

*L'usage de la calculatrice N'EST PAS AUTORISE*

- On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.
- 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 expressions littérales seront encadrées et les résultats des applications numériques seront soulignés.

### **EX1 .Oxygène et soufre.**

L'oxygène et le soufre sont deux éléments de la famille des chalcogènes : ils présentent donc des propriétés physico-chimiques comparables, en particulier un caractère non métallique et une forte électronégativité.

A l'état de corps simples, on trouve couramment l'oxygène sous forme de dioxygène  $O_2$  ou d'ozone  $O_3$  et le soufre sous forme de cyclo-octasoufre  $S_8$  ; les deux éléments s'assemblent pour former du dioxyde de soufre  $SO_2$  et du trioxyde de soufre  $SO_3$ .

1) a)Enoncer les trois règles qui permettent d'établir la configuration électronique d'un atome.

b)Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'oxygène  $O$  ( $Z = 8$ ) et celle du soufre  $S$  ( $Z = 16$ ). Combien ont-ils d'électrons célibataires?

c)En déduire la position de chacun de ces éléments dans la classification périodique (numéro de ligne ; numéro de colonne).

2)Préciser les électrons de valence ; indiquer quel anion usuel le soufre peut former.

Les énergies de première ionisation des éléments de la deuxième période de la classification périodique sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Elément	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
<i>Z</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>E<sub>i</sub></i> (eV)	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

3)Définir l'énergie de première ionisation.

4)Justifier l'évolution générale sur la période, puis interpréter la singularité observée pour l'oxygène . On évaluera pour cela le spin des atomes C,N et O ,puis on utilisera l'une des 3 règles énoncées au 1)a) pour justifier la singularité

5)Proposer une représentation de Lewis pour les molécules et ions suivants (en justifiant)

- Dioxygène  $O_2$
- Radical anion superoxyde  $O_2^{2-}$
- Ozone  $O_3$
- Dioxyde de soufre  $SO_2$
- Trioxyde de soufre  $SO_3$

6)La molécule  $SO_2$  est coudée (angle de liaison de  $120^\circ$ ) ; est-elle polaire ? pourquoi ? représenter son moment dipolaire.

Mêmes questions pour  $SO_3$  qui est trigonale plane.

**EX2 L'oxyde de zinc ZnO** est un cristal ionique qui peut exister selon la pression, sous trois structures cristallines différentes : l'hexagonale Würztite stable à pression atmosphérique, la cubique Blende existant à des pressions élevées et la cubique Rocksalt existant à des pressions très élevées.

On s'intéresse ici à la structure Rocksalt :

- les ions oxyde  $O^{2-}$  occupent les sommets du cube et le centre de chaque face ;

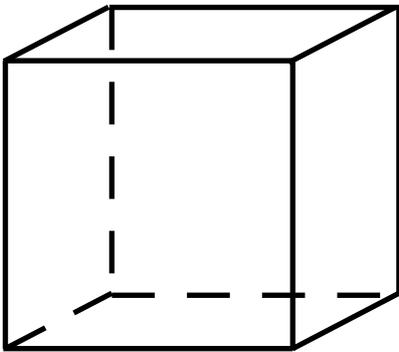
- les ions zinc (II)  $Zn^{2+}$  occupent tous les sites octaédriques du cube.

- a)** En utilisant les figures dessinées sur le document, compléter la maille élémentaire de ZnO (vue en perspective et vue d'une face, en faisant apparaître sur cette dernière les éventuels contacts entre ions).
- b)** Déterminer le nombre d'ions  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$  contenus dans une maille élémentaire.
- c)** En déduire l'expression littérale du paramètre de maille  $a$ .
- d)** Donner l'expression de la masse volumique de l'édifice puis de sa compacité.

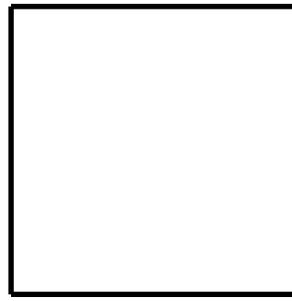
Notations et données:

- Masses molaires atomiques:  $M_{Zn}; M_O$
- Constante d'Avogadro:  $N_A$
- Rayons ioniques:  $r(Zn^{2+}) = 72 \text{ pm}; r(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$

### Structure cristallographique Rocksalt de ZnO



Vue en perspective



Vue d'une face

### EX3

Rappel:  $\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2}(\cos(a+b) + \cos(a-b))$

Soient deux tensions:  $\begin{cases} a(t) = A\sqrt{2} \cdot \cos(2\pi f_a t) & f_a = 1420 \text{ Hz} \\ e_0(t) = E_0\sqrt{2} \cdot \cos(2\pi f_0 t + \varphi_0) & f_0 = 1450 \text{ Hz} \end{cases}$

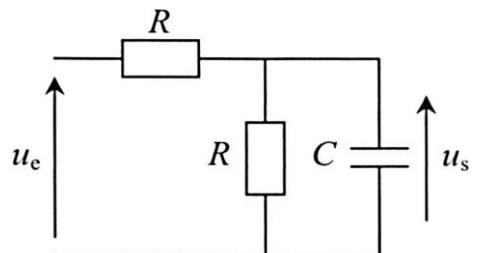
Ces deux tensions sont mises aux entrées d'un multiplieur. On obtient en sortie une tension:  $m(t) = a(t) \cdot e_0(t)$

- 1) Démontrer que  $m(t)$  est la superposition de deux signaux sinusoïdaux de fréquence  $f$  et  $f' > f$  tels que:  $m(t) = M \cdot [\cos(2\pi f t + \varphi_0) + \cos(2\pi f' t + \varphi_0)]$

Exprimer puis calculer  $f$  et  $f'$ .

On utilise le filtre ci-contre.

- 2) Déterminer sans calcul le type de ce filtre.
- 3) Déterminer la fonction de transfert  $\underline{H}(x)$  de ce filtre en fonction de  $x = RC\omega$ . Quel est le gain maximal  $H_{max}$  de ce filtre?
- 4) Déterminer sa pulsation de coupure  $\omega_c$  en fonction de  $R$  et de  $C$ .



5) On a tracé ci-après le diagramme de Bode en gain de ce filtre :

Déterminer un ordre de grandeur de  $RC$ .

Vérifier l'accord entre le gain en dB maximal  $G_{dB(max)}$  lu sur ce diagramme et votre réponse en 3).

6) En haute fréquence, pourquoi parle-t-on d'intégration?

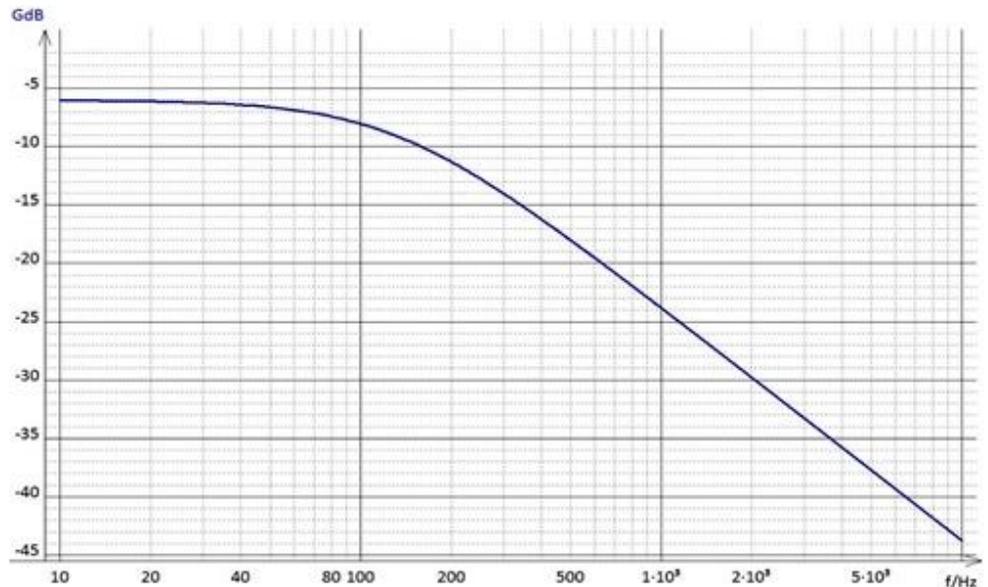
Comment vérifie-t-on cette propriété sur le diagramme de Bode?

Vers quelle valeur tend alors le déphasage de  $s(t)$  par rapport à  $e(t)$ ?

### 7) Dédoublément de fréquences et filtrage

On place à l'entrée de ce filtre le signal  $m(t)$ ; évaluer à l'aide du diagramme de Bode le rapport  $S'/S$  :

amplitude du signal de sortie de fréquence  $f'$  divisée par amplitude du signal de sortie de fréquence  $f$ . Commenter.

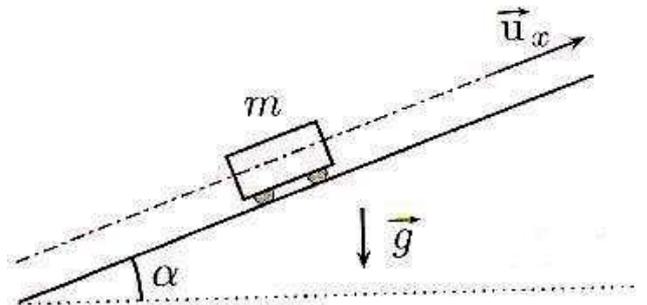


**EX4.** Soit un plan incliné par rapport à l'horizontale d'un angle  $\alpha$ . Un chariot de masse  $m$  est mobile sans frottement sur des rails posés parallèlement à la ligne de plus grande pente; sa position est repérée sur l'axe  $(O, \vec{u}_x)$  par l'abscisse  $x$  de son centre d'inertie  $G$ . A  $t=0$ , le chariot est lancé vers le haut depuis sa position  $x=0$  avec la vitesse  $v_0 \vec{u}_x$  (avec  $v_0 > 0$ )

1) Etablir les équations horaires de  $x$  et  $\dot{x}$  afin de trouver pour quelle valeur de  $v_0$ , la vitesse du chariot s'annule au point A d'abscisse  $x_A$ . On exprimera  $v_0$  en fonction de  $g$ ,  $x_A$  et  $\alpha$ .

2) Retrouver la valeur de  $v_0$  par une considération énergétique.

3) Exprimer la valeur de la force de réaction qu'exercent les rails sur le chariot en fonction de  $m$ ,  $g$  et  $\alpha$ .

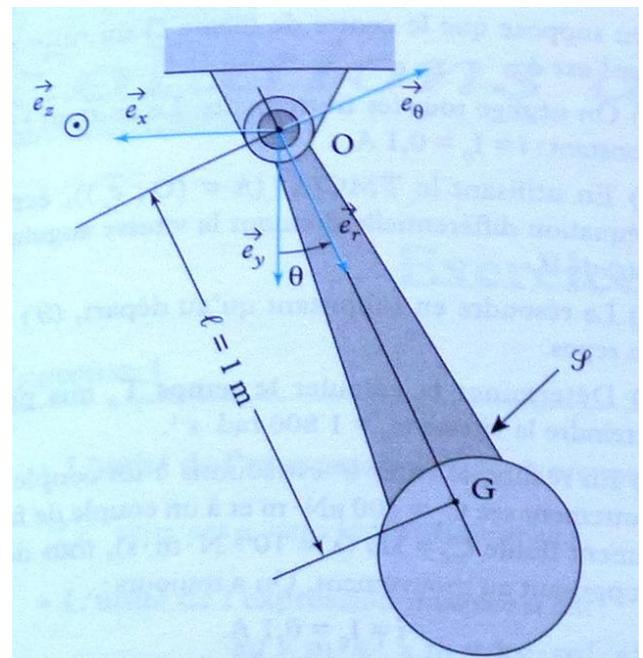


### EX5

Un balancier d'horloge est constitué d'un solide  $S$ , de masse  $m$ , de centre d'inertie  $G$  et de moment d'inertie  $J=k.l.m^2$  par rapport à l'axe  $\Delta=(O, \vec{e}_z)$ . Il est mobile autour de  $\Delta$  par l'intermédiaire d'une liaison pivot parfaite. L'axe  $\Delta$  est fixe dans le référentiel galiléen d'étude lié au repère cartésien  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$

1) Ecrire l'équation différentielle du mouvement du balancier.

2) Le mouvement est de faible amplitude, déterminer alors la fréquence des petites oscillations.



**EX6****Transport de charges électriques**

Un conducteur métallique cylindrique, d'axe  $x'x$ , dont les charges mobiles sont des électrons, de charge  $q = -e$  et animés d'une vitesse d'ensemble (ou vitesse moyenne)  $\vec{v}(t)$ , est soumis à l'action d'un champ électrique uniforme constant  $\vec{E}$ , colinéaire et de même sens que le vecteur unitaire  $\vec{e}_x$ . Ce champ électrique est appliqué à partir de l'instant initial  $t = 0$ . Par ailleurs, les électrons subissent l'action d'une force de frottement de type fluide (modèle visqueux)  $\vec{f} = -\frac{m}{\tau} \vec{v}(t)$ , avec  $\tau$  constante physique positive et  $m$  la masse de l'électron. Les forces de pesanteur sont négligées.

1. Les porteurs de charge atteignent, en régime permanent, une vitesse moyenne limite.
  - a) Rechercher l'unité ou la dimension de la constante  $\tau$ .
  - b) En appliquant, à l'électron, le principe fondamental de la dynamique  $m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \sum \vec{f}_{i,ext}$  (ou seconde loi de Newton), établir une équation différentielle qui relie la vitesse  $\vec{v}(t)$  au temps  $t$ .
  - c) La vitesse étant colinéaire au vecteur unitaire  $\vec{e}_x$ , établir l'expression de la vitesse algébrique  $v$  en fonction du temps  $t$ , sachant que dans ce mouvement, à l'instant initial,  $v(t=0)$  est nulle.
  - d) Montrer que  $v(t)$  tend vers une valeur limite  $v_{lim}$ . En régime permanent, le vecteur vitesse s'écrit donc  $\vec{v} (= \vec{v}_{lim}) = \mu \vec{E}$  : exprimer  $\mu$ , mobilité des porteurs de charge, en fonction des grandeurs  $m$ ,  $e$  et  $\tau$ .
  - e) Tracer l'allure de la courbe représentative de la fonction  $v(t)$ .
  - f) Application numérique :
 

$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;	$m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ;
$\tau = 3,0 \times 10^{-14} \text{ U.S.I.}$ ;	$E = 1,0 \times 10^{-1} \text{ V m}^{-1}$ .

    - Calculer  $v_{lim}$ .
    - Calculer le temps au bout duquel  $v$  atteint la valeur  $0,99 v_{lim}$ . Commenter ce résultat.
  
2. Les électrons possèdent la vitesse d'ensemble  $v_{lim}$  (régime permanent).  $\vec{j}$ , vecteur densité de courant électrique, est un vecteur de direction donnée par la vitesse moyenne des porteurs de charge et de norme la valeur absolue de la charge électrique traversant une surface unité, perpendiculaire à  $\vec{v}$ , par unité de temps.  $N^*$  est le nombre d'électrons mobiles par unité de volume, valeur uniforme dans le conducteur.

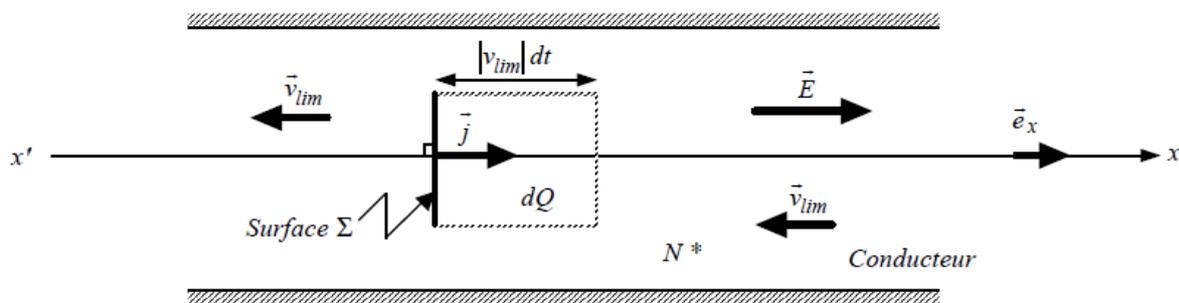


Figure A.1

- a) Exprimer la charge électrique élémentaire  $|dQ|$  qui traverse, pendant la durée  $dt$ , la surface plane  $\Sigma$  orthogonale au vecteur  $\vec{v}_{lim}$  (figure A.1, page 2).
- b) En déduire, en fonction de  $N^*$ ,  $|v_{lim}|$  et  $e$ , l'expression de la norme  $\|\vec{j}\|$  du vecteur densité de courant.
- c) Montrer que cette conduction électrique satisfait à la loi d'Ohm locale (ou microscopique)  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , expression dans laquelle  $\sigma$  est la conductivité électrique du milieu. Exprimer la conductivité  $\sigma$  en fonction des grandeurs  $N^*$ ,  $e$ ,  $m$  et  $\tau$ .
- d) Application numérique :  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;  $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  ;  
 $\tau = 3,0 \times 10^{-14} \text{ U.S.I.}$  ;  $N^* = 8,5 \times 10^{28} \text{ électrons m}^{-3}$ .
- Calculer la conductivité  $\sigma$  du métal.

3. Un fil cylindrique métallique homogène **AB**, de section droite d'aire  $S$  constante et de longueur  $L$ , soumis à une tension  $u = V_A - V_B$  positive, est parcouru par le courant d'intensité  $I$  en régime permanent (figure A.2).

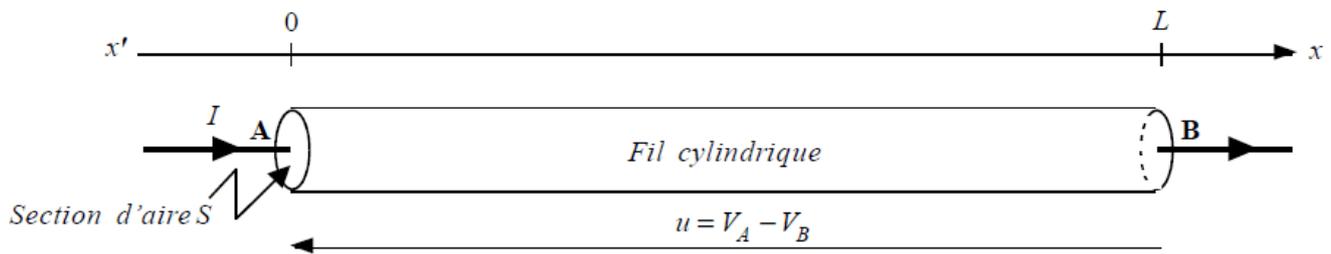


Figure A.2

- a) Rappeler la relation entre le champ électrique  $\vec{E}(M)$  et le potentiel  $V(M)$ . Ecrire cette expression dans le cadre d'une situation unidimensionnelle (variable  $x$ ).
- b) Sachant que l'intensité  $I$  représente le flux de  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  à travers la section d'aire  $S$ , exprimer le gradient  $\frac{dV(x)}{dx}$  en fonction de  $I$ ,  $\sigma$  et  $S$ .
- c) En déduire l'expression de la résistance électrique  $R_{el}$  du fil **AB** (définie par la loi d'Ohm macroscopique  $V_A - V_B = R_{el} I$ ), en fonction de  $\sigma$ ,  $L$  et  $S$ .

#### CORR DS5

**EX1** 1)a) En suivant les règles de remplissage des orbitales atomiques suivantes :

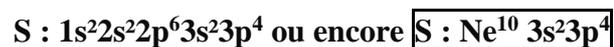
① Principe de stabilité

Le remplissage s'effectue en complétant d'abord les niveaux d'énergie les plus bas. L'ordre des niveaux d'énergie est donné par la règle de Klechkowski : « Les énergies sont croissantes par valeur de  $n + l$  croissante ; et pour une même valeur de  $n + l$ , par valeur  $n$  croissante. »

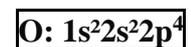
② Principe de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques (Conséquence : 2 électrons maximum par orbitale atomique  $(n, l, m)$  avec des spins antiparallèles).

③ Règle de Hund : sur un niveau d'énergie donné  $(n, l)$  le minimum d'énergie est obtenu lorsque les électrons occupent le plus grand nombre d'orbitales (avec des spins parallèles).

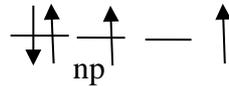
b) On obtient



et



la dernière OA p a 4 e- ( $3p^4$  pour S,  $2p^4$  pour O), on applique la règle de Hund on a donc 2 e- célibataires, de spins // :



c) Pour le **soufre**,  $n_{\max} = 3$  donc il est dans la **troisième ligne**. De la même façon, on trouve que **l'oxygène** est dans la **deuxième ligne**.

Le bloc p comporte 6 colonnes, la dernière correspondant aux gaz nobles. Le **soufre et l'oxygène** comportent donc deux électrons de moins que le gaz noble de la 3<sup>ème</sup> ligne (le néon). Ils sont tous les deux dans la **16<sup>ème</sup> colonne**.

2) Les électrons de valence sont les électrons de plus grand nombre quantique principal n plus ceux de la dernière sous couche (n-1) en cours de remplissage (= non pleine). Les autres sont les électrons de cœur (ils ne participent pas aux réactions chimiques).

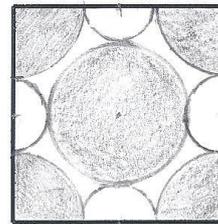
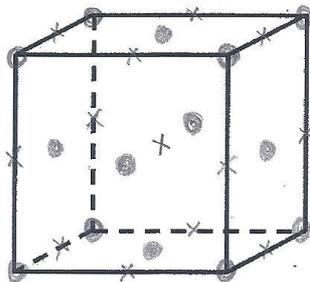
Pour S, électrons de valence :  $3s^2 3p^4$  et pour O ce sont  $2s^2 2p^4$ .

Ces deux atomes peuvent perdre entre 0 et 6 électrons ; anion :  $S^{2-}$

3) L'énergie de première ionisation  $E_I$  d'un atome est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux dans son état fondamental. Cela correspond au processus  $M_{(g)} = M^+_{(g)} + e^-$  :  $E_I = E(M^+) - E(M)$ .

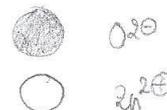
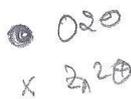
4) Evolution générale : En se déplaçant de gauche à droite, les électrons externes forment une orbitale de plus en plus stable donc l'électron est plus difficile à arracher et l'énergie de première ionisation augmente. Cependant : quand on arrache un électron à N, son spin diminue de 3/2 à 1 alors que pour O, il augmente de 1 à 3/2. Or, un atome ou un ion est d'autant plus stable que son spin est élevé (règle de Hund). Il est donc plus facile à arracher un e- à O qu'à N.

EX2 : a)



Vue en perspective

Vue d'une face



b) Maille élémentaire :

Nombre d'ions  $O^{2-}$  : 1 CFC d'ions  $O^{2-}$  :  $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$  ions  $O^{2-}$

Nombre d'ions  $Zn^{2+}$  : tous les sites octaédriques occupés :  $1 + (12 \times 1/4) = 4$  ions  $Zn^{2+}$   
(On vérifie l'électronneutralité de l'édifice et la stœchiométrie 1-1).

c). Paramètre de maille a :

contact anion-cation le long d'une arête de la maille :

$$a = 2r_{O^{2-}} + 2r_{Zn^{2+}}$$

A.N. :  $a = (2 \times 140) + (2 \times 72)$

$a = 424 \text{ pm}$

le contact anion / anion ( le long des diagonales de faces) ne se produit pas ( faire le calcul pour le vérifier....)

d). Masse volumique  $\rho$  en  $\text{g.cm}^{-3}$  :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}})}{N_{\text{A}} \cdot a^3}$$

$$\text{A.N.: } \rho = \frac{4 \times (65,4 + 16,0)}{6,02 \cdot 10^{23} \times (424 \cdot 10^{-10})^3}$$

$$\rho = 7,1 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$C = 4 \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

EX3

1.  $m(t) = A E_0 ( \cos (2\pi (f_a + f_0)t + \varphi_0) + \cos (2\pi (f_0 - f_a)t + \varphi_0) )$

$f' = f_a + f_0 = 2870 \text{ Hz}$  et  $f = f_0 - f_a = 30 \text{ Hz}$

2..... BF : C équivaut à un interrupteur ouvert dc  $u_s = \frac{u_e}{2}$  ,  $G = 1/2$  et  $G_{\text{dB}} = -6 \text{ dB}$

..... HF : C équivaut à un fil dc  $u_s = 0$  et  $G_{\text{dB}} = -\infty$

Le filtre est un passe-bas.

3.

$$\underline{H} = \frac{Z_{eq}}{R + Z_{eq}} \quad \text{avec} \quad \underline{Z}_{eq} = Z(C//R) = \frac{R/jC\omega}{R + 1/jC\omega} = \frac{R}{1 + jRC\omega}$$

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + (1 + jRC\omega)} = \frac{1}{2 + jRC\omega} = \frac{1}{2 + jx}$$

$$G = \frac{1}{\sqrt{4 + x^2}}$$

$G_{\text{max}} = 0,5$  et  $G_{\text{dBmax}} = -6 \text{ dB}$  ; on retrouve le résultat du 2.

G est conforme au graphe

Asymptote en  $-\infty$  à  $-6 \text{ dB}$  et en  $+\infty$  ,  $G_{\text{dB}} \approx -20 \log x$

Mais le graphe est tracé non pas ne fonction de  $\log x$  mais de  $\log f$  dc il y a une translation du graphe selon l'axe des abscisses :  $\log x = \log RC + \log 2\pi + \log f$

4. Néanmoins ,  $f_c$  et donc  $\omega_c$  sont données pour  $G_{\text{dB}} = G_{\text{dBmax}} - 3 \text{ dB}$  soit ici  $-9 \text{ dB}$

A ce moment là ,  $G = G_{\text{max}} / \sqrt{2} = 1/(2\sqrt{2})$  soit ....  $x_c^2 = 4$  soit  $x_c = 2$  soit  $\omega_c = \frac{2}{RC}$

5. On lit sur le graphe  $f_c = 130$  (ou  $\approx 150 \text{ Hz}$ ) donc  $RC \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

6. Intégrateur ssi  $\underline{H} \approx \frac{k}{j\omega}$  où k est une constante , ce qui est bien le cas ici si  $\omega$  tend vers  $+\infty$

$\underline{H} \approx \frac{1}{jx} \approx \frac{1}{jRC\omega}$  dc intégrateur avec  $k = 1/RC$  on a alors  $G_{\text{dB}} \approx -20 \log x \approx -20(\log RC + \log 2\pi + \log f) \approx -20 \log f + \text{Cste}$  donc le diagramme de Bode admet alors **une pente -20dB par décade de fréquence** , ce qui est bien le cas , et qui est caractéristique de l'intégrateur idéal .

$\varphi = \arg \underline{H} \approx -\pi/2$  : la sortie est en retard alors de  $\pi/2$  soit  $1/4$  de période par rapport à l'entrée

7. A l'entrée , les 2 signaux de fréquence f et f' ont même amplitude ; à la sortie , celui de fréquence f est réduit de 6dB , celui de f' réduit de 33 dB

.Comme  $G = 10^{G_{\text{dB}}/20}$  , cela donne  $\frac{S'}{S} = \frac{10^{-33/20}}{10^{-6/20}} = 10^{-1,35}$  (soit un rapport entre 1/10 et 1/100). = 1/22

Donc la fréquence somme (f') est fortement atténuée dc quasiment éliminée , par rapport à la fréquence différence (f). Donc en faisant agir le multiplieur puis le filtre passe bas , on réalise un soustracteur de fréquences.

(Rq :le calcul approché à partir de G donne  $\frac{S'}{S} = \sqrt{\frac{4 + (2\pi f RC)^2}{4 + (2\pi f' RC)^2}} \approx \sqrt{\frac{4}{(2\pi f' RC)^2}}$  car f faible et f' élevée

Soit  $\frac{S'}{S} \approx \frac{2}{2\pi f' RC} \approx \frac{1}{6\pi} \approx 1/20$  ....)

EX4

1) Système { chariot } (**Faire le schéma des forces**)

2) forces : réaction  $\vec{R}$  normale , poids  $m\vec{g}$  ; PFD :  $\vec{R} + m\vec{g} = m\vec{a}$

Que l'on projette sur  $\vec{u}_x$  :  $0 - mg\sin\alpha = m\ddot{x}$  (1)

Et sur  $\vec{u}_y$  :  $R - mg\cos\alpha = 0$  (2) avec  $\vec{u}_y$  normal au plan et orienté vers le haut

D'où les coordonnées de  $\vec{a}$  ( $\ddot{x} = -g\sin\alpha$ ,  $\ddot{y} = 0$ ) , puis par intégration compte tenu des CI ,celles de  $\vec{v}$  ( $\dot{x} = -g\sin\alpha t + v_0$ ,  $\dot{y} = 0$ ) puis par intégration compte tenu de CI ,celles de  $\vec{OM}$  ( $x = -g\sin\alpha t^2/2 + v_0 t + 0$ ,  $y = 0$ )

On cherche t tel que  $\dot{x} = 0$  , cela se produit pour  $t = \frac{v_0}{g\sin\alpha}$  et alors en reportant dans l'expression de x

$$: x_A = \frac{v_0^2}{2g\sin\alpha} \quad \text{dc} \quad v_0 = \sqrt{2gx_A \sin\alpha}$$

2)  $E_m$  se conserve ( pas de frottements ) .Evaluons  $E_m$  en O , puis en A , avec l'axe Oz vertical ascendant puis égalisons :

$$\text{-en O : } E_m = mg z_0 + \frac{1}{2} m v_0^2$$

$$\text{-en A : } E_m = mg z_A + 0 \quad \text{dc} \quad mg z_0 + \frac{1}{2} m v_0^2 = mg z_A \quad \text{soit} \quad \frac{1}{2} m v_0^2 = mg (z_A - z_0) = mg x_A \sin\alpha \quad ($$

attention au signe) dc on retrouve  $v_0^2 = 2gx_A \sin\alpha$

3) l'équation (2) nous a donné :  $R = mg\cos\alpha$

EX5 :cours : appliquer la loi du moment cinétique et utiliser le bras de levier pour le calcul du moment du poids ( erreur énoncé , il fallait lire  $J = kml^2$  ) ;

EX6 : à faire en DM