

MINES Ales, Douai, Nantes et Albi 2004

Autour de la silice

Physique 1 : Quartz et électronique

I-A Modélisation d'un résonateur à quartz

I-a-1) Modèle mécanique et électrique du résonateur

I-A-1-a	<p>Le système est la masse m dans un référentiel galiléen. Les forces sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une force de rappel $\vec{f} = -kx\vec{e}_x$ - des frottements $\vec{f} = -h\frac{dx}{dt}\vec{e}_x$ - une force due à l'effet piézo-électrique, $\vec{f} = \beta V(t)\vec{e}_x$ <p>La relation fondamentale projetée suivant l'axe Ox donne</p> $m\frac{d^2x}{dt^2} + h\frac{dx}{dt} + kx = \beta V(t) : \text{c'est une équation linéaire différentielle du second ordre.}$		
I-A-1-b	$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi d^2}{4e} = 8 \text{ pF}$ $q_1(t) = C_p V(t)$		
I-A-1-c	<p>Comme $q_2 = \gamma x(t)$, $m\frac{d^2q_2}{dt^2} + h\frac{dq_2}{dt} + kq_2 = \gamma\beta V(t)$</p>		
I-A-1-d	<p>Pour un circuit RLC série, $L\frac{d^2q_2}{dt^2} + R\frac{dq_2}{dt} + \frac{q_2}{C_s} = V(t)$</p> <p>Comme $\frac{m}{\gamma\beta}\frac{d^2q_2}{dt^2} + \frac{h}{\gamma\beta}\frac{dq_2}{dt} + \frac{k}{\gamma\beta}q_2 = V(t)$, il vient $L = \frac{m}{\gamma\beta}$, $R = \frac{h}{\gamma\beta}$ et $C = \frac{\gamma\beta}{k}$</p>		
I-A-2-a	<p>Pour chacune des branches en parallèle, $\underline{Y}_1 = jC_p\omega$ et $\underline{Y}_2 = \frac{1}{jL\omega + \frac{1}{jC_s\omega}}$ alors</p> $\underline{Y} = \frac{1}{jL\omega + \frac{1}{jC_s\omega}} + jC_p\omega = \frac{jC_s\omega}{1 - LC_s\omega^2} + jC_p\omega = \frac{jC_s\omega}{1 - LC_s\omega^2} + jC_p\omega$ $\underline{Y} = \frac{jC_s\omega + jC_p\omega(1 - LC_s\omega^2)}{1 - LC_s\omega^2} \text{ soit } \underline{Y} = j(C_s + C_p)\omega \frac{\left(1 - \frac{LC_sC_p\omega^2}{C_s + C_p}\right)}{1 - LC_s\omega^2}$ <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> $\underline{Z}_{AB} = \frac{1}{j(C_s + C_p)\omega} \frac{1 - LC_s\omega^2}{1 - \frac{LC_sC_p\omega^2}{C_s + C_p}} = (z) \frac{1 - \frac{\omega^2}{\omega_r^2}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_a^2}}$ </div> <p>Par identification, $(z) = \frac{1}{j(C_s + C_p)\omega}$, $\omega_r^2 = \frac{1}{LC_s}$ et $\omega_a^2 = \frac{C_s + C_p}{LC_sC_p} = \left(1 + \frac{C_s}{C_p}\right)\omega_r^2 > \omega_r^2$</p>		
I-A-2-b	<p>Numériquement, on trouve :</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC_s}} = 795775 \text{ Hz}$ </div> <div>et</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_s + C_p}{LC_sC_p}} = 799744 \text{ Hz}$ </div> </div> <p>Remarque : les deux fréquences sont proches à moins de 4000 Hz (ce qui correspond à un écart de l'ordre de 0,5%, écart très faible).</p>		

I-A-2-c	ω	ω_r		ω_a
	numérateur	+	-	-
	dénominateur	+	+	-
	$\text{Im}(\underline{z}_{AB})$	-	+	-
Le comportement inductif a lieu entre ω_r et ω_a .				
A-2-e				
I-A-3-a	Nous avons un diviseur de tension $\underline{H} = \frac{R_v}{R_v + \underline{z}_{AB}}$			
I-A-3-b	$\underline{H} = \left\ \frac{R}{R + \underline{z}_{AB}} \right\ = \left\ \frac{1}{1 + \underline{z}_{AB}/R} \right\ = \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\ \underline{z}_{AB}\ /R)^2}}$ car l'impédance du quartz est imaginaire pure. Donc on a $(\ \underline{z}_{AB}\ /R)^2 = 3 \Rightarrow \ \underline{z}_{AB}\ = R\sqrt{3}$			
I-A-3-c	erreur dans la définition de l'énoncé $Q = \frac{796000}{50} = 15920$: très élevée alors $R = \frac{L\omega_0}{Q} = 157\Omega$			
I-B-1	Il s'agit ici d'une division de fréquence par 2. En sortie du compteur, on a donc un signal de fréquence <u>16384 Hz</u> .			
I-B-2	Remarquons que $32768 = 2^{15}$ (en binaire, ce chiffre s'écrit <u>100000000000000</u>). Il faut donc placer <u>15</u> compteurs modulo 2 en cascade pour pouvoir réduire la fréquence à 1 Hz. On a ainsi réalisé un diviseur de fréquence par 32768.			

Physique II :

II-A Propriétés thermodynamiques

II-A-1 Capacité thermique du verre

II-A-1-a	$\delta Q = dU$ car un solide est indilatable ou $\delta Q = dH$ car la pression est constante.
II-A-1-b	Faisons un bilan d'énergie : $\Delta H = \underset{\text{isobare}}{Q} = \underset{\text{adiabatique}}{0} = \underset{\text{extensive}}{0} = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{bille}}$ $Mc_{\text{eau}}(t_{\text{eq}} - t_2) + m_{\text{eq}}c_{\text{eau}}(t_{\text{eq}} - t_2) + nd\rho \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 c_{\text{verre}}(t_{\text{eq}} - t_1) = 0$

	$c_{\text{verre}} = - \frac{(M + m_{\text{eq}}) c_{\text{eau}} (t_{\text{eq}} - t_2)}{nd \rho_{\text{eau}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 (t_{\text{eq}} - t_1)} = 870 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$		
II-A-1-c	$dS = C \frac{dT}{T} \text{ alors } \Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$		
II-A-1-d	$\Delta S_{\text{extensive}} = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{calorimètre}} + \Delta S_{\text{bille}}$ $\Delta S_{\text{extensive}} = M c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{t_{\text{eq}} + 273}{t_2 + 273} \right) + m_{\text{eq}} c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{t_{\text{eq}} + 273}{t_2 + 273} \right) + nd \rho \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 c_{\text{verre}} \ln \left(\frac{t_{\text{eq}} + 273}{t_1 + 273} \right)$ $\Delta S = S^e + S^p = S^p > 0$ <p style="text-align: center;"><small>2nd adiabatique</small></p> <p>C'est irréversible.</p>		

II-A-2 Fuite thermique par une vitre

II-A-2-a	La puissance électrique moyenne est $P = \frac{U^2}{R}$		
II-A-2-b	La puissance est cédée donc $P = -kS(T - T_0) < 0$		
II-A-2-c	En régime permanent, $\frac{U^2}{R} = kS(T - T_0)$ alors $R = \frac{U^2}{kS(T_1 - T_0)} = 432 \Omega$		
II-A-2-d	Faisons un bilan d'énergie entre les instants t et t+dt, $dH = (P_e + P_{th}) dt$ soit $C \frac{dT}{dt} = \frac{U^2}{R} - kS(T - T_0)$ ou $C \frac{dT}{dt} + kST = \frac{U^2}{R} + kST_0$.		
II-A-2-e	$\tau = \frac{C}{kS} = 17857 \text{s} = 5 \text{h}$ est le temps caractéristique du régime transitoire.		
II-A-2-f	La solution est de la forme $T = T_1 + (T(0) - T_1) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ avec $T_1 = \frac{U^2}{RkS} + T_0$		
II-A-2-g	double fenêtrage ou double vitrage etc..		

II-B- Propriétés mécaniques du verre

II-B-1) Coefficient de frottement

II-B-1-a	La somme des forces étant nulle, $R_N = mg \cos(\alpha)$; $R_T = mg \sin(\alpha)$		
II-B-2-b	Il faut $R_t < \mu R_N$ alors $\sin(\alpha) < \mu \cos(\alpha)$ soit $\tan(\alpha) < \mu$		
II-B-3-c	Numériquement, nous avons $\mu = \tan 35^\circ \approx 0,7$		

II-B-2 Modèle d'élasticité d'une fibre de verre

II-B-2-a	$[L] = \frac{[L^3][M \cdot L \cdot T^{-2}]}{[L^4][E]}$ alors $[E] = \frac{[L^3][M \cdot L \cdot T^{-2}]}{[L^4][L]} = [M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}]$ en kg/m/s ²		
II-B-2-b	Inversons la relation, $Y = \frac{7\ell^3 F}{E d^4}$, ce qui conduit à $F = \frac{E d^4}{7\ell^3} Y = kY$. Tout se passe comme si on avait un ressort de longueur à vide nulle et de constante de raideur : $k = \frac{E d^4}{7\ell^3}$		
II-B-2-c	Numériquement, on trouve $k = 2,9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.		

II-B-2-d	L'énergie potentielle élastique est $E_p = \frac{1}{2}kY^2 = \frac{1}{2} \frac{Ed^4}{\gamma l^3} Y^2$		
II-B-2-e	L'énergie mécanique s'écrit $E_p + E_c = \lambda \rho l d^2 \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{Ed^4}{\gamma l^3} Y^2$		
II-B-2-f	Il y a conservation de l'énergie mécanique : $E_p + E_c = cte$		
II-B-2-g	En dérivant , $\lambda \rho l d^2 \left(\frac{d^2Y}{dt^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{Ed^4}{\gamma l^3} Y = 0$ soit $\left(\frac{d^2Y}{dt^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{Ed^2}{\lambda \rho \gamma l^4} Y = 0$.		
II-B-2-h	$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{Ed^2}{\lambda \rho \gamma l^4}} = 46Hz$.		

CHIMIE :

I structure

I-1)	$Si(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$. Le carbone appartient à la même colonne.		
I-2-a)	Un isotope de masse atomique A possède une masse molaire de A g/mol par définition de la mole. Par une simple moyenne des masses molaires des isotopes, il vient $M_{Si} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.		
I-2-b)	La masse molaire de SiO_2 est : $M_{SiO_2} = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.		
I-3	$\overline{O} = Si = \overline{O}$: La molécule est linéaire comme CO_2 .		

II La silice en solution

II-1-a	$\begin{array}{c} \overline{O} - H \\ \\ \text{La structure de Lewis est : } H - \overline{O} - Si - \overline{O} - H \\ \\ \overline{O} - H \end{array}$		
II-1-b	Le bilan de la réaction est : $CaAl_2Si_2O_8 + 2H_2CO_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + Ca^{2+} + 2H_4SiO_4 + 2HCO_3^-$		
II-2-a) $SiO_{2(s)} + 2 H_2O = H_4SiO_4$ $K_1 = [H_4SiO_4]_{eq} / 1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.		
II-2-b	En multipliant par la masse molaire de la silice, on peut dissoudre $m = CM = 120,2 \text{ mg}$ de silice dans un litre d'eau.		

III Propriétés acido-basique

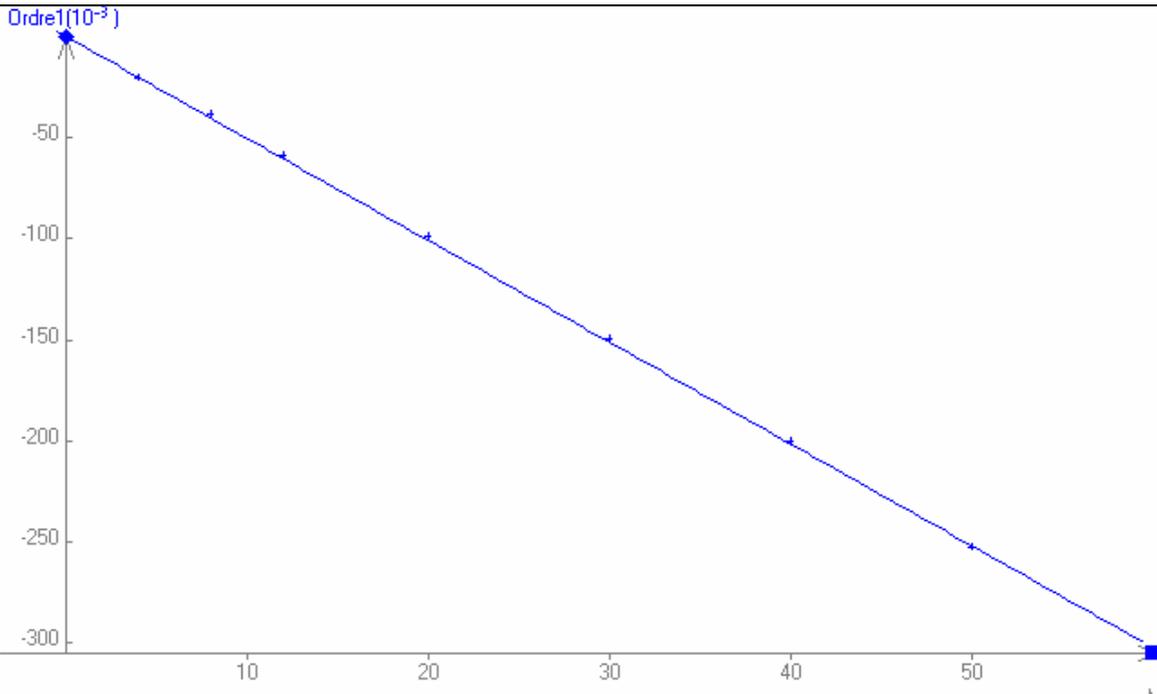
II-3-a)	Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la silice dissoute : $\begin{array}{ccccccc} & H_4SiO_4 & & H_3SiO_4^- & & H_2SiO_4^{2-} & \\ & \xrightarrow{\hspace{10em}} & & & & & \text{pH} \\ 0 & & pK_2=9,5 & & pK_3=12,6 & & 14 \end{array}$		
II-3-b)	Pour un pH compris entre 7 et 8, on est dans le domaine de prédominance de H_4SiO_4 : c'est cette forme qui est présente dans les eaux naturelles.		
II-3-c)	Pour un pH compris entre 10 et 12, la réaction de dissolution est $SiO_{2(s)} + 3 H_2O = H_3SiO_4^- + H_3O^+$, soit en milieu basique: $SiO_{2(s)} + H_2O + OH^- = H_3SiO_4^-$ La constante d'équilibre est alors: $K_2' = K_1 K_2 / K_e = 10^{1,8}$		
II-3-d)	Pour un pH compris entre 13 et 14, la réaction de dissolution est (on somme les équations (1), (2) et (3)) : $SiO_{2(s)} + 4 H_2O = H_2SiO_4^{2-} + 2 H_3O^+$, soit en milieu basique: $SiO_{2(s)} + 2OH^- = H_2SiO_4^{2-}$ La constante d'équilibre est alors: $K_3' = K_1 K_2 K_3 / K_e^2 = 10^{3,2}$		

IV Thermochimie de la silice

IV-1	L'enthalpie de formation des corps simples est nulle pour toute température.		
IV-2	Formons un cycle thermodynamique sur lequel $\Delta H=0$.		

$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta_f H^\circ} \text{SiO}_{2(s)}$ $\searrow \Delta_{\text{sub}}(\text{Si}) + E_{\text{O}=\text{O}} \qquad \nearrow -\Delta_{\text{sub}}(\text{SiO}_2)$ $\text{Si}_{(g)} + \text{O}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \xrightarrow{-2E_{\text{Si-O}}} \text{SiO}_{2(g)}$		
<p>On a donc : $\Delta_f H^\circ - (-\Delta_{\text{sub}}(\text{SiO}_2)) - (-2E_{\text{Si-O}}) - \Delta_{\text{sub}}(\text{Si}) - E_{\text{O}=\text{O}} = 0$.</p> <p>Donc l'enthalpie de sublimation de la silice vaut :</p> <p>$\Delta_{\text{sub}}(\text{SiO}_2) = -\Delta_f H^\circ - 2E_{\text{Si-O}} + \Delta_{\text{sub}}(\text{Si}) + E_{\text{O}=\text{O}}$.</p> <p>Numériquement, $\Delta_{\text{sub}}(\text{SiO}_2) = 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.</p>		

V Cinétique

V-1	On travaille ici à pH=8 pour avoir uniquement la forme DSi de la silice dissoute (on rappelle que la solubilité augmente avec le pH).		
V-2	La température est un facteur cinétique : plus la température est élevée et plus la vitesse de la réaction de dissolution est grande. On a donc intérêt à travailler à température assez élevée pour avoir une vitesse de réaction correcte.		
V-3-a	<p>Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, on a $v = + \frac{d[\text{DSi}]}{dt} = k[\text{BSi}]$. Or d'après la stœchiométrie de la réaction de dissolution, on a à chaque instant : $[\text{DSi}] + [\text{BSi}] = \frac{n_{\text{Bo}}}{1 \text{ L}}$.</p> <p>Donc on a : $v = + \frac{d[\text{DSi}]}{dt} = k \left(\frac{n_{\text{Bo}}}{V_0} - [\text{DSi}] \right)$. Cette équation différentielle se résout en $[\text{DSi}](t) = A \exp(-kt) + \frac{n_{\text{Bo}}}{V_0}$, avec à $t = 0$ $[\text{DSi}](t = 0) = A + \frac{n_{\text{Bo}}}{V_0} = 0$. Finalement,</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> $[\text{DSi}](t) = \frac{n_{\text{Bo}}}{V_0} (1 - \exp(-kt)).$ </div>		
V-3-b	Si on trace $\ln \left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{n_{\text{Bo}}} \times V_0 \right)$ en fonction du temps, on doit avoir une droite de pente k.		
V-3-c)	 <p>Une régression linéaire donne l'équation $Y = -3,4 \cdot 10^{-3} * T - 1,2 \cdot 10^{-4}$ avec un coefficient de corrélation de 0,9999. La régression est très bonne. Par régression linéaire, il vient,</p>		

	$k = 3,4 \cdot 10^{-3} h^{-1}$		
V-3-d	<p>D'après la loi d'Arrhénius, la constante de vitesse à la température T_2 est reliée à celle à température T_1 par la relation $\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$. Numériquement, la constante de vitesse à $T_2=20^\circ\text{C}$ est $k(20^\circ\text{C})=1,8 \cdot 10^{-4} h^{-1}$. La réaction est donc beaucoup plus lente qu'à 60°C. C'est pourquoi on travaille à une température plus élevée, sinon l'expérience aurait duré plusieurs semaines !</p>		