

CONCOURS COMMUN 2004
DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve de Physique-Chimie
(toutes filières)

Proposition de Correction

Autour de la silice...

PHYSIQUE I : Quartz et électronique

I-A) Modélisation d'un résonateur à quartz

I-A-1) Modèles mécanique et électrique du résonateur à quartz

I-A-1-a) Appliquons le principe fondamental de la dynamique (en projection sur l'axe des x) à l'élément de masse m dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. Il vient alors :

$$m\ddot{x} = -k \cdot x - h \cdot \frac{dx}{dt} + \beta \cdot V(t)$$

L'équation différentielle recherchée est donc $m\ddot{x} + h\dot{x} + kx = \beta \cdot V(t)$

I-A-1-b) En utilisant la formule proposée et en employant les bonnes unités pour les longueurs et surfaces (à prendre en mètres et en mètres carrés), il vient : $C_p \approx 8 \text{ pF}$. C'est une valeur très faible.

La relation recherchée entre q_1 et $V(t)$ est : $q_1(t) = C_p \cdot V(t)$

I-A-1-c) Multiplions l'équation différentielle obtenue en A-1-a) par la constante γ . Il vient alors

$$\left(m\ddot{x} + h \frac{dx}{dt} + k \cdot x = \beta \cdot V(t) \right) \times \gamma, \text{ soit : } \frac{m}{\beta\gamma} \ddot{q}_2 + \frac{h}{\beta\gamma} \dot{q}_2 + \frac{k}{\beta\gamma} q_2 = V(t)$$

I-A-1-d) La loi des mailles donne $L \frac{di}{dt} + Ri + \frac{q_2}{C_s} = V(t) \Rightarrow L\ddot{q}_2 + R\dot{q}_2 + \frac{q_2}{C_s} = V(t)$ car $i = \frac{dq_2}{dt}$

Les équations différentielles obtenues en questions 1) et 2) sont du même type. On a donc les

expressions suivantes pour R , L et C_s : $L = \frac{m}{\beta\gamma}$ $R = \frac{h}{\beta\gamma}$ et $C_s = \frac{\beta\gamma}{k}$

I-A-2) Etude de l'impédance équivalente du quartz

I-A-2-a) L'admittance de la branche de C_p est $\underline{Y}_p = jC_p\omega$. Celle de l'autre branche est

$\underline{Y}_s = \frac{1}{jL\omega + \frac{1}{jC_s\omega}}$. L'admittance de l'ensemble est donc :

$$\underline{Y}_{AB} = \frac{1}{jL\omega + \frac{1}{jC_s\omega}} + jC_p\omega = \frac{j(C_s + C_p)\omega - jLC_sC_p\omega^3}{1 - LC_s\omega^2}$$

L'impédance \underline{Z}_{AB} est donc $\underline{Z}_{AB} = \frac{1 - LC_s\omega^2}{j(C_s + C_p)\omega - jLC_sC_p\omega^3} = \frac{1}{j(C_s + C_p)\omega} \frac{1 - LC_s\omega^2}{1 - \frac{LC_sC_p\omega^2}{C_s + C_p}}$

Soit encore : $\underline{Z}_{AB} = -\frac{j}{(C_s + C_p)\omega} \frac{1 - \frac{\omega^2}{1/(LC_s)}}{1 - \frac{\omega^2}{1/\left(\frac{LC_sC_p}{C_s + C_p}\right)}}$ avec

$$\alpha = C_p + C_s, \quad \omega_r^2 = \frac{1}{LC_s} \quad \text{et} \quad \omega_a^2 = \frac{C_s + C_p}{LC_sC_p} = \left(1 + \frac{C_s}{C_p}\right) \omega_r^2 > \omega_r^2$$

I-A-2-b) Numériquement, on trouve :

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC_S}} = 795775 \text{ Hz} \text{ et } f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_S + C_P}{LC_S C_P}} = 799744 \text{ Hz}$$

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).

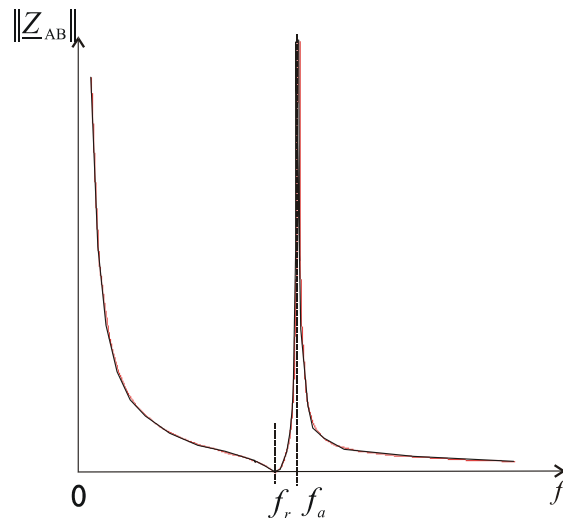
I-A-2-c) Le signe de $\text{Im}(\underline{Z}_{AB})$ est donné par le signe de $-\frac{1}{(C_S + C_P)\omega} \frac{1 - \frac{\omega^2}{\omega_r^2}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_a^2}}$, soit encore par le

signe de $-\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_r^2}\right) / \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_a^2}\right)$. Vu que $\omega_a^2 > \omega_r^2$, on a le tableau suivant :

ω	0	ω_r	ω_a	ω_a	∞
$1 - \omega^2 / \omega_r^2$	+	-	-	-	-
$1 - \omega^2 / \omega_a^2$	+	+	-	-	-
$-\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_r^2}\right) / \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_a^2}\right)$	-	+	-	-	-
Comportement	Capacitif		Inductif		Capacitif

I-A-2-d) Si la fréquence vaut f_r alors l'impédance est nulle. Si la fréquence vaut f_a , l'impédance est infinie. Le module de \underline{Z}_{AB} est infini pour une fréquence nulle, il diminue jusqu'à la fréquence f_r puis il augmente et tend vers l'infini pour $f=f_a$. Quand $f > f_a$, le module tend vers 0.

On a donc l'allure suivante :



I-A-3) Etude expérimentale de la résonance d'un quartz

I-A-3-a) On a un simple diviseur de tension : $\underline{H} = \frac{R_v}{R_v + \underline{Z}_{AB}}$

I-A-3-b) On veut $\|\underline{H}\| = \left\| \frac{R_v}{R_v + \underline{Z}_{AB}} \right\| = \left\| \frac{1}{1 + \underline{Z}_{AB} / R_v} \right\| = \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\|\underline{Z}_{AB}\| / R_v)^2}}$ car l'impédance du

quartz est imaginaire pure. Donc on a $(\|\underline{Z}_{AB}\| / R_v)^2 = 3 \Rightarrow \|\underline{Z}_{AB}\| = R_v \sqrt{3}$

I-A-3-c) Remarquons que la fréquence de résonance est la fréquence f_r . Par définition, $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$

Numériquement, on trouve $Q = 15920$. Ce qui est un excellent facteur de qualité : la résonance est très fine. (Remarque : avec certains quartz, on arrive à des facteurs de qualité dépassant les 10^5).

A partir de la relation $Q = \frac{L\omega_0}{R}$, il vient $R = 157 \Omega$. La résistance n'est pas si faible que cela.

I-B) Principe d'une montre à quartz :

I-B-1) Compteur modulo 2

Il s'agit ici d'une division de fréquence par 2. En sortie du compteur, on a donc un signal de fréquence 16384 Hz.

I-B-2) Succession de compteurs modulo 2

Remarquons que $32768 = 2^{15}$ (en binaire, ce chiffre s'écrit 100000000000000). Il faut donc placer 15 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 : Quelques propriétés du verre

II-A) Propriétés thermodynamiques

II-A-1) Capacité thermique du verre

II-A-1-a) On travaille à pression constante, l'enthalpie sera la bonne fonction d'état à utiliser.

II-A-1-b) Effectuons un bilan enthalpique. $\Delta H = Q_p = 0$ car il n'y a pas de fuites thermiques.

H étant une fonction d'état, donc elle est extensive et on a alors

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{billes}}$$

Avec :

$$\Delta H_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eq}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot (t_{\text{eq}} - t_2)$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = M \cdot c_{\text{eau}} \cdot (t_{\text{eq}} - t_2)$$

$$\Delta H_{\text{billes}} = n d \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 \rho_{\text{eau}} c_{\text{verre}} \cdot (t_{\text{eq}} - t_1)$$

On a alors : $n d \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 \rho_{\text{eau}} c_{\text{verre}} \cdot (t_{\text{eq}} - t_1) + (M + m_{\text{eq}}) c_{\text{eau}} (t_{\text{eq}} - t_2) = 0$ et donc :

$$c_{\text{verre}} = - \frac{(M + m_{\text{eq}}) c_{\text{eau}} (t_{\text{eq}} - t_2)}{n d \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 \rho_{\text{eau}} \cdot (t_{\text{eq}} - t_1)}$$

Soit, avec $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$: $c_{\text{verre}} = 871 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

II-A-1-c) La seconde identité thermodynamique donne $dH = TdS + VdP = TdS$ pour une transformation isobare. Pour une phase condensée, incompressible, on a aussi $dH = CdT$. Donc $TdS = CdT$, soit encore $dS = Cd \ln(T)$

II-A-1-d) L'entropie étant une fonction d'état, elle est extensive, et par suite :

$$\begin{aligned} \Delta S_{univers} &= \Delta S_{calorimètre} + \Delta S_{eau} + \Delta S_{billes} \\ &= (m_{eq} + M)c_{eau} \ln \left(\frac{t_{eq} + 273,15}{t_2 + 273,15} \right) + n\rho_{eau} d \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 c_{verre} \ln \left(\frac{t_{eq} + 273,15}{t_1 + 273,15} \right) \end{aligned}$$

Application numérique : $\Delta S_{univers} = 0,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

La variation d'entropie de l'univers est positive, la transformation est donc bien irréversible (le verre s'est refroidi, il ne pourra jamais se réchauffer spontanément).

II-A-2) Fuite thermique par une vitre

II-A-2-a) Le radiateur fournit la puissance Joule $P_J = RI^2 = \frac{U^2}{R}$ avec $U = 220 \text{ V}$ (par définition de la valeur efficace = tension continue conduisant au même effet Joule en moyenne).

II-A-2-b) La pièce reçoit la puissance thermique (négative, car pertes): $P_{th,pièce} = -kS(T - T_0) < 0$.
On remarquera que k est en $\text{W/m}^2/\text{K}$.

II-A-2-c) En régime permanent, la puissance des pertes doit être compensée par la puissance Joule :

$$kS(T - T_0) = \frac{U^2}{R}, \text{ soit une résistance de } R = \frac{U^2}{kS(T_1 - T_0)} = 432 \Omega.$$

II-A-2-d) L'énergie de la pièce à l'instant $t + dt$ est égale à l'énergie de la pièce à l'instant t + énergie Joule apportée pendant dt + énergie perdue à travers la vitre pendant dt .

$$\text{Soit : } C \cdot T(t + dt) = C \cdot T(t) + \frac{U^2}{R} dt - kS(T - T_0) dt.$$

$$\text{L'équation différentielle vérifiée par } T(t) \text{ est alors : } \frac{dT}{dt} + \frac{kS}{C} T = \frac{U^2}{RC} + \frac{kS}{C} T_0$$

II-A-2-e) Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre linéaire avec second membre constant. La constante de temps est $\tau = \frac{C}{kS}$. Numériquement, elle vaut $\tau = 17857 \text{ s}$ (environ 5 heures). Il faudra donc un temps non négligeable pour chauffer la salle ! τ est le temps caractéristique de chauffage.

II-A-2-f) Solution homogène de l'équation différentielle sans second membre : $T_{SH}(t) = A \exp(-t/\tau)$

Solution particulière de l'équation différentielle : c'est une constante valant $T_{SP}(t) = \frac{U^2}{RkS} + T_0$.

La solution totale est donc $T(t) = A \exp(-t/\tau) + \frac{U^2}{RkS} + T_0$.

Condition initiale : à $t = 0$, on a $T(0) = A + \frac{U^2}{RkS} + T_0$. Alors $A = T(0) - T_0 - \frac{U^2}{RkS}$.

Finalement, la température au cours du temps est donnée par la relation

$$T(t) = \left(T(0) - T_0 - \frac{U^2}{RkS} \right) \exp(-t/\tau) + \frac{U^2}{RkS} + T_0$$

II-A-2-g) Pour réduire les pertes thermiques, on peut utiliser un double vitrage qui va diminuer la constante k . On peut aussi utiliser des fenêtres de petites dimensions. Il faut aussi isoler les ouvertures par des joints adéquats...

II-B) Propriétés mécaniques du verre

II-B-1) Coefficient de frottement

II-B-1-a) Ecrivons la statique du petit morceau de verre en projection sur l'axe (Oy). On a immédiatement $R_n = mg \cos \alpha$. En projection sur (Ox), il vient aussi $R_t = mg \sin \alpha$

II-B-1-b) Tant qu'il y a immobilité du petit morceau, on doit avoir $\|\vec{R}_t\| \leq \mu \|\vec{R}_n\|$, soit encore $mg \sin \alpha < \mu mg \cos \alpha$. L'angle α doit donc vérifier la condition $\tan \alpha < \mu$

II-B-1-c) On a $\mu = \tan 35^\circ \approx 0,7$

II-B-2) Un modèle d'élasticité d'une fibre de verre

II-B-2-a) L'étude des dimensions montre que E est en N/m^2 ou en kg/m/s^2

II-B-2-b) Invertissons la relation $Y = \frac{7\ell^3 F}{Ed^4}$, ce qui conduit à $F = \frac{Ed^4}{7\ell^3} Y = kY$. Tout se passe comme si

on avait un ressort de longueur à vide nulle et de constante de raideur $k = \frac{Ed^4}{7\ell^3}$

II-B-2-c) Numériquement, on trouve $k = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

II-B-2-d) Pour le ressort envisagé, calculons le travail de la force élastique lorsque l'on étire le ressort de sa longueur à vide à la longueur ℓ : $W_{0 \rightarrow \ell} = \int_0^\ell -k \cdot x \cdot dx = -\frac{1}{2} k \ell^2 < 0$ (travail résistant), le travail étant égal à la diminution de l'énergie potentielle élastique, cette dernière vaut donc

$$E_p^{\text{elas.}} = \frac{1}{2} k \ell^2$$

L'énergie potentielle élastique de la fibre est alors $E_{\text{elas}} = \frac{1}{2} k Y^2 = \frac{Ed^4}{14\ell^3} Y^2$

II-B-2-e) L'énergie mécanique de la fibre est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle de flexion calculée en II-B-2-d : $E_{\text{méca}} = \rho \ell d^2 \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 + \frac{Ed^4}{14\ell^3} Y^2$

On a alors $E_{\text{méca}} = \rho \ell d^2 \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 + \frac{Ed^4}{14\ell^3} Y^2$

II-B-2-f) Il n'y a pas de frottement, le système est conservatif et l'énergie mécanique se conserve au cours du temps. En dérivant par rapport au temps l'expression $E_{\text{méca}} = \rho \ell d^2 \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 + \frac{Ed^4}{14\ell^3} Y^2$,

il vient $2\rho \ell d^2 \frac{dY}{dt} \frac{d^2 Y}{dt^2} + 2 \frac{Ed^4}{14\ell^3} Y \frac{dY}{dt} = 0$, soit encore $\frac{d^2 Y}{dt^2} + \frac{Ed^2}{14\rho \ell^4} Y = 0$

II-B-2-g) On a donc un oscillateur harmonique de fréquence $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ed^2}{14\rho\ell^4}}$

II-B-2-h) Numériquement, la fréquence de la fibre de verre est $f_0 \approx 46$ Hz.

CHIMIE : Quelques propriétés chimiques de la silice

I) Structure

I-1) La configuration électronique dans l'état fondamental du silicium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Le carbone appartient à la même colonne.

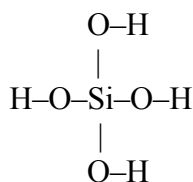
I-2) Un isotope de masse atomique A possède une masse molaire de A g/mol par définition de la mole. Par une simple moyenne des masses molaires des isotopes, il vient $M_{Si} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I-3) La masse molaire de SiO_2 est : $M_{\text{SiO}_2} = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I-4) Le schéma de Lewis de SiO_2 est le suivant : $\langle \text{O}=\text{Si}=\text{O} \rangle$. C'est une molécule du type AX_2 dans la théorie VSEPR de Gillespie. Cette molécule est donc linéaire. CO_2 est une molécule analogue.

II) La silice en solution

II-1) Schéma de Lewis de H_4SiO_4 (on n'a pas représenté les deux doublets non liants des atomes d'oxygène):



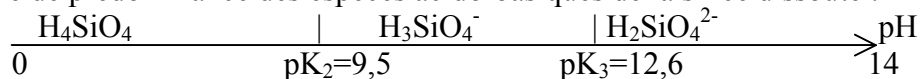
II-2) On a : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{CO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{HCO}_3^-$

II-3) $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ $K_1 = [\text{H}_4\text{SiO}_4]_{\text{eq}} / 1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

II-4) En multipliant par la masse molaire de la silice, on peut dissoudre 0,12 g de silice dans un litre d'eau.

III) Propriétés acido-basiques de la silice

III-1) Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la silice dissoute :



III-2) 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.

III-3) Pour un pH compris entre 10 et 12, la réaction de dissolution est (on somme les équations bilan (1) et (2)) :

$\text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$, soit en milieu basique: $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{H}_3\text{SiO}_4^-$
La constante d'équilibre est alors: $K_2' = K_1 K_2 / K_e = 10^{1,8}$

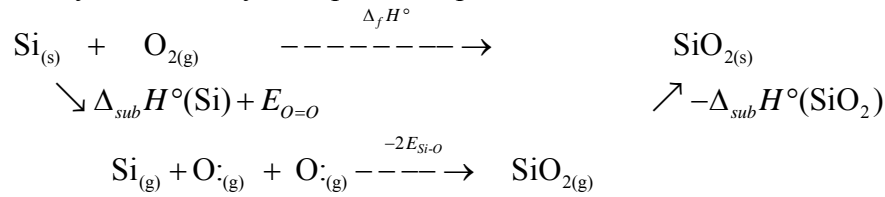
III-4) Pour un pH compris entre 13 et 14, la réaction de dissolution est (on somme les équations (1), (2) et (3)) :

$\text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$, soit en milieu basique: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
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) La silice $\text{Si}_{(s)}$ et le dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ sont des corps purs simples pris dans leur état standard de référence à la température de 298K (silicium solide et dioxygène gazeux). Leur enthalpie de formation est par définition nulle.

IV-2) Formons un cycle thermodynamique sur lequel $\Delta H=0$



On a donc : $\Delta_f H^\circ - (-\Delta_{sub} H^\circ(\text{SiO}_2)) - (-2E_{Si-O}) - \Delta_{sub} H^\circ(\text{Si}) - E_{O=O} = 0$

Donc l'enthalpie de sublimation de la silice vaut :

$$\Delta_{sub} H^\circ(\text{SiO}_2) = -\Delta_f H^\circ - 2E_{Si-O} + \Delta_{sub} H^\circ(\text{Si}) + E_{O=O}$$

Numériquement, $\Delta_{sub} H^\circ(\text{SiO}_2) = 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

V) Cinétique de dissolution de la silice biogénique dans l'eau

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) Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, on a $v = + \frac{d[\text{DSi}]}{dt} = k[\text{BSi}]$ Or d'après la stoechiométrie de la réaction de dissolution, on a à chaque instant : $[\text{DSi}] + [\text{BSi}] = \frac{n_{Bo}}{V_0}$. Donc on

a : $v = + \frac{d[\text{DSi}]}{dt} = k \left(\frac{n_{Bo}}{V_0} - [\text{DSi}] \right)$ Cette équation différentielle se résout

en $[\text{DSi}](t) = A \exp(-kt) + \frac{n_{Bo}}{V_0}$, avec à $t=0$ $[\text{DSi}](t=0) = A + \frac{n_{Bo}}{V_0} = 0$ Finalement,

$$\boxed{[\text{DSi}](t) = \frac{n_{Bo}}{V_0} (1 - \exp(-kt))}$$

V-4) Si on trace $\ln \left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{n_{Bo}} \times V_0 \right)$ en fonction du temps, on doit avoir une droite de pente -k

V-5) On a le tableau suivant :

$Y = \ln \left(1 - \frac{[\text{DSi}](t)}{n_{Bo}} \times V_0 \right) (\times 10^{-2})$	-1,409	-2,634	-4,082	-6,828	-10,203	-13,582	-16,960	-20,334
T= Temps écoulé en heures	4	8	12	20	30	40	50	60

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. On a $k = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

V-6) 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 $k(20^\circ\text{C})=1,8.10^{-4} \text{ h}^{-1}$. 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 !

Fin du corrigé