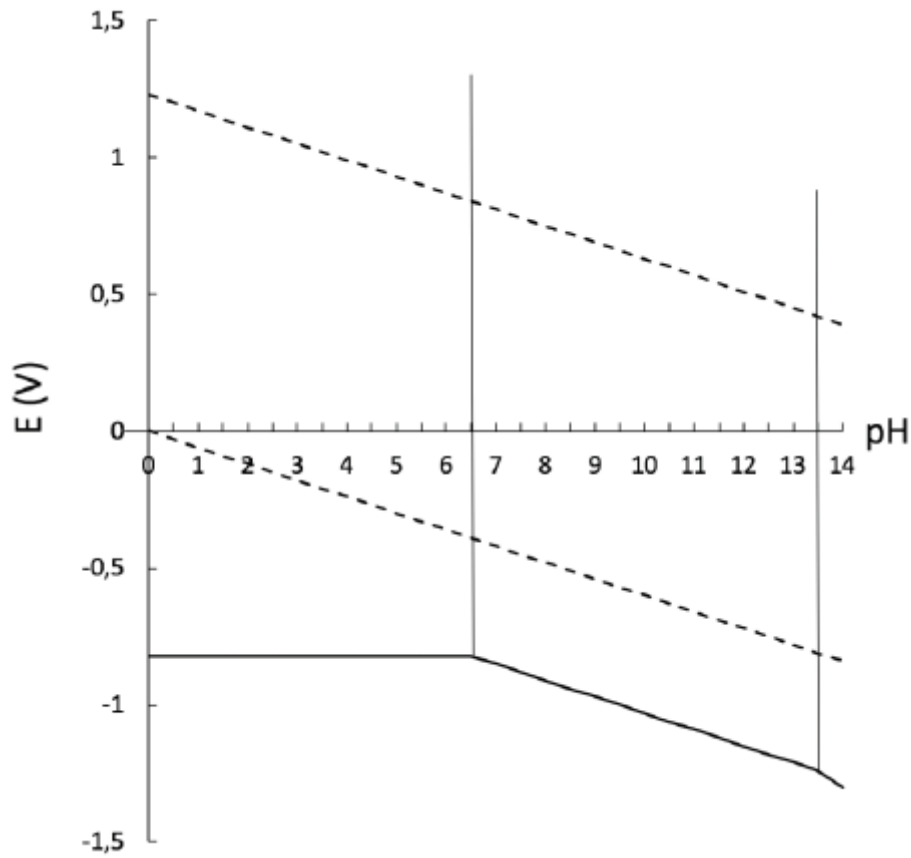


Figure 1 : Superposition du diagramme potentiel E-pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$, $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(s)$.

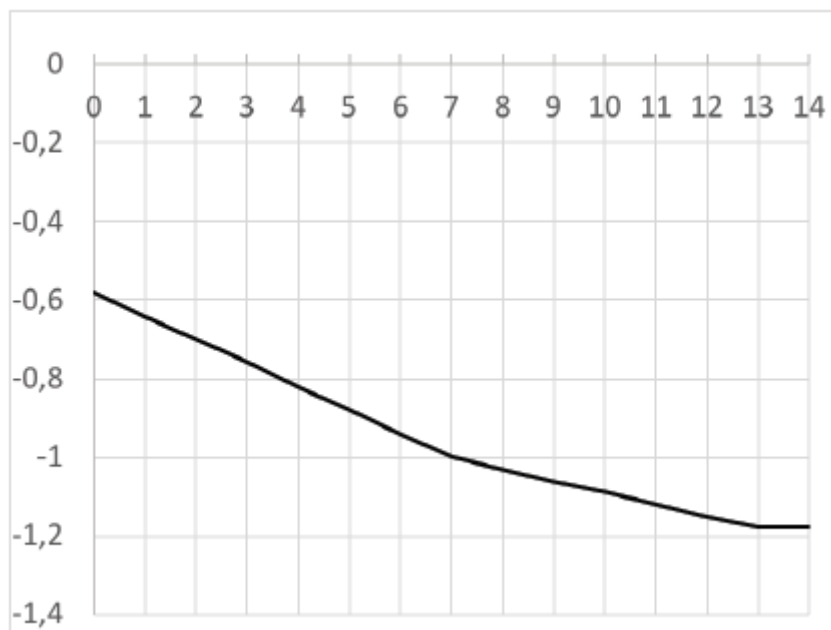


Figure 2 : Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

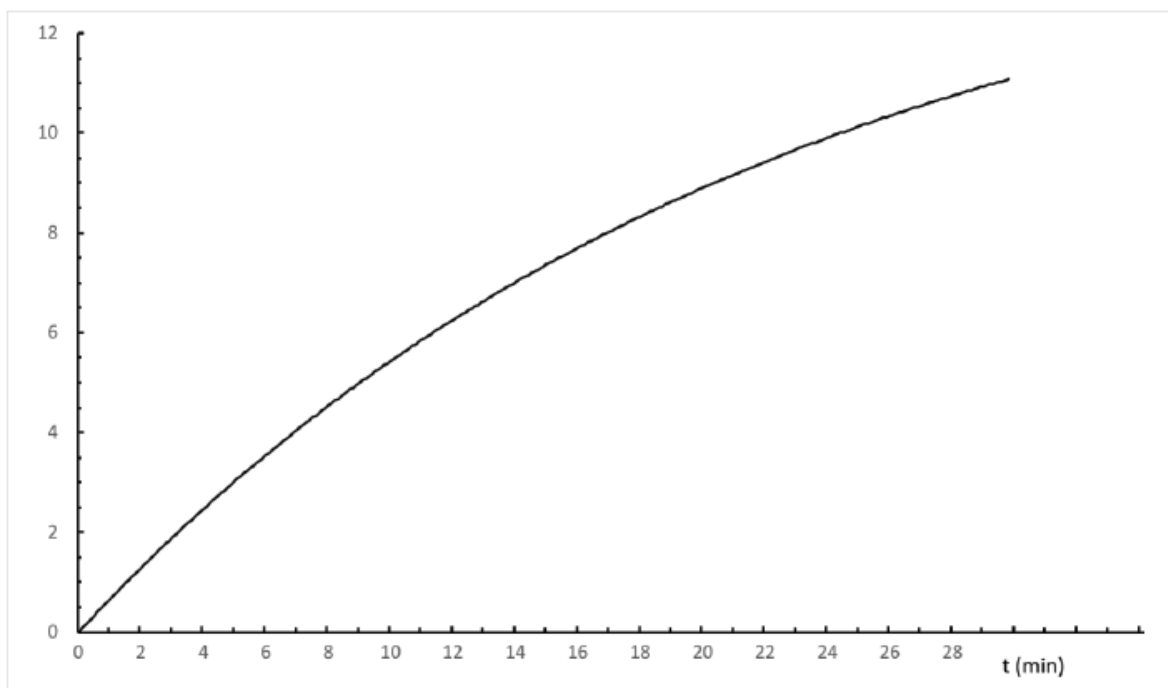


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions disulfure $[S^{2-}] \cdot 10^{18} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

Fin de l'épreuve