

DS N°6

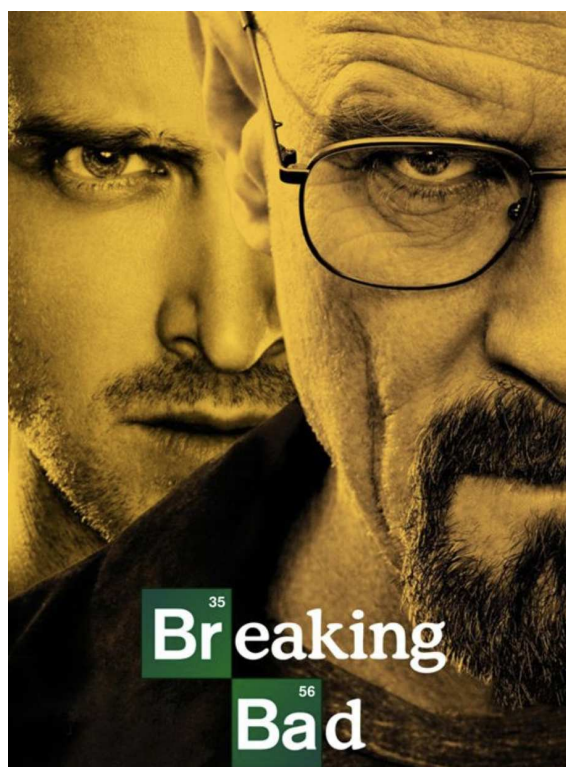
JEUDI 24 FÉVRIER 2022 - DURÉE 4H

Ce devoir se compose d'une partie chimie (I, pages 1 à 5) et d'une partie physique (II, III et IV, pages 6 à 9). L'énoncé de physique sera distribué au bout de 1h50 (2h25 pour les étudiants avec un 1/3 temps), et les copies de chimie seront ramassées au bout de 2h10 (2h55 pour les étudiants avec un 1/3 temps).

CONSIGNES POUR L'ENSEMBLE DU DEVOIR :

- ★ La calculatrice est autorisée.
- ★ Il sera tenu le plus grand compte du soin, de la présentation, et de la rédaction.
- ★ Chaque réponse doit être justifiée.
- ★ Par ailleurs, même lorsque ce n'est pas explicitement demandé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

I. Breaking Bad



La série « Breaking Bad » a été diffusée durant cinq saisons de 2008 à 2013. Elle narre les aventures d'un professeur de chimie, Walter White, qui se met à produire de la méthamphétamine et qui tombe dans le trafic de drogue.

On rappelle que la méthamphétamine est une drogue extrêmement addictive, qui pose de réels problèmes de santé publique dans certains pays par les effets graves qu'elle provoque sur la santé.

Cette série fait de très nombreuses références à la chimie, dont certaines sont discutées dans ce devoir.

Le problème est constitué de trois parties indépendantes.

On donne la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'azote se situe dans la 2^{ème} période et dans la 15^{ème} colonne du tableau périodique. L'oxygène se situe juste à droite de l'azote.

I.1 Les éléments chimiques dans Breaking Bad

Les scénaristes ont introduit les éléments chimiques en mettant en avant leur symbole. Tout d'abord dans le titre de la série, qui fait apparaître les symboles Br et Ba, mais aussi dans le générique, puisque les noms des acteurs font apparaître des symboles chimiques, comme cela est précisé dans le document 1.

Document 1 : Les éléments chimiques dans le titre et le générique

Le titre « **Breaking Bad** » met en avant les éléments Br et Ba (baryum). Ils apparaissent sous forme d'une carte qui donne la masse molaire, les principaux nombres d'oxydation, le numéro atomique et le remplissage des couches électroniques.

masses molaire
numéro atomique
remplissage des couches électroniques

principaux nombres d'oxydation

Br eaking
Ba d

Dans le générique, les noms des acteurs et des personnes ayant travaillé à la réalisation de la série font aussi apparaître des éléments chimiques. Par exemple, deux des acteurs principaux sont **Bryan** Cranston et **AA**ron Paul (Ar ; argon).

1. SYMBOLE BR

- Donner le nom de l'élément chimique de symbole Br, qui intervient dans le titre de la série et dans le prénom de l'acteur principal Bryan Cranston.
- Écrire la configuration électronique d'un atome de cet élément et faire le lien avec la notation « 2-8-18-7 » utilisée dans la carte. Quels sont les électrons de valence ?
- Déterminer la position de cet élément dans la classification périodique.
- Seuls deux isotopes de l'élément Br existent naturellement : l'isotope ^{79}Br et l'isotope ^{81}Br . Donner la composition du noyau de chacun de ces isotopes.

2. SYMBOLE BA

- Écrire la configuration électronique d'un atome de baryum. En déduire dans quelle colonne du tableau périodique se trouve cet élément.
- Le baryum est un élément très réactif. Il s'enflamme facilement dans l'air, réagissant avec le dioxygène pour produire de l'oxyde de baryum et avec le diazote pour produire du nitrure de baryum. En raisonnant sur les ions courants attendus, déterminer la formule brute de l'oxyde de baryum, d'une part, et du nitrure de baryum, d'autre part. En déduire alors les équations des deux réactions de combustion du baryum dans l'air.

Le beau-frère de Walter White, Hank Schrader, passionné de minéralogie, collectionne beaucoup de cristaux. Dans l'épisode 4 de la saison 4, il montre sa collection et en particulier un cristal de rhodonite à base de manganèse. Devant la belle couleur rose du cristal, le héros Walter White donne une explication.

Dans la version originale en anglais, il dit : « *Les états d'oxydation du manganèse sont compris entre -3 et $+7$, ce qui le fait passer par toute une gamme de couleurs comme le violet, le vert, le bleu. Mais l'état le plus stable est $+2$, ce qui correspond généralement à un rose pâle.* », mais curieusement dans la version française, la traduction est « *... compris entre -3 et $+3$* ».

3. Le manganèse, de symbole Mn, est l'élément de numéro atomique $Z = 25$.

- En déduire sa configuration électronique, le bloc du tableau périodique auquel il appartient, et son nombre d'électrons de valence.
- BONUS** : Les nombres d'oxydation (ou états d'oxydation) d'un élément représentent les différentes charges que peut posséder un ion monoatomique de cet élément dans les corps composés qui le contiennent, lorsqu'on utilise un modèle ionique pour les liaisons. La version correcte vous semble être la version en anglais ou la version française ?
- L'ion permanganate est un ion moléculaire de formule MnO_4^- connu pour sa couleur violette caractéristique. Proposer une structure de Lewis pour cet ion, faisant porter la charge négative sur l'atome le plus électronégatif.
- La géométrie de l'ion MnO_4^- est telle que le manganèse est au centre d'un tétrèdre régulier aux sommets duquel se trouvent les quatre oxygène. Représenter cet ion. On sait que toutes les liaisons Mn-O ont strictement la même longueur ; en déduire le caractère polaire ou apolaire de l'ion permanganate.

I.2 Le fulminate de mercure

Le fulminate de mercure, de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est un explosif très sensible aux chocs. Il a été employé dans les amorces de cartouches jusqu'à la 2^{ème} guerre mondiale.

Dans l'épisode 6 de la saison 1, le héros Walter White se sort d'un mauvais pas en lançant un cristal de fulminate de mercure qu'il avait préalablement préparé, ce qui provoque une diversion grâce à l'explosion générée.

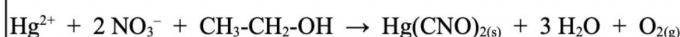
La préparation du fulminate de mercure est décrite dans le document 2.

Document 2 : Préparation du fulminate de mercure

La synthèse du fulminate de mercure se déroule en deux étapes.

Tout d'abord, on fait réagir du mercure liquide avec une solution d'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) en excès.

Après réaction complète du métal, on introduit de l'éthanol à la solution obtenue. Il se produit la réaction d'équation-bilan suivante :



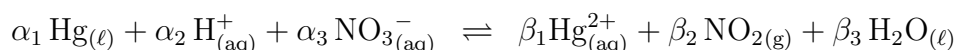
Progressivement le fulminate de mercure solide se dépose au fond du récipient. Il est récupéré par filtration.

4. Une solution d'acide nitrique est une solution aqueuse dans laquelle on a dissous le corps pur moléculaire HNO_3 dans de l'eau. L'équation de cette dissolution est :



Sachant que dans l'ion NO_3^- , l'azote est central, proposer le schéma de Lewis le plus probable pour cet ion et proposer ensuite celui de l'acide nitrique.

La première étape de la synthèse a pour équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut : $K^0 = 0,02$ à $T = 298 \text{ K}$, température fixée pour toute cette synthèse.

La réaction est menée dans un réacteur fermé, contenant $V_S = 100 \text{ mL}$ de solution d'acide nitrique de concentration $C = 5,00 \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle on introduit une quantité $n_0 = 0,10 \text{ mol}$ de mercure métallique liquide. Le volume de la phase gazeuse disponible surmontant la solution est $V_G = 1,00 \text{ L}$. Ce volume ne contient initialement aucun gaz.

5. Déterminer les coefficients α_i et β_i pour $i \in \llbracket 1 ; 3 \rrbracket$ en les prenant entiers les plus petits possible.
6. Quel serait le réactif limitant si la réaction était totale ?
7. On note ξ_{eq} l'avancement de la réaction à l'état d'équilibre chimique. Donner l'expression du quotient réactionnel Q_{eq} en fonction notamment de ξ_{eq} . Quelle est la valeur de Q_{eq} ?
8. Le réacteur possède une paroi mobile. À partir de l'état d'équilibre précédent, a-t-on intérêt à tirer la paroi (pour augmenter le volume V_G disponible pour la phase gazeuse), ou bien à la pousser (pour diminuer V_G), si on veut déplacer l'équilibre dans le sens de la consommation de davantage de mercure liquide ?

On s'intéresse maintenant au fulminate de mercure produit à l'issue de la deuxième étape.

9. L'ion fulminate a pour formule CNO^- . Sachant que l'atome d'azote est l'atome central, montrer que trois formules respectant la règle de l'octet peuvent a priori être écrites. Déterminer laquelle de ces formules est, selon vous, la plus représentative.
10. Lors d'un choc, le fulminate de mercure peut se décomposer, quasi-instantanément et à température T constante ($T = 298 \text{ K}$), en libérant du monoxyde de carbone, du diazote et du mercure.
 - a) Écrire l'équation de la réaction de décomposition qui se produit quand Walter White jette à terre un cristal de fulminate de mercure, en précisant l'état physique de chacune des espèces.
 - b) Le cristal a pour dimensions $\ell = 5,00 \text{ cm}$ de long pour une section de $S = 4,00 \text{ cm}^2$.
Estimer le volume de gaz, supposé parfait, libéré à la pression $P = P^0$. Expliquer la raison de l'explosion qui se produit.

DONNÉES :

Élément	Hg	C	N	O
Masse molaire $M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	200,6	12,0	14,0	16,0

Espèce chimique	Hg	CO	N ₂
Température de fusion $T_{\text{fus}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	-39	-205	-210
Température d'ébullition sous 1 bar $T_{\text{éb}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	357	-191	-196

Masse volumique du fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{CNO})_{2(\text{s})}$: $\rho = 4,43 \text{ g.cm}^{-3}$

I.3 La phosphine

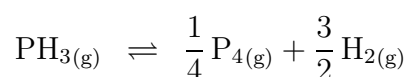
La fin du premier épisode de la saison 1 se termine par l'intoxication par de la phosphine de deux tueurs poursuivant le héros.

La phosphine PH_3 , encore appelée hydruure de phosphore, est un composé gazeux extrêmement toxique par inhalation.

On rappelle que le phosphore est l'élément situé sous l'azote dans le tableau périodique. La phosphine est donc l'équivalent phosphoré de l'ammoniac NH_3 .

11. Déterminer les schémas de Lewis respectifs de NH_3 et PH_3 .
12. La géométrie des molécules NH_3 et PH_3 est telle que l'azote (le phosphore) se situe au sommet d'une pyramide à base triangulaire, triangle dont les sommets sont occupés par des atomes d'hydrogène.
 - a) Représenter la molécule de phosphine et celle d'ammoniac.
 - b) Représenter sur les schémas précédents les moments dipolaires de chacune des liaisons. En déduire le caractère polaire ou apolaire de la phosphine et de l'ammoniac. Comparer l'intensité de leurs moments dipolaires.
 - c) Comparer la polarisabilité de la phosphine à celle de l'ammoniac.
 - d) En comparant les différentes forces intermoléculaires, attribuer à la phosphine et à l'ammoniac leurs températures d'ébullition respectives : $T_{\text{éb1}} = -88\text{ °C}$ et $T_{\text{éb2}} = -33\text{ °C}$.
 - e) L'ammoniac est environ 3 000 fois plus soluble dans l'eau que la phosphine. Interpréter cette différence.

La phosphine est une molécule très stable. Néanmoins, à haute température, elle peut se décomposer selon la réaction suivante :



La cinétique de décomposition de la phosphine en phase gazeuse a fait l'objet de nombreuses études. On a ainsi établi qu'il s'agissait d'une réaction d'ordre 1.

Dans l'une de ces études cinétiques, une quantité connue de phosphine a été introduite à l'instant initial $t = 0$ dans une enceinte de volume constant initialement vide et maintenue à température fixée.

La concentration volumique en phosphine a été suivie au cours du temps à l'aide d'un dispositif qui ne sera pas étudié ici.

Les résultats du suivi à la température de $\theta_1 = 500\text{ °C}$ sont regroupés dans le tableau suivant :

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
$[\text{PH}_3]$ (mol.L ⁻¹)	0,100	0,085	0,073	0,062	0,053	0,045	0,038	0,033	0,028	0,024

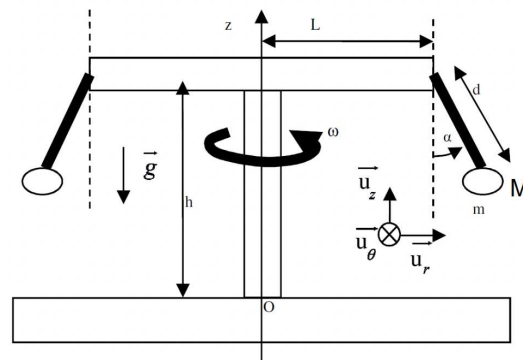
13. On notera k_1 la constante cinétique de la réaction à cette température. Sachant que la réaction est d'ordre 1, quelle est la loi de vitesse ? En déduire quelle expression de la concentration $[\text{PH}_3]$ est linéaire en fonction du temps.
14. En utilisant l'ensemble des valeurs fournies dans le tableau, déterminer la valeur de la constante cinétique k_1 .
15. L'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 185\text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'expression puis la valeur de la constante cinétique k_2 à $\theta_2 = 20\text{ °C}$. Déterminer alors la durée de demi-vie $\tau_{1/2}$ de la phosphine à cette température et commenter l'affirmation : « La phosphine est une molécule très stable. »

II. Manège pendulaire

Le problème sera traité dans le référentiel terrestre \mathcal{R} considéré galiléen. Les frottements sont négligés.

Un manège pendulaire est constitué de bras horizontaux de longueur L , placés à une hauteur h au-dessus du plateau, auxquels sont liées des nacelles par une tige rigide de longueur d et dont la masse est négligeable (les liaisons pivot sont considérées parfaites). Les nacelles sont modélisées comme des points matériels de masse m . On note g la norme du champ de pesanteur uniforme.

Le manège est entraîné en rotation à une vitesse angulaire ω par rapport au référentiel terrestre, autour de son axe fixe (Oz) , le point O étant pris au niveau du plateau.



On considère dans toute la suite que cette vitesse angulaire est constante. On note $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$ la base cylindrique orthonormée directe d'axe (Oz) . La fixation permet aux nacelles de basculer dans un plan vertical contenant le bras suspenseur, l'attache faisant alors un angle α avec la verticale.

On s'intéresse à une nacelle, identifiée par le point M représentant sa position.

1. Définir le caractère galiléen d'un référentiel.
2. Expliciter le vecteur position \vec{OM} de la nacelle M dans la base cylindrique.

Pour une vitesse angulaire ω constante, la nacelle reste avec une inclinaison α constante lorsque le régime stationnaire est atteint. On se placera dans cette situation dans toute la suite du problème.

3. Quelle est alors la trajectoire décrite par la nacelle dans le référentiel terrestre ? Donner ses équations en coordonnées cylindriques.
4. Exprimer, dans la base cylindrique, les vecteurs vitesse \vec{v} et accélération $\vec{\gamma}$ de la nacelle de masse m en fonction de L , d , ω et α .
5. Inventorier les forces extérieures exercées sur la nacelle M et les représenter sur un schéma. On admettra que dans les conditions du mouvement, la force exercée par la tige sur la nacelle est colinéaire à la tige.
6. Appliquer le principe fondamental de la dynamique à la nacelle. En déduire l'expression de la norme T de la tension de l'attache reliant la nacelle au bras en fonction de m , g et α .
7. Établir l'équation reliant α et ω . La mettre sous la forme $a(1 + b \sin(\alpha)) = \tan(\alpha)$ et identifier les quantités a et b .
8. Sur un même graphe, tracer l'allure des courbes $\tan(\alpha)$ et $a(1 + b \sin(\alpha))$ (avec $a > 0$ et $0 < b < 1$) en fonction de α pour $\alpha \in [0, 2\pi]$.

En déduire que l'on obtient deux solutions sur α , à identifier sur le graphe précédent, dont les valeurs α_1 et α_2 sont comprises respectivement sur les intervalles $[0, \pi/2]$ et $[\pi, 3\pi/2]$.

9. Une position d'équilibre est stable (instable) si lorsqu'on en écarte légèrement le système, la somme des forces tend à le ramener vers (l'éloigner de) cette position d'équilibre.

Préciser rapidement le caractère stable ou instable de chacune des positions d'équilibre évoquées ci-avant.

10. On donne $L = 10,0$ m, $d = 4,0$ m et $g = 9,8$ m.s⁻². Quelle est la valeur de la vitesse angulaire ω amenant à $\alpha = 30^\circ$? Donner cette valeur en rad.s⁻¹ puis en tours par minute (tr.min⁻¹).

Quelle serait alors, exprimée en « g », l'accélération subie par les passagers ?

III. Oscillations mécaniques libres

III.1 Oscillations libres horizontales

Considérons un mobile supposé ponctuel M de masse m astreint à glisser le long d'une tige horizontale de direction Ox .

Ce mobile est maintenu par deux ressorts dont les extrémités sont fixées en deux points A et B .

Les ressorts ont même longueur à vide l_0 , celui représenté à gauche a une constante de raideur k_1 alors que celle de l'autre ressort est k_2 . On précise que $AB > 2l_0$.

L'étude est menée dans le référentiel terrestre, considéré comme galiléen.

L'origine de l'axe des x , notée O , sera prise à la position d'équilibre, comme représenté sur la figure 2.

L'axe des x est orienté par le vecteur unitaire \vec{e}_x . La verticale est prise descendante, orientée par le vecteur unitaire \vec{e}_y .

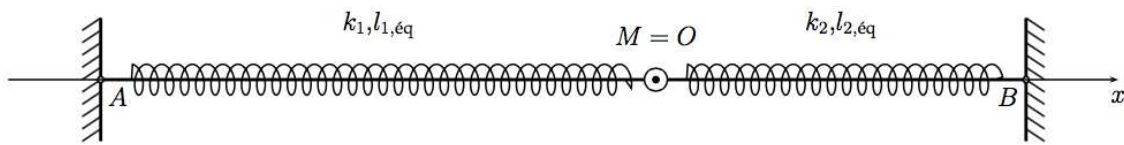


Figure 2 - Schéma du dispositif à l'équilibre - On note que $l_{1,eq} > l_{2,eq}$

1. Dans un premier temps, on néglige tout frottement.
 - À $t = 0$, le mobile est abandonné sans vitesse initiale d'une position x_0 (avec $x_0 \neq 0$).
 - a) Définir le référentiel, le système étudié, les hypothèses et faire un bilan des forces.
 - b) En faisant une étude à l'équilibre, déterminer quel est le ressort dont la constante de raideur est la plus grande.
 - c) Établir l'équation différentielle dont $x(t)$ est solution.
 - d) Montrer que le système constitue un oscillateur harmonique, préciser sa pulsation propre ω_0 et sa période propre T_0 .
 - e) Déterminer entièrement $x(t)$.
2. En réalité, il y a des frottements que l'on prend en compte en ajoutant au bilan des forces précédent une force de frottement de type visqueux : $\vec{f} = -\mu \vec{v}$ où μ est une constante positive et \vec{v} le vecteur vitesse du mobile.

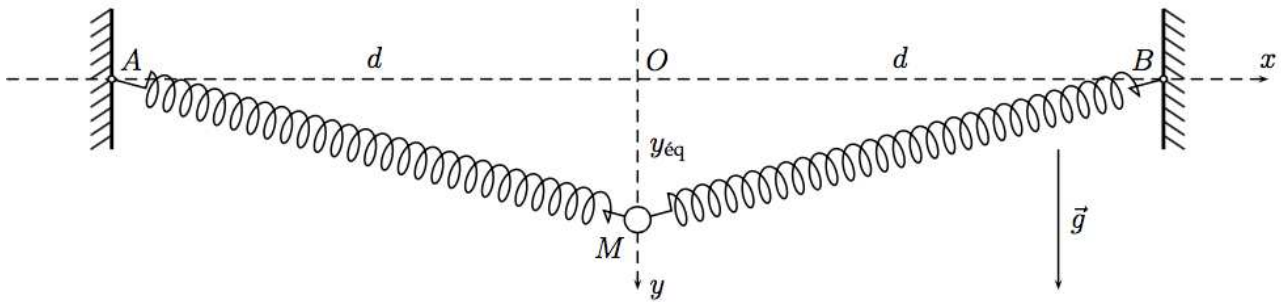
Les conditions initiales restent les mêmes que pour les questions précédentes.

- a) Établir l'équation différentielle dont $x(t)$ est la solution. La mettre sous la forme canonique avec ω_0 et Q . On précisera l'expression de Q et on vérifiera qu'il s'agit d'un nombre sans dimension.
- b) Montrer que le mouvement est oscillatoire amorti si $\mu < \mu_0$ où μ_0 est une constante qu'on exprimera en fonction des données.

III.2 Oscillations libres verticales (ou saut à l'élastique)

On enlève maintenant la tige, on néglige à nouveau tout frottement et pour simplifier les choses, on prend deux ressorts identiques de constante de raideur k et de longueur à vide l_0 . On pose $AB = 2d$.

Dans ces conditions, le mobile M s'immobilisera sous O , à une nouvelle position repérée par $y_{\text{éq}} > 0$, représentée sur le schéma ci-dessous.



3. Montrer que l'équation qui lie $y_{\text{éq}}$ aux données du problème est $mg = 2k \left[1 - \frac{l_0}{\sqrt{y_{\text{éq}}^2 + d^2}} \right] y_{\text{éq}}$.

On pourra introduire la variable intermédiaire $\alpha = \widehat{OAM}$.

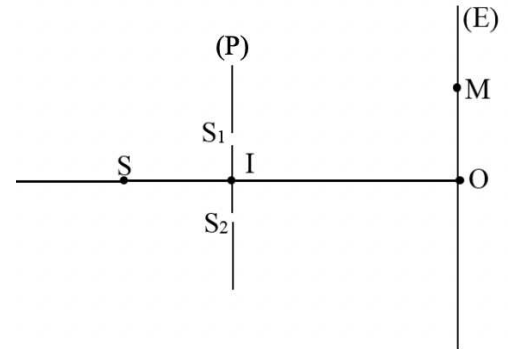
4. On fait l'hypothèse $y_{\text{éq}} \ll d$. En déduire $y_{\text{éq}}$ en fonction des données et faire l'application numérique avec $m = 80 \text{ kg}$, $k = 4,0 \text{ kN.m}^{-1}$, $l_0 = 1,0 \text{ m}$, $d = 2,0 \text{ m}$ et $g = \|\vec{g}\| = 10 \text{ m.s}^{-2}$.
5. On se place maintenant hors équilibre.
Donner un exemple de conditions initiales (sur la position et la vitesse) qui permettent d'obtenir un mouvement de M vertical (selon Oy). Ce sera toujours le cas par la suite.
6. Établir l'équation différentielle dont $y(t)$ est la solution, cela sans aucune approximation.
L'oscillateur est-il linéaire?
7. Reprendre la question précédente si l'on considère $y(t) \ll d$ à tout instant.

IV. Fentes d'Young

On considère le dispositif des fentes d'Young constitué de deux fentes très fines identiques S_1 et S_2 horizontales et séparées par une distance $a = 1,0 \text{ mm}$, d'un écran (E) parallèle au plan (P) contenant S_1 et S_2 et d'une source de lumière monochromatique S.

L'écran (E) est à une distance $D = 2,0 \text{ m}$ du milieu I de $[S_1S_2]$.

La source lumineuse S est sur la médiatrice de $[S_1S_2]$. Cette médiatrice coupe l'écran (E) en un point O.



La longueur d'onde dans l'air de la lumière monochromatique est $\lambda = 650 \text{ nm}$. On prendra $n_{\text{air}} = 1$.

1. Une figure se forme sur (E). Indiquer le nom du phénomène correspondant.
2. Citer, en les expliquant, les conditions remplies par S_1 et S_2 pour l'obtention de cette figure.
3. On considère un point M de la figure obtenue sur l'écran (E) tel que $\overline{OM} = x$, avec $|x| \ll D$. Soient $d_1 = S_1M$ et $d_2 = S_2M$. Écrire la relation donnant la différence de marche en M, notée $\delta(M) = d_2 - d_1$, en fonction de a , D et x .
4. Donner la définition de l'interfrange i .
5. Déterminer l'expression de i en fonction de λ , D et a puis calculer sa valeur.
6. Le point O coïncide avec le centre d'une frange appelée frange centrale.
 - a) Quelle est la différence de marche $\delta(O)$ correspondant à O ?
 - b) Préciser si cette frange est brillante ou sombre.
7. Soit N le centre d'une frange correspondant à $\delta(N) = 2,275 \mu\text{m}$. Préciser si cette frange est brillante ou sombre.
8. S se trouve à la distance $d = 10 \text{ cm}$ de I. On déplace S verticalement de $y = 1,0 \text{ cm}$ du côté de S_1 .
 - a) Par analogie avec l'expression de $\delta(M)$, et sachant que $|y| \ll d$, déterminer la nouvelle différence de marche $\delta'(M)$.
 - b) Dans quel sens se déplace le centre de la frange centrale (du côté de S_1 ou du côté de S_2) ? Calculer le déplacement correspondant.

