

La durée est de 4 heures.
Les calculatrices sont autorisées.

Problème 1 Composition chimique du gong



Le gong de Fort Boyard permet de matérialiser le temps de l'aventure. Le gong désigne une variété d'instruments de musique de percussion en métal, originaires de l'Asie du Sud-Est. Sa sonorité est, entre autres, liée au matériau utilisé pour sa fabrication : le bronze, alliage de cuivre Cu et d'étain Sn. Cette sonorité dépend du pourcentage d'étain constituant le bronze. Le cuivre pur cristallise dans le système cubique à faces centrées.

1. Représenter la maille conventionnelle, puis déterminer le nombre d'atomes de cuivre par maille. En adoptant le modèle des sphères dures indéformables, expliciter la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique R_{Cu} .
2. Exprimer la masse volumique du cuivre ρ en fonction des données (à la fin du problème), puis calculer sa valeur.
3. Repérer, puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure. Évaluer numériquement le rayon maximal R_o d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.

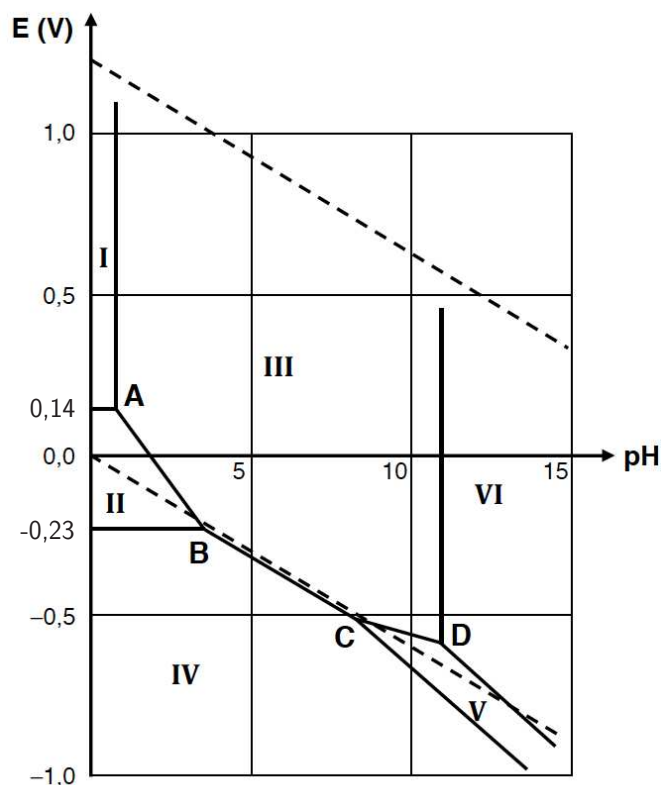
On propose un protocole expérimental permettant de mesurer le pourcentage massique d'étain du bronze constituant le gong. On plonge un échantillon du gong de masse $m = 3,00$ g dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$), de volume $V = 0,5$ L et de concentration molaire $C = 0,1$ mol $\cdot$ L $^{-1}$. Un gaz se dégage ; son volume est mesuré grâce à un tube à dégagement introduit dans une éprouvette graduée remplie d'eau.

La figure en page suivante représente le diagramme E -pH de l'étain, tracé à 25 °C pour une concentration totale en espèces dissoutes $c_T = 10^{-3}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$. Il fait intervenir les espèces $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, $\text{Sn}_{(\text{s})}$, $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ et $\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^-$.

4. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément Sn dans les différentes espèces, puis attribuer à chacune d'elles son domaine d'existence ou de prédominance indiqué en chiffres romains dans le diagramme E -pH.
5. En utilisant le diagramme et la valeur de c_T , estimer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}$. Comparer à la valeur donnée en fin de problème.

On superpose au diagramme E -pH de l'étain celui de l'eau, en traits pointillés, tracé à 25 °C pour une pression totale en espèces gazeuses $P_T = 1$ bar.

6. Que peut-on dire des domaines de stabilité de $\text{Sn}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$? En déduire l'équation de la réaction qui va se produire si on introduit un morceau d'étain $\text{Sn}_{(\text{s})}$ dans une solution aqueuse très acide et identifier le gaz qui s'en échappe.



Par un raisonnement équivalent, on admet que l'introduction d'un morceau de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ dans une solution aqueuse très acide ne provoque aucune transformation chimique : le cuivre solide est stable dans l'eau en milieu acide.

7. Exprimer le volume molaire V_m d'un gaz supposé parfait en fonction de sa température T et de sa pression P . Calculer numériquement V_m à $T = 293 \text{ K}$ et $P = 1,013 \text{ bar}$.

8. En appliquant le protocole proposé, on mesure en fin d'expérience un volume de gaz dégagé $V_f = 153 \text{ mL}$. En détaillant votre raisonnement, déterminer la masse d'étain m_{Sn} dans l'échantillon de bronze étudié, puis son pourcentage massique d'étain w_{Sn} .

Données :

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

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Propriétés atomiques :

Élément	Cu	Sn
Rayon métallique (pm)	128	151
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	63,5	118,7

Potentiels standard :

	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2(\text{g})}$
$E^\circ (\text{V})$	-0,137	1,23	0

Problème 2 : Cinétique chimique

On mélange dans un bécher maintenu à la température de $28,8^\circ$ une solution de peroxydisulfate de sodium

(Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) avec une solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-).

Il se produit la réaction totale $3 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_3^- + 2 \text{SO}_4^{2-}$.

Les concentrations initiales sont de 200 mmol/L pour les ions iodure et $c_0 = 2,24$ mmol/L pour les ions peroxydisulfate.

On obtient, en mesurant la concentration en ions I_3^- au cours du temps, les résultats suivants (x désigne l'avancement de la réaction par unité de volume, exprimé en mmol/L) :

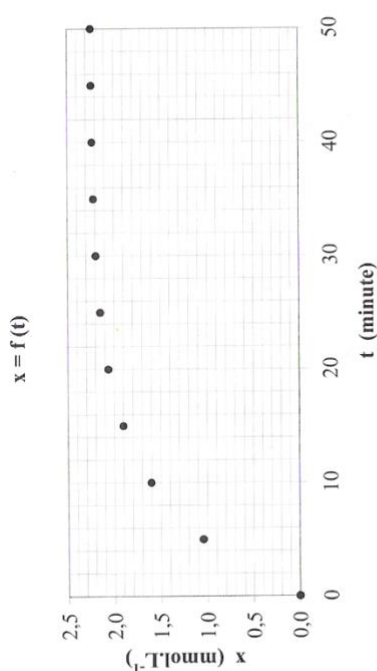


Figure 2

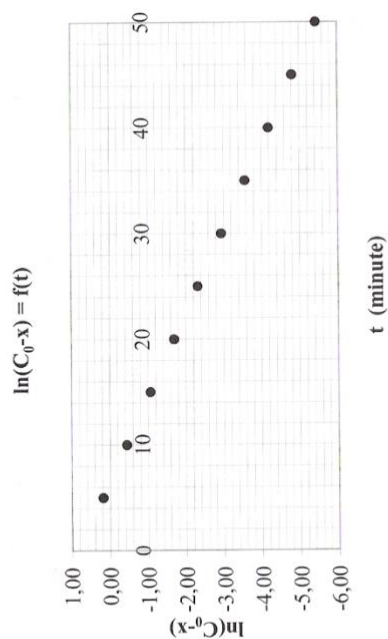
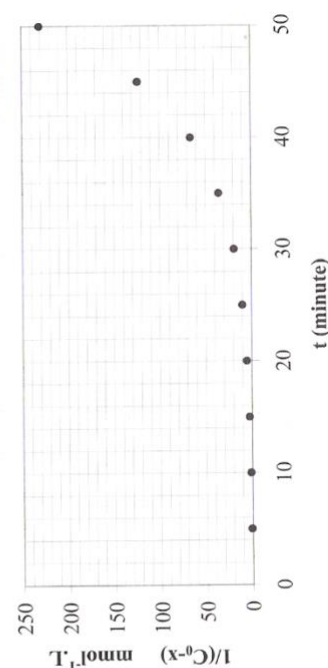


Figure 3



- De quelle espèce ($c_0 - x$) donne-t-elle la concentration ?
- Comment est définie la vitesse (volumique) de la réaction ? Quel est son lien avec les dérivées par rapport au temps des différentes concentrations des réactifs et produits ?
- Donner la loi de vitesse de cette réaction en notant p et q les ordres partiels par rapport aux ions iodure et peroxydisulfate.
- Expliquer pourquoi on peut négliger l'influence sur la vitesse de la réaction de la concentration en ions iodure. Donner la loi de vitesse en introduisant une constante de vitesse apparente.
- Etablir l'équation différentielle vérifiée par l'avancement volumique x.
- A partir des résultats ci dessus, déterminer l'ordre partiel q par rapport aux ions peroxydisulfate. Détailler soigneusement la démarche suivie.
- Connaissant maintenant l'ordre q, résoudre l'équation différentielle de la question 5.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente.
- On refait l'expérience avec la même température ($28,8^\circ\text{C}$) et une concentration initiale en ions iodure de 400 mmol/L. On trouve alors une constante de vitesse apparente égale à $0,249 \text{ min}^{-1}$. Déterminer l'ordre partiel p (ordre partiel par rapport aux ions iodure).
- On refait encore l'expérience avec une concentration initiale en ions iodure de 200 mmol/L, mais à une température de $37,1^\circ\text{C}$. On trouve une constante de vitesse apparente de $0,180 \text{ min}^{-1}$. Calculer l'énergie d'activation de la réaction. On donne $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Problème 3 : 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 aiguë.
- Les fréquences fondamentales théoriques de vibration de ces cordes, notées f_{ac} sont données dans le **Tableau 1**.

Corde	Mi grave	La	Ré	Sol	Si	Mi aiguë
Fréquences (f_{ac}) Hz	82,4	110,0	145,8	196	246,9	329,6

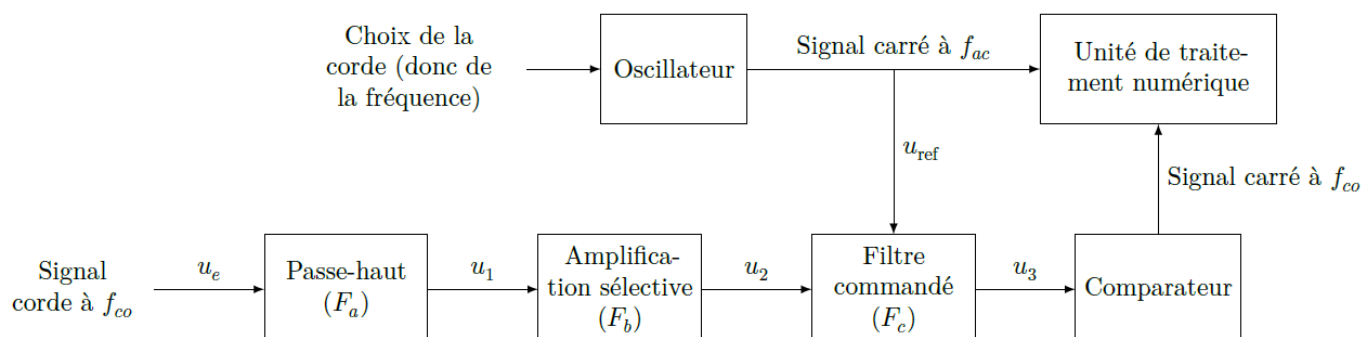
Tableau 1 : Fréquences fondamentales de vibration des cordes de guitare

- 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 $f_{co} = f_{ac}$.

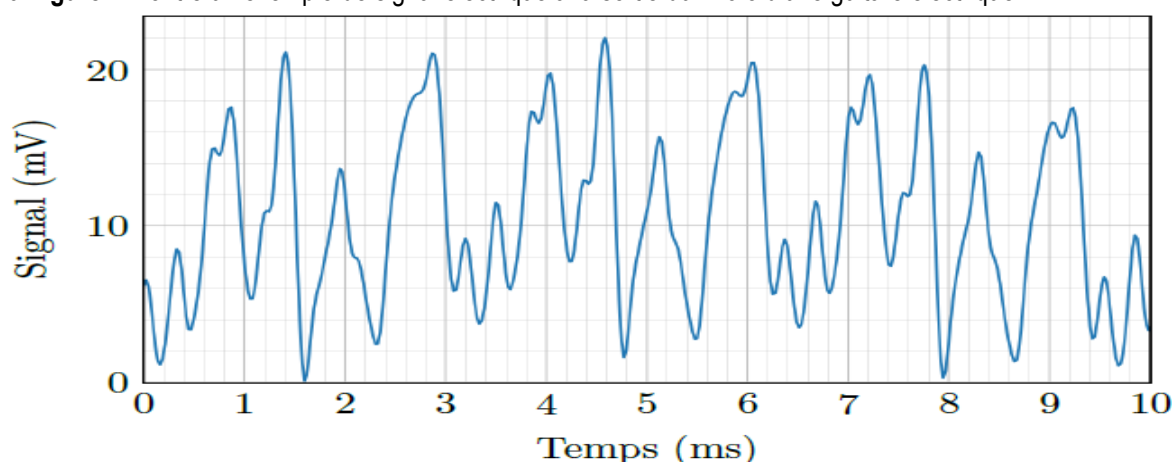
Ce principe général est schématisé sur la **Figure 1**.



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

A. Le signal

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



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 $H_1(j\omega)$ 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. On a choisi de $R_1 = 100 \text{ k}\Omega$ 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 ?

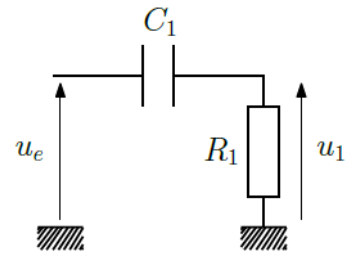


Figure 3 Filtre (F_a)

C. Deuxième filtre

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

Préambule

Soit le filtre de la **Figure 4(a)**.

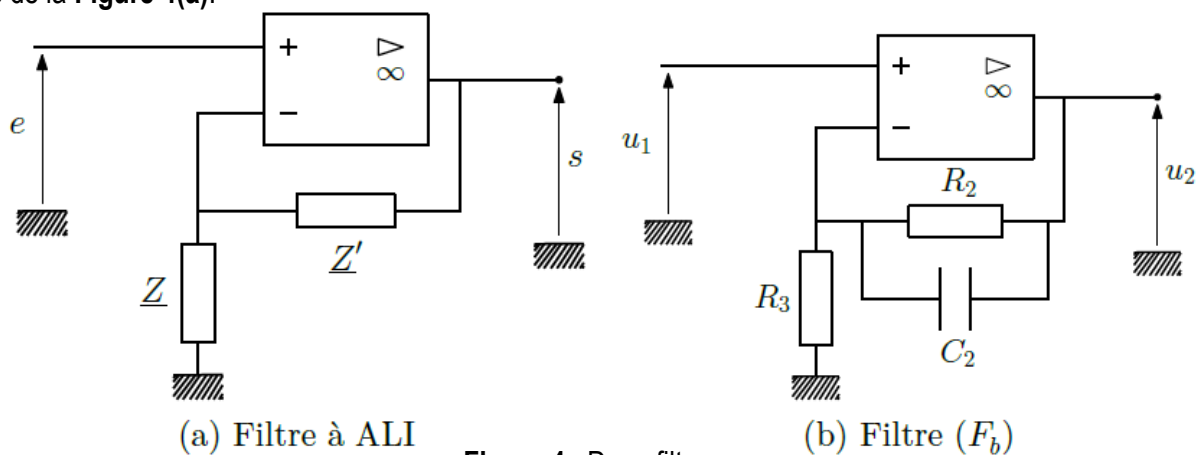


Figure 4 : Deux filtres

8. Exprimer sa fonction de transfert H en fonction de Z et Z' .
9. Que devient H si Z et Z' sont des résistances ($Z = R$, $Z' = R'$) ? Quel est, dans ce cas, l'intérêt du montage ?

Amplification (légèrement) sélective

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)).

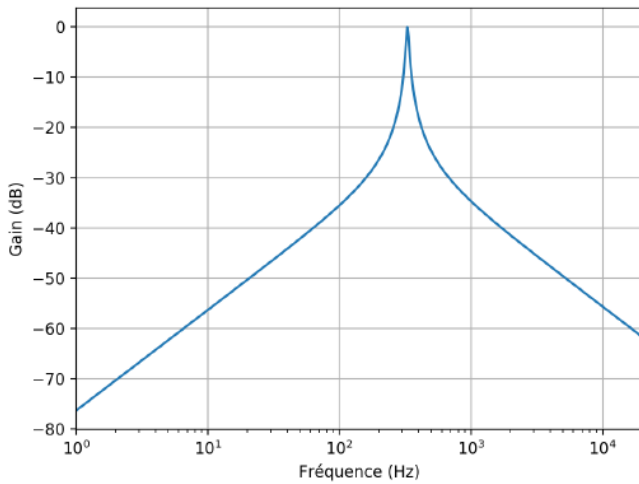
10. Quelle est l'impédance Z_{eq} de la branche constituée par R_2 en parallèle avec C_2 ?
11. Dédire de la question 18 l'expression de la fonction de transfert H_2 de ce filtre en fonction de R_2 , R_3 et C_2 .
12. Mettre H_2 sous la forme $H_2 = 1 + \frac{G_0}{1 + j \frac{\omega}{\omega_2}}$ et donner les expressions de G_0 et ω_2 .
13. Quelle est la limite de $|H_2|$ en basse fréquence ? en haute fréquence ?
14. Calculer numériquement la fréquence caractéristique f_2 correspondant à ω_2 si $R_2 = 680 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 6 \text{ k}\Omega$ et $C_2 = 470 \text{ pF}$ ainsi que son gain G_0 . Expliquer quel est le rôle de ce second filtre.

D. Filtrage (très) sélectif commandé

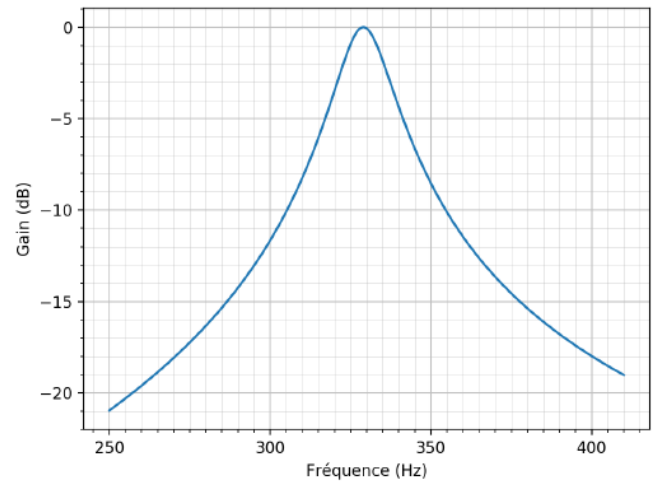
On souhaite maintenant sélectionner la fréquence fondamentale f_{co} du signal u_2 , dont la valeur est a priori voisine de celle de la fréquence fondamentale théorique de vibration de la corde sélectionnée sur l'accordeur (f_{ac}) (on suppose que la corde est légèrement désaccordée). On suppose pour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

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



(a)



(b)

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.

Analyse spectrale : La Figure 6 correspond au spectre du signal d'entrée u_e représenté sur la Figure 2.

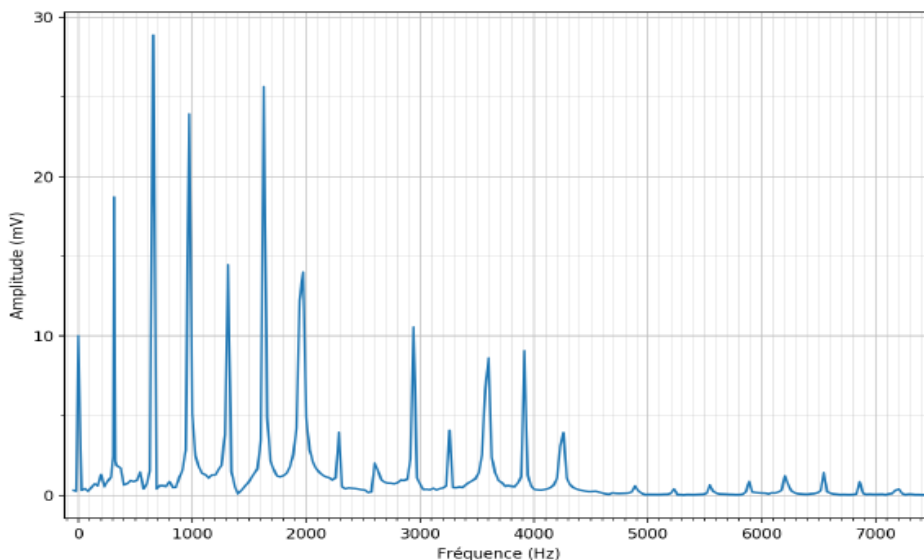
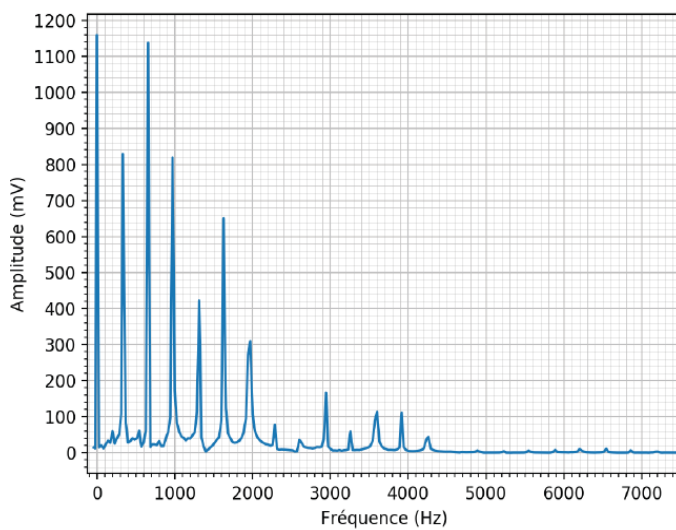
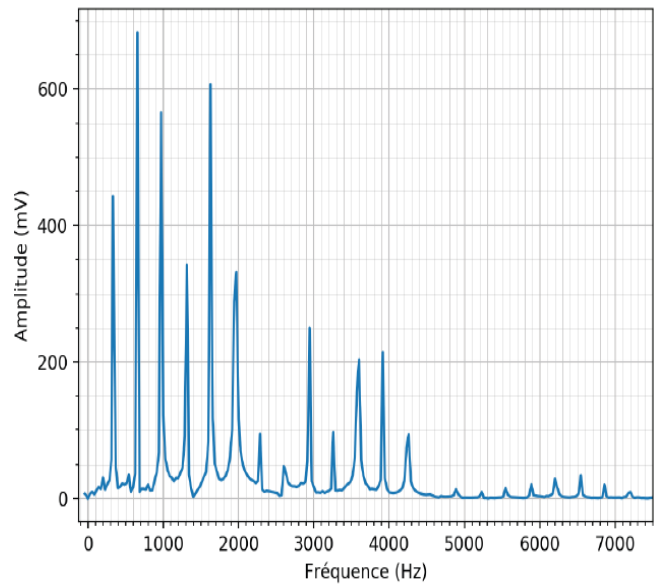
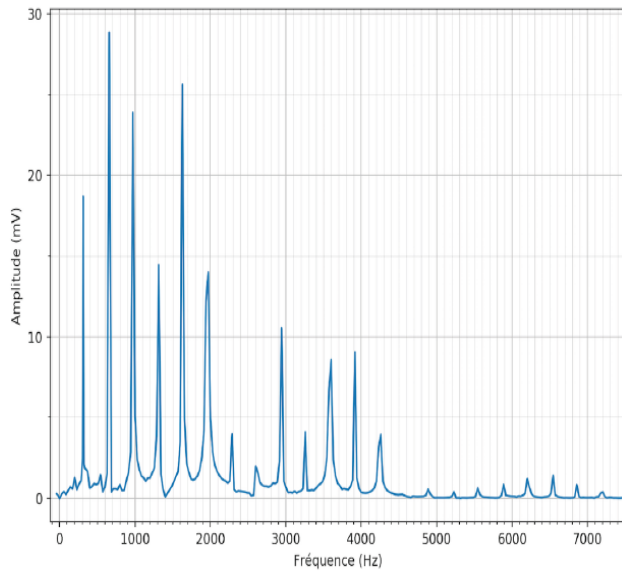
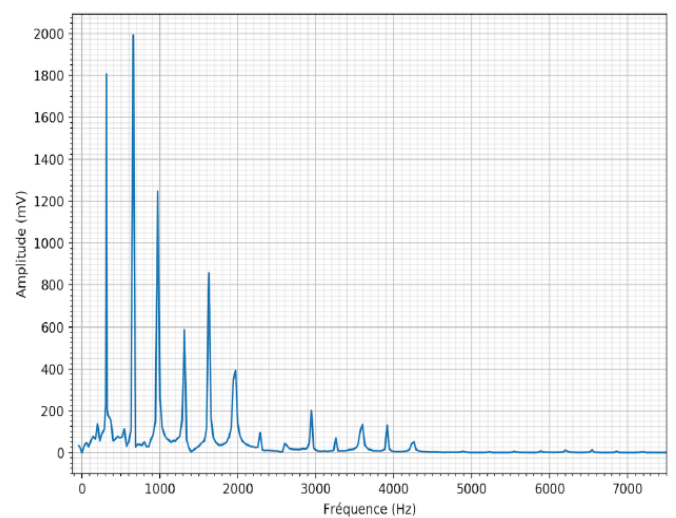


Figure 6 : Spectre du signal d'entrée

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 parmi les 4 ci-dessous correspond à la sortie du premier filtre (F_a).
20. Même question, pour la sortie du filtre (F_b).

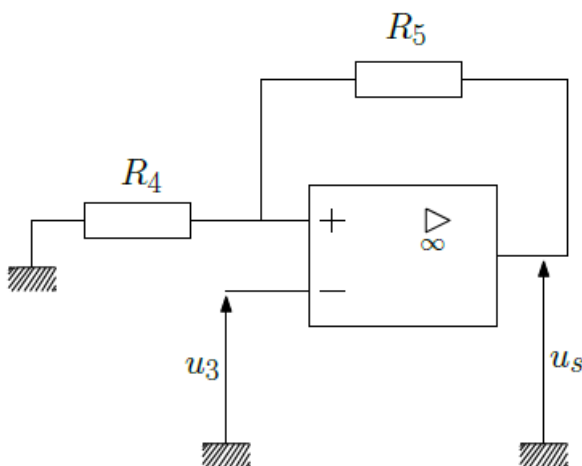


(c)



(d)

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 **ci-contre**.

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)).

21. Qu'est ce qui permet d'être certain que l'ALI fonctionne en régime saturé ?
22. 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 $\varepsilon = V^+ - V^-$.
23. Comment varie ε quand u_3 varie (u_s étant fixé) ?

Supposons que u_3 soit suffisamment faible pour que $\varepsilon > 0$.

24. 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 ?
25. À partir de cette nouvelle situation, traiter le cas où u_3 diminue.
26. 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 $U_{\text{sat}} = 5 \text{ V}$.

27. Tracer sur le document réponse l'allure du signal de sortie $u_s(t)$ correspondant au signal $u_3(t)$ proposé.