

---

**DM N°1**  
**Révisions générales de PTSI**

---

Lycée ANGEVIN - WALLON

17 août 2021

## À lire attentivement...

Ce devoir a pour seul intérêt de vous aider à réviser les connaissances essentielles de PTSI avant votre entrée en PT. Il n'est nullement exhaustif, mais reprend les grands chapitres que vous avez traité cette année, aussi bien en physique qu'en chimie.

Il n'est composé QUE d'extraits de sujets tombés CETTE ANNÉE aux divers concours toutes filières confondues. C'est une preuve, si cela était nécessaire, de l'importance des connaissances de PTSI pour réussir en PT...

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées. En particulier, tout résultat NON ENCADRÉ ne donnera pas lieu à attribution de points.

Toute application numérique NE COMPORTANT PAS D'UNITÉ ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 14 pages numérotées 1/14, 2/14, ... 14/14. Le sujet comporte :

- 4 exercices d'annales de physique.
- 3 exercices d'annales de chimie.

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,  
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.  
LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.  
LE PHOTO-COPIAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

# 1 Physique

## 1.1 Optique géométrique – Optique de l'appareil photo

La date conventionnelle de l'invention de la photographie a été fixée au 7 janvier 1839, date à laquelle ARAGO présenta à l'Académie des Sciences l'invention de DAGUERRE : le daguerréotype. Mais l'histoire de la photographie commence bien avant notamment avec la *camera obscura* (chambre noire) qui est utilisée dès le XVI<sup>e</sup> siècle pour des travaux topographiques. Les historiens de l'art ont également montré qu'elle était utilisée par des peintres, comme VERMEER ou les frères VAN EYCK.

Le fonctionnement de cet ancêtre de l'appareil photo repose sur les propriétés des lentilles.

### 1.1.1 Objet et image

On modélise un appareil photo (figure 1.1) par l'association d'une lentille mince ( $L$ ) de focale  $f' = \overline{OF'}$  appelée « objectif », d'un capteur ( $C$ ) sur lequel on souhaite récupérer l'image et d'un diaphragme ( $D$ ) placé devant la lentille.

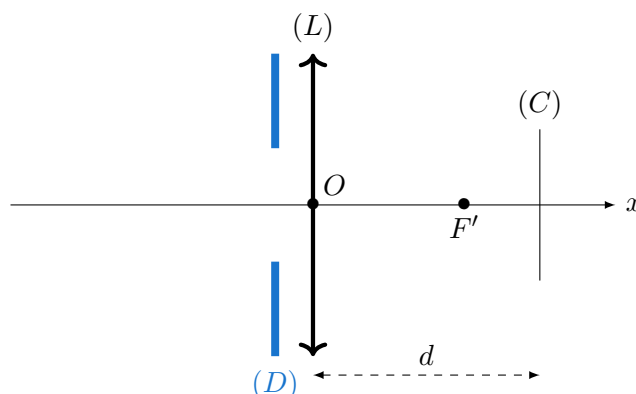


Fig. 1.1 – Modélisation d'un appareil photo

La distance  $d$  entre la lentille ( $L$ ) et le capteur ( $C$ ) est réglable, grâce à un mécanisme lié à l'objectif ; elle est comprise entre  $d_{\min}$  et  $d_{\max}$ .

À l'aide de cet appareil, on souhaite former sur le capteur l'image d'un arbre de hauteur  $h$  situé à une distance  $L$  devant l'objectif.

1. (a) La lentille mince est utilisée dans les « conditions de Gauss ». Préciser en quoi elles consistent.  
(b) Quelle partie de l'appareil permet d'assurer que ces conditions sont remplies ?
2. (a) Faire un schéma soigné de la situation en notant  $AB$  l'objet et  $A'B'$  son image sur le capteur ( $A$  est sur l'axe et  $AB$  appartient à un plan orthogonal à l'axe). Positionner les foyers principaux et tracer au moins deux rayons lumineux issus de  $B$  pour justifier la position de l'image  $A'B'$ .  
(b) Exprimer la taille  $\overline{A'B'}$  de l'image de l'arbre sur le capteur en fonction de  $h$ ,  $f'$  et  $L$ . Calculer cette taille avec  $f' = 50 \text{ mm}$ ,  $h = 5 \text{ m}$  et  $L = 20 \text{ m}$ .

Rappel : l'objet  $AB$  et l'image  $A'B'$  donnée par la lentille mince de centre  $O$  et de foyers principaux  $F$  (objet) et  $F'$  (image) dans les conditions de GAUSS sont liés par les relations :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{\overline{OF'}} \quad ; \quad \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} \quad ; \quad \overline{F'A'} \cdot \overline{FA} = -(\overline{OF'})^2 \quad ; \quad \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{F'A'}}{\overline{F'O}} = \frac{\overline{FO}}{\overline{FA}}$$

3. (a) Quelle est la valeur de  $d$  lorsque l'objet est à l'infini ?
- (b) Montrer qu'il existe une distance limite notée  $L_{\min}$  en dessous de laquelle il ne sera pas possible d'obtenir une image sur le capteur, alors que ce serait toujours possible pour des valeurs supérieures à  $L_{\min}$ .
- (c) Exprimer  $L_{\min}$  en fonction de  $f'$  et  $d_{\max}$ .
- (d) Calculer  $L_{\min}$  pour  $f' = 50 \text{ mm}$  et  $d_{\max} = 55 \text{ mm}$ .

### 1.1.2 Influence de la focale

On souhaite obtenir une image de l'arbre sur le capteur plus grande sans changer de place (donc en gardant la même valeur pour  $L$ ). On change donc l'objectif et on le remplace par un objectif de focale  $f'_1 = 100 \text{ mm}$ . La distance  $d$  est toujours réglable mais les valeurs  $d_{\min}$  et  $d_{\max}$  sont différentes des valeurs de la question 3.

4. (a) Quelle sera la taille de l'image de l'arbre sur le capteur ?
- (b) Si on suppose que le capteur a pour dimensions :  $24 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ , sera-t-il possible de voir l'arbre en entier sur la photo obtenue ?

Remarque : pour les questions 5 et 6, des approximations justifiées seront à faire.

5. L'objectif utilisé est appelé « téléobjectif » ou « objectif de longue focale ». Sur un site internet dédié à la photographie, on peut lire que ce genre d'objectif « rapproche les objets ». Commenter cette phrase en indiquant la part de vérité ou d'inexactitude qu'elle contient. Un raisonnement et un calcul numérique sont attendus (en utilisant une approximation justifiée).

On souhaite maintenant réaliser un téléobjectif en utilisant deux lentilles : une lentille ( $L_1$ ) convergente et une lentille ( $L_2$ ) divergente, séparées par une distance  $e$ . La distance  $L$  entre ( $L_1$ ) et l'arbre n'a pas changé.

6. La lentille ( $L_1$ ), de focale  $f'_1$ , donne de l'arbre  $AB$  une image intermédiaire  $A_1B_1$  qui joue le rôle d'objet pour la lentille ( $L_2$ ), de focale  $f'_2$ , qui en donne une image finale  $A'B'$ .
  - (a) Exprimer la distance  $\overline{O_2A_1}$  en fonction de  $f'_1$  et  $e$  (en utilisant une approximation justifiée).
  - (b) L'image  $A'B'$  doit être réelle. En déduire que la distance  $e$  entre les centres des deux lentilles doit être située dans une plage de valeurs bien précise. Exprimer cette condition sur  $e$  sous la forme d'une double inégalité sur  $e$ ,  $f'_1$  et  $f'_2$  (en utilisant une approximation justifiée).
  - (c) Vérifier que cette condition est réalisée avec  $f'_1 = 10 \text{ cm}$ ,  $f'_2 = -5 \text{ cm}$  et  $e = 8 \text{ cm}$ .
7. Avec les valeurs numériques de la question 6c :
  - (a) Calculer la distance  $d$ ,
  - (b) Calculer la taille de l'image  $A'B'$  de l'arbre sur le capteur.
  - (c) Indiquer si ce téléobjectif est équivalent à l'objectif de 4.

## 1.2 Mécanique – Séisme

Un séisme ou tremblement de terre est une secousse du sol résultant de la libération brusque d'énergie accumulée par les contraintes exercées sur les roches. Cette libération d'énergie provient de la rupture des roches le long d'une faille préexistante, d'une activité volcanique. Elle peut être aussi d'origine artificielle (explosions par exemple). Les mouvements des roches engendrent des vibrations élastiques qui se propagent, sous la forme de paquets d'ondes sismiques, autour et au travers du globe terrestre.

Les mouvements du sol sont étudiés par l'intermédiaire de sismographes. L'acquisition et l'enregis-

trement du signal s'obtiennent dans une station sismique regroupant, outre les sismographes eux-mêmes, des enregistreurs, des numériseurs, des horloges et des antennes GPS.

### 1.2.1 Étude du sismographe

Un sismographe simple (figure 1.2) est constitué d'un support rigide de hauteur  $h$ , auquel on suspend une masse  $m$ , supposée ponctuelle, par l'intermédiaire d'un ressort de masse négligeable de raideur  $k$ , de longueur à vide  $l_0$  et d'un amortisseur de coefficient de frottement  $\lambda$ . Cet amortisseur exerce sur la masse  $m$  une force  $\vec{F}_a = \lambda \frac{dz}{dt} (h - z) \vec{e}_z = -\lambda \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$ .

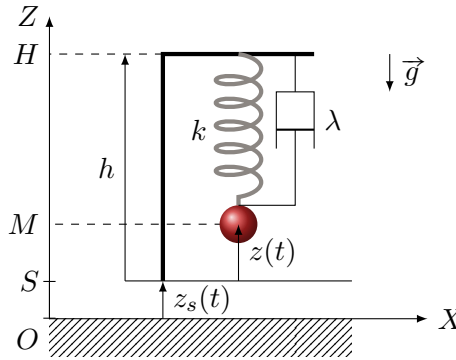


Fig. 1.2 – Sismographe

Un mouvement vertical du sol déclenche un mouvement vertical de la masse  $m$  caractérisé par la fonction  $z(t)$  dans le référentiel lié au sol.

On pose :  $z(t) = z_{\text{eq}} + u(t)$ . La position  $z = z_{\text{eq}}$  correspond à la position d'équilibre de la masse  $m$  en l'absence de séisme et  $u(t)$  représente l'écart par rapport à l'équilibre. On modélise une composante en fréquence de la vibration verticale du sol par rapport à un référentiel galiléen  $(O, X, Y, Z)$  au moyen de la fonction :  $z_s(t) = Z_0 \cos(\omega t)$ .

8. Écrire l'équation différentielle qui relie  $z(t)$ ,  $z_s(t)$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $\lambda$ ,  $h$ ,  $k$  et  $l_0$ . Préciser l'expression de  $z_{\text{eq}}$ , puis l'équation différentielle qui relie  $u(t)$ ,  $z_s(t)$ ,  $m$ ,  $\lambda$  et  $k$ .

Le sismographe peut-être assimilé à un système linéaire de fonction de transfert :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{\underline{u}(t)}{\underline{z}_s(t)}$$

On donne sur la figure 1.3 les diagrammes de BODE en amplitude pour des filtres du second ordre.

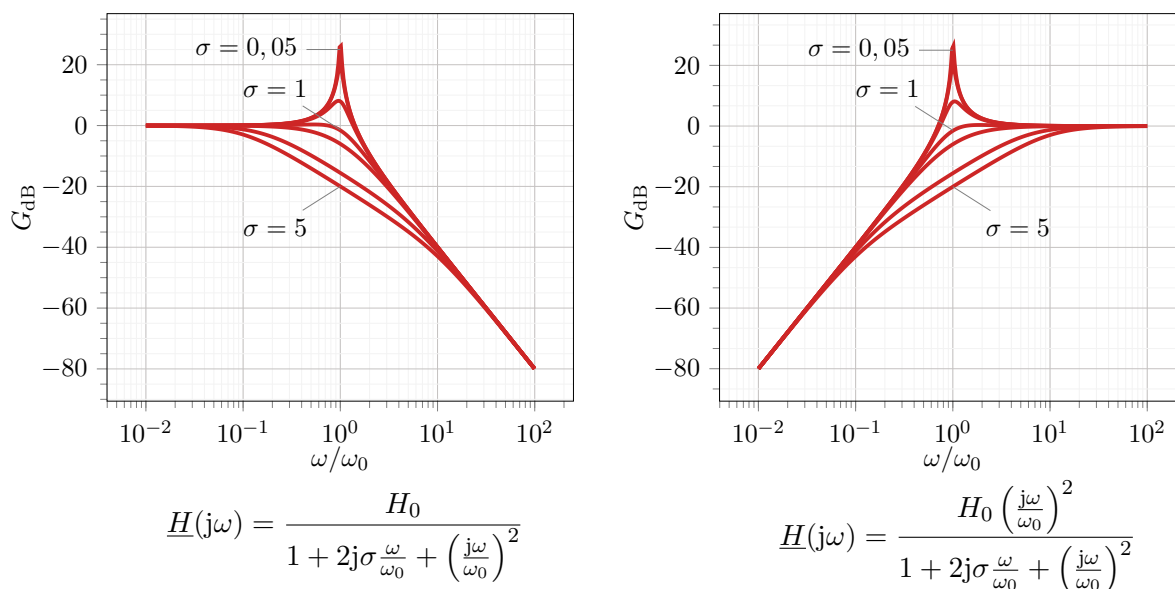


Fig. 1.3 – Diagrammes de BODE en amplitude

9. Déterminer l'expression de la fonction de transfert du sismographe en fonction de  $m$ ,  $k$ ,  $\lambda$ ,  $\omega$  et  $j$ , nombre complexe tel que  $j^2 = -1$ . De quel type de filtre s'agit-il ?
10. Préciser l'expression de l'amplitude maximale  $U$  de la réponse verticale  $u(t)$  du régime forcé de la masse  $m$  en fonction de  $Z_0$ ,  $m$ ,  $k$ ,  $\lambda$  et  $\omega$ .
11. Écrire deux conditions portant sur la fréquence et les rapports  $\frac{k}{m}$  et  $\frac{\lambda}{m}$  pour que l'amplitude  $U$  du mouvement de la masse  $m$  soit égale à l'amplitude  $Z_0$  du sol. La suspension est-elle qualifiée de souple ou de rigide ? La masse  $m$  vibre-t-elle en phase, en quadrature de phase ou en opposition de phase avec le sol ?
12. Le cahier des charges du sismographe impose d'éviter tout phénomène de résonance, ce qui impose une condition supplémentaire sur la grandeur sans dimension  $\frac{\lambda}{\sqrt{km}}$ . Préciser cette condition supplémentaire à l'aide d'une inégalité.

### 1.3 Électrocinétique – Étude de l'indicateur de suivi pH-métrique et de la régulation du pH

En 1776, Alessandro VOLTA collectait du méthane dans les marais et remarqua que celui-ci brûlait dans l'air. Plus tard, en 1884, Ulysse GAYON, étudiant de Louis PASTEUR, produisit du méthane par fermentation du fumier. Il a mis en évidence que la combustion de ce gaz produisait de la chaleur et de la lumière.

Le digesteur est une cuve que l'on appelle également réacteur à biogaz ou encore méthaniseur. On introduit dans cette cuve des déchets organiques. La fermentation de ces substrats organiques en milieu anaérobie, c'est-à-dire dans un milieu privé de dioxygène  $O_2$ , permet la production entre autre d'un biogaz : le méthane  $CH_4$ . Son utilisation peut être considérée comme une source d'énergie alternative.

La gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,8 et 7,2. Il est donc important de suivre régulièrement le pH du digesteur et d'ajouter une espèce acide ou une espèce basique pour toujours se situer dans la fourchette de fonctionnement optimal du digesteur.

#### 1.3.1 Modélisation du pH-mètre

On se propose de modéliser le pH-mètre comme une association en série d'un générateur de tension idéale de force électromotrice  $E$  fonction du pH avec une résistance électrique  $r$  (figure 1.4).

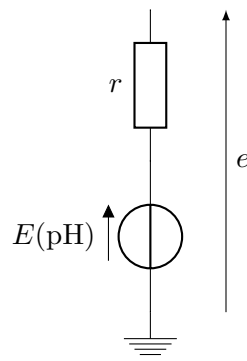


Fig. 1.4 – Modélisation d'un pH-mètre

13. On souhaite mesurer la tension  $e$  à l'aide d'un voltmètre de résistance interne  $R_V = 1,0 \text{ M}\Omega$ . Exprimer la tension mesurée  $e$  en fonction de  $E$ ,  $r$ , et  $R_V$ . Calculer la valeur de  $e$  en prenant  $r = 10 \text{ M}\Omega$  et  $E = 0,20 \text{ mV}$ .
14. Quelle valeur minimale de résistance interne du voltmètre  $R_V$  aurait-il fallu avoir pour commettre une erreur inférieure à 10 % sur la mesure de  $E$  ?

Le digesteur est continuellement agité pour assurer une homogénéité du milieu. Cette agitation mécanique lente provoque une perturbation électromagnétique du signal  $E$ . à un pH donné, l'évolution de  $E$  en fonction du temps  $t$  est représentée figure 1.5.

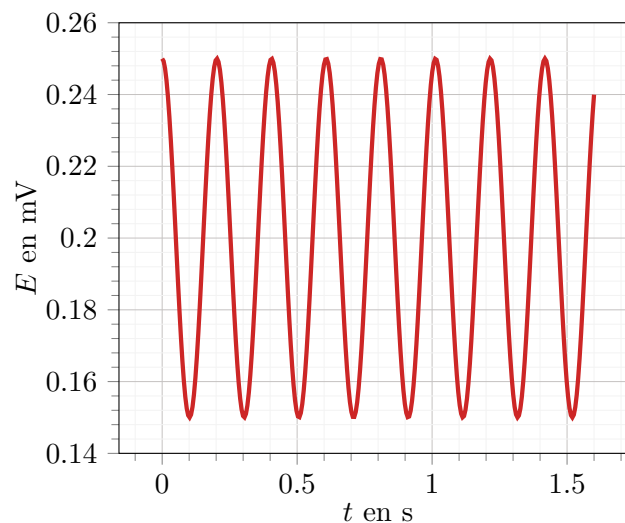


Fig. 1.5

15. Représenter la décomposition spectrale du signal de la figure 1.5.

### 1.3.2 Filtrage linéaire

On envoie le signal  $u_1(t)$  en entrée du filtre représenté figure 1.6.

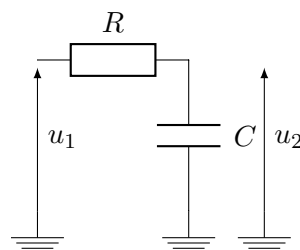


Fig. 1.6

L'étude sera menée en régime sinusoïdal,  $\omega$  désigne la pulsation du signal,  $\omega_0$  la pulsation propre et  $x$  désigne la pulsation réduite  $x = \omega/\omega_0$ .

16. Effectuer une analyse qualitative du filtre à basse et haute fréquence. En déduire la nature du filtre. Justifier de son intérêt dans le cas présent.
17. Exprimer la fonction de transfert du filtre  $\underline{H}(j\omega)$  sous la forme :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{H_0}{1 + j(\omega/\omega_0)}$$

en identifiant les expressions de  $H_0$  et  $\omega_0$ .

18. Exprimer le gain du filtre  $G(x)$  et la phase  $\varphi(x) = \arg(\underline{H})$ .
19. Exprimer le gain en décibel  $G_{dB}(x)$  puis déterminer les équivalents à basse et haute fréquence.
20. Construire le diagramme de BODE, réponses en gain  $G_{dB} = f(\log x)$  et en phase  $\varphi = g(\log x)$ .

On considère le signal d'entrée de la forme

$$u_1(t) = E + \frac{E}{4} \cos(10\omega_0 t)$$

On cherche le signal de sortie  $u_2(t)$  sous la forme :

$$u_2(t) = A_1 + A_2 \cos(\omega_2 t + \psi_2)$$

21. Exprimer les constantes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\omega_2$  et  $\psi_2$ . Calculer pour  $E = 0,20$  mV les valeurs de  $A_1$ ,  $A_2$  et  $\psi_2$ . Commenter l'effet de l'action du filtre sur le signal  $u_1(t)$ .

## 1.4 Thermodynamique – Des moteurs « dopés »

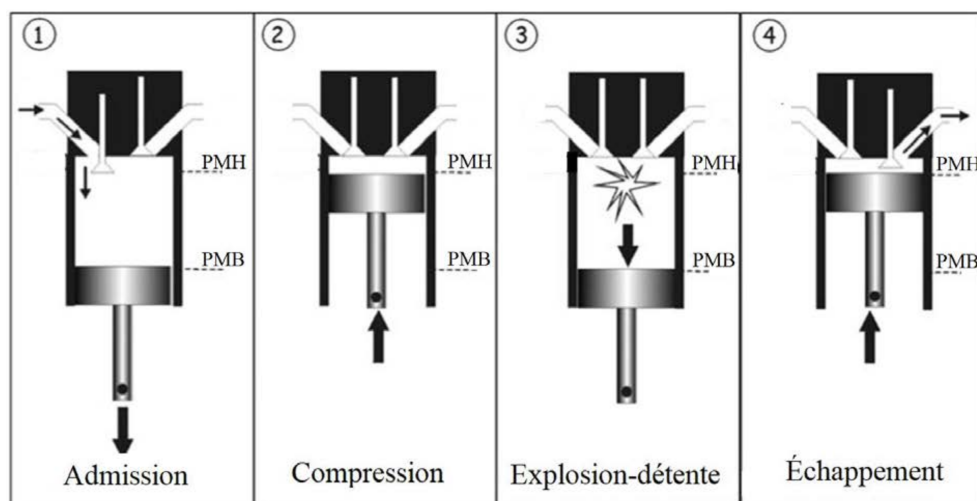
On s'intéresse dans cette partie au principe d'un moteur suralimenté. Il s'agit d'expliquer par quels procédés il est possible d'augmenter la puissance d'un moteur thermique de cylindrée donnée.

On rappelle que le cheval-vapeur (symbole ch) est une unité de puissance :  $1 \text{ ch} \simeq 736 \text{ W}$ .

### 1.4.1 Étude préliminaire du cycle de Beau de Rochas

Le bloc moteur correspond à un ensemble de 4 cylindres munis de 4 pistons.

Le mouvement de chaque piston se décompose selon les 4 étapes ou « temps-moteur » (figure 1.7), de durée totale  $\tau$ , chaque « temps-moteur » ayant pour durée  $\tau/4$  :





**Fig. 1.7** – Les quatre « temps-moteur »

- **Admission AB** : la soupape d'admission s'ouvre, le piston descend en aspirant un mélange air-carburant. Le débit massique aspiré est constant au cours de cette étape.
- **Compression BC** : la soupape d'admission se ferme, le piston remonte en comprimant le mélange air-carburant introduit dans le cylindre à l'étape précédente. Cette compression est supposée adiabatique réversible.
- **Explosion-détente CDE** : une étincelle produit l'inflammation du mélange air-carburant. Le gaz ainsi chauffé de manière isochore (CD), finit par repousser le piston vers le bas (DE). Cette détente est supposée adiabatique réversible.
- **Échappement EBA** : la soupape d'échappement s'ouvre, la pression chute de manière isochore (EB), puis le piston remonte en évacuant les gaz brûlés (BA).

Le piston évolue entre deux positions extrêmes : le point mort haut (PMH) et le point mort bas (PMB), le volume du cylindre valant alors  $V_{\min}$  quand le piston se trouve au PMH et  $V_{\max}$  quand il est au PMB.  $C_1 = V_{\max} - V_{\min}$  définit la cylindrée unitaire et  $C = 4C_1$  la cylindrée du moteur.

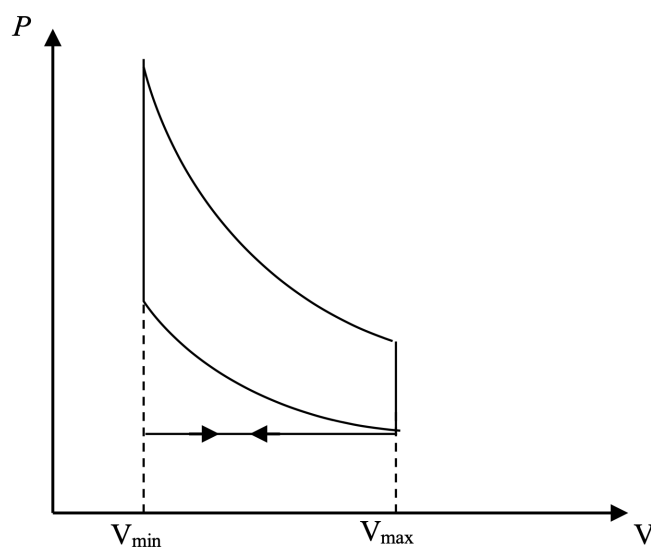
Les quatre pistons sont montés sur un vilebrequin, ou arbre à cames, transformant le mouvement de va-et-vient des pistons en mouvement de rotation (figure 1.8). La fréquence de rotation du vilebrequin est notée  $f_{\text{vilb}}$ .

**Fig. 1.8** – Quatre pistons montés sur vilebrequin

Le mélange air-carburant (G) est assimilé à un gaz parfait de composition chimique inchangée malgré la combustion. Sa masse molaire  $M$ , ses capacités thermiques massiques à pression et à volume constants  $c_p$  et  $c_v$ , et son coefficient de Laplace  $\gamma = c_p/c_v$  sont supposés indépendants des conditions de température et de pression.

La constante molaire des gaz parfaits vaut  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La figure 1.9 donne le cycle de BEAU DE ROCHAS en diagramme  $(P, V)$  décrit par une quantité donnée de (G) admise dans l'un des quatre cylindres :



**Fig. 1.9** – Le cycle de Beau de Rochas en diagramme  $(P, V)$

22. Recopier la figure 1.9. La compléter en indiquant le sens de parcours du cycle et les points  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$ .
23. Exprimer les rapports  $T_C/T_B$  et  $T_D/T_E$  en fonction du rapport volumétrique  $a = V_{\max}/V_{\min}$ .
24. Rappeler la définition du rendement thermodynamique  $\eta$  associé à ce cycle. Exprimer  $\eta$  en fonction des températures  $T_B$ ,  $T_C$ ,  $T_D$  et  $T_E$ , puis en fonction de  $a$  et de  $\gamma$ .  
Application numérique : calculer  $\eta$  pour  $a = 8$  et  $\gamma = 1,3$ .
25. Quel est le nombre de tours effectués par le vilebrequin au bout des 4 « temps-moteur » ? En déduire  $\tau$  en fonction de  $f_{\text{vilb}}$ . Calculer  $\tau$  pour  $f_{\text{vilb}} = 2400 \text{ tr/min}$ .

## 2 Chimie

### 2.1 Architecture de la matière – Le plutonium dans le combustible nucléaire MOX

Un réacteur nucléaire à eau sous pression est constitué de trois principaux circuits d'eau qui permettent l'évacuation de la chaleur. Le circuit primaire permet le transfert de l'énergie depuis le cœur du réacteur (où se situe le combustible et s'opère la fission nucléaire) vers le générateur de vapeur.

La contamination de l'eau du circuit primaire provient principalement de la corrosion des parois métalliques (cuve de réacteur, tuyaux, pompes, etc.). La conséquence est qu'une fraction des éléments constitutifs des aciers va se solubiliser et ainsi progressivement charger en ions métalliques le fluide primaire en s'y accumulant, car il circule en circuit fermé. Le contrôle et la purification de l'eau sont nécessaires, ce qui est réalisable *via* la mise en dérivation d'une certaine quantité de fluide.

Le combustible nucléaire MOX est utilisé dans certains réacteurs nucléaires. Il s'agit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium dans lequel ce dernier élément intervient à environ 8 %.

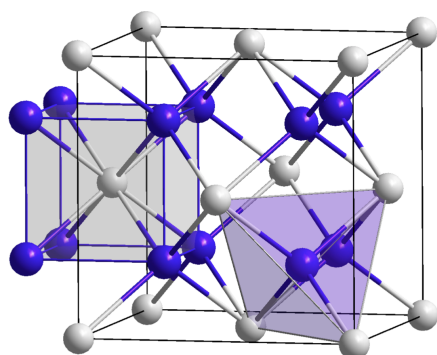
#### 2.1.1 Présentation du plutonium

Le plutonium est un élément chimique qui est des plus rares dans la nature et presque exclusivement produit par l'homme dans le cœur des réacteurs nucléaires de 1940 à nos jours.

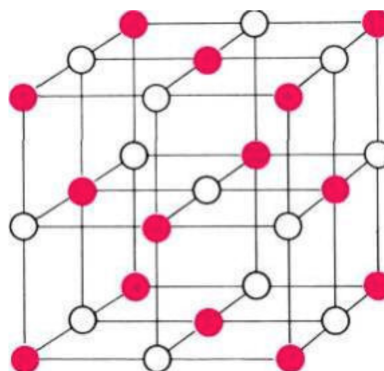
1. Le numéro atomique du plutonium est 94 et sa configuration électronique dans son état fondamental est  $[\text{Rn}]5f^67s^2$ . Indiquer sa place dans la classification périodique (bloc, période). Préciser les électrons de cœur et ceux de valence.
2. Le plutonium possède-t-il des électrons célibataires à l'état fondamental ? Si oui, proposer un quadruplet de nombres quantiques, que l'on nommera, pouvant caractériser l'un de électrons célibataires.

#### 2.1.2 Oxyde de plutonium

L'oxyde de plutonium  $\text{Pu}_x\text{O}_y$ , qui entre dans la composition du combustible MOX, est un solide ionique constitué d'ions  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Il cristallise dans l'une des structures représentées figure 2.1.



Structure A



Structure B

Fig. 2.1

- Déterminer, pour chaque structure et pour chaque entité, le nombre d'entités en propre dans la maille concernée. Montrer qu'une seule des deux structures est possible pour  $\text{Pu}_x\text{O}_y$ . Donner alors la formule de cet oxyde et le nombre de motifs par maille.
- Déterminer la coordinence de chacun des ions dans la structure choisie à la question précédente.
- On donne respectivement le rayon ionique de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  et la masse volumique de l'oxyde de plutonium :  $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$  et  $\rho_{\text{Pu}_x\text{O}_y} = 11,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En admettant la tangence anion-cation, calculer le rayon ionique du plutonium  $\text{Pu}^{4+}$ . Commenter le résultat obtenu sachant que la valeur trouvée dans la littérature est de 86 pm.
- Calculer la compacité de cette structure. Commenter la valeur obtenue.

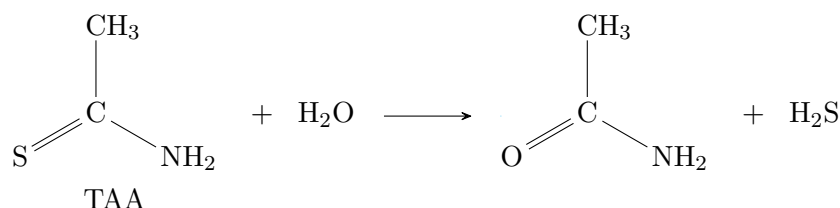
## Données

Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 1,26 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante d'AVOGADRO	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de BOLTZMANN	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de PLANCK	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Numéro atomique	1	8	11	94
Symbole chimique	H	O	Na	Pu
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,01	16,0	23,0	244

## 2.2 Cinétique chimique – Synthèse de sulfure de zinc

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de  $\text{ZnS}_{(s)}$ , on utilise une précipitation dite « homogène » où l'on génère  $\text{H}_2\text{S}$  *in situ* par décomposition à chaud de thiocétamide TAA en milieu acide selon la réaction globale suivante :

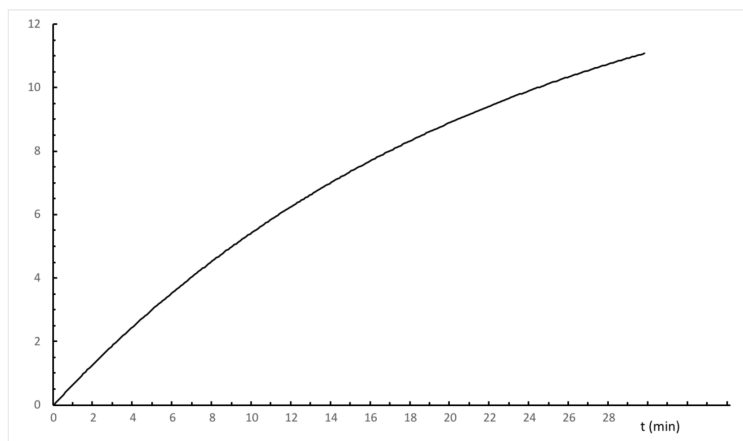


On suppose que la cinétique de décomposition du TAA, d'équation donnée ci-dessus, suit une loi de type premier ordre selon chacun des réactifs  $\text{H}_3\text{O}^+$  et TAA avec une constante cinétique notée  $k$ .

À la date  $t = 0$ , le milieu est chauffé suffisamment rapidement pour qu'on puisse négliger le temps de chauffe jusqu'à une température de travail  $T_0$  qui reste constante pendant toute l'expérience.

La réaction est effectuée dans une solution tampon. On suppose que la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est constante.

Dans les conditions où  $[\text{TAA}]_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 1$ , on obtient selon le modèle cinétique précédent la concentration  $[\text{S}^{2-}]$  en fonction du temps (figure 2.2).



**Fig. 2.2** – Évolution de la concentration en ions disulfure  $[S^{2-}] \times 1,0 \times 10^{18} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$  en fonction du temps lors de la décomposition de la thiocétamide)

7. Quel est l'intérêt d'utiliser une solution tampon pour étudier la cinétique de cette réaction ?
8. Donner la loi de vitesse de la réaction en fonction des concentrations  $[TAA]$  et  $[H_3O^+]$ .
9. À partir de cette loi de vitesse, calculer l'expression de la concentration  $[TAA]$  en fonction du temps et de  $[TAA]_0$  et de la concentration  $[H_3O^+]$ .
10. En déduire l'expression de la concentration  $[H_2S]$  en fonction du temps  $t$ , de la concentration  $[H_3O^+]$  et de la concentration initiale en TAA notée  $[TAA]_0$ .
11. Exprimer la concentration en  $S^{2-}$  en fonction de  $[H_2S]$ , des constantes d'équilibre  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  et  $[H_3O^+]$ .
12. En déduire l'expression de la concentration en  $[S^{2-}]$  :

$$[S^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2} (1 - e^{-k[H_3O^+]t})$$

13. Sachant que la courbe tend vers  $[S^{2-}]_{\infty} = 1,5 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour un temps supposé infini, déterminer la valeur de  $k$  en prenant le point de la courbe dont les coordonnées sont  $t_1 = 11 \text{ min}$  et  $[S^{2-}] = 6 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (figure 2.2). On prendra  $\ln(0,6) \simeq -0,5$ .

On suppose que le milieu contient du nitrate de zinc à  $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Un précipité commence à être détecté à  $t_2 = 3 \text{ min}$ .

14. Calculer le quotient de la réaction de précipitation du sulfure de zinc  $ZnS_{(s)}$  juste avant la précipitation et comparer cette valeur au  $K_s$ . La solution est-elle saturée en sulfure de zinc ?
15. À partir des propriétés acido-basiques de  $H_2S$ , écrire l'équation, notée (5), pour la réaction de l'eau avec  $H_2S$  qui permet d'expliquer la présence des ions  $S^{2-}$  nécessaire à la précipitation de  $ZnS_{(s)}$ .
16. Proposer une équation pour la réaction des ions  $Zn^{2+}$  avec  $H_2S$ .
17. Estimer le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure de zinc  $ZnS_{(s)}$  dans les conditions de l'expérience.

### Données

Masses molaires :

–  $M(S) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(Zn) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Nombre d'AVOGADRO :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constantes d'acidité :

- Sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7$  ;  $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13$
- Dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  :  $\text{p}K_{a3}(\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-) = 6,3$  ;  $\text{p}K_{a4}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Constantes de solubilité :

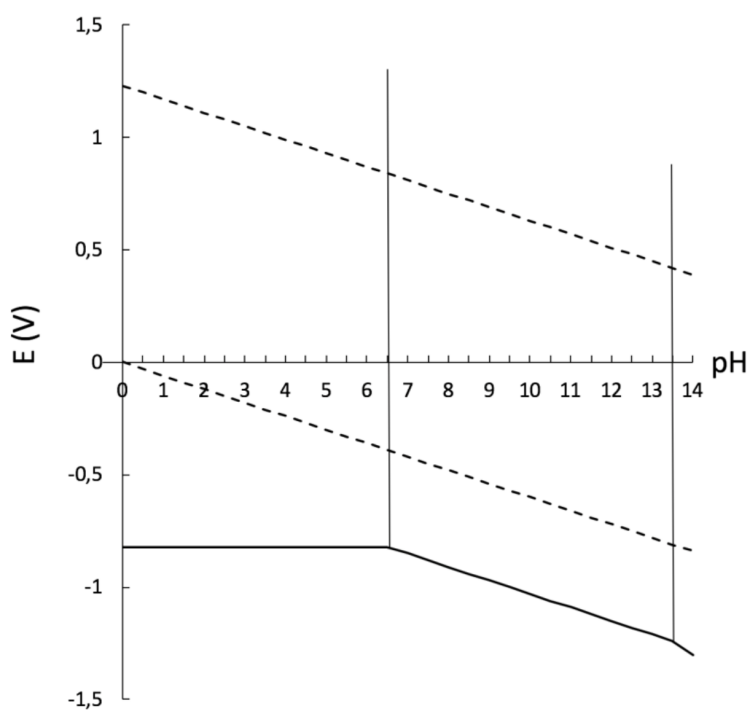
- $\text{p}K_{s1}(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}) = 17$
- $\text{p}K_{s2}(\text{ZnS}_{(\text{s})}) = 20$

Constante d'équilibre  $K_c$  correspondant à la formation de l'espèce  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  :

$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad K_c = 10^{16}$$

## 2.3 Chimie des solutions – Diagrammes E-pH du zinc en solution aqueuse

Le diagramme E-pH du zinc dans l'eau pure est donné en figure 2.3. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$  égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc :  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  et  $\text{Zn}_{(\text{s})}$ . Les espèces solubles sont  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ .



**Fig. 2.3** – Superposition du diagramme E-pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé)

18. Écrire l'équation de dissolution du précipité en ions  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ . Écrire l'équation de dissolution du précipité en ions  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$  d'autre part. En déduire les différents domaines de prédominance ou d'existence sur le diagramme de la figure xx1. On tracera l'allure du diagramme sur la copie et on précisera l'espèce dans les différentes zones ainsi définies.
19. Déterminer le pH de précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  à partir d'une solution d'ions  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$  à la concentration de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
20. Écrire l'équation de formation de l'espèce  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$  à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ .
21. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis la calculer.
22. En déduire la valeur du pH à la deuxième frontière verticale sur le diagramme.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

23. Tracer sur la copie l'allure de la figure 2.3 correspondante aux domaines de prédominance de l'eau représentés en pointillé en précisant les demi-réactions redox de l'eau et attribuer aux espèces.
24. Quelle est la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH ?

### Données

Masses molaires :

$$- M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Nombre d'AVOGADRO : } \mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Données électrochimiques :

$$- E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$- E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$- E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$- \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Constantes de solubilité :

$$- \text{p}K_{s1}(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 17$$

$$- \text{p}K_{s2}(\text{ZnS}_{(s)}) = 20$$

Constante d'équilibre  $K_c$  correspondant à la formation de l'espèce  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  :

