

Centrale-Supélec MP 2017 Physique-chimie 2 : *Expérimenter avec un morceau de scotch*

proposition de corrigé

Lionel Sautière - MP* physique chimie - Lycée Wallon Valenciennes - lsautiere@hotmail.com

I. Pelage d'un ruban adhésif

A. Principe

1. les 5 principaux types de liaisons classées par énergie décroissante, exceptée la dernière, sont :

- la liaison covalente : mise en commun par deux atomes d'au moins une paire d'électrons
- la liaison ionique : attraction entre ions de charges opposés (souvent partiellement covalente)
- la liaison hydrogène : interaction entre un H (lié à un atome électronégatif) et un atome électronégatif porteur d'un doublet libre

- l'interaction de Van der Waals : interactions électrostatiques de type dipôle-dipôle.

- la liaison métallique : interaction électrique entre un gaz d'électrons libres mis en commun par tous les atomes du réseau devenus ions positifs. C'est une liaison dont la force est variable comparée aux liaisons précédentes.

2. Pour évaluer la force que subit 2 on peut se placer dans le référentiel lié à 1 :

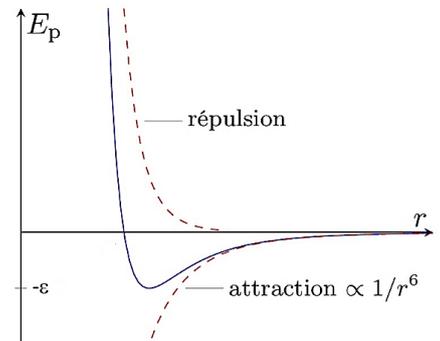
$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -\frac{dE}{dr}(r)\vec{u}_{1 \rightarrow 2} \text{ avec } \vec{u}_{1 \rightarrow 2} \text{ vecteur unitaire orienté de 1 vers 2}$$

Il faut savoir que le travail des forces intérieures au système {1;2} est indépendant du référentiel, pas évident dans le cadre des programmes actuels.

a) La partie répulsive est la partie décroissante α/r^{12} qui donne $\vec{F}_{1 \rightarrow 2}$ orientée de 1 → 2. Inversement, la partie attractive est la partie croissante $-\beta/r^6$.

b) A l'équilibre la distance entre les molécules est telle que l'énergie d'interaction est à son minimum $-\varepsilon$. L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour éloigner les molécules à l'infini (référence, nulle, d'énergie potentielle) c'est donc $+\varepsilon$.

c) L'énergie à fournir pour décoller le scotch est proportionnelle au nombre de molécules à séparer qui est lui-même proportionnel à la surface si elles y sont réparties uniformément. L'argument brut de d'extensivité semble aussi recevable.



3. Lorsque que le front de pelage progresse de dx_L , la même longueur de scotch est décollée du support.

a) La longueur dx_L décollée allonge d'autant la longueur LI : $dLI = dx_L$.

$$\vec{O}I = \vec{O}L + \vec{L}I \Rightarrow d\vec{l}_I = d\vec{O}L + d\vec{L}I = dx_L \vec{u}_x + dx_L \vec{u}_{LI} \Rightarrow d\vec{l}_I = dx_L \left[\frac{1 - \cos\theta}{\sin\theta} \right]$$

$$\delta W_p = \vec{F} \cdot d\vec{l}_I = F_p \left[\frac{-\cos\theta}{\sin\theta} \cdot dx_L \frac{1 - \cos\theta}{\sin\theta} \right] = F_p \times dx_L \times (1 - \cos\theta)$$

b) La surface diminue, le travail *restant* à fournir est plus faible (W_{adh} diminue) : $\delta W = -\delta W_{adh} = -\gamma dA = \gamma b dx_L$ d'où

$$F_p(1 - \cos\theta) = \gamma b$$

F_p est logiquement proportionnelle à la largeur b de la bande.

$F_p \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \infty$, la force est très élevée si on essaie de décoller la bande de façon rasante, ceci correspond à l'expérience courante.

F_p est minimale lorsque $\theta \rightarrow \pi/2$, ceci correspond aussi à l'expérience courante.

4. On utilise encore $dLI = dx_L =$ longueur élémentaire décollée.

a) θ est constant donc la position de la bande LI de scotch (qui peut être inclinée) est constante et $x_L(t) = \|\vec{v}_0\| \times t$.

b) La longueur décollée dx_L est enroulée sur l'axe : $dx_L = \|\vec{v}_0\| dt = r_0 \Omega dt \Rightarrow \|\vec{v}_0\| = r_0 \Omega$

c) $\theta \rightarrow \pi/2$ donne une force minimale, l'hypothèse d'inextensibilité (et de non rupture) est d'autant mieux vérifiée.

B. Modélisation

1. Le référentiel lié au support de pelage (reprenre le schéma de la figure 2) est galiléen puisqu'en mouvement rectiligne et uniforme dans le référentiel du labo, supposé lui-même galiléen.

$$l(t) = l_0 + V_p t - x_L(t)$$

3. A l'instant initial $v_g(0^+) = \dot{x}_L(0^+) = 0$, si on admet la continuité de la vitesse (pas de choc) ; c'est une phase *stick*.

La RFD appliquée à m , dans le référentiel galiléen du support, en projection sur \vec{u}_x , donne

$$m\ddot{x}_L = f + k(l(t) - l_0) = f + k(V_p t - x_L(t))$$

Dans la phase de non glissement $\dot{x}_L = 0$ donc x_L reste nulle et $\ddot{x}_L = 0$. Elle persiste tant que

$$|f| = |kV_p t| < F_p \Leftrightarrow t_0 < F_p / (kV_p) \text{ ou } |f| = |k(l(t) - l_0)| < F_p \Leftrightarrow |(l(t) - l_0)| < F_p / k$$

4. Durant la phase de glissement $t' = t - t_0 > 0$, la force de frottement s'oppose au glissement ($\dot{x}_L > 0$, attraction par le ressort) :

$$m\ddot{x}_L = -(1 - \varepsilon)F_p + k(V_p t - x_L(t)) \Leftrightarrow \ddot{x}_L + \omega_0^2 x_L(t) = -(1 - \varepsilon)F_p/m + \omega_0^2 V_p t \text{ avec } \omega_0 = \sqrt{k/m}$$

5. La solution de l'équation précédente est la somme de

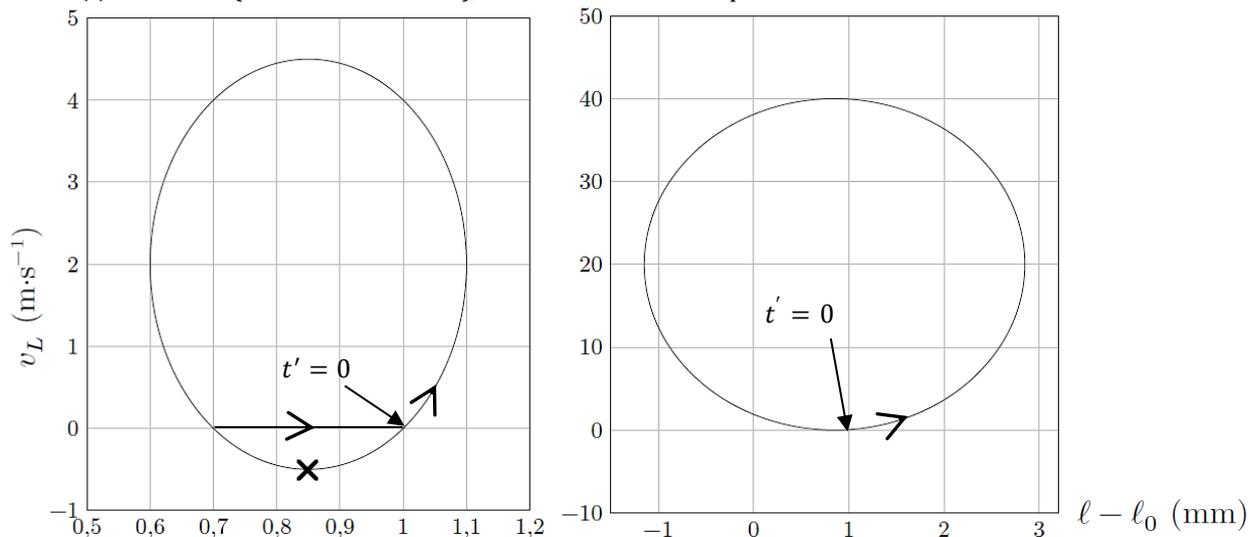
- la solution générale $x_{L1}(t') = C_1 \cos(\omega_0 t') + C_2 \sin(\omega_0 t')$
- la solution particulière, égale à la somme des solutions particulières associées aux 2nds membres :
 - $x_{L2}(t') = -(1 - \varepsilon)F_p/k$ constante associée au 2nd membre constant $-(1 - \varepsilon)F_p$
 - $x_{L2}(t') = V_p t$ (cherchée sous la forme d'un polynôme en t) associée au 2nd membre $kV_p t$
 - c'est-à-dire $x_{L2}(t') = -(1 - \varepsilon)F_p/k + V_p t$

L'utilisation des CI $x_L(t' = 0) = 0$ et $\dot{x}_L(t' = 0) = 0$ donne

$$x_L(t') = (1 - \varepsilon) \frac{F_p}{k} \times (-1 + \cos(\omega_0 t')) + V_p \left(t' - \frac{\sin(\omega_0 t')}{\omega_0} \right)$$

6. L'instant $t' = 0$ est identifié par $\dot{x}_L = 0$ et la limite du non glissement par $l(t) - l_0 = F_p/k = 1\text{mm}$.

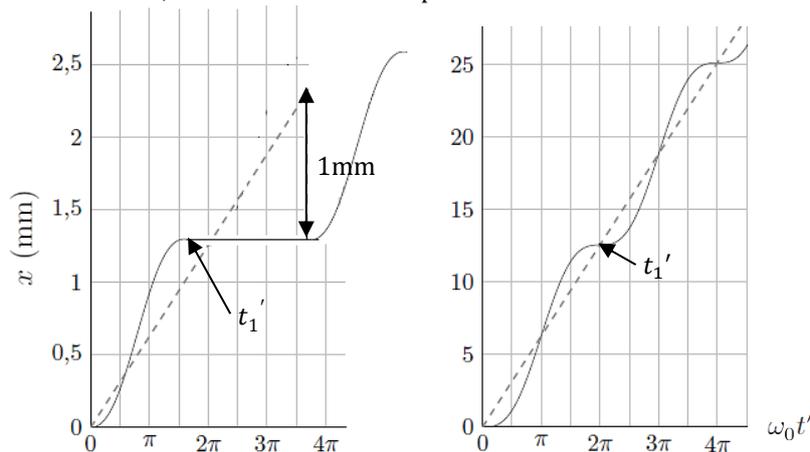
a) Par la suite $l(t)$ va croître (le ressort est tendu), ceci donne le sens de parcours.



b) Les 'simulations' proposées sont en fait de simples tracés de la solution précédente, valables uniquement si la phase *slip* continue. Pour qu'une phase *stick* reprenne, il faut que la vitesse \dot{x}_L s'annule et que la condition de non-glissement $|V_p t - x_L| < F_p/k = 1,0\text{mm}$ soit vérifiée.

Dans le 1^{er} cas, ceci se produit pour $\omega_0 t_1' \cong 3\pi/2$; $l(t_1') - l_0 = 0,7\text{mm}$ est lu sur le portrait de phase, le glissement s'arrête.

Dans le 2nd cas, \dot{x}_L s'annule pour $\omega_0 t_1' \cong 2\pi$. Sur le portrait de phase $l(t_1') - l_0 = 1\text{mm}$, on revient au même point qu'en début de glissement ; il reprend immédiatement, les courbes B ne sont pas modifiées.



c) Dans le 1^{er} cas lors de la phase *stick*, $\dot{x}_L = 0$, x_L est constante mais $l(t) - l_0$ croît jusque 1,0mm, grâce au terme $V_p t$. Ce sont les portions horizontales ajoutées dans la courbe $x_L(t')$ et le portrait de phase.

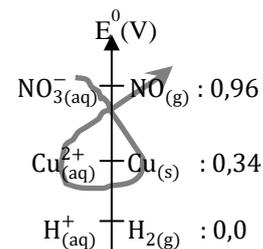
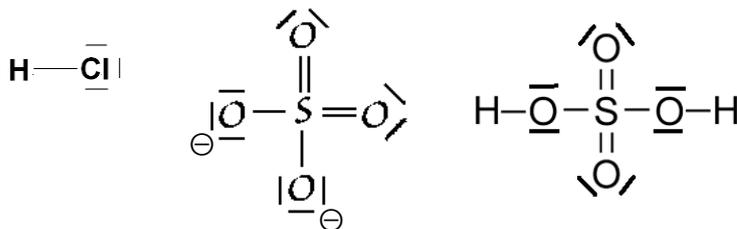
Pour que le glissement reprenne, il faut attendre que $V_p t - x_L > F_p/k = 1,0\text{mm}$. Cette nouvelle phase *slip* a même allure que la 1^{ère}, puisque les conditions initiales en $l(t) - l_0$ et \dot{x}_L sont identiques.

II. Préparation du substrat.

A. Comparaison de différents acides minéraux

1. L'acide chlorhydrique est obtenu en associant les électrons célibataires de H et Cl.

Pour l'acide sulfurique, on commence par l'ion sulfate et on ajoute 2 protons sur les oxygènes chargés négativement.



2. En suivant les données, on suppose que les ions Cl^- et SO_4^{2-} sont inactifs au niveau rédox.

La règle du gamma permettent de réaliser que le cuivre n'est pas oxydé par les ions H^+ , mais l'est par les nitrates.

B. Synthèse de l'acide sulfurique

1. La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est optimale

- à basse température et haute pression selon la figure 4
- pour un mélange initialement enrichi en O_2 par rapport à SO_2 selon la figure 4
- pour un mélange initialement enrichi en O_2 par rapport à N_2 selon la figure 5.

Cependant si on travaille à suffisamment basse température, $\theta < 425^\circ\text{C}$, le taux de conversion est proche de 1 et l'influence des autres paramètres est moindre.

2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$ est affine de T puisque $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de T.

a) En notant $\Delta_r G^0(T) = -R(k_2 + k_1 T)$, la relation $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$ donne immédiatement $\ln K^0(T) = k_1 + k_2/T$.

b) Loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{\text{SO}_3(\text{g})}^0 - 1/2 \Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0 - \Delta_f H_{\text{SO}_2(\text{g})}^0 = -k_2 R = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ donc réaction exothermique.

Par définition : $\Delta_r S^0 = s_{\text{SO}_3(\text{g})}^0 - 1/2 s_{\text{O}_2(\text{g})}^0 - s_{\text{SO}_2(\text{g})}^0 = k_1 R = -93,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ puisqu'il y a consommation de gaz dans le sens direct.

Finalement $k_1 = -11,2$ (sans dimension) et $k_2 = 11,9 \cdot 10^3 \text{ K}$.

c) Selon la loi de Van't Hoff (optimisation d'un procédé chimique par modification de la valeur de K^0 au programme), une baisse de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique, ici le sens direct ; cette loi est effectivement vérifiée sur les courbes 4,5 et 6.

Je n'utilise pas la formule $\ln K^0(T)$ car la loi d'action de masse ne donne pas une relation qui permet de conclure immédiatement sur la façon dont varie α avec T. En effet, en utilisant le tableau d'avancement du 3. :

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2} \left(\frac{n_{\text{gaz}}^{\text{tot}}}{n_{\text{O}_2}} \times \frac{P^0}{P} \right)^{1/2}}, \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2} \sqrt{n_{\text{O}_2}}} \text{ croît avec } \alpha \text{ tandis que } n_{\text{gaz}}^{\text{tot}} = n + n_{\text{O}_2}^i - n\alpha \text{ décroît avec } \alpha$$

3. L'avancement est $\xi = n\alpha$:

a) nb de moles $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$

t = 0	n	0	
équilibre	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$K^0(T) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \times \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$

b) À partir d'une situation d'équilibre initiale, si on ajoute du dioxygène, à T fixée, α croît puisque $K^0(T)$ ne varie pas. L'ajout d' O_2 permet donc d'optimiser l'oxydation de SO_2 .

4. On part d'une situation d'équilibre initiale, on ne fait varier que n_{N_2} .

a) L'ajout du nombre élémentaire de mole de N_2 , dn_{N_2} , fait augmenter le quotient de réaction :

$$Q = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2} \left(\frac{n_{\text{gaz}}^{\text{tot}} + dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2}} \times \frac{P^0}{P} \right)^{1/2}}$$

b) À T fixée, ceci fait croître $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$. Dans la situation d'équilibre initiale, il était nul ; il devient donc positif. Selon le critère d'évolution, $\Delta_r G d\xi \leq 0$, l'avancement diminue ce qui nuit à l'oxydation de SO_2 .

c) L'analyse précédente montre que la présence de N_2 nuit à l'oxydation de SO_2 , l'utilisation d' O_2 pur est donc souhaitable. Elle n'est probablement pas utilisée à cause de choix économiques : éliminer le diazote peut être trop coûteux par rapport aux gains obtenus en augmentant le taux de conversion. On a vu en effet qu'à température suffisamment basse, le taux de conversion est proche de 1 et que l'influence des autres paramètres est mineure.

NB : il est difficile de mettre en relation cette conclusion avec les choix résultants de l'analyse du 1 : l'ajout de N_2 provoque la diminution du pourcentage initial en SO_2 et O_2 ; or la proportion initiale de SO_2 est fixée dans le cas de la figure 6.

Corrigé du devoir surveillé n° 3

Problème II. L'internet par ADSL

- En lisant la documentation on voit facilement que $R_A = R_B \simeq 21 + 2 = 23 \Omega$, $R_C = R_D = 22 \Omega$, et $L_A = L_B = 10 + 0,220 + 0,033 = 10,253 \text{ mH}$.
- L'étude asymptotique montre facilement qu'en BF $u_s = u_e$ et qu'en HF $u_s = 0$. Il s'agit donc d'un filtre passe-bas.
Si on charge le filtre le comportement en B.F. n'est pas modifié, mais le gain n'est plus de 1, mais seulement de $\frac{600}{600 + 23 + 22 + 23 + 22} = 0,87$. En H.F. le gain est toujours nul. En conclusion c'est encore un passe-bas.
- Ces conclusions sont en accord avec la documentation, compte tenu du fait que ce qui est représenté est l'atténuation, et non pas le gain. On note ainsi bien un caractère passe-bas.
- Graphiquement on estime la pulsation de coupure très proche de 10 kHz. La pente en H.F. peut être estimée à près de 37 dB/decade. On peut imaginer qu'il s'agit alors d'un filtre du second ordre.
- Pour le montage complet (i.e. avec la charge $R' = 600 \Omega$) nommons v la tension aux bornes du condensateur. Notons également $R_1 = R_A = R_B$, $R_2 = R_C = R_D$ et $L = L_A = L_B$. Un diviseur de tension donne facilement $u_s = \frac{R'}{R' + 2R_2} v$.

Remplaçons ensuite l'association parallèle $C // (2R_2 + R')$ par une impédance équivalente Z . Un deuxième diviseur de tension donne $v = \frac{1}{Z + 2R_1 + 2jL\omega} u_e = \frac{1}{1 + Y(2R_1 + 2jL\omega)} u_e$.

On a donc pour conclure $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e} = \frac{R'}{R' + 2R_2} \frac{1}{1 + \left(jC\omega + \frac{1}{2R_2 + R'}\right) (2R_1 + 2jL\omega)}$.

Comme prévu c'est bien un passe-bas du second ordre.

Si on passe à la forme canonique pour l'équation différentielle il vient

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} + \left(\frac{R_1}{L} + \frac{1}{(2R_2 + R')C} \right) \frac{du_s}{dt} + \left(1 + \frac{2R_1}{2R_2 + R'} \right) \frac{1}{2LC} u_s = \frac{R'}{2R_2 + R'} \frac{1}{2LC} u_e$$

Par identification on a donc une pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\left(1 + \frac{2R_1}{2R_2 + R'} \right) \frac{1}{2LC}} = 48,7 \text{ krad/s}$, ce qui correspond à une fréquence 7,76 kHz.

De la même façon $Q = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{2R_1}{2R_2 + R'} \right) \frac{1}{2LC}}}{\frac{R_1}{L} + \frac{1}{(2R_2 + R')C}} = 0,669$.

On peut constater que cette valeur de Q est très proche de $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$, qui est la plus grande valeur de Q permettant d'éviter la résonance dans le filtre passe-bas...

Dans ces conditions la pulsation de coupure devrait être très proche de ω_0 qui est pourtant numériquement assez éloignée de ce que l'on a mesuré graphiquement ! L'explication vient du fait que le graphe a été tracé en prenant en compte la résistance interne $R = R'$ de la source. Pour info on trouve alors $\omega_0 = \sqrt{\left(1 + \frac{2R_1 + R}{2R_2 + R'} \right) \frac{1}{2LC}} = 66,6 \text{ krad/s}$, ce qui correspond à une fréquence 10,6 kHz beaucoup plus proche de la mesure graphique. De

même $Q = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{2R_1 + R}{2R_2 + R'}\right) \frac{1}{2LC}}}{\frac{2R_1 + R}{2L} + \frac{1}{(2R_2 + R')C}} = 0,653$. On pourrait calculer la fréquence de coupure qui serait inférieure à 10,6 kHz puisque Q est maintenant assez nettement inférieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$... Numériquement on trouve $f_c = 9730$ Hz.

6. Finalement on voit que la fréquence de coupure a été choisie de manière à très peu modifier les fréquences de l'audible. Les fréquences de la partie ADSL seront assez atténuées. Mais même s'il en reste un peu elles sont dans un domaine quasi inaudible, ce qui ne gênera pas l'écoute téléphonique.
7. On programme courageusement sa calculatrice pour trouver les valeurs suivantes pour les amplitudes 0,43 V, 0,52 V, 0,69 V, 0,10 V et 0,019 V respectivement pour les fréquences 300 Hz, 500 Hz, 700 Hz, 20 kHz et 50 kHz lues dans le spectre d'entrée, avec initialement des amplitudes de 0,5 V, 0,6 V, 0,8 V, 0,8V et 0,9V.
Avec la fonction de transfert prenant en compte la résistance interne du GBF on obtient respectivement 0,23 V, 0,28 V, 0,37 V, 0,096 V et 0,019 V. Les amplitudes en B.F. sont globalement divisées par deux à cause de la deuxième résistance R' ...
8. On propose évidemment un filtre RC série dont la fréquence de coupure est $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$.
Numériquement on choisit donc $R = \frac{1}{2\pi f_c C} = 15,9$ k Ω pour avoir $f_c = 10$ kHz.
9. Ce filtre est du premier ordre donc il atténue beaucoup moins les composantes H.F. que celui étudié ici.

Exercice III. Thermochimie (D'après E3A MP 2015 Partie Chimie et ENV-B 2013)

K Décomposition de l'hydrazine

1. N_2 gazeux est un corps simple dans son état standard de référence, donc l'enthalpie de formation du diazote gazeux est nulle.
2. Par la loi de Hess $\Delta_r H^0 = -337$ kJ·mol⁻¹.
3. La valeur précédente est négative donc la réaction est exothermique.
4. Un volume V_0 d'hydrazine liquide a une masse $\rho_{N_2H_4} V_0$ et contient $n_0 = \frac{\rho_{N_2H_4} V_0}{M_{N_2H_4}}$ moles.
Compte tenu de la réaction l'avancement final sera $\xi = n_0/3$ et l'enthalpie libérée (!!! qu'est-ce que c'est que ce vocabulaire...) est $\Delta H_0 = \xi |\Delta_r H^0| = 3,5$ MJ.
5. Il faut donc un volume de 6,8 L d'hydrazine pour assurer le positionnement du satellite sur son orbite.

L Intérêt de propergols

1. On a facilement $\frac{5}{4}N_2O_4 + CH_6N_2 = \frac{9}{4}N_2 + CO_2 + 3H_2O$ et $2N_2O_4 + C_2H_8N_2 = 3N_2 + 2CO_2 + 4H_2O$.
2. On a donc $m_0 = n_1 (M_{CH_6N_2} + \frac{5}{4}M_{N_2O_4})$, soit $n_1 = 6,20$ mmol
3. D'après l'équation bilan cela produit $\frac{9}{4} + 1 + 3 = 6,25$ mole de gaz par mole de CH_6N_2 , soit ici 41,8 mmol.
4. De même $n_2 = 4,1$ mmol qui produisent 36,8 mmol de gaz.
5. On voit donc que la monométhylhydrazine est le meilleur propergol des deux, mais pas de beaucoup (13% d'écart)