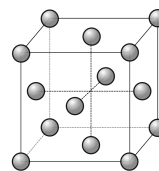


Problème 1 - Composition chimique du gong

1. La maille conventionnelle cfc du cuivre est représentée ci-contre. Le nombre d'atomes par maille vaut



$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Les atomes de cuivre sont en contact selon la diagonale d'une face : on en déduit la relation

$$4R_{\text{Cu}} = a\sqrt{2}$$

2. La masse volumique du cuivre s'écrit

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4M_{\text{Cu}}}{N_A a^3}$$

Numériquement, $a = 4R_{\text{Cu}}/\sqrt{2} = 362 \text{ pm}$ puis $\rho = 8,99 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

3. Les sites octaédriques dans une structure cfc se situent **au centre du cube et au milieu des arêtes**. Leur nombre est

$$N_o = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

Lors de l'occupation d'un site octaédrique par un atome étranger de rayon maximal R_o , il y a contact selon l'arête :

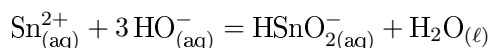
$$R_{\text{Cu}} + 2R_o + R_{\text{Cu}} = a$$

$$R_o = \frac{a}{2} - R_{\text{Cu}} = 53 \text{ pm}$$

4. Le plus souvent, $\text{NO}(\text{O}) = -2$ et $\text{NO}(\text{H}) = +1$. On utilise ces nombres d'oxydation et le fait que la somme des NO des éléments est égale à la charge de chaque espèce, pour en déduire le NO de l'élément Sn dans les différentes espèces :

Espèce	$\text{SnO}_{2(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^-$
NO(Sn)	+4	0	+2	+4	+4	+2

On classe les espèces par NO(Sn) croissant, de bas en haut dans le diagramme E -pH. Par ailleurs, on écrit les réactions acido-basiques entre espèces ayant le même NO(Sn). Pour NO(Sn)=2,



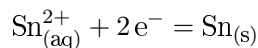
Ainsi, $\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^-$ est « plus basique » que $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$. De même pour NO(Sn)=4,



Ainsi, $\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ est « plus basique » que $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, lui-même étant « plus basique » que $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$. On en déduit finalement les domaines d'existence/prédominance correspondants :

Espèce	$\text{SnO}_{2(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^-$
Domaine	III	IV	II	I	VI	V

- 5 . Écrivons la demi-équation électronique du couple $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}$:



La relation de Nernst s'écrit, à $T = 298\text{ K}$,

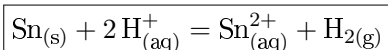
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Sn}^{2+}]$$

À la frontière, $[\text{Sn}^{2+}] = c_{\text{T}}$ et on lit sur le diagramme $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,23\text{ V}$. On en déduit

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,23 - 0,03 \log(c_{\text{T}}) = -0,14\text{ V}$$

Cette valeur est en accord avec la valeur tabulée.

- 6 . On note que les domaines de stabilité de $\text{Sn}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ sont **disjoints** : ces deux espèces ne peuvent donc pas coexister et vont réagir ensemble. L'étain solide étant réducteur, il va réagir avec l'eau en tant qu'oxydant du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, selon l'équation de réaction équilibrée en milieu acide



Le gaz dégagé quand on plonge l'échantillon d'étain est du **dihydrogène**.

- 7 . L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit $PV = nRT$; ainsi,

$$V_{\text{m}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

À $T = 293\text{ K}$ et $P = 1,013\text{ bar}$, on trouve $V_{\text{m}} = 24,0\text{ L.mol}^{-1}$.

- 8 . En plongeant l'échantillon de gong dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'étain contenu dans le bronze réagit selon l'équation écrite à la question 40. Posons un bilan de quantité de matière :

Quantités de matière (mol)	$\text{Sn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ = \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$			
État initial ($\xi = 0$)	n_0	CV	0	0
État final (ξ_{f})	$n_0 - \xi_{\text{f}}$	$CV - 2\xi_{\text{f}}$	ξ_{f}	ξ_{f}

La quantité de matière initiale d'ions H^+ vaut $CV = 5 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$. La quantité de matière finale de dihydrogène dégagé vaut

$$\xi_{\text{f}} = \frac{V_{\text{f}}}{V_{\text{m}}} = 6,38 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

En supposant la réaction totale, le fait que $CV - 2\xi_{\text{f}} > 0$ implique que le réactif limitant est l'étain. On en déduit la quantité d'étain contenue dans l'échantillon de bronze : $n_0 = \xi_{\text{f}} = 6,38 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$. La masse d'étain dans le bronze étudié est donc

$$m_{\text{Sn}} = n_0 M_{\text{Sn}} = 0,757\text{ g}$$

Le pourcentage d'étain dans le bronze est donc

$$w_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m} = 25,2\%$$

Problème 1

1. $co-x = [S_2O_8^{2-}]$

2. $v = \frac{dx}{dt}$ et $v = \frac{d[I^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[I^-]}{dt}$

3. $v = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q$

4. On remarque que, initialement, $[I^-] \gg [S_2O_8^{2-}]$. Donc $[I^-]$ ne varie quasiment pas au cours de la réaction, et n'influence donc pas sur la vitesse de la réaction, on peut donc écrire :

$$v = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q \text{ avec } k_{app} = k [I^-]^p$$

5. $v = \frac{dx}{dt} = k_{app} (co-x)^q$

6. Si la réaction est d'ordre 0, $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ est une droite

Si la réaction est d'ordre 1, $\ln([S_2O_8^{2-}]) = f(t)$ est une droite

Si la réaction est d'ordre 2, $\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t)$ est une droite

On en déduit que la réaction est d'ordre 1 ($q=1$)

7. $\frac{dx}{dt} = k_{app} (co-x)$ donc $\frac{dx}{dt} + k_{app} x = k_{app} co$

d'où $x = \frac{co}{k_{app}} (1 - e^{-k_{app} t})$ et $x(t=0) = 0$ donc $b = -co$, donc

$$x = co (1 - e^{-k_{app} t})$$

8. On mesure le coefficient directeur de $\ln(co-x) = f(t)$, égal à k_{app}

$$k_{app} = 0,124 \text{ min}^{-1} = 0,0021 \text{ s}^{-1}$$

9. $k_{app}(co=0,2) = k \cdot 0,2^p = 0,124$ et $k_{app}(co=0,4) = k \cdot 0,4^p = 0,249$

On en déduit : $p = \frac{\ln(0,249) - \ln(0,124)}{\ln(0,4) - \ln(0,2)}$ ce qui donne $p = 1$

10. $k(28,8^\circ C) = \frac{0,124}{0,2} = 0,62 \text{ min}^{-1} (\text{mol/L})^{-1}$ et $k(37,1^\circ C) = \frac{0,249}{0,4} = 0,62 \text{ min}^{-1} (\text{mol/L})^{-1}$

On utilise la loi d'Arrhenius : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, donc $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$

Arrhenius, $E_a = R \frac{\ln(k_2) - \ln(k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$ On trouve : $E_a = 35 \text{ kJ/mol}$

← températures en Kelvin !

Problème 3

1. Valeur moyenne de l'ordre de 10 mV
2. On repère une période à peine supérieure à 3 ms, donc fréquence de l'ordre de 350 Hz
3. Probablement le MF Argu.
4. Oui, le signal n'est pas purement sinusoidal, donc présence d'harmoniques $n > 1$.
5. Pont diviseur de tension : $\underline{u}_1 = \frac{R_1}{R_1 + 1/j\omega C_1} \underline{u}_e$ donc $\underline{H}_1 = \frac{j\omega R_1 C_1}{1 + j\omega R_1 C_1}$
6. Passe haut du 1^{er} ordre. $\omega_c = \frac{1}{R_1 C_1}$ est la pulsation de coupure.

7. $f_1 = \frac{\omega_1}{2\pi} = \frac{1}{2\pi R_1 C_1}$ A.N : $f_1 = 16 \text{ Hz}$ le but est d'éliminer la composante continue

8. Pont diviseur de tension (même courant dans $\underline{Z}$ et $\underline{Z}'$) : $\underline{e} = \underline{f} \frac{\underline{Z}}{\underline{Z} + \underline{Z}'}$ ($\underline{v} = \underline{u} = \underline{e}$)
régime linéaire

Donc $\underline{H} = \frac{\underline{f}}{\underline{e}}$ donc $\underline{H} = \frac{\underline{Z} + \underline{Z}'}{\underline{Z}}$

9. Si $\underline{Z} = R$ et $\underline{Z}' = R'$: $\underline{H} = 1 + \frac{R'}{R}$. C'est un ampli non inverseur

10. $\underline{Z}_{eq} = \frac{R_2 / j\omega C_2}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}}$ donc $\underline{Z}_{eq} = \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2}$

11. Même démarche qu'à la question 10 : $\underline{u}_1 = \frac{R_3}{R_3 + \underline{Z}_{eq}} \underline{u}_2$ et $\underline{H}_2 = \frac{\underline{u}_2}{\underline{u}_1}$

Donc $\underline{H}_2 = \frac{R_3 + \underline{Z}_{eq}}{R_3} = 1 + \frac{\underline{Z}_{eq}}{R_3}$, ce qui donne $\underline{H} = 1 + \frac{R_2/R_3}{1 + j\omega R_2 C_2}$

12. On identifie : $G_0 = \frac{R_2}{R_3}$ et $\omega_c = \frac{1}{R_2 C_2}$

13. BF : $G_2 \rightarrow 1 + \frac{R_2}{R_3}$ HF : $G_2 \rightarrow 1$

14. A.N : $G_0 = 11.3$ et $f_c = 498 \text{ Hz}$

Ce filtre permet une amplification sélective des basses fréquences -
(on amplifie fortement jusqu'à - grossièrement - 500 Hz, et de moins en moins ensuite)

15. Passer bande, $f_0 = 330 \text{ Hz}$

16. Ensembles des fréquences pour lesquelles $G_{dB} > G_{dB_{max}} - 3$

Graphiquement, on relève environ $\Delta f = 18 \text{ Hz}$

17. On est légèrement à l'extérieur de la bande passante (qui commence à 321 Hz), on atténue de quasiment -6 dB , ce qui revient à diviser par 100 l'amplitude.

18. On avait estimé pour le signal de la figure 2 :

- valeur moyenne 10 mV : on retrouve bien un pic de 10 mV à 0 Hz
- fréquence de $\sim 350 \text{ Hz}$: le premier pic hors composante continue, qui correspond au fondamental, est de cet ordre
- c'est un signal loin d'être sinusoïdal : effectivement, le spectre est riche en harmoniques

19. F_a est un passe haut de fréquence de coupure $\sim 16 \text{ kHz}$, il doit donc éliminer la composante continue en ne modifiant quasiment pas ce qui est variable

(fondamental à $\sim 330 \text{ Hz}$, largement au-dessus de la fréquence de coupure).

C'est donc le spectre (a)

20. on amplifie d'un facteur ~ 100 jusqu'à $\sim 500 \text{ kHz}$, et de moins en moins ensuite.

C'est donc le spectre (b)

21. Pas de rétroaction sur l'entrée $\ominus$, c'est donc du régime saturé.

22. Pont diviseur de tension (même courant dans R_4 et R_5):

$$V^+ = \frac{R_4}{R_4 + R_5} V_S$$

Or, $V^- = u_3$, donc

$$\varepsilon = \frac{R_4}{R_4 + R_5} V_S - u_3$$

23. $\varepsilon \searrow$ quand $u_3 \nearrow$

24. Si $\varepsilon \geq 0$, $V_S = +V_{\text{sat}}$

Alors $\varepsilon = \beta V_{\text{sat}} - u_3$ (on pose $\beta = \frac{R_4}{R_4 + R_5}$)

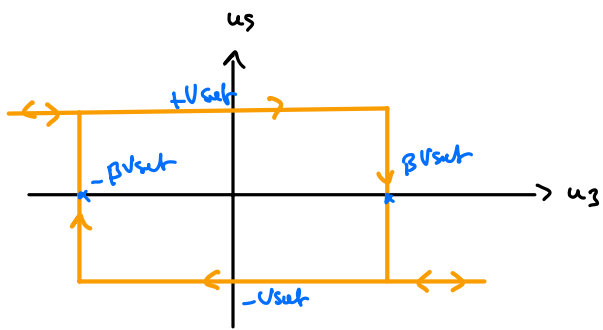
et il y aura un basculement lorsque ε devient négative, donc pour $u_{\text{seuil}} = \beta V_{\text{sat}}$

À partir de là, $V_S = -V_{\text{sat}}$ et donc $\varepsilon = -\beta V_{\text{sat}} - u_3$

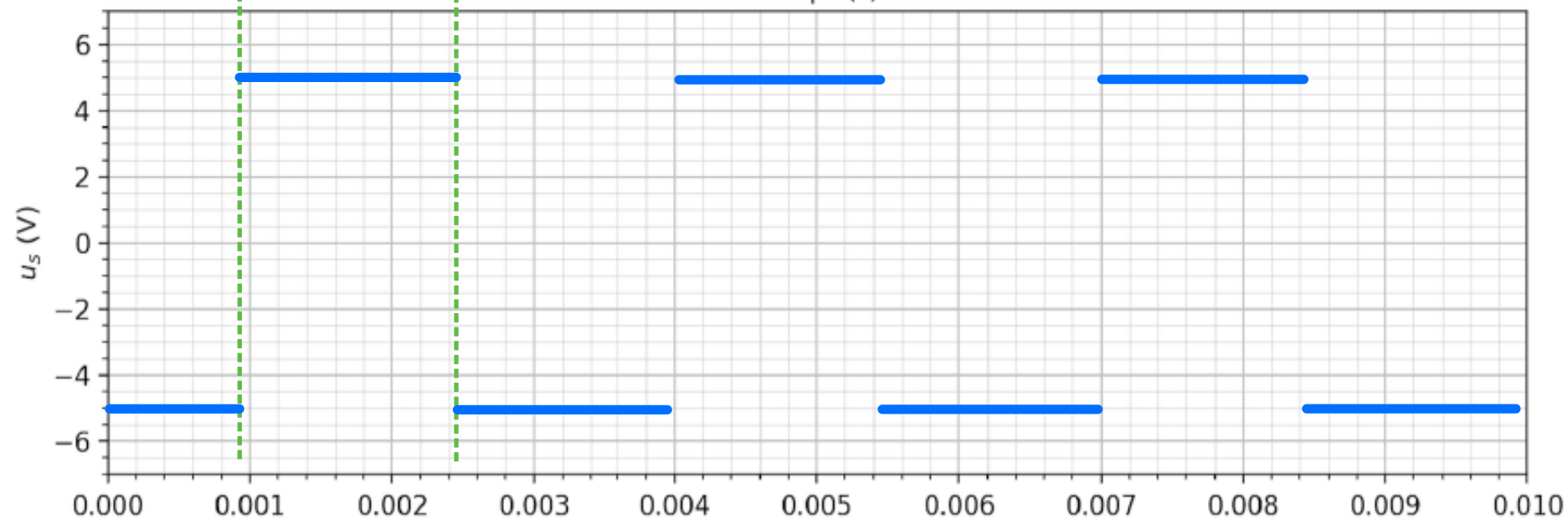
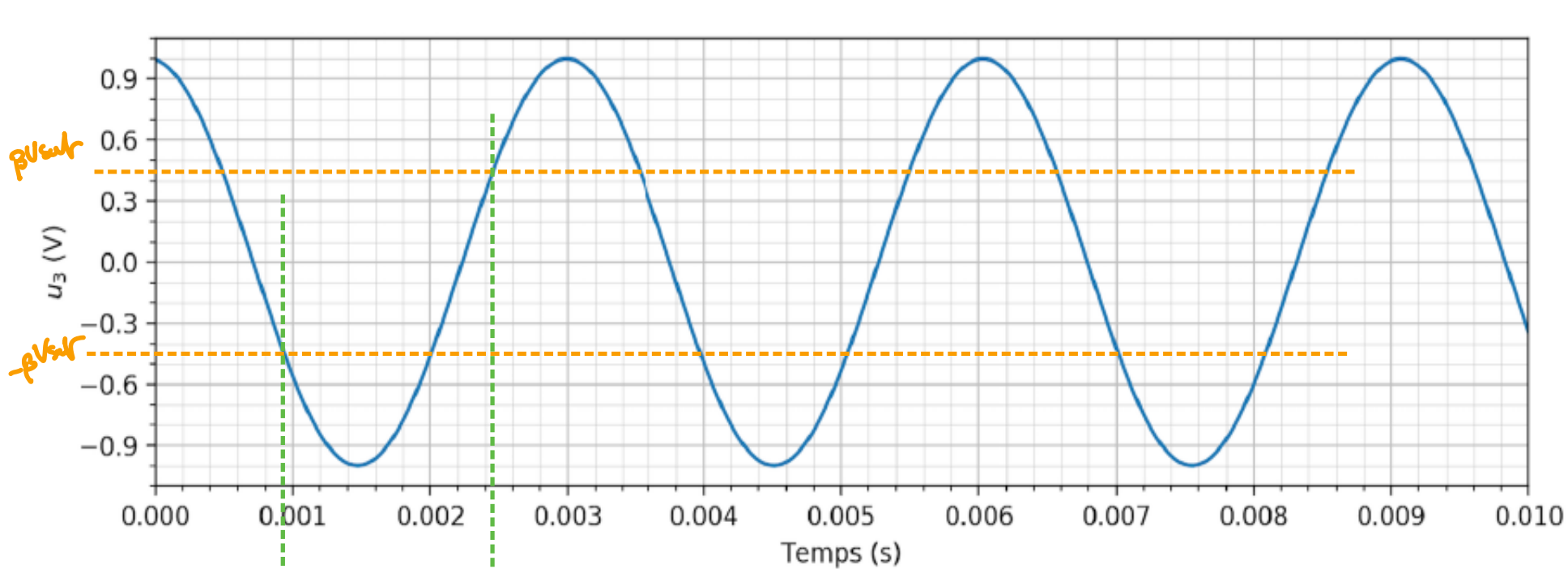
25. Le basculement suivant (vers la saturation haute) aura lieu lorsque ε

devient positive, donc $u_3 = -\beta V_{\text{sat}} = -u_{\text{seuil}}$.

2 6.



2 7. $\beta = \frac{1}{11}$ donc $U_{seuil} = \beta V_{sat} = 0,45 \text{ V}$



: NOM