

AUTOUR DES METAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition occupent la partie centrale de la classification périodique, le bloc d. Ce sont de bons conducteurs électriques, ils sont solides, sauf le mercure, dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Dans ce problème nous allons nous intéresser à quelques métaux de transition. Les différentes parties sont indépendantes.

Partie A : étude cristallographique d'un composé du chrome (environ 20% du barème)

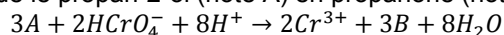
Le trioxyde de chrome est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ qui est le principal minéral du chrome. Nous nous intéressons à la structure de la chromite pour déterminer x, y et z ainsi que le degré d'oxydation (t) du chrome dans le minéral.

La chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{3+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
3. Déterminer le nombre de sites tétraédriques et le nombre de sites octaédriques par maille. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions Cr^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{3+} par maille.
4. En déduire la formule de la chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$. Quelle est la formule de l'ion du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut $a = 420 \text{ pm}$, le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(\text{Fe}^{2+}) = 76 \text{ pm}$ $r(\text{Cr}^{3+}) = 61,5 \text{ pm}$. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.
7. Etablir la formule de la masse volumique de la chromite.

PARTIE B : étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome (environ 20% du barème)

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforme en HCrO_4^- . C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée B) selon la réaction :



La température est constante et de 40°C . Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les graphes utiles sont donnés en fin de partie (les concentrations sont en mol.L^{-1} pour le tracé des graphes)

On notera dans le tableau d'avancement : $a = [\text{A}]_0$, $b = [\text{HCrO}_4^-]_0$, $2x = [\text{Cr}^{3+}]$

Tableau 1 : $a = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$, $b = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}^+]_{0,1} = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$

t(min)	0	20	40	60	80
$[\text{HCrO}_4^-](10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Tableau 2 : $a' = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $b' = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H^+]_{0,2} = 0,405 \text{ mol.L}^{-1}$

t(min)	0	40	160	270	450
$[Cr^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	2,87	6,16	7,31	8,19

8. Donner l'expression générale de la loi de vitesse (on appellera α , β et γ les ordres partiels respectifs de A, $HCrO_4^-$ et H^+).

Exploitation du tableau 1 et de la figure 1

9. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de la réaction.
 10. Donner la définition de la vitesse utile dans ce cas. Montrer alors que $\beta = 1$ et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_1 .

Exploitation du tableau 2 et de la figure 2

11. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.
 12. Quelle relation existe-t-il entre certaines concentrations initiales ? Montrer que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2 [HCrO_4^-]^{\alpha+1}$$

où k_2 est la constante de vitesse apparente de la réaction dont on donnera l'expression.

13. Montrer alors que $\alpha = 1$ et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_2 . Pour cela on établira la relation suivante :

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t$$

14. Expliquer comment, à partir des résultats précédents, on peut déterminer l'ordre partiel γ . On trouve $\gamma = 2$. Expliquer comment déterminer la valeur de la constante de vitesse. On ne demande pas l'application numérique mais seulement de préciser l'unité de la constante de vitesse.

$$\ln[HCrO_4^-] = f(t)$$

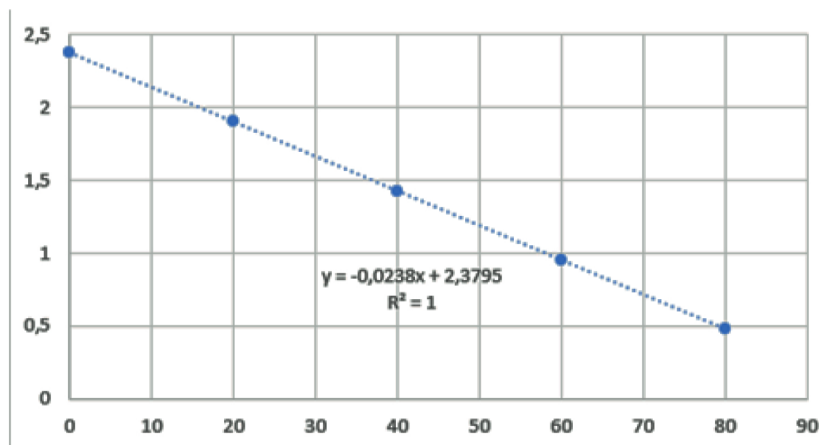


Figure 1 (le temps est en minutes)

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = f(t)$$

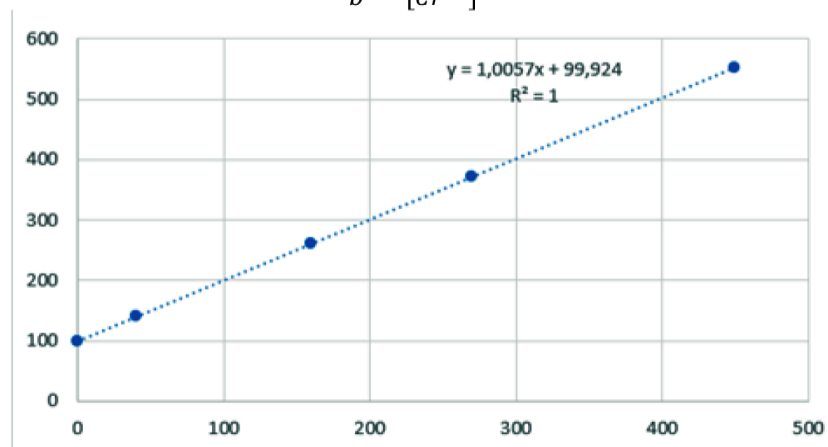
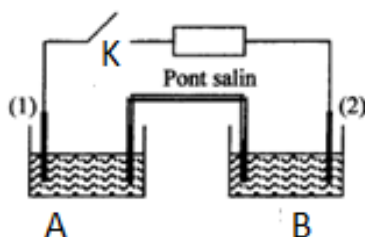


Figure 2 (le temps est en minutes)



Partie E : étude d'une solution contenant du laiton dissous (environ 10% du barème)

Les laitons sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant de 5 à 45 % en masse de zinc. En modifiant la teneur en zinc, on peut moduler les propriétés physiques des laitons (températures de changement d'état, conductivités thermiques et électriques, dureté...). On se propose dans cette partie de déterminer le pourcentage massique en zinc d'un laiton.

On dispose de 5 mL d'une solution aqueuse dans laquelle ont été préalablement dissous 24 mg d'un laiton. Cette solution est étiquetée « laiton dissous ». Les ions cuivre Cu^{2+} forment un complexe coloré avec l'eau, de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Le complexe $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ avec les ions Zn^{2+} est quant à lui incolore.

Donnée : $M_{\text{Cu}} = 64 \text{ g.mol}^{-1}$

On trace le spectre d'absorption des ions cuivre. On obtient le graphe de la figure 4 :

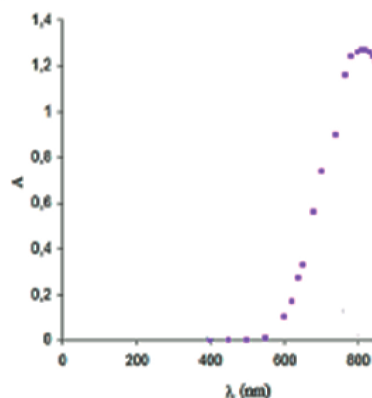


Figure 4

26. On décide de travailler à une longueur d'onde de 808 nm. Justifier ce choix.

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue on réalise une série de mesures d'absorbance à différentes concentrations. On obtient le tableau de mesures suivant :

Tableau 3 :

$c(\text{mol.L}^{-1})$	0,01	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
A	0,122	0,242	0,375	0,488	0,616	0,728	0,851	0,974	1,089	1,203

On trace alors le graphe $A=f(c)$ dont l'allure est donnée sur la figure 5.

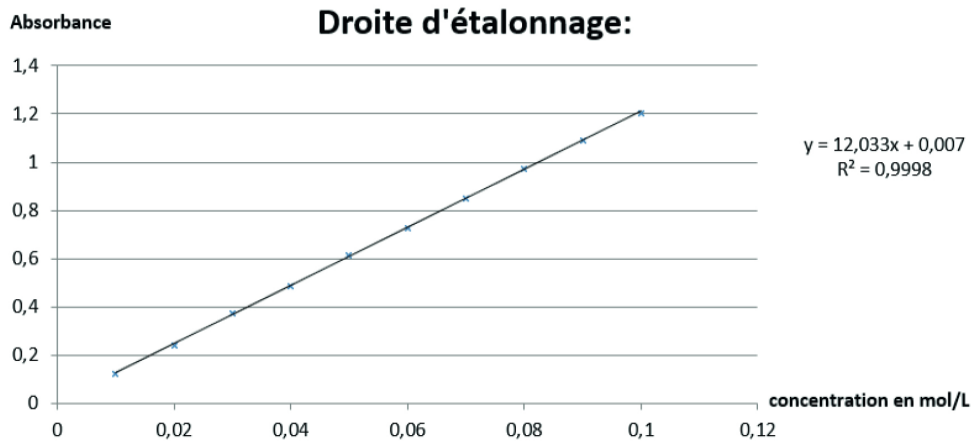


Figure 5

27. Justifier l'allure de ce graphe à l'aide d'une loi que l'on précisera.
28. Quelle grandeur caractéristique de l'ion cuivre peut-on déterminer à l'aide de ce graphe ? La calculer sachant que l'épaisseur de la cuve est de 1 cm.
29. L'absorbance mesurée pour la solution de laiton est de 0,62. En déduire la concentration approximative de la solution en ions cuivre.
30. Quels sont les pourcentages massiques de cuivre et de zinc de ce laiton ? Conclure.

Physique PTSI

III-B modélisation du fonctionnement de l'alternateur

La vapeur entraîne la rotation des pièces mécaniques de la turbine ce qui entraîne à son tour la rotation de l'alternateur. On modélise la rotation de l'alternateur par celle d'un circuit conducteur C de N spires placées en série (**figure 6**) confondues spatialement avec un carré de centre O et de côté 2a. Ce circuit tourne à vitesse angulaire constante $\omega = \dot{\theta}$ autour de son axe Oz. Dans cet espace règne un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B_0 \vec{e}_x$. On note R la résistance du circuit. On néglige le champ magnétique propre des bobines devant le champ extérieur $B_0 \vec{e}_x$.

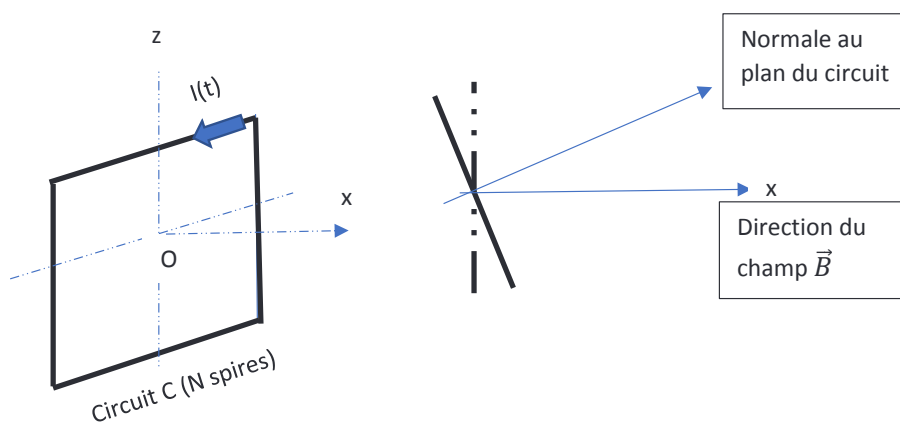


Figure 6 modélisation de l'alternateur

- 25) Expliquer pourquoi il y a des phénomènes d'induction.
- 26) Exprimer l'intensité i du courant dans le circuit C en fonction de l'angle θ entre la normale au plan des spires et la direction de $\vec{B}$. On suppose qu'à l'instant initial ($t = 0$), le plan de la spire est orthogonal au champ $\vec{B}$. Indiquer les caractéristiques du courant qui passe dans le circuit primaire du transformateur.
- 27) Établir l'expression du moment résultant $\vec{\Gamma}_L$ des forces de Laplace exercées sur le circuit C. On rappelle qu'une boucle de moment dipolaire magnétique $\vec{M}$ placée dans un champ magnétique extérieur uniforme $\vec{B}_{ext}$ subit un couple égal à $\vec{M} \wedge \vec{B}_{ext}$. Commenter le résultat obtenu.
- 28) Quel couple faut-il exercer pour maintenir la vitesse de rotation constante ? Est-il moteur ou résistant ?
- 29) Calculer la puissance moyenne du moment des forces de Laplace. Comparer à la puissance électrique moyenne reçue par la résistance. Interpréter.

III-C modélisation du fonctionnement du transformateur

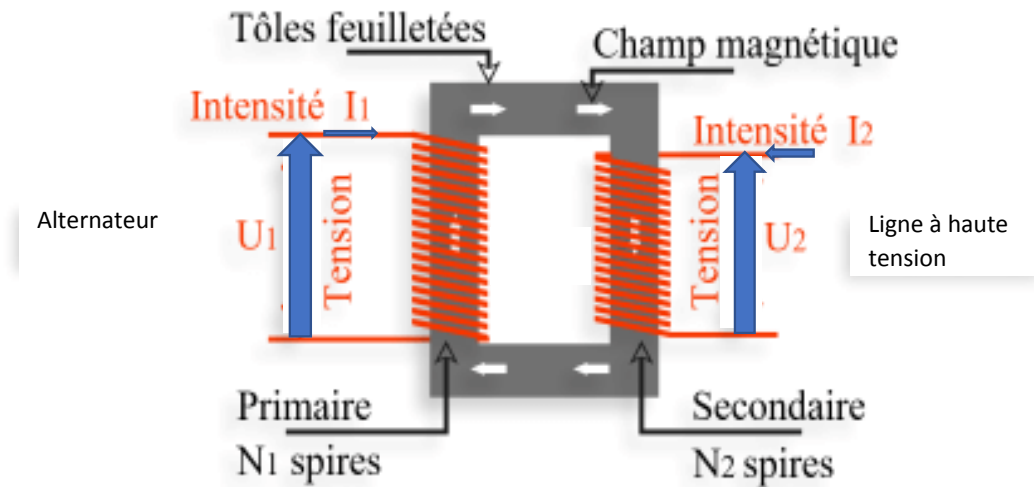


Figure 7 transformateur parfait

Un transformateur « parfait » (représenté **figure 7**) est caractérisé par un schéma électrique avec un rapport de tension $\frac{v_{\text{secondaire}}}{v_{\text{primaire}}} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{N_2}{N_1}$ et un rapport d'intensité

$\frac{i_{\text{secondaire}}}{i_{\text{primaire}}} = \frac{I_2}{I_1} = -\frac{N_1}{N_2}$. Les conventions d'orientation sont indiquées sur la **figure 7**.

30) Comparer dans ce modèle la puissance reçue au primaire à celle cédée au secondaire.

31) On ferme le circuit secondaire sur une impédance Z_c . Quelle est l'impédance d'entrée vue du primaire ?

32) Vue depuis le transformateur d'élévation de la tension, la ligne à haute tension est modélisable par un montage en parallèle d'une résistance R et d'une capacité C proportionnelles à la longueur de la ligne. Que vaut l'admittance d'entrée du circuit primaire ?

33) À Svartsengi la valeur efficace de la tension primaire vaut 11 kV et la tension efficace du secondaire vaut 132 kV. En déduire le rapport $\frac{N_2}{N_1}$.

34) L'alternateur de la centrale a un comportement inductif. Quel phénomène pourrait-il se produire quand on fait varier la vitesse ω de rotation si la résistance R devenait négligeable ?

35) On ne tient plus compte de l'effet capacitif de la ligne qui est modélisée par une résistance r . Elle alimente un transformateur d'abaissement en bout de ligne qu'on modélise par un simple dipôle D de résistance R' (**Figure 8**). On suppose que la puissance p transmise au dipôle D est une constante. Exprimer la puissance dissipée dans la ligne de transmission par effet joule en fonction de p, r et la tension efficace aux bornes de sortie du transformateur rehausseur.

36) Expliquer pourquoi le fait d'avoir placé le transformateur rehausseur diminue les pertes Joule dans la ligne comme indiqué dans l'énoncé. Indiquer dans le cas de Svarsenghi par combien on divise cet effet Joule dans la ligne de transport.

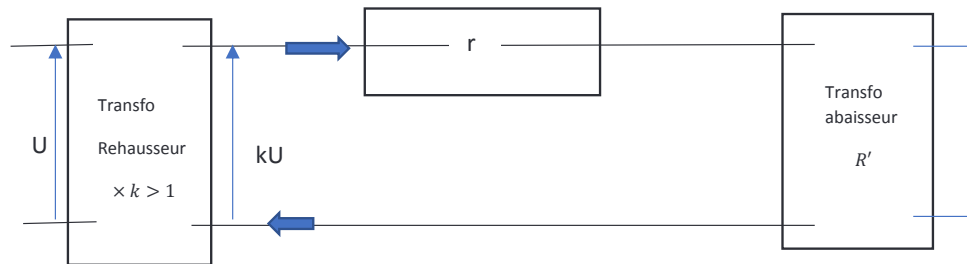


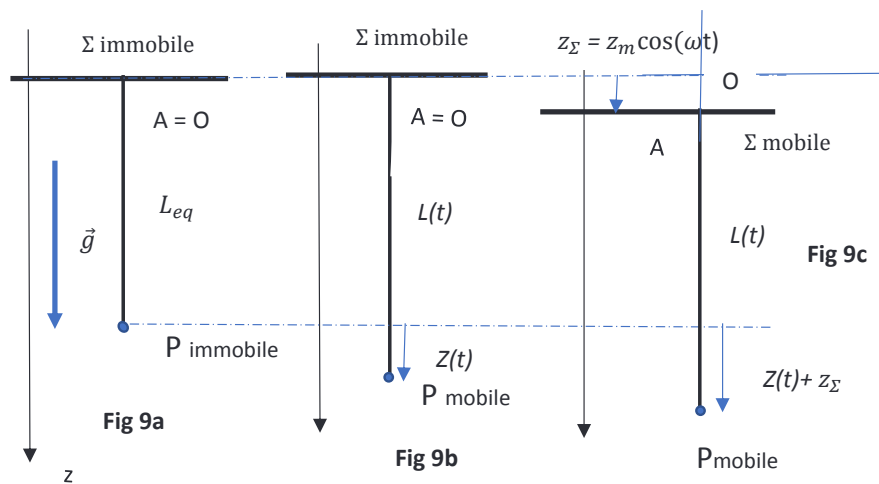
Figure 8 schéma de la ligne

Partie IV : prévention des conséquences des séismes (environ 25% du barème)

Les centrales géothermiques ont un inconvénient : il semblerait que les forages en profondeur perturbent le milieu et engendrent des séismes dont l'hypocentre serait proche de la zone de forage de l'eau chaude en profondeur.

Des stations sont équipées de sismographes moins pour prévenir les risques dans ce pays peu peuplé que pour étudier justement les conséquences éventuelles des forages et aussi l'activité sismique au voisinage de la faille.

Pour mesurer vraiment le mouvement sismique du sol il faut une batterie de 3 sismographes un vertical et deux horizontaux. Nous allons nous intéresser au seul sismomètre vertical (**figures 9**).



Entre A et P : Ressort de raideur k et de longueur à vide L_0

Figures 9 : sismographe

La verticale Oz est orientée vers le bas et le champ de pesanteur noté $\vec{g} = g_0 \vec{e}_z$. Le référentiel terrestre est supposé galiléen.

On étudie le mouvement vertical d'un point matériel P , de masse M , lié à un ressort linéaire vertical de raideur $k = M\omega_0^2$ et de longueur à vide L_0 . On note $L(t)$ la longueur instantanée du ressort. L'autre extrémité du ressort est fixée en A à un plateau horizontal Σ qui peut subir un mouvement de translation verticale.

Le point P est soumis de plus à une force de frottement fluide suivant une loi de la forme $\vec{f} = -2\lambda M \frac{dL(t)}{dt} \vec{e}_z$.

Le plateau Σ est supposé immobile :

37) Que vaut la longueur L_{eq} du ressort à l'équilibre (**fig 9a**) ?

38) Le point P étant en mouvement (**fig 9b**), établir l'équation différentielle à laquelle obéit $Z(t) = L(t) - L_{eq}$.

39) À quelle valeur du coefficient de frottement λ correspond le régime critique ? Exprimer alors la forme générale de la solution sans chercher à déterminer les valeurs des constantes liées aux conditions initiales.

40) Tracer l'allure de $Z(t)$ correspondant au régime critique dans le cas $Z(t=0) = d$ et $\dot{Z}(t=0) = 0$.

On suppose que le plan Σ est animé d'un mouvement forcé harmonique $z_{\Sigma}(t) = z_m \cos(\omega t) = \text{Re}(\underline{z}_{\Sigma}(t) = z_m \exp(i\omega t))$. (**fig 9c**) en notant i le nombre imaginaire pur tel que $i^2 = -1$.

41) Établir en utilisant les grandeurs complexes l'expression de l'amplitude complexe $\underline{A}_m$ de $\underline{Z}(t) = \underline{L}(t) - L_{eq} = \underline{A}_m \exp(i\omega t)$ en fonction de z_m , $r = \frac{\omega_0}{\omega}$ et $Q = \frac{\omega_0}{2\lambda}$.

Que devient cette expression pour le régime critique de pulsation ω_0 ?

42) Montrer qu'il existe une valeur minimale du facteur de qualité Q à partir de laquelle l'amplitude réelle A_m du signal passe par un maximum pour une pulsation donnée que l'on calculera. Préciser, pour un facteur de qualité Q très grand, les expressions de la pulsation correspondante et de l'amplitude.

43) Établir les comportements à haute fréquence et à basse fréquence du filtre $H(i\omega) = \frac{\underline{A}_m}{z_m}$. Justifier que le diagramme de Bode a l'allure représentée en **figure 10**.

44) On veut que le sismographe suive au plus près les mouvements sismiques verticaux du lieu (proche du forage donc de l'épicentre) où on l'a placé. On sait par des expériences antérieures que le spectre du déplacement du sol est dans le domaine allant de ω_1 à ω_2 comment devra-t-on choisir ω_0 ?

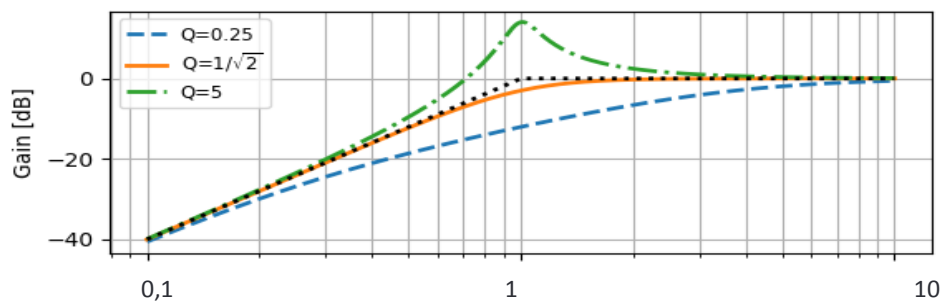


Figure 10 diagramme de Bode

Représentation du gain en dB en fonction de $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ (en échelle logarithmique)

FIN