

Correction DS n°1

PHYSIQUE :

Exercice 1 :

1.1) Lorsque le haut-parleur est alimenté, il va circuler un courant dans le bobinage. Or celui-ci est plongé dans un champ magnétique, il s'exercera donc une force de Laplace qui le mettra en mouvement.

1.2) La force élémentaire de Laplace s'exerçant sur un tronçon de spire vaut : $d\vec{F}_L = id\vec{l} \wedge \vec{B} = iad\theta\vec{u}_\theta \wedge B\vec{u}_r = -iBa d\theta\vec{u}_z$
 Pour obtenir la résultante sur une spire il suffit d'intégrer l'expression précédente entre 0 et 2π . Et pour obtenir celle sur tout le bobinage il suffit de multiplier par le nombre de spires N :

$$\vec{F}_L = N \int_0^{2\pi} -iBa d\theta\vec{u}_z$$

D'où l'expression attendue :

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

1.3) Quand l'équipage mobile se déplace, on a un conducteur en mouvement dans un champ magnétique stationnaire. Il s'agit de l'induction de Lorentz, il va donc apparaître une tension, appelée force électromotrice induite, aux bornes de la bobine.

Il y a transfert total entre la puissance électrique de la fem induite et la puissance mécanique des forces de Laplace. Ces puissances vérifient donc la relation :

$$P_e + P_L = 0$$

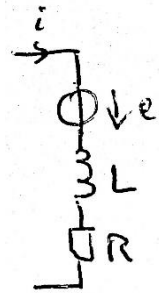
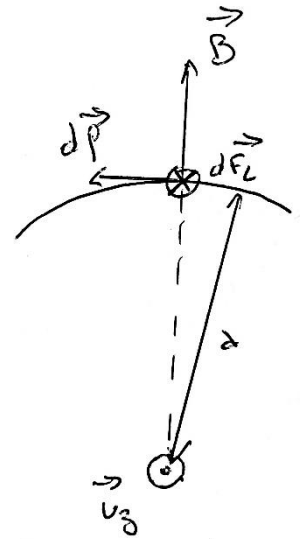
Or $P_e = ei$ et $P_L = \vec{F}_L \cdot \vec{v} = -i2\pi NaB\vec{u}_z \cdot \dot{z}\vec{u}_z = -i2\pi NaB\dot{z}$

On en déduit l'égalité : $ei = i2\pi NaB\dot{z}$, soit encore :

$$\boxed{e = 2\pi NaB\dot{z}}$$

Le schéma électrique équivalent du haut-parleur est le suivant :

On notera que la fem induite est en convention générateur.



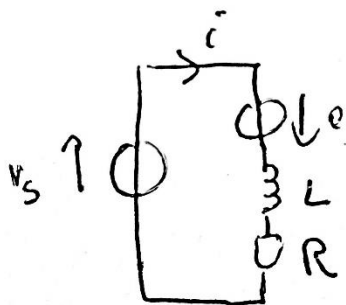
1.4) Le schéma électrique équivalent du haut-parleur lorsqu'il est branché à la source de tension $v_s(t)$ est :

Une loi des mailles donne :

$$v_s = Ri + L \frac{di}{dt} - e$$

D'où l'équation différentielle électrique vérifiée par l'intensité traversant la bobine :

$$\boxed{v_s = Ri + L \frac{di}{dt} - 2\pi NaB\dot{z}}$$



1.5) En appliquant le principe fondamental à l'équipage mobile dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, on obtient :

$$m\vec{a} = \vec{F}_r + \vec{F}_f + \vec{F}_L$$

En projetant cette égalité sur l'axe z , on obtient l'équation différentielle du mouvement :

$$\boxed{m\ddot{z} = -kz - f\dot{z} - 2\pi NaB\dot{i}}$$

1.6) Les deux équations précédentes sous forme complexe s'écrivent :

$$\begin{cases} \underline{V}_s = (R + jL\omega)\underline{I} - 2\pi NaB\underline{\dot{z}} \\ mj\omega\underline{\dot{z}} = \left(-\frac{k}{j\omega} - f\right)\underline{\dot{z}} - 2\pi NaB\underline{I} \end{cases}$$

L'impédance du haut-parleur est définie par le rapport :

$$\underline{Z}_{HP} = \frac{\underline{V}_s}{\underline{I}}$$

En isolant $\underline{\dot{z}}$ dans la deuxième équation (équation mécanique) on obtient :

$$\underline{\dot{z}} = -\frac{2\pi NaB\underline{I}}{f + j\left(m\omega - \frac{k}{\omega}\right)}$$

Et en réinjectant cette expression dans la première équation (équation électrique) on obtient :

$$\underline{V}_s = (R + jL\omega)\underline{I} + \frac{4\pi^2 N^2 a^2 B^2 \underline{I}}{f + j\left(m\omega - \frac{k}{\omega}\right)}$$

En divisant tout par \underline{I} on en déduit l'impédance du haut-parleur :

$$\underline{Z}_{HP} = R + jL\omega + \frac{4\pi^2 N^2 a^2 B^2}{f + j\left(m\omega - \frac{k}{\omega}\right)}$$

On en conclut que l'impédance s'écrit bien sous la forme $\underline{Z}_{HP} = R + jL\omega + \underline{Z}_{em}$ avec :

$$\boxed{\underline{Z}_{em} = \frac{B^2 \ell^2}{f + j\left(m\omega - \frac{k}{\omega}\right)}}$$

1.7) On peut écrire \underline{Z}_{em} sous la forme :

$$\underline{Z}_{em} = \frac{\frac{B^2 \ell^2}{f}}{1 + j\left(\frac{m}{f}\omega - \frac{k}{f\omega}\right)}$$

En identifiant avec la forme proposée par l'énoncé on en déduit que :

$$\begin{cases} R_0 = \frac{B^2 \ell^2}{f} \\ \frac{m}{f} = \frac{Q_e}{\omega_0} \\ \frac{k}{f} = Q_e \omega_0 \end{cases}$$

En multipliant les deux dernières équations terme à terme puis en isolant Q_e , on obtient :

$$Q_e = \frac{\sqrt{km}}{f}$$

Et en faisant le rapport des deux dernières équations terme à terme puis en isolant ω_0 , on obtient :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

On en conclut que :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_0 = \frac{B^2 \ell^2}{f} \\ Q_e = \frac{\sqrt{km}}{f} \\ \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \end{array} \right.$$

1.8) On a montré que l'impédance Z_{em} pouvait s'écrire sous la forme :

$$Z_{em} = \frac{R_0}{1 + jQ_e \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$$

On en déduit que pour $\omega \ll \omega_0$ l'impédance vérifie :

$$Z_{em} \sim j \frac{R_0 \omega}{Q_e \omega_0}$$

Et pour $\omega \gg \omega_0$:

$$Z_{em} \sim -j \frac{R_0 \omega_0}{Q_e \omega}$$

On en déduit que $|Z_{em}| \rightarrow 0$ pour $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$.

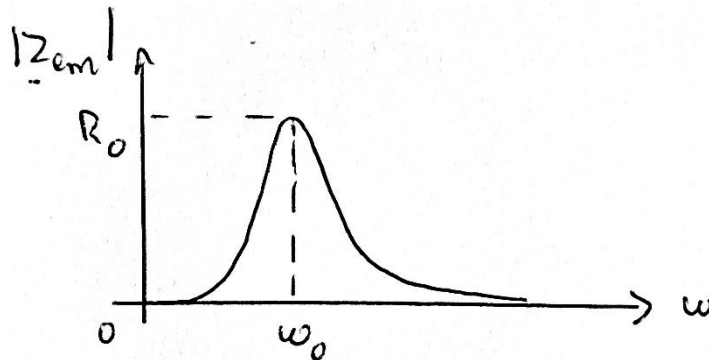
De plus :

$$|Z_{em}| = \frac{R_0}{\sqrt{1 + Q_e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}}$$

$|Z_{em}|$ est maximal quand $\sqrt{1 + Q_e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}$ est minimal. Or $Q_e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \geq 0$, donc ce terme est minimal quand il est nul à savoir pour $\omega = \omega_0$.

Et dans ce cas l'impédance vaut : $Z_{em} = R_0$

On en déduit l'allure du module de l'impédance en fonction de la pulsation :



1.9.a) Pour une fréquence nulle l'impédance du haut-parleur vérifie $Z = R$. Graphiquement on trouve : $R = 7\Omega$

Remarques : - pour $f = 0$ l'impédance du haut-parleur est un réel positif, ce qui est cohérent avec le fait que la phase soit nulle.

Pour $f \leq 300 \text{ Hz}$ on a $L\omega \leq 0,5 \cdot 10^{-3} \times 2\pi \times 300 \approx 1 \Omega$

On en déduit qu'en négligeant 1 devant 7 on peut négliger le terme inductif devant le terme résistif et l'impédance du haut-parleur s'écrit : $\underline{Z}_{HP} \approx R + \underline{Z}_{em}$

- Faire cette approximation revient à faire des calculs valables à 15% près.

1.9.b) Courbe représentant $|\underline{Z}_{HP}|$:

- Pour $f < 300 \text{ Hz}$, on doit retrouver la forme de la courbe étudiée à la question 1.8 mais décalée verticalement de 7Ω . C'est bien ce que l'on trouve.
- Pour $f > 300 \text{ Hz}$, l'inductance propre du haut-parleur n'est plus négligeable et à cause du terme en $L\omega$, le module de l'inductance doit augmenter avec la fréquence. C'est bien ce que l'on observe.

Courbe représentant $\arg(\underline{Z}_{HP})$:

- Pour $f \ll f_0$, d'après l'équivalent de \underline{Z}_{em} on a : $\underline{Z}_{HP} \approx R + j \frac{R_0 \omega}{Q_e \omega_0}$, on doit donc trouver une phase positive et croissante.
- Pour $f = f_0$, la phase doit être nulle puisque le terme inductif est négligeable et \underline{Z}_{em} est réel pour cette fréquence.
- Pour $300 \text{ Hz} > f \gg f_0$, d'après l'équivalent trouvé à la question 1.8 on a :

$\underline{Z}_{HP} \approx R - j \frac{R_0 \omega_0}{Q_e \omega}$, la phase doit donc être négative et croissante.

Ces trois points correspondent bien à l'allure de la courbe. Ce pendant pour $f > 300 \text{ Hz}$, on devrait avoir une augmentation de la phase puisque le terme $jL\omega$ n'est plus négligeable, ce qui n'est pas le cas. C'est donc une limite du modèle.

1.9.c) f_0 correspond à la fréquence du maximum du module de l'inductance. Sur le graphe on mesure : $f_0 = 40 \text{ Hz}$

Quand le module est maximal, l'impédance vaut $R + R_0 = 34 \Omega$, mesuré graphiquement. On en déduit que : $R_0 = 27 \Omega$

1.10.a) En multipliant l'équation mécanique par la vitesse \dot{z} on obtient le bilan de puissance mécanique :

$$m\dot{z}\ddot{z} + f\dot{z}^2 + kz\dot{z} = -iB\ell\dot{z}$$

En multipliant l'équation électrique par l'intensité i du courant circulant dans le haut-parleur on obtient le bilan de puissance électrique :

$$v_s i = Ri^2 + Li \frac{di}{dt} - iB\ell\dot{z}$$

En réinjectant l'expression du terme $-iB\ell\dot{z}$ dans la deuxième équation on obtient l'équation traduisant le bilan de puissance électromécanique :

$$v_s i = Ri^2 + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} Li^2 \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m\dot{z}^2 \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} kz^2 \right) + f v^2$$

La signification des différents termes est :

- $v_s i$: puissance électrique fournie par la source de tension v_s
- Ri^2 : puissance dissipée par effet Joule dans la résistance du bobinage
- $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} Li^2 \right)$: puissance magnétique stockée dans la bobine

- $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \dot{z}^2 \right)$: puissance cinétique de l'équipage mobile
- $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} k z^2 \right)$: puissance potentielle élastique du ressort
- $f v^2$: puissance dissipée par frottement de la membrane du haut-parleur avec l'air, elle correspond à la puissance sonore rayonnée par le haut-parleur.

1.10.b) Soit une fonction f de période T . Par définition de la moyenne on a :

$$\left\langle \frac{df}{dt} \right\rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{df}{dt} dt = \frac{1}{T} (f(T) - f(0)) = 0$$

Ici i , \dot{z} et z sont périodique donc :

$$\left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} L i^2 \right) \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \dot{z}^2 \right) \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} k z^2 \right) \right\rangle = 0$$

En valeur moyenne, le bilan de puissance électromécanique s'écrit donc :

$$\langle v_s i \rangle = \langle R i^2 \rangle + \langle f v^2 \rangle$$

1.10.c) Avec les notations de l'énoncé, l'équation précédente s'écrit :

$$\langle P_f \rangle = \langle P_j \rangle + \langle P_s \rangle$$

où $\langle P_f \rangle$ représente la puissance moyenne électrique fournie par la source de tension v_s .

De manière générale le rendement d'un système est défini par :

$$\eta = \frac{\text{puissance utile}}{\text{puissance payée}}$$

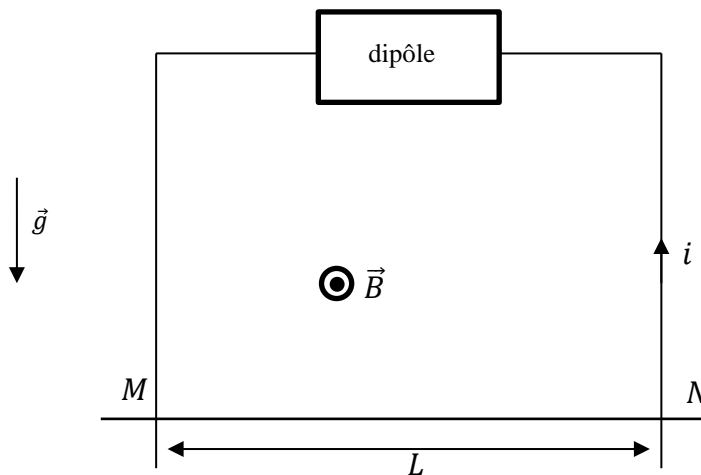
Dans le cas du haut-parleur, on a :

$$\eta = \frac{\langle P_s \rangle}{\langle P_f \rangle}$$

Et d'après l'égalité établie à la question précédente, on en déduit l'égalité :

$$\eta = \frac{\langle P_s \rangle}{\langle P_j \rangle + \langle P_s \rangle}$$

Exercice 2 :



1. Si la barre est statique, il n'y a pas de phénomène d'induction. Elle est soumise à deux forces : son poids et la force de Laplace.

La résultante de la force de Laplace vérifie :

$$\vec{F}_L = \int_M^N I_0 d\vec{\ell} \wedge \vec{B} = \int_{x_M}^{x_N} I_0 dx \vec{u}_x \wedge B_0 \vec{u}_y = B_0 I_0 (x_N - x_M) \vec{u}_z$$

Finalement la résultante de la force de Laplace sur la barre vaut : $\vec{F}_L = B_0 I_0 L \vec{u}_z$

A l'équilibre les deux forces doivent se compenser donc : $\vec{F}_L + m\vec{g} = \vec{0}$

Soit encore, en projetant sur l'axe z : $B_0 I_0 L = -mg$

On en conclut que l'intensité du courant nécessaire pour maintenir la barre fixe vaut :

$$I_0 = -\frac{mg}{B_0 L}$$

2.

- a. D'après la loi de Lenz, la fem induite tend par ses conséquences à s'opposer aux causes qui lui ont donné naissance. Ici c'est le mouvement de la barre qui est à l'origine de la fem induite (circuit mobile dans un champ stationnaire donc induction de Lorentz), donc la force de Laplace va s'opposer à ce mouvement en étant dirigée vers le haut.

- b. La loi de Faraday s'écrit :

$$e = -\frac{d\Phi}{dt}$$

où ϕ est le flux magnétique à travers le circuit :

$$\phi = \iint_{(\text{circuit})} \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Le sens de $d\vec{S}$ est donné par le sens d'orientation du courant dans le circuit et par la règle de la main droite. Ici on a : $d\vec{S} = dS \vec{u}_y$.

Le calcul du flux donne :

$$\phi = \iint_{(\text{circuit})} B_0 \vec{u}_y \cdot dS \vec{u}_y = \iint_{(\text{circuit})} B_0 \cdot dS = B_0 \iint_{(\text{circuit})} dS$$

Puisque le champ magnétique est uniforme.

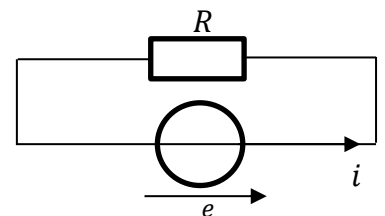
$$\phi = B_0 S_{\text{circuit}} = B_0 L(h + z)$$

où h est la hauteur du circuit à l'instant initial.

On en déduit que d'après la loi de Faraday, la fem induite vaut :

$$e = -B_0 L \dot{z} = -B_0 L v$$

- c. Le schéma électrique du circuit est le suivant :
La fem induite est nécessairement en convention générateur.



- d. Le principe fondamental à la barre dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen donne :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_L + m\vec{g}$$

En projetant sur l'axe z on obtient :

$$m \frac{dv}{dt} = B_0 L i + mg$$

- e. Pour obtenir l'équation différentielle vérifiée par la vitesse de la barre, il suffit de trouver la relation entre le courant et la vitesse grâce à l'équation électrique.

Une loi des mailles donne : $e = Ri$

Or, d'après la question 2.b, on sait que : $e = -B_0Lv$

On en déduit que :

$$i = -\frac{B_0Lv}{R}$$

Remarque : comme la barre se déplace vers le bas $v > 0$, donc $i < 0$, ce qui est cohérent avec une force de Laplace vers le haut, comme l'avait prévu la loi de Lenz.

En réinjectant cette expression dans le principe fondamental de la dynamique on obtient l'équation :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{B_0^2 L^2}{mR} v = g$$

On pose un temps caractéristique τ défini par :

$$\tau = \frac{mR}{B_0^2 L^2}$$

On en déduit que la vitesse de la barre est de la forme :

$$v(t) = Ae^{-t/\tau} + g\tau$$

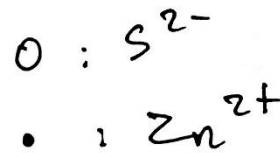
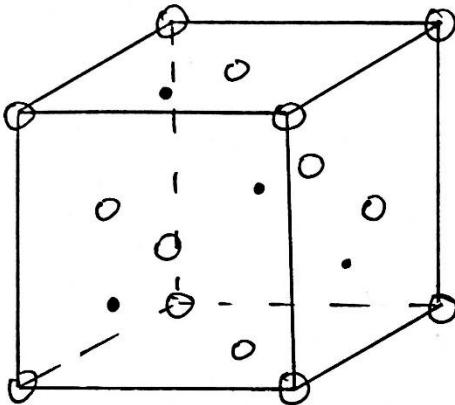
Initialement la barre est au repos, ce qui implique la condition initiale $v(0) = 0$, donc $A = -g\tau$.

En conclusion la vitesse de la barre vaut :

$$v(t) = g\tau(1 - e^{-t/\tau})$$

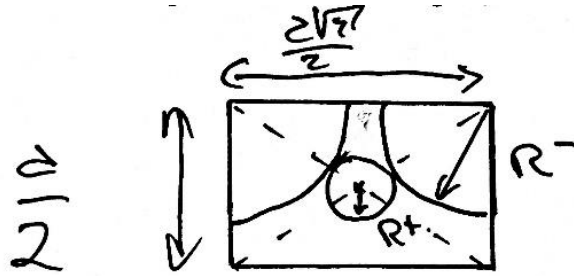
CHIMIE :

- 1) La maille élémentaire de blende est la suivante :



- 2) Pour le sulfure la coordinence vérifiée : $S^{2-}/S^{2-} = [12]$ (réseau CFC)
Et $S^{2-}/Zn^{2+} = [4]$ car autour de chaque sulfure il y a 8 sites tétraédriques et la moitié est occupée par un ion Zn^{2+} .
Pour Zn^{2+} , il est au centre d'un site tétraédrique donc : $Zn^{2+}/S^{2-} = [4]$.
Les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC, donc $Zn^{2+}/Zn^{2+} = [12]$.

- 3) Une coupe sur la diagonale d'une face d'un cube d'arête $a/2$ donne :



Les anions et les cations sont tangents sur une diagonale de ce rectangle donc :

$$2R^+ + 2R^- = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{2a^2}{4}}$$

Donc la distance cation-anion vaut :

$$R^+ + R^- = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

Le rayon maximal des anions est donné par le cas où ils sont tangents entre eux, donc le rayon d'un anion vérifie : $2R^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{4}{\sqrt{3}} (R^+ + R^-)$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} \leq \frac{R^+}{R^-} + 1$$

On en conclut que le rapport des rayons doit vérifier :

$$\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

4) AN : $\frac{74 \cdot 10^{-12}}{184 \cdot 10^{-12}} \approx 0,4 > 0,2$, le critère est bien vérifié.

5) Le nombre d'ions vérifie :

$$N_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$N_{Zn^{2+}} = 4$$

De plus la masse volumique est définie par :

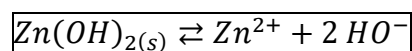
$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Donc dans ce cas, on a :

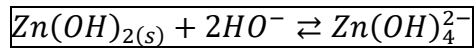
$$\rho = \frac{4(M_{Zn} + M_S)}{N_A a^3}$$

AN : $\rho = 4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

6) L'équation de dissolution du précipité en Zn^{2+} s'écrit :



Celle en ion $Zn(OH)_4^{2-}$ s'écrit :



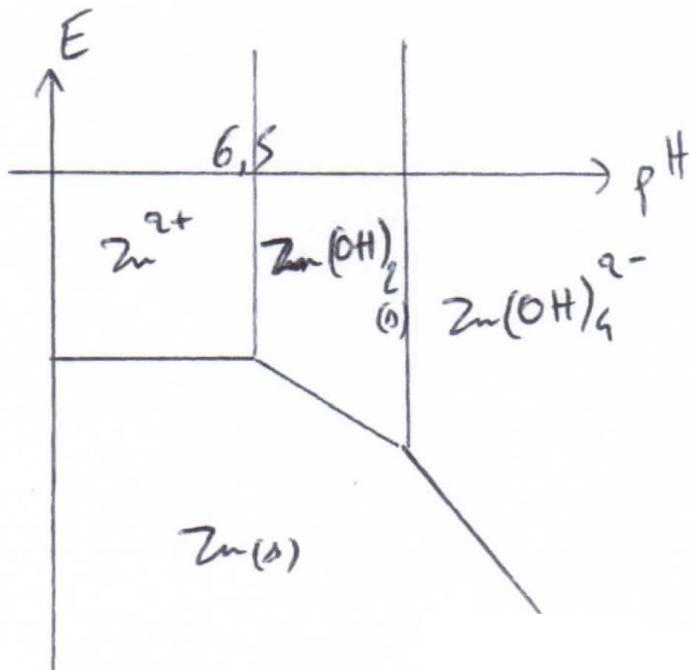
Il s'agit donc de deux couples acidobasiques : $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. L'acide sera à gauche de la frontière verticale sur le diagramme et la base à droite.

De plus les nombres d'oxydations du zinc dans les différentes espèces vérifient :

$\text{Zn}_{(s)} : no(\text{Zn}) = 0$; $\text{Zn}^{2+} : no(\text{Zn}) = +II$; $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} : no(\text{Zn}) = +II$;

$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} : no(\text{Zn}) = +II$.

Sachant que plus une espèce a un nombre d'oxydation élevé plus elle est haute dans le diagramme, on en déduit que le diagramme E-pH du zinc vérifie :



Remarque : les domaines sont des domaines de prédominance pour les espèces solubles (Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) et des domaines d'existence pour les espèces solides (Zn et $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

7) Lorsque $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ commence juste à précipiter, la réaction :

$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^-$ est à l'équilibre, donc la loi d'action des masses est vérifiée :

$$K_{s1} = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

Au moment où $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ commence juste à apparaître, la concentration de Zn^{2+} n'a quasiment pas été modifiée, donc $[\text{Zn}^{2+}] = c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\Rightarrow K_{s1} = c_0[\text{HO}^-]^2$$

D'après la réaction d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^-]$

$$\Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

$$\Rightarrow K_{s1} = c_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$$

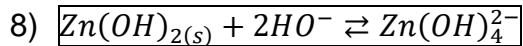
$$\Rightarrow [\text{H}^+] = K_e \sqrt{\frac{c_0}{K_{s1}}}$$

D'où le pH d'apparition du précipité :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}(\log c_0 + \text{p}K_{s1})}$$

AN : $pH = 6,5$

Remarque : on retrouve bien la valeur indiquée sur le diagramme E-pH.



9) D'après la loi d'action des masses, à l'équilibre on a :

$$K^0 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[HO^-]^2} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}][Zn^{2+}][HO^-]^2}{[HO^-]^4[Zn^{2+}]}$$

$$\Rightarrow K^0 = K_{s1}K_c$$

AN : $K^0 = 0,1$

10) On refait exactement le même raisonnement qu'à la question 7 :

$$K^0 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[HO^-]^2} = \frac{c_0}{K_e^2} [H^+]^2$$

$$\Rightarrow [H^+] = K_e \sqrt{\frac{K^0}{c_0}}$$

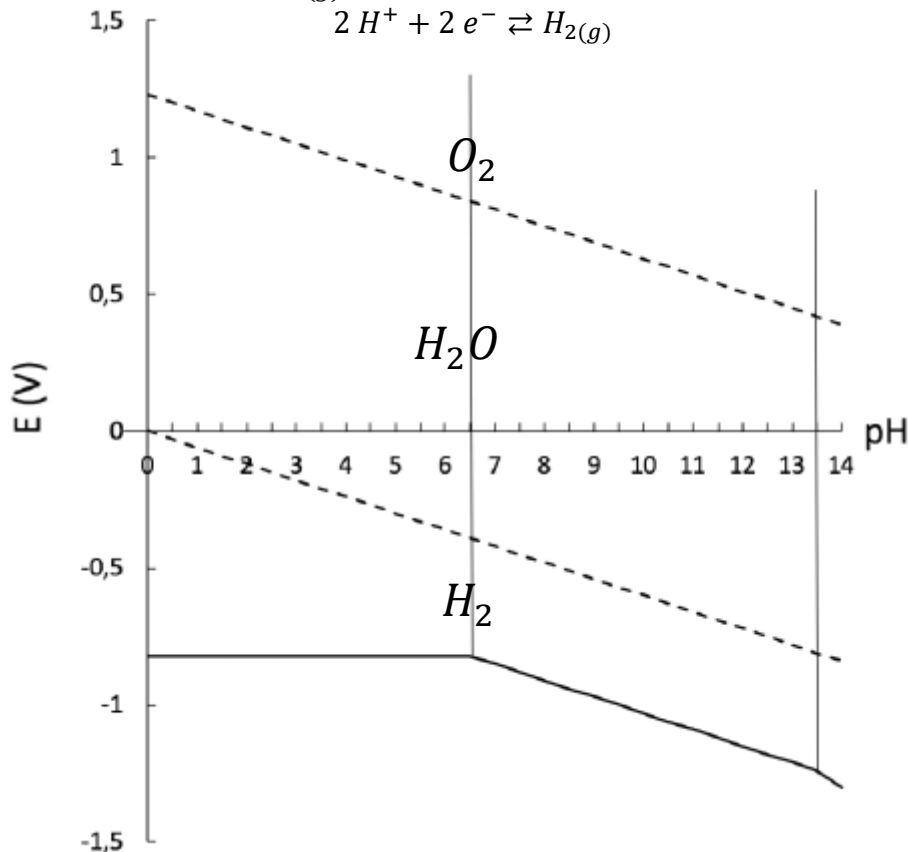
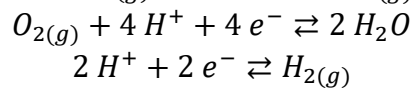
D'où le pH de disparition de $Zn(OH)_{2(s)}$:

$$\Rightarrow pH = pK_e + \frac{1}{2}(pK^0 + \log c_0)$$

AN : $pH = 13,5$

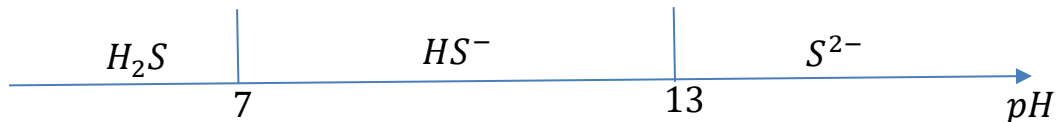
Remarque : c'est bien la valeur lue sur la courbe E-pH.

11) Les couples de l'eau sont $O_{2(g)}/H_2O$ et $H_2O/H_{2(g)}$, de demi-équations redox :



Les frontières de l'eau sont les segments en pointillés.

- 12) Le $Zn_{(s)}$ n'a aucun domaine conjoint avec celui de l'eau, donc il est toujours instable dans l'eau. Suivant le pH il sera oxydé en Zn^{2+} , $Zn(OH)_{2(s)}$ ou $Zn(OH)_4^{2-}$.
- 13) D'après la partie A, *n. o.* (Zn) = +II dans $ZnS_{(s)}$ qui est formé à partir des espèces solubles Zn^{2+} et S^{2-} .
- 14) Les couples acidobasiques étant H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} et connaissant les pK_a de ces couples, on en déduit le diagramme de prédominance :



Remarque : on peut démontrer ce diagramme en écrivant la réaction de l'acide avec l'eau. On applique ensuite la loi d'action des masses. Après quelques calculs simples et en passant au log, on obtient la formule :

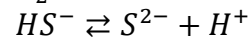
$$pH = pK_a + \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]}$$

Idem pour l'autre couple.

- 15) En posant $c_1 = 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$, les concentrations de espèces sulfurées vérifient :

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = c_1$$

De plus, les réactions acidobasiques s'écrivent :



Les lois d'action des masses donnent :

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \Rightarrow [H_2S] = \frac{[HS^-][H^+]}{K_{a1}}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} \Rightarrow [HS^-] = \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$$

$$\Rightarrow [H_2S] = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

En réinjectant dans la première équation, on en déduit que :

$$\frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}} + [S^{2-}] = c_1$$

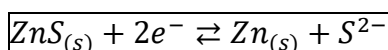
$$\Rightarrow [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = c_1$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{c_1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

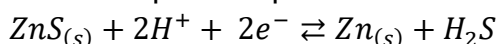
$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{c_1}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}}}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{10^{-6}}{1 + 10^{13-pH} + 10^{20-2pH}}$$

16) En présence de $ZnS_{(s)}$ le couple $Zn(II)/Zn(0)$ est le couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ de demi-équation redox :



17) D'après la question 14, l'espèce prédominante de $S(II)$ dépend du pH. Pour $pH < 7$, l'espèce prédominante est H_2S , la demi-équation redox du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ s'écrit comme à la question précédente :

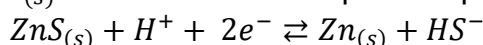


En appliquant la formule de Nernst, on obtient :

$$E = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} = E_1^0 - 0,03 \log[H_2S] - 0,06 pH$$

La frontière a donc une pente de $-0,06 V/pH$.

Pour un $7 < pH < 13$, l'espèce prédominante est HS^- , la demi-équation redox du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ s'écrit comme à la question précédente :

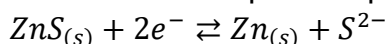


En appliquant la formule de Nernst, on obtient :

$$E = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[H^+]}{[HS^-]} = E_2^0 - 0,03 \log[HS^-] - 0,03 pH$$

La frontière a donc une pente de $-0,03 V/pH$.

Enfin pour $pH > 13$, l'espèce prédominante est S^{2-} , la demi-équation redox du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ s'écrit comme à la question précédente :



En appliquant la formule de Nernst, on obtient :

$$E = E_3^0 + 0,03 \log \frac{1}{[S^{2-}]} = E_3^0 - 0,03 \log[S^{2-}]$$

Le potentiel est indépendant du pH, c'est bien ce que l'on observe sur la figure 2.

Ainsi on a bien expliqué la rupture de pente de la frontière dans les différents domaines de pH.

18) On connaît le potentiel standard du couple $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$, de demi-équation redox : $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$.

La formule de Nernst donne :

$$E = E^0 + 0,03 \log[Zn^{2+}]$$

On cherche le potentiel standard du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ pour un $pH > 13$.

D'après la question précédente ; la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E_3^0 - 0,03 \log[S^{2-}]$$

Dans les deux cas, il s'agit du couple $II/0$ du zinc, ils ont donc le même potentiel :

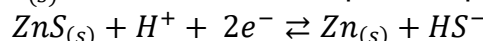
$$\begin{aligned} \Rightarrow E &= E^0 + 0,03 \log[Zn^{2+}] = E_3^0 - 0,03 \log[S^{2-}] \\ \Rightarrow E_3^0 &= E^0 + 0,03 \log[Zn^{2+}][S^{2-}] = E^0 + 0,03 \log K_{S_2} \\ \Rightarrow E_3^0 &= E^0 - 0,03 pK_{S_2} \end{aligned}$$

On en déduit que le potentiel sur la frontière vaut :

$$E = E^0 - 0,03 pK_{S_2} - 0,03 \log[S^{2-}]$$

AN : $\boxed{E = -1,18 V}$

- 19) Pour un $7 < pH < 13$, l'espèce prédominante est HS^- , la demi-équation redox du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ s'écrit comme à la question précédente :



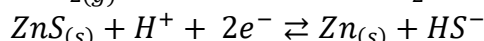
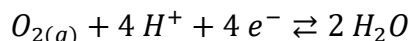
En appliquant la formule de Nernst, on obtient :

$$E = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[H^+]}{[HS^-]} = E_2^0 - 0,03 \log [HS^-] - 0,03 pH$$

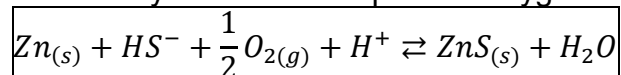
La frontière a donc une pente de $-0,03 V/pH$.

- 20) Dans le diagramme E-pH, le domaine du dioxygène est disjoint de celui du zinc, donc le zinc est oxydé par le dioxygène.

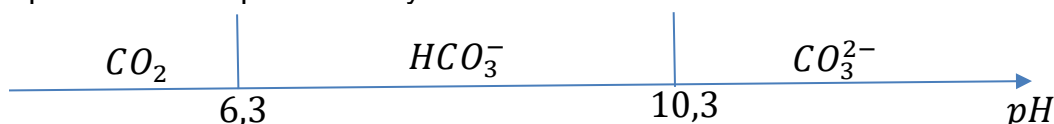
Pour un $pH = 8$, la forme prédominante de l'espèce soufrée est HS^- , les demi-équations redox s'écrivent donc :



D'où l'équation-bilan de l'oxydation du zinc par le dioxygène :

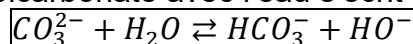


- 21) De la même manière qu'à la question 14, on trace le diagramme de prédominance pour le dioxyde de carbone :



Si CO_3^{2-} prédomine alors le $pH > 10,3$, la solution est donc basique.

- 22) La réaction de l'ion bicarbonate avec l'eau s'écrit :

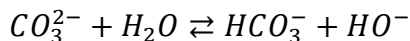


La loi d'action des masses donne :

$$K_{b4} = \frac{[HCO_3^-][HO^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-][HO^-][H^+]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{K_e}{K_{a4}}$$

AN : $K_{b4} = 10^{-3,7}$

$K_{b4} \ll 1$ donc l'avancement de la réaction est faible.



EI 10^{-1} excès 0 0

EF $10^{-1} - x$ excès x x

Sachant que l'avancement est très faible, on peut faire l'approximation

$$10^{-1} - x \simeq 10^{-1}$$

A l'équilibre, la loi d'action des masses s'écrit donc :

$$K_{b4} = \frac{x^2}{10^{-1}}$$

$$\Rightarrow x = [HO^-] = \sqrt{0,1 \frac{K_e}{K_{a4}}}$$

AN : $[HO^-] = 10^{-2,4} \text{ mol. L}^{-1}$

Remarques :

- l'hypothèse $10^{-1} - x \simeq 10^{-1}$ est limite puisque x est plus petit que 10^{-1} à un facteur 10, alors qu'usuellement on souhaite au moins un facteur 100.

- Pour la concentration initiale de HO^- on peut aussi écrire 10^{-7} (plus rigoureux) et approximer l'état final $10^{-7} + x$ par x et on vérifie l'hypothèse à la fin.

23) Comme la vitesse de la réaction dépend des concentrations de TAA et H_3O^+ , si on utilise une solution tampon alors $[H_3O^+] = cste$ et donc seule la concentration de TAA intervient dans la vitesse.

Remarque : le fait que la température soit constante, permet d'avoir le facteur k constant.

24) D'après les hypothèses de l'énoncé :

$$v = k[H_3O^+][TAA]$$

25) D'après la définition de la vitesse de réaction :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[TAA]}{dt} \\ \Rightarrow -\frac{d[TAA]}{dt} &= k[H_3O^+][TAA] \\ \Rightarrow \frac{d[TAA]}{[TAA]} &= -k[H_3O^+]dt \\ \Rightarrow \int_{[TAA]_0}^{[TAA]} \frac{d[TAA]}{[TAA]} &= -\int_0^t k[H_3O^+]dt = -k[H_3O^+]t \end{aligned}$$

Puisque $[H_3O^+] = cste$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln\left(\frac{[TAA]}{[TAA]_0}\right) &= -k[H_3O^+]t \\ \Rightarrow [TAA] &= [TAA]_0 e^{-k[H_3O^+]t} \end{aligned}$$

26) En notant x l'avancement volumique de la réaction, un tableau d'avancement donne $[TAA] = [TAA]_0 - x$ et $[H_2S] = x = [TAA]_0 - [TAA]$.

On en conclut que :

$$[H_2S] = [TAA]_0(1 - e^{-k[H_3O^+]t})$$

27) D'après la question 15, on a :

$$\begin{aligned} [H_2S] &= \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \\ \Rightarrow [S^{2-}] &= K_{a1}K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2} \end{aligned}$$

28) En remplaçant $[H_2S]$ par l'expression trouvée à la question 26, on en déduit le résultat de l'énoncé :

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

29) Pour un temps infini, on aura :

$$[S^{2-}]_{\infty} = K_{a1}K_{a2} \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2}$$

Donc le rapport des concentrations vérifie :

$$\frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]_{\infty}} = 1 - e^{-k[H_3O^+]t}$$

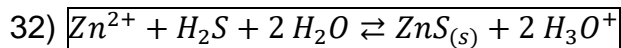
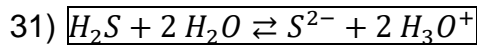
$$\Rightarrow e^{-k[H_3O^+]t} = 1 - \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]_{\infty}}$$

$$\Rightarrow -k[H_3O^+]t = \ln\left(1 - \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]_{\infty}}\right)$$

$$\Rightarrow k = -\frac{1}{[H_3O^+]t} \ln\left(1 - \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]_{\infty}}\right)$$

AN : $k = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

- 30) La réaction $ZnS_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$ a pour constante d'équilibre $K_{s2} = 10^{-20}$.
 Avant la précipitation, $[Zn^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à $t_2 = 3 \text{ min}$, on obtient par lecture graphique $[S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Le quotient réactionnel vaut donc $Q = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-19} > K_{s2}$, le précipité existe donc déjà et la solution est déjà saturée en sulfure de zinc.



- 33) Sachant qu'initialement $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc est celui nécessaire à avoir $[H_2S] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (étant donné que d'après la réaction, une mole de Zn^{2+} réagit avec une mole de H_2S). H_2S est formé par la réaction 4 et est produit à la même vitesse que TAA disparaît. Sachant qu'initialement $[TAA]_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le temps nécessaire pour avoir $[H_2S] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est le temps de demi-réaction. Pour ce temps la concentration de sulfure vérifie :

$$[S^{2-}] = \frac{[S^{2-}]_{\infty}}{2} = 7,5 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Graphiquement on trouve : $t_{1/2} = 15 \text{ min}$