

PROBLÈME I

# Horloge à quartz

## Partie A. Étude du quartz

**I.1)** D'après la loi des mailles,  $\underline{u}_e = \underline{u}_{AB} = \underline{Z}_q \underline{i}$  donc l'amplitude du courant est  $i_0 = |\underline{i}| = \frac{|\underline{u}_e|}{|\underline{Z}_q|} = u_0 \times (1/|\underline{Z}_q|)$ .

Il y a résonance en intensité lorsque  $i_0$  est maximale, donc lorsque  $1/|\underline{Z}_q|$  est maximale.

**I.2)** Le dipôle  $(L_1, C_1)$  série a pour impédance complexe  $\underline{Z}_{(L_1, C_1)} = \underline{Z}_{L_1} + \underline{Z}_{C_1} = L_1 j\omega + \frac{1}{C_1 j\omega} = \frac{1 - L_1 C_1 \omega^2}{C_1 j\omega}$ .

Les inverses des impédances de deux dipôles en parallèle s'ajoutent donc l'inverse de l'impédance équivalente au quartz vaut :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\underline{Z}_q} &= \frac{1}{\underline{Z}_{C_0}} + \frac{1}{\underline{Z}_{(L_1, C_1)}} = C_0 j\omega + \frac{C_1 j\omega}{1 - L_1 C_1 \omega^2} = \frac{C_0 j\omega(1 - L_1 C_1 \omega^2) + C_1 j\omega}{1 - L_1 C_1 \omega^2} \\ &= \frac{(C_0 + C_1)j\omega - C_0 j\omega \times L_1 C_1 \omega^2}{1 - L_1 C_1 \omega^2} = (C_0 + C_1)j\omega \times \frac{1 - \frac{C_0}{C_0 + C_1} L_1 C_1 \omega^2}{1 - L_1 C_1 \omega^2} \end{aligned}$$

Cela se met sous la forme demandée avec  $\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}$ ,  $\omega_2 = \sqrt{\frac{C_0 + C_1}{L_1 C_0 C_1}}$  et  $C_{\text{éq}} = C_0 + C_1$ .

**I.3)**  $1/|\underline{Z}_q| = C_{\text{éq}}\omega \times \frac{|1 - \omega^2/\omega_2^2|}{|1 - \omega^2/\omega_1^2|}$ . Cette expression tend vers l'infini pour  $\omega$  tendant vers  $\omega_1$  : la fréquence de résonance

est donc  $f_r = \frac{\omega_1}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}}$ .

**I.4)** L'impédance du quartz est alors :

$$\begin{aligned} \underline{Z}_q &= \underline{Z}_{L_1} + \underline{Z}_{C_1} + \underline{Z}_r = L_1 j\omega + \frac{1}{C_1 j\omega} + r = r \left( 1 + j \frac{1}{r} \left( L_1 \omega - \frac{1}{C_1 \omega} \right) \right) \\ &= r \left( 1 + j \frac{1}{r} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \left( \sqrt{L_1 C_1} \omega - \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1} \omega} \right) \right) = r \left( 1 + j \frac{1}{r} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \left( \frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega_1}{\omega} \right) \right) \end{aligned}$$

On a alors  $\underline{i} = \frac{\underline{u}_e}{\underline{Z}_q} = \frac{\underline{u}_e/r}{1 + j \frac{1}{r} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \left( \frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega_1}{\omega} \right)}$ . C'est l'expression proposée, avec  $Q = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}}$ .

**I.5)** L'amplitude  $U_s = R i_0 = R |\underline{i}| = \frac{(R/r)u_0}{\sqrt{1 + Q^2 \left( \frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega_1}{\omega} \right)^2}}$ .

À la résonance  $\omega = \omega_1$  donc  $U_{s,\text{max}} = (R/r)u_0$ .

En lisant  $U_{s,\text{max}} = 4,3 \text{ V}$ , il vient  $r = R u_0 / U_{s,\text{max}} = 2,2 \text{ k}\Omega$ .

**I.6)** La fréquence de résonance est  $f_r = 32\,768 \text{ Hz}$ .

Les bornes  $f_1$  et  $f_2$  de la bande passante sont définies par  $U_s(f_1) = U_s(f_2) = U_{s,\text{max}}/\sqrt{2} = 3,0 \text{ V}$ .

Sur le graphe, 16 Hz sont représentés par 13,4 cm. La largeur de la bande passante est représentée par 1,2 cm donc  $\Delta f = (1,2/13,4) \times 16 \text{ Hz} = 1,4 \text{ Hz}$ .

On en déduit  $Q = f_r/\Delta f = 2,3 \times 10^4$ .

**I.7)**  $L_1 = \frac{rQ}{2\pi f_r} = 2,5 \times 10^2 \text{ H}$  et  $C_1 = \frac{1}{rQ2\pi f_r} = 9,6 \times 10^{-14} \text{ F}$ .

Ces valeurs ne sont pas des valeurs usuelles pour des composants électroniques. C'est normal, car il ne s'agit pas de composants réels, mais d'une modélisation du couplage électromécanique du quartz.

**Partie B. Utilisation dans une montre**

**I.8)** Le circuit est un circuit  $RLC$  série avec une facteur de qualité élevé. En régime libre, il évolue de façon pseudo-périodique, avec  $Q$  l'ordre de grandeur du nombre d'oscillations visibles.

Sa période étant  $1/f_r$  la durée des oscillations est  $\Delta t = Q/f_r = 0,7\text{ s}$ . C'est trop peu pour fabriquer une horloge, il faut entretenir les oscillations.

**I.9)** La montre doit délivrer un signal de fréquence 1 Hz, qui est obtenu en divisant par deux plusieurs fois de suite le signal à 32 768 Hz (une division par deux est effectuée facilement à l'aide d'un circuit logique nommé « bascule D »).

PROBLÈME II

**Couplages de l'oscilloscope**

**Partie A. Couplage DC**

**II.1)** 
$$\underline{Z}_{DC} = \frac{\underline{Z}_{R_0} \underline{Z}_{C_0}}{\underline{Z}_{R_0} + \underline{Z}_{C_0}} = \frac{R_0 \times \frac{1}{C_0 j \omega}}{R_0 + \frac{1}{C_0 j \omega}} = \frac{R_0}{1 + R_0 C_0 j \omega}$$

On pose la pulsation caractéristique  $\omega_c = \frac{1}{R_0 C_0}$ , alors  $\underline{Z}_{DC} = \frac{R_0}{1 + j \frac{\omega}{\omega_c}}$ .

Si  $\omega \ll \omega_c$ ,  $\underline{Z}_{DC} \simeq R_0$  (résistance seule). Si  $\omega \gg \omega_c$ ,  $\underline{Z}_{DC} \simeq \frac{R_0}{j \frac{\omega}{\omega_c}} = \frac{1}{j C_0 \omega}$  (capacité seule).

**II.2)** De façon générale,  $\frac{u}{e} = \frac{\underline{Z}_{DC}}{R + \underline{Z}_{DC}}$  d'après la relation du diviseur de tension.

En régime basse fréquence,  $\frac{u}{e} = \frac{R_0}{R + R_0}$ . Le rapport des amplitudes est alors  $\frac{U_m}{E_m} = \left| \frac{u}{e} \right| = \frac{R_0}{R + R_0}$ .

Ce rapport vaut 1/2 lorsque  $R = R_{1/2} = R_0$ .

**II.3)** En régime haute fréquence,  $\frac{u}{e} = \frac{1}{1 + RC_0 j \omega}$ . Le rapport des amplitudes est alors  $\frac{U_m}{E_m} = \left| \frac{u}{e} \right| = \frac{1}{\sqrt{1 + (RC_0 \omega)^2}}$ .

Ce rapport vaut 1/2 lorsque  $(RC_0 \omega)^2 = 3$  soit pour  $R = R_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{C \omega}$ .

**II.4)** On vérifie qu'aux basses fréquences,  $R_{1/2}$  est constant. On en déduit  $R_0 = R_{1/2} = 1,00\text{ M}\Omega$ .

Aux hautes fréquences, on vérifie que  $R_{1/2}$  est inversement proportionnel à la fréquence (multiplier la fréquence par 10 conduit à diviser  $R_{1/2}$  par 10 approximativement). En prenant la plus grande valeur, on calcule  $C_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\pi f R_{1/2}} = 63\text{ pF}$ .

**Partie B. Couplage AC**

**II.5)** La tension  $\underline{v}$  est obtenue à l'aide de la relation du diviseur de tension :

$$\underline{H} = \frac{\underline{v}}{\underline{u}} = \frac{\underline{Z}_{DC}}{\underline{Z}_{DC} + \underline{Z}_{C_D}} = \frac{R_0}{R_0 + (1 + jR_0 C_0 \omega)/(jC_D \omega)} = \frac{jR_0 C_D \omega}{1 + R_0(C_0 + C_D)\omega}$$

En considérant  $C_D \gg C_0$ , on obtient  $\underline{H} = \frac{jR_0 C_D \omega}{1 + R_0 C_D \omega}$ . En posant  $x = R_0 C_D \omega$  la pulsation réduite, la fonction de transfert

se met sous la forme canonique :  $\underline{H} = \frac{jx}{1 + jx}$ .

Il s'agit d'un filtre passe-haut d'ordre 1.

**II.6)**  $G = |H| = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$  et  $\varphi = \arg(jx) - \arg(1+jx) = \frac{\pi}{2} - \arctan(x)$ . Le gain maximal est atteint pour  $x \rightarrow \infty$  et vaut  $G_{\max} = 1$ .

**II.7)** La fréquence de coupure  $f_c$  du filtre est telle que  $G(x_c) = \frac{G_{\max}}{\sqrt{2}}$ , avec  $x_c = R_0 C_D \times 2\pi f_c$ .

On a alors  $\frac{x_c}{\sqrt{1+x_c^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$  soit  $1+x_c^2 = 2x_c^2$ . Donc  $x_c = 1$  soit  $f_c = \frac{1}{2\pi R_0 C_D}$ .

**II.8)** La période des signaux est  $T = 100$  ms (5 divisions) donc  $f = 1/T = 10$  Hz.

Le rapport des amplitudes est égale au gain en amplitude. On lit  $U_m = 3,0$  V et  $V_m = 1,9$  V donc  $G = V_m/U_m = 0,63$  d'où un gain en décibel  $G_{dB} = 20 \log(G) = -4,0$  dB.

Deux passages successifs par 0 en descendant se font avec un décalage temporel  $\Delta t = 14$  ms (0,7 divisions).  $v$  est en avance sur  $u$  donc le déphasage est positif :  $\Delta\varphi_{2/1} = 2\pi f \Delta t = 0,88$  rad =  $50^\circ$ .

Remarque : on peut vérifier ces valeurs sur le diagramme de Bode fourni.

**II.9)** Pour le gain :

- en théorie lorsque  $x \rightarrow 0$ ,  $G \sim x$  donc  $G_{dB,BF} = 20 \log G \approx 20 \log(x)$  : l'asymptote a pour pente 20 dB / décade. C'est en effet ce que l'on mesure approximativement (le gain augmente de 17,5 dB de 1 à 10 Hz).
- en théorie lorsque  $x \rightarrow \infty$ ,  $G \sim 1$  donc  $G_{dB,HF} \rightarrow 0$  : l'asymptote est horizontale. C'est en effet ce que l'on observe.

Pour la phase :

- en théorie lorsque  $x \rightarrow 0$ ,  $\varphi \rightarrow \pi/2 = 90^\circ$ , conformément à ce que l'on observe.
- en théorie lorsque  $x \rightarrow \infty$ ,  $\varphi \rightarrow 0$ , conformément à ce que l'on observe.

**II.10)** À la fréquence de coupure le gain en décibel vaut  $G_{dB}(f_c) = 20 \log(G_{\max}/\sqrt{2}) = -10 \log(2) = -3$  dB.

Graphiquement la fréquence de coupure se trouve un peu au-dessus de 10 Hz :  $f_c = 12$  Hz.

**II.11)** On en déduit  $C_D = \frac{1}{2\pi R_0 f_c} = 13$  nF  $\gg C_0$ .

**II.12)** Ce couplage permet d'éliminer complètement la composante continue d'un signal, et ainsi de ne garder que la partie alternative, d'où son nom.

Il faut cependant ne pas affecter cette partie alternative, donc il faut que les harmoniques de  $u$  se trouvent dans le régime haute fréquence du filtre. Ainsi il faut que  $f \gg f_c$ , ce qui limite son utilisation aux signaux de fréquence assez élevée.

PROBLÈME III

## Pluie acide

### Partie A. Formation du radical hydroxyde dans l'atmosphère

**III.1)** Le radical HO• contient 7 électrons sur sa couche de valence (1 pour l'hydrogène et 6 pour l'oxygène), répartis en 3 doublets et 1 électron célibataire : H— $\overline{\text{O}}\cdot$ .

Un radical est très réactif à cause de la présence de l'électron célibataire qui va chercher à s'associer à d'autres électrons célibataires de manière à former une liaison covalente afin d'obtenir une molécule stable respectant la règle de l'octet.

**III.2)** L'absorption du photon provoque la rupture d'une liaison covalente.

**III.3)** L'énergie du photon  $h\nu = hc/\lambda$  doit être supérieure à l'énergie de liaison pour une molécule qui vaut  $\mathcal{E}_{cov} = E_l/N_A = 6,48 \times 10^{-19}$  J.

On en déduit que la longueur d'onde dans le vide du photon  $\lambda$  doit vérifier  $\lambda < \frac{hc}{\mathcal{E}_{cov}} = 307$  nm.

Cette radiation lumineuse est une radiation ultraviolette.

**Partie B. Cinétique de la formation d'acide nitrique atmosphérique**

**III.4)** La concentration du radical hydroxyde étant bien plus importante que celle du dioxyde d'azote, on peut la considérer comme constante égale à sa valeur moyenne. La loi de vitesse devient  $v = k_{\text{app}}[\text{NO}_2^\bullet]$  où  $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^\bullet]_0 = 3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (méthode de dégénérescence de l'ordre).

Par définition, la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de disparition de  $\text{NO}_2^\bullet$  :  $v = -\frac{d[\text{NO}_2^\bullet]}{dt}$ .

On a donc  $-\frac{d[\text{NO}_2^\bullet]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{NO}_2^\bullet]$ .

C'est une équation différentielle homogène du premier ordre dont la solution est :  $[\text{NO}_2^\bullet](t) = [\text{NO}_2^\bullet]_0 e^{-k_{\text{app}}t}$  avec la condition initiale  $[\text{NO}_2^\bullet](0) = [\text{NO}_2^\bullet]_0$ .

**III.5)** Au temps de demi-réaction, la moitié du réactif a disparu :  $[\text{NO}_2^\bullet](\tau_{1/2}) = [\text{NO}_2^\bullet]_0/2$  soit  $e^{-k_{\text{app}}\tau_{1/2}} = 1/2$ . On en

déduit  $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}} = 1,8 \times 10^2 \text{ min}$  soit environ 3 heures.

Pendant une journée éclairée pendant 12 heures, il ne reste plus que 1/16 du dioxyde d'azote rejeté initialement, la majorité a été transformé en acide nitrique.

**Partie C. Acidification de la pluie due à l'acide nitrique**

**III.6)** À l'équilibre,  $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} p^\circ}{p_{\text{eq}}(\text{CO}_2) c^\circ}$

D'après la loi de Dalton, la pression partielle vaut  $p_{\text{eq}}(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \times P = 4,26 \times 10^{-4} \text{ bar}$ . La concentration d'acide carbonique vaut donc

$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} = K^\circ \frac{p_{\text{eq}}(\text{CO}_2)}{p^\circ} c^\circ = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**III.7)** La réaction de l'acide carbonique avec l'eau a pour équation :  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ,

de constante d'équilibre la constante d'acidité  $K_A = 10^{-6,4}$ .

Le pH naturel de l'eau de pluie (5,6) est très faible par rapport au  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , donc la concentration des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  est négligeable, ce qui signifie que les ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ne réagissent quasiment pas avec l'eau pour les former.

**III.8)** Lors de la réaction précédente, les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont produits en quantités égales, soit  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ .

Or  $K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} c^\circ} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} c^\circ}$ .

Remarque :  $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}$  est celui calculé à la question précédente, c'est sa valeur d'équilibre. S'il réagit avec l'eau, davantage va se dissoudre afin de maintenir cette valeur fixe.

On en déduit  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_A \times [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} c^\circ}$  d'où  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}/c^\circ) = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}/c^\circ)) = 5,6$ .

On vérifie en effet la valeur annoncée au début de l'énoncé.

**III.9)** La dissolution de l'acide nitrique dans l'eau, qui est un acide fort, est totale. Elle conduit à l'ajout de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions oxonium, qui est bien plus important que ceux déjà présents ( $10^{-5,6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le pH sera donc principalement dû à l'acide nitrique :  $\text{pH} = -\log(8 \times 10^{-5}) = 4,1$ .