
Devoir surveillé 05

Physique-Chimie

Durée : 4h - Calculatrice NON autorisée

Ce devoir comporte 4 problèmes indépendants. Vous pouvez les traiter dans l'ordre de votre choix. Une grande importance sera accordée à la présentation et à la précision des arguments avancés pour répondre aux questions. Les résultats doivent être encadrés. Il est recommandé de travailler au brouillon sur les questions que vous jugez délicates. Il est aussi très important de réfléchir, de raisonner, et de bien justifier vos réponses!

Problème 1 : Dosage d'un antigel

Le glycol, (formule brute $C_2H_6O_2$, ou éthylèneglycol est principalement utilisé pour fabriquer des polyesters et des mélanges de refroidissement antigel pour l'automobile. C'est à cette dernière utilisation que nous nous intéressons ici.

1) Propriétés structurales

On s'intéresse dans une première partie à quelques propriétés chimiques des espèces mises en jeu lors de la seconde partie de ce problème.

- Nommer et énoncer les trois règles permettant d'établir la structure électronique d'un élément chimique.
- Établir la structure électronique de l'élément chrome. À quel groupe d'élément du tableau périodique appartient-il? En réalité le chrome constitue l'une des exceptions aux règles énoncées ci-dessus : proposer une autre structure en justifiant.
- On admet que les électrons de la couche d du chrome sont considérés comme des électrons de valence. En déduire une formule de Lewis possible pour l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.
- Proposer une structure de Lewis pour le glycol.

2) Dosage

Une solution aqueuse S est obtenue en diluant 200 fois un antigel commercial permettant de protéger les radiateurs des automobiles jusqu'à $-27^\circ C$. On se propose de doser la solution S ; on note c_3 la concentration molaire en glycol de la solution S et C la concentration molaire en glycol de l'antigel.

Le protocole est le suivant.

- Étape 1
 - dans un erlenmeyer introduire un volume $V_1 = 10,0\text{ mL}$ de dichromate de potassium, ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$), de concentration molaire $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis ajouter lentement en agitant et en refroidissant 5 mL d'acide sulfurique concentré;
 - ajouter un volume $V_3 = 10,0\text{ mL}$ de solution S à doser;
 - porter le milieu réactionnel au bain-marie bouillant pendant 30 minutes (l'erlenmeyer est équipé d'un réfrigérant à air permettant de condenser les vapeurs éventuelles).
 - Étape 2
 - refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, ajouter environ 50 mL d'eau en rinçant les parois de l'erlenmeyer puis en agitant et en refroidissant 3,5 mL d'acide phosphorique concentré;
 - ajouter alors quelques gouttes de diphénylaminesulfonate de baryum, indicateur de fin de réaction, doser par une solution d'ions fer(II) contenant Fe^{2+} , de concentration molaire $c_2 = 2,50 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'au vert franc de la solution dans l'erlenmeyer.
- Établir l'équation de la réaction ayant lieu dans l'étape 1.
 - Quelle espèce est dosée lors de l'étape 2? Établir l'équation de la réaction du dosage.
 - Montrer qualitativement que ces deux réactions sont thermodynamiquement favorisées. Pourquoi, dans ce cas, ne dose-t-on pas directement le glycol par le dichromate de potassium?
 - Démontrer rigoureusement l'expression de la constante d'équilibre de la réaction entre les ions fer (II) et les ions dichromate.
 - Établir l'expression de $n(\text{gly})$ (quantité de matière en glycol qui a réagi), en fonction de $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{introduits}}$ (introduits à l'étape 1) et de $n(Fe_2^+)_{\text{éq}}$ (introduits à l'équivalence).
 - Le volume de solution d'ions fer(II) versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 9,30\text{ mL}$. En déduire la concentration molaire c_3 en glycol de la solution S puis celle, C , de l'antigel commercial (on calculera avec deux chiffres significatifs).

Données :

Numéro atomique du chrome	$Z=24$
---------------------------	--------

Couple	$H_2CO_3/C_2H_6O_2$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}
E° (V)	-0,24	1,33	0,77

Problème 2 : Chimie du lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Ce type de pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse solide MnO_2 et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium (LiPF_6) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnO}(\text{OH})(\text{s})$ et Li^+/Li .

Données : Masse de lithium solide initial : 2,0 g ; Intensité du courant délivré par la pile : 0,1 mA.

1. Du lithium ou du sodium, lequel est le métal le plus réducteur ? Justifier.
2. Écrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant le nom de chacune des électrodes. En déduire la réaction de fonctionnement globale de la pile. (contrairement à la partie précédente, on équilibrera les demi-équations avec H^+)
3. Déterminer l'expression de la f.e.m. théorique initiale de cette pile en fonction des potentiels standards des couples et de l'activité chimique de H^+ et Li^+ .
4. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique et non aqueux ?
5. Déterminer la valeur de la capacité de cette pile, exprimée en Ah avec deux chiffres significatifs.
6. Calculer l'autonomie de la pile, en heures puis en années.

Données thermodynamiques utiles :

- Potentiels standards

Couple	Li^+/Li	Na^+/Na	$\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$
E° (V)	- 3,0	-2,71	1,01

- Autres données

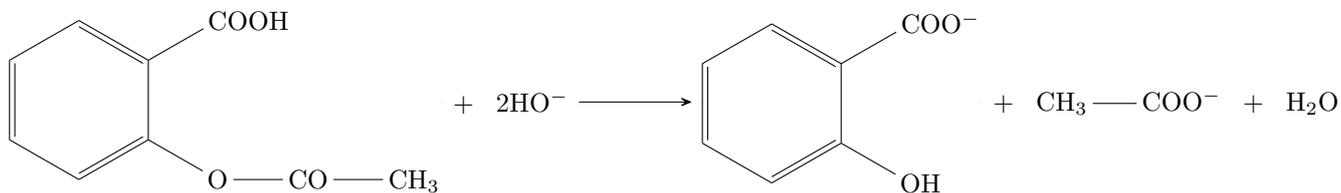
Nom	Valeur
Masse molaire du lithium	$M(\text{Li}) = 6,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,0\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$	0,06 V à T=298K

Problème 3 : Dosage de l'aspirine

Ou comment ne pas se soulager de maux de tête...

L'acide acétylsalicylique $C_9H_8O_4$ (masse molaire $M = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), encore appelé aspirine, est un acide faible de pK_A proche de 4. Une fois sa synthèse réalisée, on cherche à effectuer un contrôle qualité en mesurant la quantité de matière produite, et son rendement. On va étudier dans la suite une technique de mesure de la concentration d'une solution d'acide acétylsalicylique.

À chaud, l'acide acétylsalicylique réagit de manière totale avec les ions hydroxydes suivant l'équation de réaction :



mettant en jeu à la fois une réaction acido-basique et une réaction d'hydrolyse de la fonction ester. Cette hydrolyse pose problème, car la réaction est lente, et l'équation de réaction précédente ne peut servir de support à un titrage acido-basique. On effectue alors un dosage indirect dont le protocole est indiqué ci-dessous.

Protocole de titrage

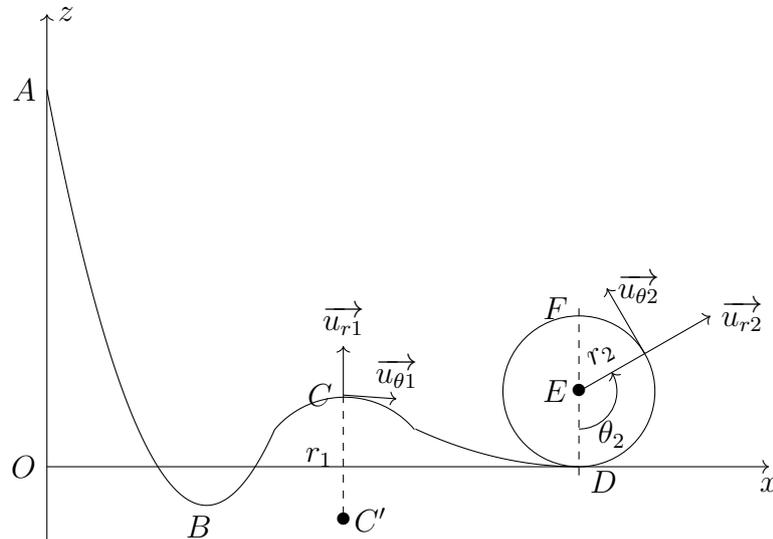
- un comprimé d'aspirine broyé est mélangé à $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de soude de concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le tout est chauffé à reflux pendant une quinzaine de minutes puis refroidi ;
- après refroidissement, on verse le milieu réactionnel précédent dans une fiole jaugée de $V_2 = 200,0 \text{ mL}$ et on complète au trait de jauge par de l'eau distillée. On agite, et on obtient une solution appelée (S) ;
- on dose une prise d'essai de $V_3 = 10,0 \text{ mL}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 2,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume d'acide de $V_{\text{eq}} = 10,9 \text{ mL}$.

1. Rappeler les critères pour choisir une équation de réaction comme support d'un dosage par titrage.
2. On admet que la seule réaction se produisant lors du titrage est celle entre les ions HO^- restant et les ions H_3O^+ . Déterminer la quantité de matière et la concentration en ions HO^- dans la prise d'essai.
3. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique présent initialement dans le comprimé en fonction de M , c_1 , c_a , V_1 , V_2 , V_3 et V_{eq} . On détaillera **clairement** les étapes de calcul. Effectuer l'application numérique.
4. Tracer l'allure de l'évolution du pH avec le volume V d'acide chlorhydrique versé : on justifiera l'ordre de grandeur du pH à volume versé nul et du pH pour $V \gg V_{\text{eq}}$.
5. À l'équivalence, on observe un pH proche de 7,0. Justifier alors qu'aucune autre réaction acido-basique ne se produit avant l'équivalence du dosage : on précisera de quelle(s) réaction(s) il s'agit, et la raison pour laquelle on peut affirmer que la (les) réaction(s) n'a (ont) pas encore débuté. On donne $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ et $pK_A(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}/\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-) = 3,1$.

Problème 4 : Les montagnes russes

Cet exercice cherche à décrire des montagnes russes dont le profil est représenté ci-dessous.

Le chariot dans lequel les visiteurs prennent place est assimilé à un point matériel M de masse m et il parcourt sa trajectoire sans aucun frottement ni fluide, ni solide. À l'instant initial, le chariot part de la position A avec une vitesse nulle.



Première bosse

On s'intéresse dans un premier temps au risque de décollage du chariot sur la première bosse. La situation est la plus risquée au point C d'altitude h_C . Au voisinage de ce point, la trajectoire est assimilable à un arc de cercle de centre C' et de rayon constant noté r_1 . Le mouvement est décrit dans la base polaire $(\vec{u}_{r1}, \vec{u}_{\theta1})$ de centre C' .

1. À l'aide d'une loi énergétique énoncée clairement, déterminer la vitesse v_C en C en fonction de g , h_A et h_C .
2. Faire un schéma de la trajectoire au voisinage de C en y traçant les forces appliquées à M lorsqu'il est en C .
3. Montrer que la réaction normale du support en C s'écrit $\vec{R}_C = \left(mg - \frac{mv_C^2}{r_1} \right) \vec{u}_{r1}$.
4. En déduire les valeurs minimales et maximales admissibles pour h_A pour que le chariot franchisse le point C sans décoller.

Looping

On s'intéresse désormais au mouvement sur le looping, de centre E et de rayon r_2 , où l'on repère la position du chariot M par l'angle θ_2 . Le mouvement est décrit dans la base polaire $(\vec{u}_{r2}, \vec{u}_{\theta2})$ de centre E .

5. En utilisant un théorème énergétique, établir l'expression de v^2 tout au long du looping en fonction de g , h_A , r_2 et θ_2 .
6. En déduire que la force de réaction normale du rail s'écrit : $\vec{R} = -\frac{mg}{r_2} (2h_A - 2r_2 + 3r_2 \cos(\theta_2)) \vec{u}_{r2}$.
7. À quelle condition sur h_A le chariot peut-il faire un tour complet dans le looping ?
8. En déduire une condition sur le rayon r_2 pour que le chariot puisse à la fois franchir le point C sans décoller et faire un tour complet dans le looping.

Problème 5 : La délocalisation des électrons par conjugaison

Document : L'alternance liaison simple-doublet liant dans une molécule est une "boîte à électron" à une dimension

En chimie, la conjugaison désigne une délocalisation d'électrons dans les molécules, que l'on représente par une combinaison virtuelle de structures aux électrons localisés appelées mésomères, lorsqu'on a par exemple une alternance liaison simple - liaison double - liaison simple, comme dans un diène conjugué. Le diène conjugué le plus simple est le buta-1,3-diène (en dessous : ses formules mésomères), un hydrocarbure de formule C_4H_6 gazeux incolore et inflammable. C'est un important réactif qui est utilisé dans la synthèse de nombreux polymères. La molécule de β -carotène $C_{40}H_{56}$ possède onze doubles liaisons conjuguées. Elle peut absorber une lumière bleu-indigo et donne sa couleur orange à la carotte. La coloration des plumes du flamant rose est due à l'accumulation de carotène contenu dans son alimentation (à droite).



Problématique :

Evaluer l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'absorption du buta-1,3-diène dans le proche ultraviolet.

Pour répondre à cette question, il appartient au candidat de modéliser la situation. Il est notamment attendu de sa part :

- qu'il schématise la situation expérimentale ;
- qu'il introduise les grandeurs physiques pertinentes et qu'il associe à chacune d'entre elles une notation ;
- qu'il précise les lois physiques qu'il est amené à utiliser ainsi que les hypothèses et approximations qu'il est amené à faire ;
- que ses calculs soient menés littéralement mais qu'ils aient pour but final d'obtenir une valeur numérique typique pour des conditions expérimentales réalistes ;
- qu'il critique les résultats obtenus et propose des améliorations à la modélisation qu'il aura conduite.

Problème 6 : Proton accéléré par le complexe d'accélérateurs du LHC au CERN

Nous étudions dans la suite la trajectoire des protons dans le Large Hadron Collider. Le LHC est formé d'une succession d'accélérateurs, d'énergies toujours croissantes. Chaque accélérateur injecte un faisceau dans la machine suivante, qui prend le relais pour porter ce faisceau à une énergie encore plus élevée, et ainsi de suite. Tous les accélérateurs de particules sont composés de la même façon : une source de particules, des champs électriques accélérateurs, des champs magnétiques de guidage et finalement des détecteurs pour observer les particules et leurs collisions.

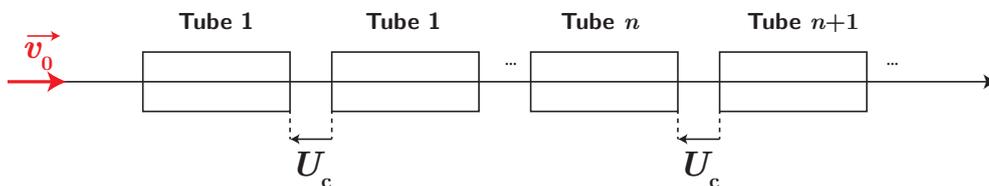
Données : Charge d'un proton $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, masse d'un proton $m_p = 1,7 \cdot 10^{-27}$ kg.

1) Particule dans un champ électrique constant et uniforme

1. Quelle est la force que subit un proton plongé dans une région de l'espace où règne un champ électrique uniforme \vec{E} ?
2. Exprimer l'accélération que ressent alors ce proton. On justifiera proprement toute approximation effectuée.
3. Démontrer rigoureusement le lien entre le potentiel électrique $V(x)$ et la norme du champ électrique E . La zone de l'espace où règne le champ \vec{E} a une longueur L . En considérant que le potentiel V_0 du plan $x = 0$ est nul, exprimer le potentiel V_L du plan $x = L$.
4. En supposant que le proton entre dans la zone de champ avec une énergie cinétique négligeable, exprimer l'énergie cinétique du proton sortant de la zone d'accélération, en fonction de V_L .

2) Un accélérateur linéaire de particules : le Linac 2

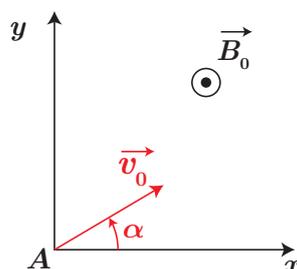
L'accélérateur linéaire 2 (Linac 2) constitue le point de départ des protons utilisés dans les expériences menées au CERN. Les protons passent dans une série de conducteurs métalliques coaxiaux. On considère que le champ est nul à l'intérieur des conducteurs. Ces protons sont accélérés par une tension maximale U_C toutes les fois qu'ils passent d'un tube à l'autre. On considérera que la distance entre deux tubes est négligeable par rapport à la longueur des tubes. Les protons sont injectés en O avec une vitesse $\vec{v}_0 = v_0 \vec{e}_z$ parallèle à l'axe de l'accélérateur et générée par une tension pré-acceleratrice U_0 .



5. Etablir l'expression de l'accroissement d'énergie cinétique ΔE_C de ces protons au passage entre deux tubes voisins.
6. Exprimer leur énergie cinétique à la sortie du n -ième tube en fonction de U_C et U_0 .
7. Calculer la valeur de la vitesse des protons à la sortie du 10ème tube pour $U_0 = 200$ kV et $U_C = 200$ kV. Sachant qu'une particule est considérée comme relativiste lorsque sa vitesse atteint le tiers de la vitesse de la lumière, ces protons sont-ils relativistes ?

3) Du linac 2 au synchrotron à protons (PS)

Un élément fondamental du complexe accélérateur est le synchrotron à protons (PS). Pendant une courte période de l'histoire des grands instruments, le PS a été l'accélérateur produisant les plus hautes énergies du monde. Aujourd'hui, il sert principalement à alimenter le LHC. On considère un proton injecté en A dans le synchrotron où règne un champ magnétique statique et uniforme $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. À $t = 0$ sa vitesse \vec{v}_0 est perpendiculaire au champ magnétique conformément à la figure ci-dessous.



8. Donner le nom et l'expression vectorielle de la force que subit le proton soumis au champ magnétique \vec{B}_0 . Pour les questions suivantes, on considère que le proton n'est soumis qu'à cette force.
9. Reproduire la figure sur votre copie afin de représenter la force magnétique subie par le proton en A . Faire de même pour un électron. Exprimer la norme de cette force.
10. Montrer que le mouvement du proton est uniforme.
11. On admet que la trajectoire du proton est un cercle. Exprimer le rayon de la trajectoire en fonction de m_p , B_0 , e et v_0 .
12. Quelle serait la trajectoire du proton si le vecteur vitesse n'était pas parfaitement orthogonal au champ magnétique? (on ne demande pas de démonstration)
13. Quelle est la nature du mouvement du proton après sa sortie de la zone de champ magnétique? (Justifier)