

Devoir Surveillé 8

La calculatrice est autorisée

19 Mars 2022 8h30-12h30

Chimie

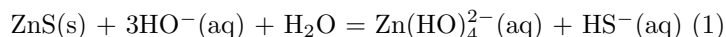
Propriétés atomistiques et cristallographique du Zinc

Le sulfure de zinc ZnS(s) cristallise dans la blende selon un système cubique faces centrées d'ions S^{2-} dans lequel les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube. La maille de ce réseau est assimilée à un cube de côté a dont les sommets et les centres de chaque face sont occupés par un anion. Les cations occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube.

1. Dessiner la maille du cristal.
2. Calculer le nombre de plus proches voisins pour les anions et pour les cations.
3. Établir la condition de tangence entre les anions et les cations. En déduire la distance cation-anion en fonction du paramètre de maille. Établir l'inégalité concernant le rapport des rayons ioniques dans l'hypothèse de la question précédente.
4. Calculer à partir des valeurs le rapport des rayons. Commenter.
5. Exprimer la masse volumique ρ de ZnS(s) en fonction du paramètre de maille. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc en solution aqueuse.

On propose de dissoudre le sulfure de zinc, ZnS(s) , dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 contenant des ions CO_3^{2-} à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour fixer le pH.



6. Indiquer si la solution est basique ou acide. Justifier. On ne cherchera pas à calculer le pH précisément.
7. On considère les grandeurs thermodynamiques de formation des espèces mises en jeu dans l'équilibre (1). Rappeler la définition de l'état standard de référence d'un constituant physicochimique. A quelle réaction correspond l'enthalpie standard de formation de ZnS(s) ?
8. En utilisant les données thermodynamiques, exprimer et calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). La réaction est-elle endo ou exothermique ? On justifiera la réponse.

9. Comment peut-on calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298K.
 $\Delta_r G^\circ = -321,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
10. Donner l'expression de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction.
11. Du point de vue thermodynamique, cette réaction est-elle favorisée par une température plus élevée ?

On dispose d'un volume de 100 mL d'une solution de bicarbonate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$. Ce sel est soluble et se dissocie totalement pour donner 2Na^+ et CO_3^{2-} .

12. Ecrire l'équation correspondant à la réaction acido-basique de l'eau sur les ions bicarbonate CO_3^{2-} notée (2) en ne tenant compte que de la première basicité des ions bicarbonate. Calculer la concentration en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ dans cette solution de bicarbonate de sodium

On introduit dans cette solution une masse $m_{\text{ZnS}(\text{s})}$ de sulfure de zinc $\text{ZnS}(\text{s})$.

13. En combinant les réactions (1) et (2) proposer une équation bilan (3) pour la réaction des ions bicarbonate CO_3^{2-} avec le sulfure de zinc $\text{ZnS}(\text{s})$. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction (3). Que peut-on en conclure.

Données

Masses molaires :

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

Rayons ioniques :

$R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$; $R(\text{Zn}^{2-}) = 74,0 \text{ pm}$

Paramètre de maille du cristal de type blende ZnS : $a = 541 \text{ pm}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298K :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{S}(\text{s})$		+32
$\text{Zn}(\text{s})$		+42
$\text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}(\text{aq})$	-1500	-30
$\text{ZnS}(\text{s})$	-203	+58
$\text{HS}^-(\text{aq})$	-18	+63
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285	+70
$\text{HO}^-(\text{aq})$	-230	-11

Constantes d'acidités :

— Sulfure de dihydrogène H_2S :

$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$; $\text{pK}_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$

— Dioxyde de carbone CO_2 :

$\text{pK}_{a3}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $\text{pK}_{a4}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Constantes de solubilité :

— $\text{pK}_{s1}(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})) = 17$

— $\text{pK}_{s2}(\text{ZnS}(\text{s})) = 20$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de l'espèce $(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})$:
 $\text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{HO})_4^{2-}$ $K_c = 10^{+16}$

Électromagnétisme

Étude de la réflexion d'une onde électromagnétique

Dans cette partie nous allons nous intéresser à des milieux isolants non chargés, transparents et non absorbants. On admet que les propriétés de ces milieux sont semblables à celles du vide en remplaçant la permittivité ϵ_0 par $\epsilon_0\epsilon_r$, ϵ_r désignant la permittivité relative du milieu.

Propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau isolant non chargé

14. Écrire les équations de Maxwell dans le milieu considéré en précisant leur nom.
15. Établir l'équation de propagation du vecteur champ électrique dans le milieu.
16. Exprimer la célérité de propagation de l'onde électromagnétique dans le milieu et montrer que son indice est alors $n = \sqrt{\epsilon_r}$

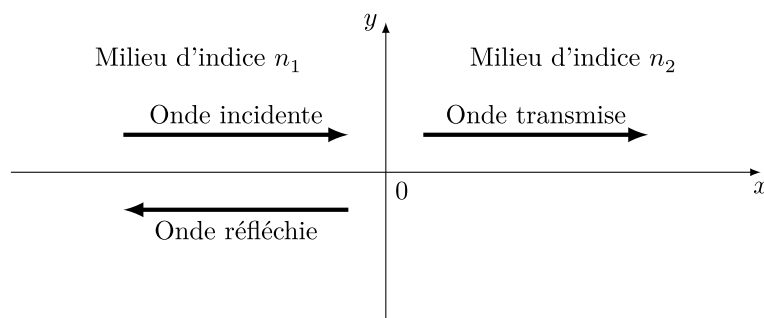
On considère une onde plane progressive monochromatique se propageant vers les x croissants de la forme

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx) \vec{u}_y$$

17. L'onde plane progressive est-elle polarisée rectilignement ? Si oui, dans quelle direction ?
18. Déterminer l'expression du vecteur d'onde \vec{k} . On montrera en particulier que $k = n \frac{\omega}{c}$.
19. Déterminer l'expression du vecteur champ magnétique associé.

Coefficients de transmission et réflexion en énergie à l'interface entre deux milieux

On s'intéresse à l'interface suivante entre deux milieux d'indices n_1 et n_2 , séparés par le plan $x = 0$.



Figure

On considère une onde électromagnétique incidente, le vecteur champ électrique étant $\vec{E}_{incident} = \vec{E}_1 = E_0 \cos(\omega t - k_1 x) \vec{u}_y$. On note $\vec{E}_{reflechi} = \vec{E}_2 = \rho E_0 \cos(\omega t - k_2 x) \vec{u}_y$ le champ électrique réfléchi et $\vec{E}_{transmis} = \vec{E}_3 = \tau E_0 \cos(\omega t - k_3 x) \vec{u}_y$ où ρ et τ désignent respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude.

20. Justifier les formes des champs réfléchi et transmis fournis.
21. Quelle relation existe entre k_1 et k_2 ainsi qu'entre k_2 et k_3 ? Justifier.
22. Déterminer les expressions des champs magnétiques associés $\vec{B}_{incident}$, $\vec{B}_{reflechi}$ et $\vec{B}_{transmis}$, notés respectivement \vec{B}_1 , \vec{B}_2 et \vec{B}_3 .
23. Les champs électriques et magnétiques doivent vérifier des relations dites de passage à l'interface entre les deux milieux. Compte tenu des propriétés des deux milieux, on admet que les champs électrique et magnétique sont continus à l'interface.
Traduire ces deux relations et en déduire que $\rho = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$ et $\tau = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}$.
24. Déterminer les expressions des vecteurs de Poynting pour les ondes incidente, réfléchie et transmise.
25. À l'aide d'un bilan énergétique clairement défini, déterminer les expressions des coefficients de réflexion et transmission en énergie à l'interface, notés respectivement R et T. L'énergie est-elle conservée? Justifier.

Formulaire

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{a})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{a})) - \vec{\Delta}(\vec{a})$$

L'atmosphère : une cavité électromagnétique naturelle

Cette partie est consacrée à l'étude des ondes électromagnétiques, appelées ondes de Schumann, susceptibles de se propager dans la cavité atmosphérique et de leur amortissement. Toutes les valeurs numériques ou formules utiles dans cette partie, sont regroupées ci-après.

- Altitude de l'ionosphère : $h = 1,00.10^2$ km
- Rayon terrestre : $R_T = 6,40.10^3$ km
- Conductivité électrique de la Terre : $\gamma_t = 1 \text{ S.m}^{-1}$
- Conductivité électrique de l'ionosphère : $\gamma_i = 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$
- Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi.10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{a})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{a})) - \vec{\Delta}(\vec{a})$
- $\cos p + \cos q = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$ et $\cos p - \cos q = -2 \sin\left(\frac{p+q}{2}\right) \sin\left(\frac{p-q}{2}\right)$
- $\int_0^T \cos^2(2\pi/T) dt = \int_0^T \sin^2(2\pi/T) dt = T/2$
- Relations de passage : $\vec{E}_2 - \vec{E}_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ et $\vec{B}_2 - \vec{B}_1 = \mu_0 \vec{j}_S \wedge \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$

Ondes de Schumann

La surface terrestre et l'ionosphère, couche supérieure conductrice de l'atmosphère, forment les deux parois, supposées parfaitement conductrices dans un premier temps, d'une cavité sphérique. Afin de simplifier la géométrie du problème, on « déplie » la cavité étudiée de façon à assimiler localement la surface terrestre à son plan tangent (Oxy). On utilisera la base (O; \vec{e}_x , \vec{e}_y , \vec{e}_z) des coordonnées cartésiennes, conformément au schéma de la figure 3. L'intérieur de la cavité ($0 \leq z \leq h$) est supposé vide de charges et de courants, ses propriétés électromagnétiques sont identiques à celles du vide.

26. Justifier qualitativement l'approximation d'une cavité « dépliée ».
27. Expérimentalement, on observe que le bruit de fond électromagnétique atmosphérique, dû aux orages, présente des résonances pour les valeurs suivantes (à 0,5 Hz près) de la fréquence, appelées fréquences propres par la suite : 8, 14, 20, 26 Hz . . .
- On envisage la propagation, dans l'atmosphère, d'une onde électromagnétique plane, progressive et monochromatique. La longueur d'onde λ_n , la pulsation ω_n , la fréquence f_n et le module du vecteur d'onde k_n de cette onde sont indexés par l'entier n strictement positif. Le champ magnétique de cette onde se met sous la forme :

$$\vec{B}_n^{(+)}(x, t) = B_{0n} \cos(\omega_n t - k_n x) \vec{e}_y$$

Définir chacun des termes : « onde électromagnétique », « plane », « progressive » et « monochromatique ».

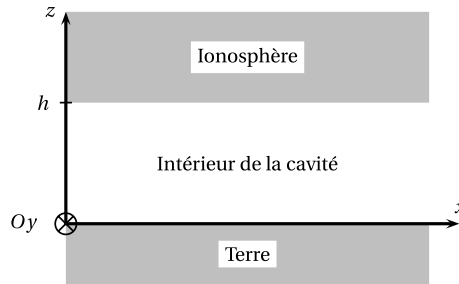


Figure Schéma de la cavité atmosphérique

28. On note $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ le champ électrique de l'onde étudiée. Écrire les équations de Maxwell vérifiées par $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$ et $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ à l'intérieur de la cavité et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$. En déduire la relation liant ω_n , k_n et $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$.
29. L'approximation d'une cavité « dépliée » exige aussi que la circonférence terrestre soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde λ_n : $2\pi R_T = n\lambda_n$. Interpréter cette relation. Calculer numériquement les fréquences propres pour les trois premières valeurs de n et les comparer aux fréquences propres mesurées expérimentalement.
30. Déterminer l'expression du champ électrique $\vec{E}_n^{(+)}(x, t)$ de l'onde étudiée pour $0 \leq z \leq h$.
31. En réalité, l'onde peut se propager dans la cavité dans le sens des x croissants comme dans le sens opposé.
- Donner l'expression du champ magnétique $\vec{B}_n^{(-)}(x, t)$ en tout point identique à $\vec{B}_n^{(+)}(x, t)$ mais se propageant dans le sens opposé.

32. On considère désormais que l'onde dans la cavité résulte de la superposition des deux ondes précédentes qui se propagent dans des sens opposés. En déduire les expressions suivantes du champ magnétique résultant $\vec{B}_n(x, t)$ et du champ électrique résultant $\vec{E}_n(x, t)$:

$$\begin{aligned}\vec{B}_n(x, t) &= 2B_{0n} \cos(\omega_n t) \cos(k_n x) \vec{e}_y \\ \vec{E}_n(x, t) &= -2cB_{0n} \cos(\omega_n t) \sin(k_n x) \vec{e}_z\end{aligned}$$

Caractériser aussi précisément que possible l'onde résultante.

33. Rappeler les relations de passage pour le champ électromagnétique aux deux interfaces en $z = 0$ et en $z = h$. En déduire l'existence de courants et de charges électriques à la surface terrestre et à la surface de l'ionosphère. Établir les expressions des densités surfaciques de courant correspondantes $\vec{j}_{sn}(x, z = 0, t)$ et $\vec{j}_{sn}(x, z = h, t)$.

Facteur de qualité de la cavité atmosphérique

Comme la Terre et l'ionosphère ne sont pas des conducteurs parfaits, l'énergie des ondes électromagnétiques présentes dans l'atmosphère est dissipée par effet Joule dans les parois de la cavité atmosphérique. L'amortissement correspondant peut être caractérisé par un facteur de qualité.

On définit une tranche de la cavité atmosphérique comme étant le volume compris entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, entre $z = 0$ et $z = h$ et entre $y = 0$ et $y = b$.

34. En utilisant les résultats des questions 31 et 32, établir l'expression de la valeur moyenne temporelle $\langle \mathcal{E}_n \rangle$ de l'énergie électromagnétique de l'onde $(\vec{B}_n(x, t), \vec{E}_n(x, t))$, stockée dans la tranche considérée.
35. Les conductivités électriques respectives de la Terre et de l'ionosphère sont notées γ_t et γ_i . Pour calculer l'énergie dissipée par effet Joule, on modélise les courants circulant dans la Terre par une densité volumique de courant $\vec{J}_n(x, z, t)$ énergétiquement équivalente et circulant seulement sur une épaisseur δ_{tn} , appelée « épaisseur de peau », à la surface de la Terre :

$$\vec{J}_n(x, z, t) = \vec{j}_{sn}(x, z = 0, t) / \delta_{tn} \text{ pour } -\delta_{tn} \leq z \leq 0 \quad (1)$$

$$\vec{J}_n(x, z, t) = \vec{0} \text{ pour } z \leq -\delta_{tn} \quad (2)$$

avec $\delta_{tn} = \sqrt{2/(\mu_0 \gamma_t \omega_n)}$ et où $\vec{j}_{sn}(x, z = 0, t)$ est la densité surfacique de courant déterminée à la question 33.

Contrôler que δ_{tn} est bien homogène à une longueur

36. Rappeler l'expression de la puissance volumique dissipée par effet Joule en fonction de $\|\vec{J}\|$ et de γ dans un conducteur ohmique de conductivité γ parcouru par des courants électriques de densité volumique \vec{J} .
37. En déduire l'expression de l'énergie dissipée par effet Joule dans la Terre, pendant une période $2\pi/\omega_n$, entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, $y = 0$ et $y = b$. Exprimer le résultat en fonction de B_{0n} , μ_0 , b , δ_{tn} et λ_n .
38. Sans calculs supplémentaires, donner l'expression de l'énergie dissipée par effet Joule dans l'ionosphère, pendant une période $2\pi/\omega_n$, entre $x = 0$ et $x = \lambda_n$, $y = 0$ et $y = b$. On fera intervenir la profondeur de peau dans l'ionosphère $\delta_{in} = \sqrt{2/(\mu_0 \gamma_i \omega_n)}$.

39. Exprimer l'énergie totale W_{Jn} dissipée par effet Joule, pendant une période, dans les parois de la tranche considérée.
40. On définit le facteur de qualité Q_n de la cavité atmosphérique pour l'onde étudiée par une relation $W_J = \frac{2\pi}{Q} \langle \mathcal{E} \rangle$. Exprimer Q_n en fonction de h , δ_{tn} et δ_{in} . Donner la valeur numérique de Q_n pour les deux premières valeurs de n .
41. Dédurre de la valeur de Q_n une estimation numérique de la durée caractéristique τ_n d'amortissement de l'onde pour $n = 1$. La comparer à la durée moyenne entre deux impacts de foudre sur la Terre, qui est de l'ordre de 10^{-2} s.