

e3a MP –2020

corrigé

Problème 1 : Les paramètres de Thiele et Small d'un haut-parleur

Partie I – Modélisation d'un haut-parleur électrodynamique

1. Le flux du champ magnétique à travers le circuit est :

$$\phi_B = \iint_S \vec{B} \cdot \vec{e}_z dS = B_0 l(l_0 + x)$$

La loi de Faraday donne alors :

$$e_{ind} = - \frac{d\phi_B}{dt}$$

$$\boxed{e = -B_0 l v}$$

2. La loi des mailles donne :

$$e + e_{ind} = R_e i + L_e \frac{di}{dt}$$

$$e - B_0 l v = R_e i + L_e \frac{di}{dt}$$

En passant à la notation complexe :

$$\underline{E} e^{j\omega t} - B_0 l \underline{V} e^{j\omega t} = R_e \underline{I} e^{j\omega t} + L_e j\omega \underline{I} e^{j\omega t}$$

$$\boxed{\underline{E} - B_0 l \underline{V} = (R_e + jL_e \omega) \underline{I}}$$

3. La force de Laplace subie par l'équipage mobile s'écrit :

$$\overrightarrow{f_{laplace}} = i l \vec{e}_y \wedge B_0 \vec{e}_z$$

$$\boxed{\overrightarrow{f_{laplace}} = i l B_0 \vec{e}_x}$$

4. Système : Équipage mobile

Référentiel : bâti (supposé galiléen)

Bilan des forces :

- Force de Laplace : $\overrightarrow{f_{laplace}} = i l B_0 \overrightarrow{e_x}$
- Forces de pression : $\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = (p_2 - p_1) S \overrightarrow{e_x}$
- Force de rappel : $\overrightarrow{f_{rappel}} = -\frac{x}{C_{ms}} \overrightarrow{e_x}$
- Force de frottement : $\overrightarrow{f_{frottement}} = -R_{ms} v \overrightarrow{e_x}$
- Poids et réaction normale qui se compensent d'après l'énoncé.

Principe fondamental de la dynamique :

$$M_{ms} \frac{d\vec{v}}{dt} = \overrightarrow{f_{laplace}} + \vec{f} + \overrightarrow{f_{rappel}} + \overrightarrow{f_{frottement}}$$

En projetant selon $\overrightarrow{e_x}$:

$$M_{ms} \ddot{x} = i l B_0 + (p_2 - p_1) S - \frac{x}{C_{ms}} - R_{ms} \dot{x}$$

$$\boxed{\ddot{x} + \frac{R_{ms}}{M_{ms}} \dot{x} + \frac{1}{M_{ms} C_{ms}} x = \frac{i l B_0 + (p_2 - p_1) S}{M_{ms}}}$$

5. En passant en complexe, l'équation précédente devient :

$$\left((j\omega)^2 + \frac{R_{ms}}{M_{ms}} j\omega + \frac{1}{M_{ms} C_{ms}} \right) \underline{X} = \frac{i l B_0 + (p_2 - p_1) S}{M_{ms}}$$

\underline{X} correspond à l'amplitude complexe de la position et est donc reliée à l'amplitude complexe de la vitesse par :

$$\underline{V} = j\omega \underline{X}$$

En utilisant, de plus, les impédances acoustiques :

$$\left(j\omega + \frac{R_{ms}}{M_{ms}} + \frac{1}{j\omega M_{ms} C_{ms}} \right) \underline{V} = \frac{i l B_0}{M_{ms}} - \frac{(Z_{a,2} + Z_{a,1}) S}{M_{ms}} \underline{V}$$

$$\boxed{\left(M_{ms} j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} + Z_{a,2} S + Z_{a,1} S \right) \underline{V} = i l B_0 S}$$

6. La pression s'exprime en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ et la vitesse en $m \cdot s^{-1}$. L'impédance acoustique s'exprime donc en :

$$\boxed{kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$$

7. D'après la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{\rho}{M} RT$$

$$\boxed{\rho = \frac{MP}{RT}}$$

Application numérique : $\rho = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$

8. L'équation de d'Alembert vérifiée par le champ de surpression est :

$$\Delta p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

Si l'onde se propage selon l'axe (Ox) :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

La solution est cherchée sous la forme d'une onde plane progressive : $p = p_m \cos(\omega t - kx + \varphi)$. En injectant la solution dans l'équation de d'Alembert, on en déduit donc la relation de dispersion :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

Dans la suite $k > 0$:

$$k = \frac{\omega}{c}$$

9. L'expression de l'énoncé et la relation de dispersion donnent :

$$\underline{Z}_a = \rho c \left[\frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} r^2 + j \frac{8\omega r}{2c\pi} \right]$$

Par identification, on a directement :

$$R_a = \frac{\rho \omega^2 r^2}{2c}$$

$$M_a = \frac{8\rho r}{3\pi}$$

10. En reprenant la relation obtenue question 5 :

$$\left(\left(M_{ms} - \frac{16}{3} \rho r^3 \right) j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} + 2(R_a + j\omega M_a)S \right) \underline{V} = lB_0 \underline{I}$$

$$\left(\left(M_{ms} - \frac{16}{3} \rho r^3 \right) j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} + 2 \left(R_a + j\omega \frac{8\rho r}{3\pi} \right) S \right) \underline{V} = lB_0 \underline{I}$$

D'après l'énoncé $R_a S \ll R_{ms}$. De plus, la membrane est assimilée à un disque donc $S = \pi r^2$:

$$\left(\left(M_{ms}^* - \frac{16}{3} \rho r^3 \right) j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} + j\omega \frac{16\rho r}{3\pi} \pi r^2 \right) \underline{V} = lB_0 \underline{I}$$

$$\left(M_{ms}^* j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} \right) \underline{V} = lB_0 \underline{I}$$

Partie II – Impédance électrique équivalente

11. Les équations électriques et mécaniques sont donc :

$$\begin{cases} \underline{E} - B_0 l \underline{V} = (R_e + jL_e \omega) \underline{I} \\ \left(M_{ms}^* j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}} \right) \underline{V} = l B_0 \underline{I} \end{cases}$$

En éliminant l'amplitude complexe de la vitesse :

$$\underline{E} - \frac{B_0^2 l^2}{M_{ms}^* j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}}} \underline{I} = (R_e + jL_e \omega) \underline{I}$$
$$\underline{E} = \left(\frac{B_0^2 l^2}{M_{ms}^* j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}}} + R_e + jL_e \omega \right) \underline{I}$$

En distinguant les termes dépendant des caractéristiques électriques et mécaniques :

$$\underline{Z}_e = R_e + jL_e \omega$$

$$\underline{Z}_m = \frac{B_0^2 l^2}{M_{ms}^* j\omega + R_{ms} + \frac{1}{j\omega C_{ms}}}$$

$$\underline{Z}_m = \frac{1}{\frac{M_{ms}^*}{B_0^2 l^2} j\omega + \frac{R_{ms}}{B_0^2 l^2} + \frac{1}{j\omega C_{ms} B_0^2 l^2}}$$

Par identification :

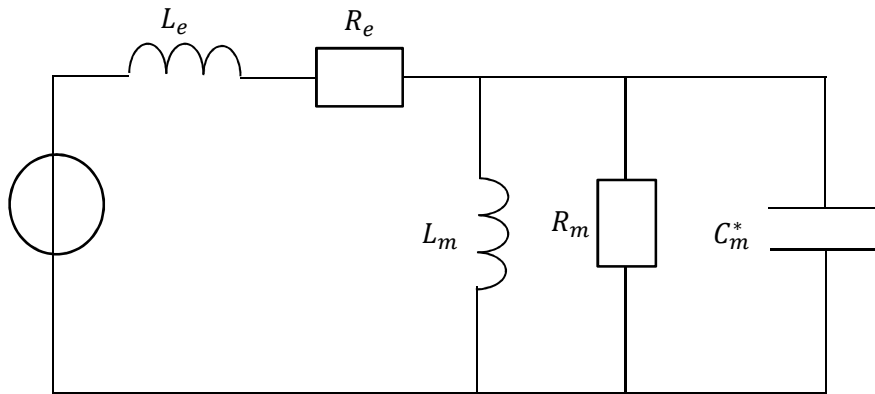
$$C_m^* = \frac{M_{ms}^*}{B_0^2 l^2}$$

$$R_m = \frac{B_0^2 l^2}{R_{ms}}$$

$$L_m = C_{ms} B_0^2 l^2$$

12. L'expression de Z_m montre que les dipôles associés à C_m^* , R_m et L_m sont associés en dérivation.

L'expression de Z montre que les dipôles associés à Z_m , L_e et R_e sont associés en série donc :



13. Pour des fréquences de 100 Hz, l'impédance associée à l'inductance propre vaut :

$$L_e \omega = 1,1 \Omega$$

Il n'y a qu'un facteur 3 avec la résistance donc la simplification semble **un peu rude...**

De plus, l'application numérique a été effectuée avec la valeur de l'inductance propre donnée à 1 kHz. Or d'après la notice, l'inductance propre augmente d'un facteur 4 entre 10 kHz et 1 kHz, on peut donc imaginer que l'inductance propre puisse être encore plus importante à une fréquence de 100 Hz.

14. En négligeant la contribution de L_e :

$$\underline{Z} = R_e + \frac{1}{jC_m^* \omega + \frac{1}{R_m} + \frac{1}{j\omega L_m}} = \underline{Z} = R_e + \frac{R_m}{jR_m C_m^* \omega + 1 + \frac{R_m}{j\omega L_m}}$$

Par identification, on a donc :

$$\begin{cases} \frac{Q_{ms}}{\omega_s} = R_m C_m^* \\ Q_{ms} \omega_s = \frac{R_m}{L_m} \end{cases}$$

$$\boxed{\begin{cases} Q_{ms} = R_m \sqrt{\frac{C_m^*}{L_m}} \\ \omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_m C_m^*}} \end{cases}}$$

15. En multipliant le numérateur et le dénominateur par le conjugué du dénominateur, on obtient :

$$\underline{Z} = R_e + \frac{R_m}{1 + Q_{ms}^2 \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right)^2} \left(1 - jQ_{ms} \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right) \right)$$

Donc :

$$\boxed{Re(\underline{Z}) = R_e + \frac{R_m}{1 + Q_{ms}^2 \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right)^2}}$$

$$\boxed{Im(\underline{Z}) = -\frac{R_m Q_{ms} \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right)}{1 + Q_{ms}^2 \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right)^2}}$$

16. La partie réelle de l'impédance est maximale lorsque le dénominateur de son expression est minimale, ce qui est le cas pour :

$$\boxed{\omega_{max} = \omega_s}$$

On a alors :

$$\boxed{Re(\underline{Z}(\omega_{max})) = R_e + R_m}$$

$$\boxed{Im(\underline{Z}(\omega_{max})) = 0}$$

17. Avec le changement de variable proposé :

$$\boxed{Im(\underline{Z}) = -\frac{R_m \alpha}{1 + \alpha^2}}$$

On obtient les extrema en résolvant :

$$\frac{dIm(\underline{Z})}{d\alpha} = 0$$

$$-\frac{R_m(1 + \alpha^2) - R_m \alpha(2\alpha)}{(1 + \alpha^2)^2} = 0$$

$$\alpha^2 = 1$$

$$\boxed{\alpha = \pm 1}$$

En revenant à ω :

$$Q_{ms} \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega} \right) = \pm 1$$

$$\omega^2 \pm \frac{\omega_s}{Q_{ms}} \omega - \omega_s^2 = 0$$

Les racines des polynômes sont :

$$\omega = \frac{\pm \frac{\omega_s}{Q_{ms}} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_s}{Q_{ms}}\right)^2 + 4\omega_s^2}}{2}$$

On ne garde que les deux solutions positives :

$$\omega_1 = \frac{-\frac{\omega_s}{Q_{ms}} + \sqrt{\left(\frac{\omega_s}{Q_{ms}}\right)^2 + 4\omega_s^2}}{2}$$

$$\omega_2 = \frac{\frac{\omega_s}{Q_{ms}} + \sqrt{\left(\frac{\omega_s}{Q_{ms}}\right)^2 + 4\omega_s^2}}{2}$$

On a bien :

$$Q_{ms} = \frac{\omega_s}{\omega_2 - \omega_1}$$

Partie III – Mesure de Z

18. Par définition de l'impédance, et en remarquant que le dipôle d'impédance Z est en convention générateur :

$$\underline{U}_1 = R I$$

$$\underline{U}_2 = -\underline{Z} I$$

Donc :

$$\frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1} = -\frac{\underline{Z}}{R}$$

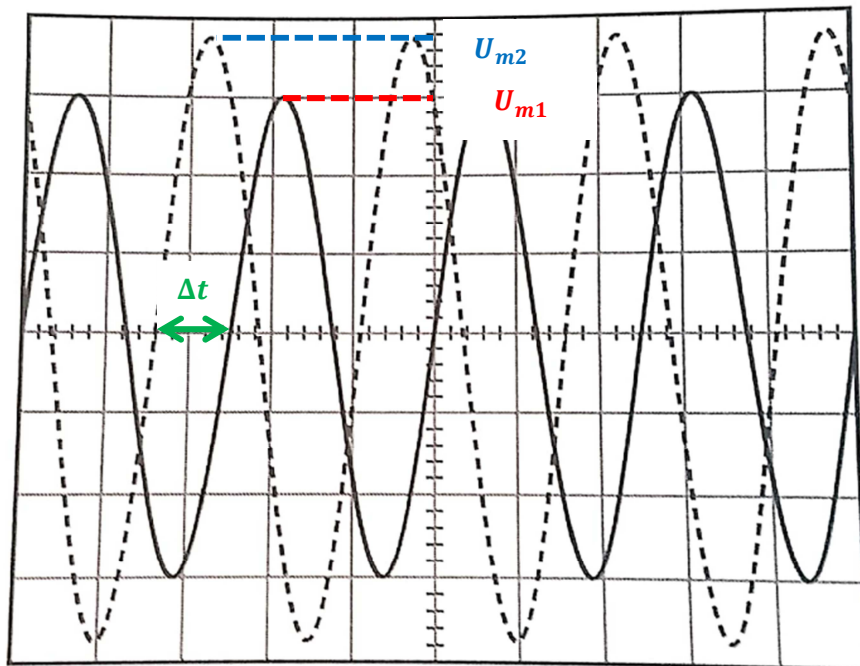
19. Sur la figure, on peut mesurer le rapport des amplitudes des deux tensions :

$$\frac{U_{2m}}{U_{1m}} = \frac{0,38}{3} = 0,13$$

On peut également mesurer le décalage temporel (choisi positif en considérant que la tension u_2 était en avance) et donc en déduire le déphasage :

$$\Delta t = 9 \text{ ms}$$

$$\varphi = \omega \Delta t = 2\pi \times 40 \times 0,009 = 2,2 \text{ rad}$$



On peut relier ces valeurs à l'impédance :

$$\frac{U_{2m}}{U_{1m}} = \frac{|U_2|}{|U_1|} = \frac{|Z|}{R} = \frac{\sqrt{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}}{R}$$

$$\varphi = \arg\left(\frac{U_2}{U_1}\right) = \arg\left(-\frac{Z}{R}\right)$$

$$\tan \varphi = \frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)}$$

La résolution donne :

$$\operatorname{Re}(Z) = \frac{U_{2m}}{U_{1m}} \frac{R}{\sqrt{1 + \tan^2 \varphi}}$$

$$\operatorname{Im}(Z) = \frac{U_{2m}}{U_{1m}} \frac{R \tan \varphi}{\sqrt{1 + \tan^2 \varphi}}$$

Application numériques :

$$\operatorname{Re}(Z) = 7,5 \Omega$$

$$\operatorname{Im}(Z) = -10,5 \Omega$$

La formulation de l'énoncé incitait à effectuer des mesures qui permettaient d'obtenir ces résultats de façon plus directe :

$$\underline{u}_2 = -\frac{Z}{R}\underline{u}_1$$

Soit $u_1 = U_{m1} \cos(\omega t)$ et donc $\underline{u}_1 = U_{m1} e^{j\omega t}$. Prenons la partie réelle :

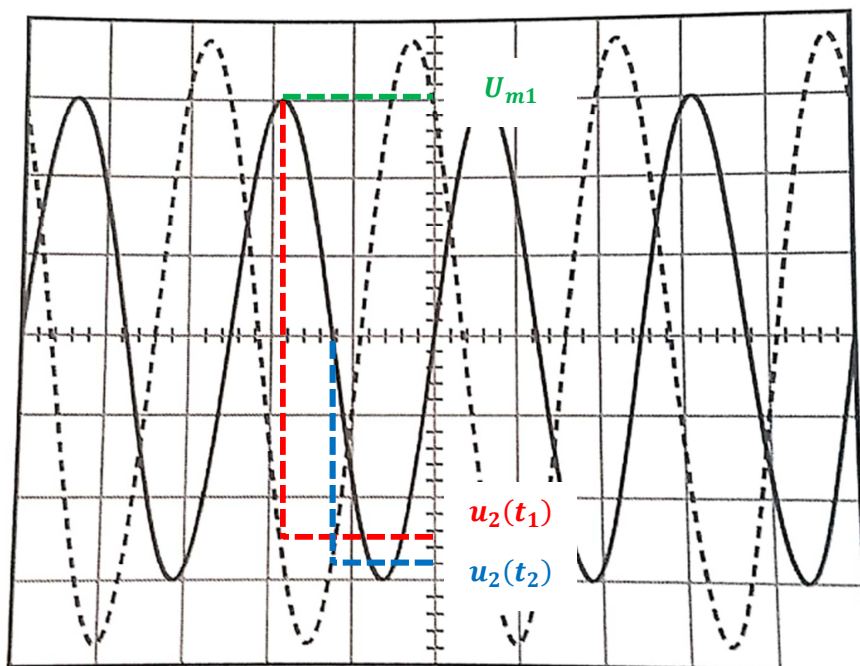
$$u_2 = -\frac{\operatorname{Re}(Z)}{R} U_{m1} \cos(\omega t) + \frac{\operatorname{Im}(Z)}{R} U_{m1} \sin(\omega t)$$

Soit t_1 tel que $\cos(\omega t_1) = 1$ et $\sin(\omega t_1) = 0$:

$$\operatorname{Re}(Z) = -R \frac{u_2(t_1)}{U_{m1}}$$

Soit t_2 tel que $\cos(\omega t_2) = 0$ et $\sin(\omega t_2) = 1$:

$$\operatorname{Im}(Z) = R \frac{u_2(t_2)}{U_{m1}}$$



Par lecture graphique on obtient :

$$U_{m1} = 3 \text{ V}$$

$$u_2(t_1) = -250 \text{ mV}$$

$$u_2(t_2) = -280 \text{ mV}$$

Application numériques :

$$\boxed{Re(\underline{Z}) = 8,3 \Omega}$$

$$\boxed{Im(\underline{Z}) = -9,3 \Omega}$$

Les ordres de grandeur sont cohérents avec la figure B donnée à la question suivante.

20. D'après l'expression de l'impédance, on remarque qu'à **basse fréquence** ($\omega \ll \omega_s$) et à **haute fréquence** ($\omega \gg \omega_s$) :

$$\underline{Z} \approx R_e$$

Par lecture graphique on obtient alors :

$$\boxed{R_e = 3,5 \Omega}$$

L'ordre de grandeur semble **cohérent avec la valeur annoncée sur la notice** ($R_e = 2,9 V$).

En laboratoire, on aurait pu mesurer cette valeur avec un **ohmmètre** puisque la mesure est alors réalisée en régime continu ($\omega = 0$).

21. D'après la question 16 :

$$Im(Z(f_s)) = 0$$

Par lecture graphique :

$$\boxed{f_s = 31 \text{ Hz}}$$

D'après la question 17, $Im(Z)$ possède des extrema pour deux fréquences f_1 et f_2 telles que :

$$Q_{ms} = \frac{f_s}{f_2 - f_1}$$

Par lecture graphique :

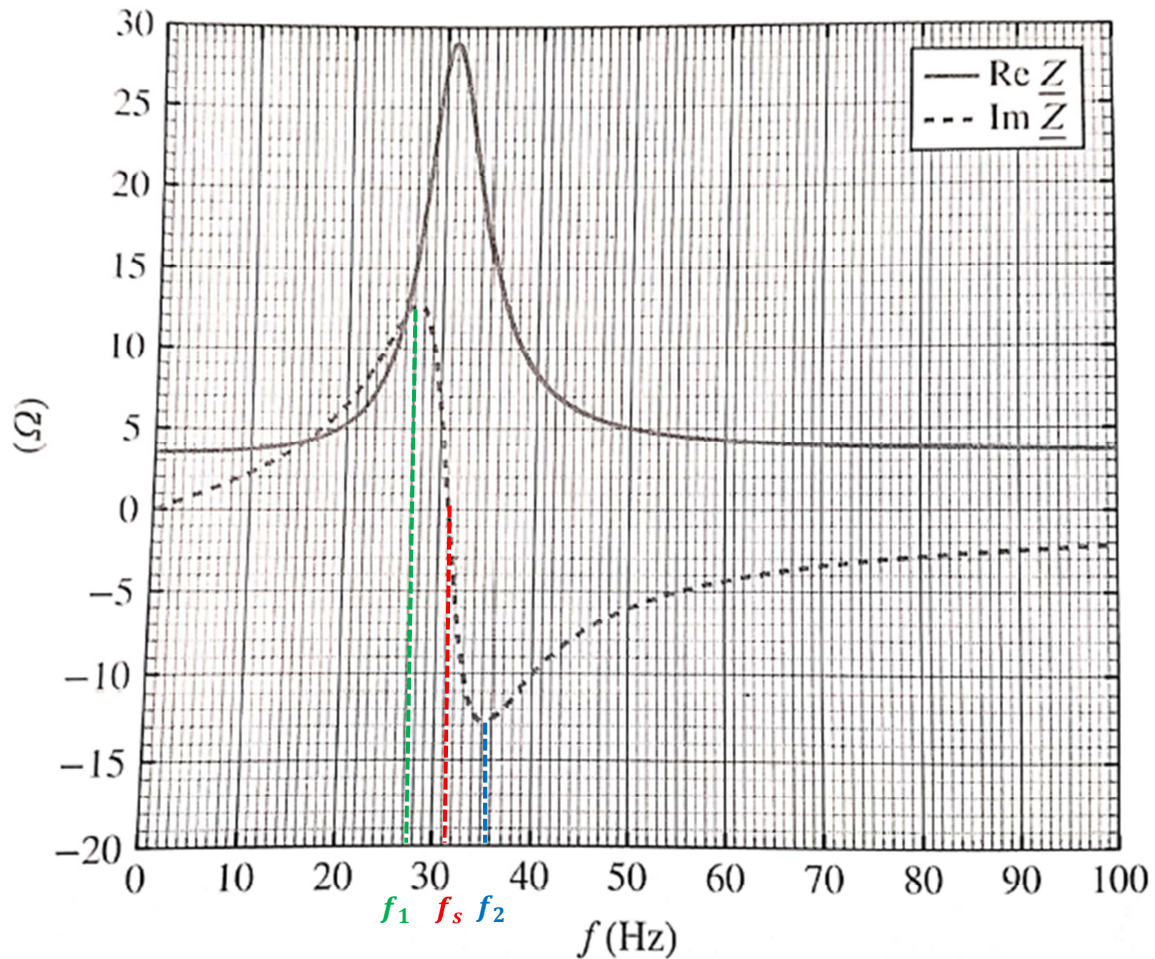
$$f_1 = 27 \text{ Hz}$$

$$f_2 = 35 \text{ Hz}$$

Donc :

$$\boxed{Q_{ms} = 3,9}$$

Les ordres de grandeur sont cohérents avec les valeurs annoncées sur la notice.



Partie IV – Mesure de $|X|$

22. La loi des mailles donne :

$$\underline{U} = R'\underline{I} + \underline{Z}\underline{I}$$

D'après l'extrait de la notice, pour $f < 2 \text{ kHz}$, $|Z| < 30 \Omega$. On a donc :

$$|\underline{Z}| \ll R'$$

$$\underline{I} \approx \frac{\underline{U}}{R'}$$

La valeur choisie pour R' permet donc bien d'avoir une intensité dont l'amplitude ne dépend pas de la fréquence d'excitation.

23. On a vu que :

$$\frac{\underline{X}}{\underline{I}} = \frac{K}{1 + j \frac{\omega}{Q_{ms}\omega_s} - \left(\frac{\omega}{\omega_s}\right)^2}$$

En prenant le module :

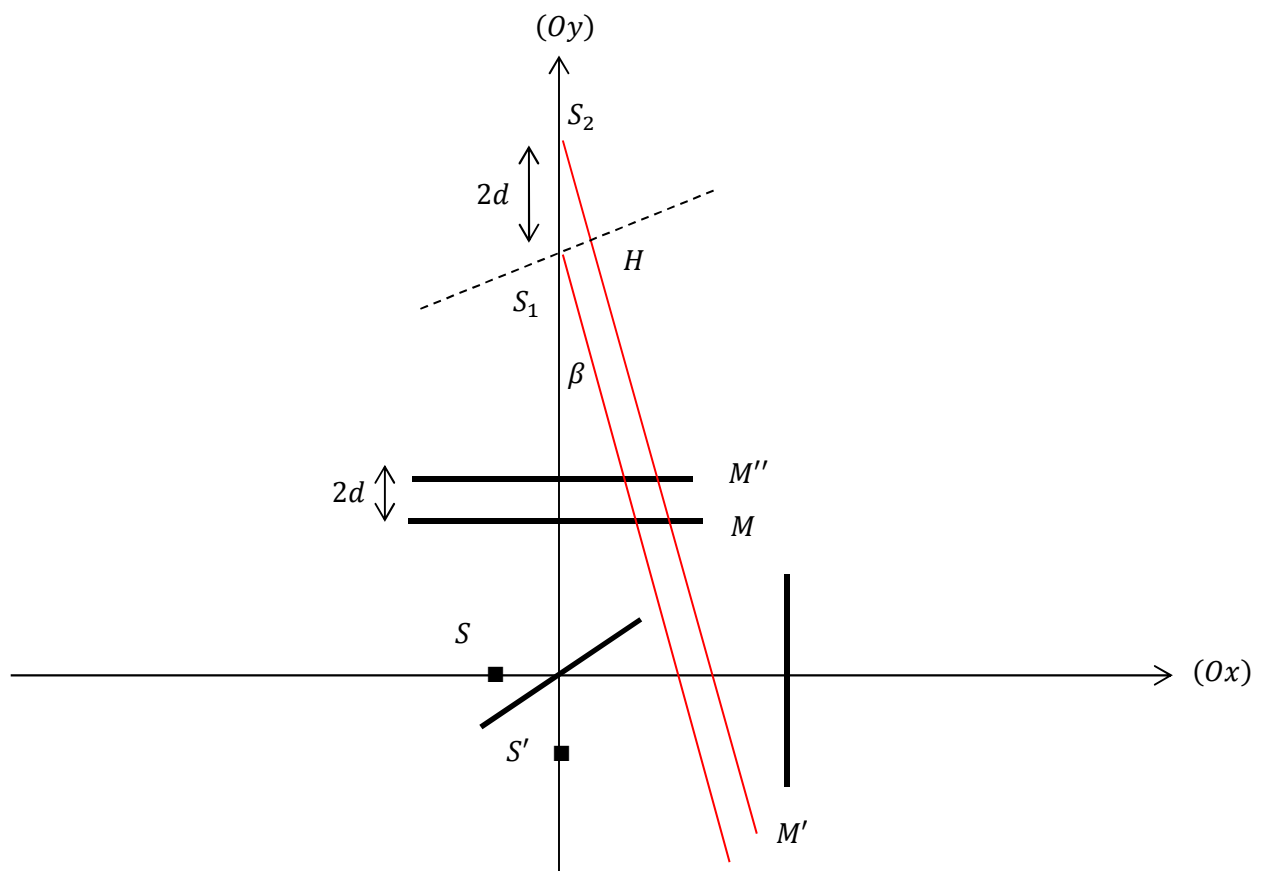
$$|X| = I_0 \frac{K}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_s^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q_{ms}^2 \omega_s^2}}}$$

Remarque : On peut montrer à partir de l'équation mécanique, obtenue question 10, que K est bien une constante positive.

24. Appelons respectivement « voie 1 » et « voie 2 » les voies de l'interféromètre correspondant respectivement à la réflexion sur le miroir M et sur le miroir M' . Notons S la position de l'émetteur et C la position du capteur. La différence de marche est alors :

$$\delta = (SC)_2 - (SC)_1$$

On trace S' et M'' , respectivement les symétriques de S et du miroir M' par rapport à la séparatrice. Les symétriques, S_1 et S_2 de S' par rapport à M et M'' correspondent aux sources secondaires de l'interféromètre de Michelson réglé en lame d'air :



Puisque la symétrie conserve les longueurs :

$$\delta = (S_2C) - (S_1C)$$

En utilisant le théorème de Malus et le principe de retour inverse de la lumière :

$$(S_1C) = (HC)$$

Donc :

$$\delta = (S_2H)$$

En assimilant le milieu à du vide :

$$\boxed{\delta = 2d \cos \beta}$$

25. Considérons deux ondes de même amplitude et de même pulsation interférant au point C :

$$E_1(C, t) = E_m \cos(\omega t - \varphi_1(C))$$

$$E_2(C, t) = E_m \cos(\omega t - \varphi_2(C))$$

Le principe de superposition donne pour le champ électrique résultant :

$$E(C, t) = E_1(C, t) + E_2(C, t)$$

On en déduit l'éclairement résultant :

$$\dot{E} = K\langle E^2(C, t) \rangle = K\langle E_1^2(C, t) \rangle + K\langle E_2^2(C, t) \rangle + 2K\langle E_1(C, t)E_2(C, t) \rangle$$

$$\dot{E} = \frac{KE_m^2}{2} + \frac{KE_m^2}{2} + 2KE_m^2\langle \cos(\omega t - \varphi_1(C))\cos(\omega t - \varphi_2(C)) \rangle$$

$$\dot{E} = KE_m^2 + KE_m^2\langle \cos(\varphi_2(C) - \varphi_1(C)) + \cos(2\omega t - \varphi_1(C) - \varphi_2(C)) \rangle$$

Si les deux ondes proviennent d'un même train d'onde, la différence $\varphi_2(C) - \varphi_1(C)$ est constante :

$$\dot{E} = KE_m^2 \left(1 + \cos(\varphi_2(C) - \varphi_1(C)) \right)$$

Or :

$$\varphi_2(C) - \varphi_1(C) = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$$

$$\dot{E} = KE_m^2 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right) \right)$$

En notant \dot{E}_0 l'éclairement maximal :

$$\boxed{\dot{E} = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right) \right)}$$

Remarque : Fallait-il démontrer également que $\varphi_2(C) - \varphi_1(C) = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$, l'énoncé n'est pas très clair sur le point de départ.

26. En incidence normale ($\beta = 0$) :

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d(t) \right) \right)$$

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} (d_0 + x(t)) \right) \right)$$

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} x(t) \right) - \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} x(t) \right) \right)$$

Or $\lambda = 2,8 \text{ cm}$ et $x(t) < X_{max} = 14 \text{ mm}$ donc :

$$\frac{|x(t)|}{\lambda} \ll 1$$

Un développement limité au premier ordre en $\frac{x(t)}{\lambda}$ donne donc :

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) - \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) \frac{4\pi}{\lambda} x(t) \right)$$

$$\dot{E} = -\dot{E}_0 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) x(t) + \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) \right)$$

On retrouve bien l'expression demandée avec :

$$A = -\dot{E}_0 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right)$$

$$B = \frac{\dot{E}_0}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) \right)$$

27. Pour pouvoir mesurer le mouvement du miroir, il faut que les variations de l'intensité en fonction de la position soient importantes. Sachant que $d_0 > 0$, la sensibilité est maximale pour :

$$\sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} d_0 \right) = 1$$

La valeur minimale de d_0 vérifiant cette condition est :

$$d_{0,min} = \frac{\lambda}{8}$$

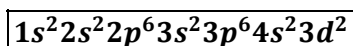
Application numérique : $d_{0,min} = 35 \text{ mm}$

28. **Oui** il est possible de déterminer graphiquement f_s et Q_{ms} . Les valeurs de 3 points de la courbe donnent 3 équations pour 3 inconnues : le produit $K|I|$, f_s et Q_{ms} .

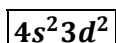
Problème 2 : Autour de la chimie du titane

Partie I – Généralités et extraction

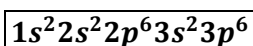
29. Configuration électronique du titane :



Les **électrons de valence** du titane correspondent aux électrons des sous-couches :



Les **électrons de cœur** du titane correspondent aux électrons des sous-couches :

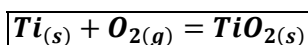
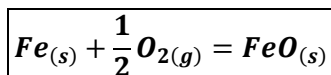
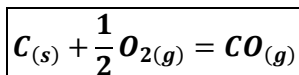


En cédant les deux électrons de sous-couche 4s le titane formerait **l'ion Ti^{2+}** , en cédant ses 4 électrons de valence le titane formerait **l'ion Ti^{4+}** .

30. Dans la structure électronique, le nombre quantique principal le plus élevé est $n = 4$ donc le titane est situé à la **4^{ème} ligne** du tableau périodique.

La sous-couche en cours de remplissage est la sous-couche $3d^2$, donc le titane est situé à la 2^{ème} colonne du bloc d soit à la **4^{ème} colonne** du tableau périodique.

31. Les espèces dont les enthalpies standard de formation sont nulles correspondent aux espèces des états standard de référence. On en déduit les réactions standard de formation :



32. D'après la loi de Hess :

$$\boxed{\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(CO_{(g)}) + \Delta_f H^0(Fe_{(s)}) - \Delta_f H^0(C_{(s)}) - \Delta_f H^0(FeO_{(s)})}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_1^0 = 162 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

33. De même :

$$\Delta_r S_1^0 = S^0(\text{CO}_{(g)}) + S^0(\text{Fe}_{(s)}) - S^0(\text{C}_{(s)}) - S^0(\text{FeO}_{(s)})$$

Application numérique :

$$\Delta_r S_1^0 = 152 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

34. On en déduit l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_1^0(1300 \text{ K}) = -36,1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -RT \ln K_1^0(T)$$

$$K_1^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT}}$$

Application numérique :

$$K_1^0(1300 \text{ K}) = 28,3$$

35. Les variables intensives décrivant le système sont : la pression, la température et la fraction de chacune des espèces. Il y a donc a priori 6 degrés de liberté possibles.

Si les solides ne sont pas miscibles, chaque espèce est seule dans sa phase donc les fractions sont nécessairement égales à 1. L'existence d'un équilibre ajoute une relation entre les différentes grandeurs intensives.

Le nombre de degrés de liberté est donc égal à 1.

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} > 0$$

Partant d'un état d'équilibre ($Q_r = K^0$), une hausse de température augmente la valeur de la constante d'équilibre ($Q_r < K^0$) et donc **la réaction évolue dans le sens direct.**

On souhaite faire réagir l'oxyde de fer en préservant l'oxyde de titane. On peut donc supposer qu'une température plus élevée ne permettrait pas de préserver l'oxyde de titane.

De plus, à une température supérieure, l'oxyde de fer passe à l'état liquide ce qui ne peut-être pas souhaitable.

36. De même que pour l'oxyde de titane :

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_{(g)}) + \frac{1}{2} \Delta_f H^0(\text{Ti}_{(s)}) - \Delta_f H^0(\text{C}_{(s)}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^0(\text{TiO}_{2(s)})$$

$$\Delta_r S_2^0 = S^0(\text{CO}_{(g)}) + \frac{1}{2} S^0(\text{Ti}_{(s)}) - S^0(\text{C}_{(s)}) - \frac{1}{2} S^0(\text{TiO}_{2(s)})$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0$$

$$K_2^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G_2^0(T)}{RT}}$$

Applications numériques :

$$\Delta_r H_2^0 = 362 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^0 = 182 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = 125 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

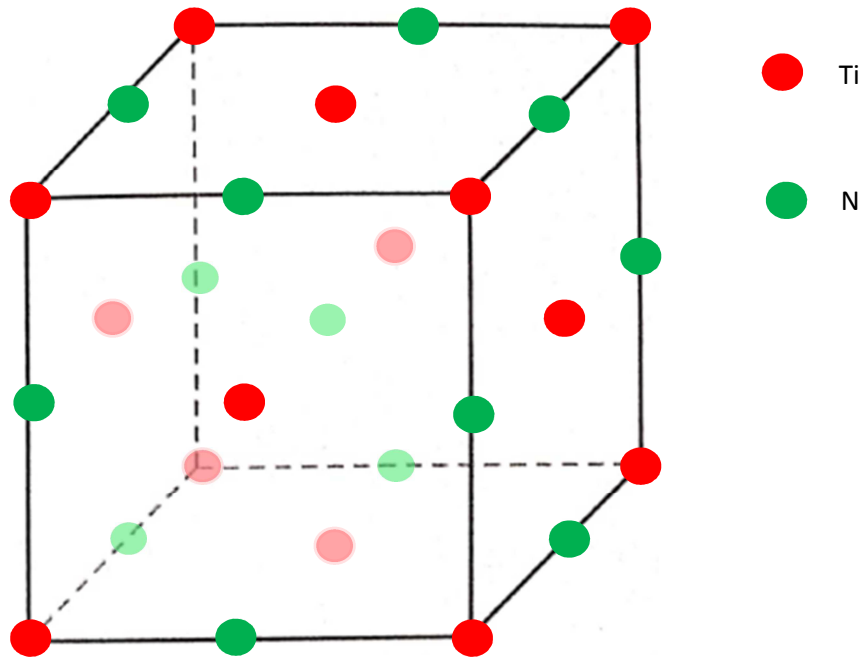
$$K_2^0(T) = 9,44 \times 10^{-6} \ll 1$$

La valeur de la constante d'équilibre montre que, comme souhaité, l'oxyde de titane est préservé.

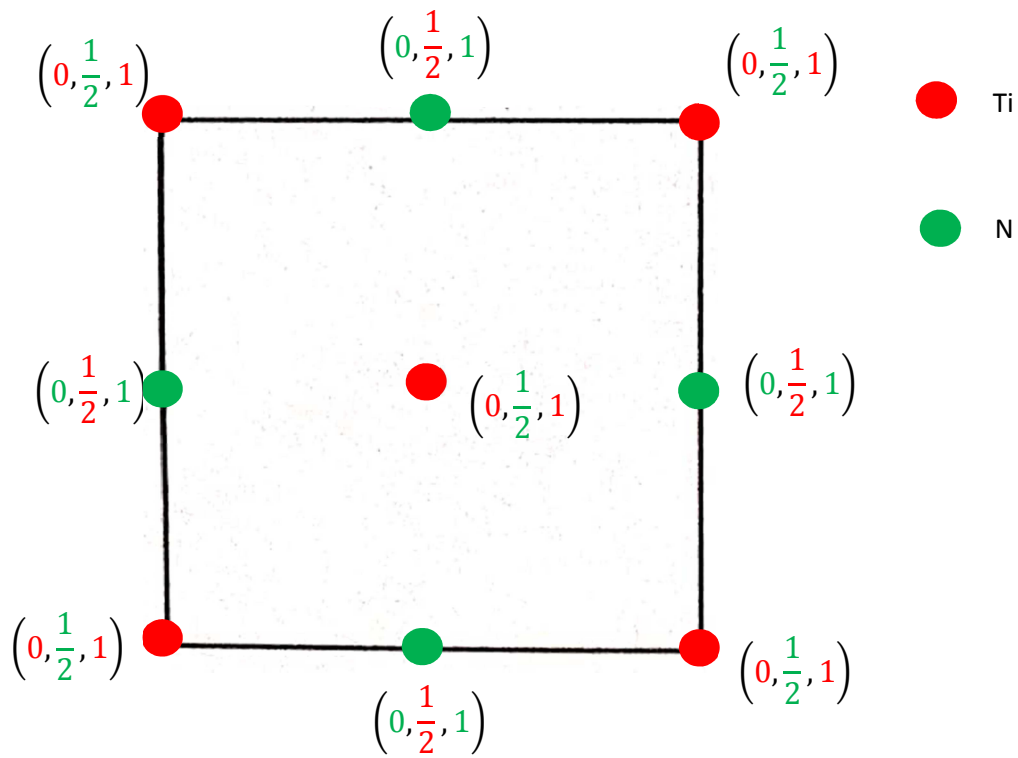
Le signe de l'enthalpie standard de réaction montre bien qu'une hausse de température déplacerait cet équilibre dans le sens direct comme envisagé à la question précédente.

Partie II – Applications des alliages du titane dans l'industrie

37. En perspective :



En projection cotée :



38. Les atomes situés sur les faces appartiennent à deux mailles, ceux situés sur les arêtes appartiennent à 4 mailles et ceux situés sur les coins appartiennent à 8 mailles.

Dans une maille la population d'atomes d'azote est :

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

Dans une maille la population d'atomes de titane est :

$$P_{Ti} = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} = 4$$

On a bien une stœchiométrie conforme à la formule brute du nitrure de titane :

$$P_N = P_{Ti}$$

39. La masse volumique du nitrure de titane est :

$$\rho = \frac{P_N M(N) + P_{Ti} M(Ti)}{N_A a^3} = \frac{P_N M(NTi)}{N_A a^3}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{P_N M(NTi)}{N_A \rho}}$$

Application numérique : $a = 4,28 \times 10^{-10} \text{ m}$

40. Les atomes de titane se touchent le long des diagonales des faces de la maille donc :

$$4 R(Ti) = \sqrt{2} a$$

$$R(Ti) = \frac{\sqrt{2} a}{4}$$

Application numérique : $R(Ti) = 1,51 \times 10^{-10} \text{ m}$

41. Le long d'une arête on a :

$$a = 2R(Ti) + 2R_O$$

$$R_O = \frac{a}{2} - R(Ti)$$

Application numérique : $R_O = 0,63 \times 10^{-10} \text{ m}$

Les atomes d'azote peuvent donc bien s'insérer dans les sites octaédriques car :

$$\boxed{R_O > R(N)}$$

42. Si la réaction est d'ordre 1, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Après intégration :

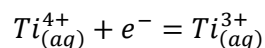
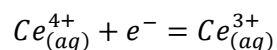
$$\ln(C) = -kt + \ln(C(t=0))$$

A la calculatrice, **le tracé de $\ln(C)$ en fonction du temps donne bien une droite** ($R^2 = 1$) **donc les résultats sont bien compatibles** avec une cinétique d'ordre 1.

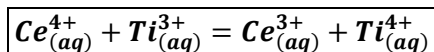
43. Le coefficient directeur de cette droite correspond à l'opposé de la constante de vitesse donc :

$$\boxed{k = 0,02 \text{ h}^{-1}}$$

44. Les demi-équations électroniques des deux couples engagés dans la réaction sont :



On en déduit la réaction de titrage :



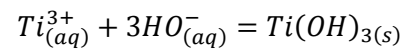
45. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques donc :

$$C_1 E = C V_E$$

$$\boxed{C_1 = \frac{C V_E}{E}}$$

Application numérique : $\boxed{C_1 = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}}$

46. La réaction de précipitation est :



A la limite de précipitation, il y a un équilibre entre les ions dissous et le solide :

$$\frac{1}{[Ti^{3+}][HO^-]^3} = \frac{1}{K_s}$$

De plus, à la limite de précipitation $[Ti^{3+}] = C_1$:

$$\frac{1}{C_1 \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^3} = \frac{1}{K_s}$$

$$\boxed{pH = pK_e - \frac{1}{3}pK_s - \frac{1}{3}\log(C_1)}$$

Application numérique : **pH = 1,6**

Solutions proposées par Pauline Boulleaux-Binot et Yohan Poirier (yohan.poirier@ac-poitiers.fr)