



## DS3 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

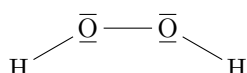
D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

18.10.2018

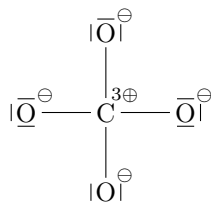
### Exercice – Schémas de Lewis de quelques molécules

Proposer un schéma de Lewis pour les molécules et ions suivants :

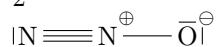
1. le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  :  $D = \frac{N}{2} = \frac{2 \times 1 + 2 \times 6}{2} = 7$  doublets à placer.



2. l'ion perchlorate  $ClO_4^-$  sachant que l'atome de chlore est central :  $D = \frac{N}{2} = \frac{4 \times 6 + 7 + 1}{2} = 16$  doublets à placer.



3. le protoxyde d'azote  $N_2O$  :  $D = \frac{N}{2} = \frac{2 \times 5 + 6}{2} = 8$  doublets à placer.

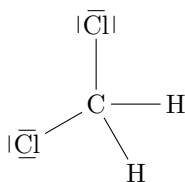


### Problème 1 – Extraction de la caféine par le $CO_2$ supercritique

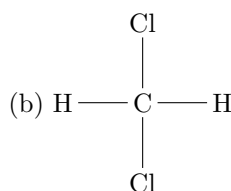
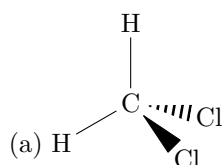
En vous appuyant sur vos connaissances et **sur les documents 1,2 et 3 fournis**, répondre aux questions suivantes :

1. Le dichlorométhane  $CH_2Cl_2$  est un solvant très utilisé pour décaféiner les graines de café.

1.1 Schéma de Lewis du dichlorométhane.



1.2 On propose les deux géométries suivantes pour le dichlorométhane :



La géométrie tétraédrique (a) prédit que le dichlorométhane est polaire tandis que la géométrie plane (b) prédit que le dichlorométhane est apolaire. D'après le document 2, le moment dipolaire électrique du dichlorométhane vaut 1,14D donc la géométrie correcte est (a).

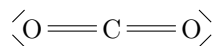
- 1.3  $T_{vap}(CH_2F_2) < T_{vap}(CH_2Cl_2)$  ? Cela signifie que les liaisons entre molécules de dichlorométhane sont plus fortes que les liaisons entre molécules de difluorométhane. Pourquoi ?

- Aucune des molécules n’est susceptible de former des liaisons hydrogènes. L’explication n’est pas celle là.
- La molécule  $CH_2Cl_2$  est bien plus grosse donc plus bien polarisable que  $CH_2F_2$ . les interactions résultant de la polarisation des molécules sont donc bien plus fortes entre molécules de dichlorométhane qu’entre molécule de difluorométhane.
- $\chi_F < \chi_{Cl}$  donc le difluorométhane est plus polaire que le dichlorométhane. De ce point de vue les interactions entre dipôles permanents – dipôle permanent sont plus fortes entre molécules de  $CH_2F_2$ .

En conclusion, la plus forte température de vaporisation du dichlorométhane ne peut s’expliquer que par sa plus grande polarisabilité qui domine les effets de polarité des molécules.

## 2. $CO_2$ supercritique.

### 2.1 Schéma de Lewis du dioxyde de carbone :



2.2 Les liaisons  $C = O$  sont fortement polarisés mais du fait de la géométrie linéaire de la molécule, les moments dipolaires partielles associés au deux liaisons  $C = O$  se compensent. Le dioxyde de carbone est donc apolaire.

2.3 L’extraction de la caféine par le  $CO_2$  supercritique par rapport à l’extraction à l’aide d’un solvant organique usuel tel que le dichlorométhane présente les avantages suivants :

- sain (non polluant, non toxique),
- peu cher et abondant,
- solubilité de la caféine facilement ajustable,
- récupération très simple de la caféine par simple dépressurisation.

2.4 Essayons d’expliquer la forte solubilité de la caféine dans le  $CO_2$  supercritique :

- La caféine est polaire alors que le dioxyde de carbone est apolaire : ce n’est pas favorable à la dissolution de la caféine dans le dioxyde de carbone.
- la caféine a une masse molaire élevée et est donc fortement polarisable. Le  $CO_2$  est nettement moins polarisable. Ce facteur n’est pas favorable à la dissolution de la caféine dans le dioxyde de carbone.
- Le  $CO_2$  et la caféine ne peuvent pas former de liaisons hydrogène (pas de doublet non liant disponible, pas d’atome d’hydrogène de charge partielle élevée).

Les explications habituelles échouent à expliquer la forte solubilité de la caféine dans le  $CO_2$  supercritique.

## Problème 2 – Maîtriser l’épaisseur des dépôts de couches minces

### 1. Principe général

1.1 Pour mesurer la masse d’un échantillon de manière statique à l’aide d’un ressort, on peut suspendre l’échantillon à l’extrémité de ce ressort puis mesurer l’allongement  $\Delta l$  résultant. A l’équilibre, la seconde loi de Newton donne la relation :

$$mg = k\Delta l \Leftrightarrow \boxed{m = \frac{k\Delta l}{g}}$$

Il convient donc de mesurer ou de connaître précisément la valeur locale du champ de pesanteur, la raideur du ressort utilisé ainsi que le domaine de validité de la loi de Hooke pour ce ressort.

1.2 Equation différentielle vérifiée par le centre de masse  $G$ .

- Système : masselotte
- Référentiel : laboratoire supposé galiléen
- Inventaire des forces :
  - poids :  $\vec{P} = mg\vec{u}_z$
  - tension du ressort :  $\vec{T} = -k(l - l_0)\vec{u}_z$  avec  $l = l_{eq} + Z(t)$
- Deuxième loi de Newton appliquée à la masselotte dans le référentiel du laboratoire :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{T}$$

En projection sur  $\vec{u}_z$  :

$$m\ddot{Z} = mg - k(l_{eq} + Z(t) - l_0)$$

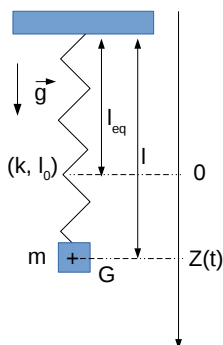


FIGURE 1 – Système {masse+ressort}

or à l’équilibre :  $k(l_{eq} - l_0) = mg$  donc :

$$m\ddot{Z} + kZ = 0$$

En posant  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  :

$$\ddot{Z} + \omega_0^2 Z = 0$$

1.3 Une solution de l’équation différentielle peut se mettre sous la forme :

$$Z(t) = Z_m \cos\left(2\pi \frac{t}{T_0} + \varphi\right)$$

avec  $Z_m$  l’amplitude du mouvement et  $\varphi$  la phase initiale.

Déterminons l’expression de  $T_0$  en fonction de  $k$  et de  $m$ , puis calculons les valeurs de  $Z_m$  et de  $\varphi$ .

$T_0$  est la période de l’oscillateur donc  $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$ .

Relations de continuité à  $t = 0$  :

— Continuité de la position :  $Z(0^+) = Z(0^-) \Leftrightarrow Z_m \cos \varphi = z_0$ .

— Continuité de la vitesse :  $\dot{Z}(0^+) = \dot{Z}(0^-) \Leftrightarrow -\omega_0 Z_m \sin \varphi = 0$ .

Le couple  $(Z_m = z_0, \varphi = 0)$  est solution du système précédent d’où :

$$Z(t) = z_0 \cos\left(2\pi \frac{t}{T_0}\right)$$

1.4 La masselotte effectue des oscillations harmoniques d’amplitude  $z_0$  et de période  $T_0$ .

On modifie légèrement la masse de l’objet que l’on note à présent  $m' = m + \delta m$  de sorte que  $\delta m$  est négligeable devant  $m$ .

1.5 Déterminons la nouvelle expression de  $f_0$ , notée  $f'_0$ .

$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \delta m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\delta m}{m}}} = f_0 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\delta m}{m}}} = f_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta m}{m}\right) + o\left(\frac{\delta m}{m}\right)$$

On en déduit :

$$\frac{\delta f_0}{f_0} \approx \frac{\delta m}{2m}$$

1.6 Sachant qu’il est possible de mesurer facilement des fréquences à 1 Hz près, calculons la fréquence  $f_0$  associée à  $T_0$  permettant de mesurer une variation de masse de  $1 \mu\text{g}$  pour une masse de l’objet initial  $m = 1 \text{ g}$ .

$$f_0 \approx 2\delta f_0 \frac{m}{\delta m}$$

A.N. :  $\delta m = 1 \mu\text{g}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $\delta f_0 = 1 \text{ Hz}$  donne  $f_0 \approx 2 \text{ MHz}$ .

☞ : une telle fréquence est évidemment aberrante pour un véritable système {masse+ressort}. Il s’agit de la modélisation d’un système réel.

2. Étude d’une micro-balance à quartz

$$y_+(x, t) = Y_m \cos\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right) \quad \text{et} \quad y_-(x, t) = Y_m \cos\left(2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{x}{\lambda}\right) + \varphi\right)$$

2.1  $\lambda = c_q \cdot T$

2.2 L’onde  $y_+(x, t)$  se propage suivant l’axe  $Ox$  vers les  $x$  croissant.

2.3 En tout point de la corde, et à tout instant, les déformations dues aux ondes s’additionnent.

2.3.1 Déterminons l’onde  $y_r(x, t)$  résultant de la superposition de  $y_-$  et  $y_+$ .

$$y_r(x, t) = y_+(x, t) + y_-(x, t) \Leftrightarrow y_r(x, t) = Y_m \cos\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right) + Y_m \cos\left(2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{x}{\lambda}\right) + \varphi\right) \tag{1}$$

avec la formule de trigonométrie  $\cos p + \cos q = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$ , il vient :

$$y_r(x, t) = 2Y_m \cos\left(2\pi\frac{x}{\lambda} + \frac{\varphi}{2}\right) \cos\left(2\pi\frac{t}{T} + \frac{\varphi}{2}\right) \tag{2}$$

2.3.2 Champ de déformation  $y_r$  aux instants  $t = 0$  et  $t = \frac{T}{2}$  en supposant  $\varphi = 0$  : fig.2.

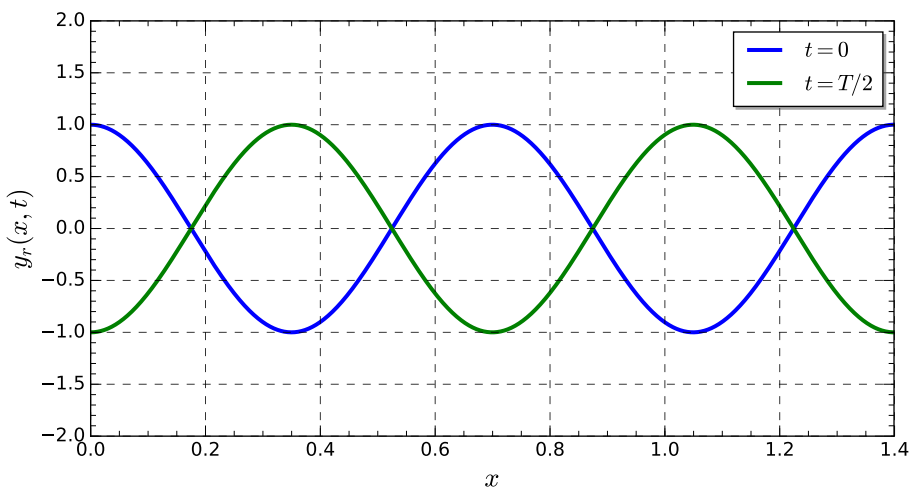


FIGURE 2 – Champ de déformation  $y_r(x, t)$ .

2.3.3 L’onde résultante est une onde stationnaire.

2.4  $\forall t, y_r(x = 0, t) = 0 \rightarrow \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \Rightarrow \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{2}[\pi] \Leftrightarrow \varphi = [\pi][2\pi]$ .

Comme  $\varphi \in ]-\pi, \pi]$ ,  $\varphi = \pi$



2.5 Quantification des fréquences de résonance :

$$\forall t, y_r(x = \pm b/2, t) = \pm 2Y_m \Leftrightarrow \cos\left(\frac{\pi b}{\lambda} + \frac{\pi}{2}\right) = \pm 1 \Leftrightarrow \frac{\pi b}{\lambda} + \frac{\pi}{2} = 0[\pi] \Leftrightarrow \frac{b}{\lambda} + \frac{1}{2} = p$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \lambda_p = \frac{2b}{2p-1} \quad \text{avec } p \in \mathbb{N}^*$$

2.6 On note  $f_q$  la fréquence de résonance fondamentale (c’est-à-dire la plus basse). Calculons l’épaisseur  $b$  du cristal donnant lieu à une fréquence fondamentale de 5,00 MHz.

Fréquences de résonance du cristal ?

$$f_p = \frac{c_q}{\lambda_p}$$

$$f_p = (2p-1) \frac{c_q}{2b}$$

Mode fondamental :  $p = 1$  d’où :

$$f_q = \frac{c_q}{2b} \Leftrightarrow b = \frac{c_q}{2f_q}$$

A.N. :  $c_q = 3340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $f_q = 5,00 \times 10^6 \text{ Hz}$  donne  $b = 670 \mu\text{m}$ . facilement réalisable.

On introduit les masses par unité de surface  $m_f = \frac{M_f}{S}$  et  $m_q = \frac{M_q}{S}$ .

2.7  $M_q = \rho_q S b \Leftrightarrow m_q = \rho_q b$ .

2.8 En combinant les relations  $\frac{\delta f_q}{f_q} = -\frac{M_f}{M_q}$ ,  $m_q = \rho_q b$  et  $b = \frac{c_q}{2f_q}$ , on montre que :

$$\frac{\delta f_q}{f_q} = -\frac{2m_f f_q}{\rho_q c_q}$$

2.9 Valeur de  $m_f$  donnant lieu à un décalage en fréquence de 1 Hz.

$$m_f = \frac{1}{2} \frac{\delta f_q}{f_q^2} \rho_q c_q$$

A.N. :  $m_f = 1,78 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 17,8 \text{ ng} \cdot \text{cm}^2$ .

Si la masse volumique du matériau déposé est d’environ  $3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , alors l’ordre de grandeur de l’épaisseur du dépôt vaut  $e \sim \frac{m_f}{\rho} \sim 5 \times 10^{10} \text{ m}$ . La résolution sur l’épaisseur mesurée est de l’ordre d’une couche atomique !

### Problème 3 – Focalisation d’une onde sonore

On considère un transducteur électromécanique transformant un signal électrique en une onde ultrasonore.

L’onde ultrasonore est émise à travers une fente de largeur  $a = 0,4 \text{ mm}$ . Il en résulte un manque de directivité du faisceau : le faisceau s’élargit suivant une ouverture angulaire  $\theta$ . Ce phénomène est illustré par le diagramme de rayonnement fig.3. La longueur d’onde vaut  $\lambda = 0,497 \text{ mm}$ .

1. L’élargissement du faisceau émis par la sonde résulte de la diffraction de l’onde par la fente.
2. Ordre de grandeur de l’angle  $\theta$  :

$$\theta \sim \frac{\lambda}{a}$$

A.N. :  $\theta \approx 70^\circ$

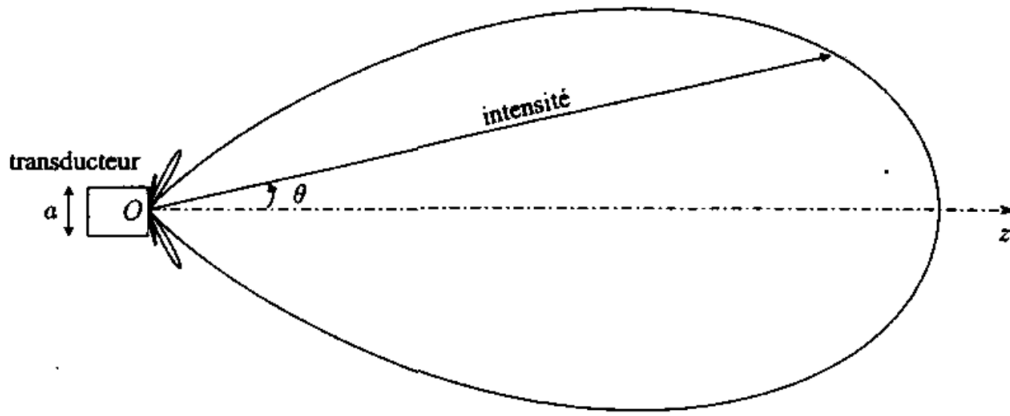


FIGURE 3 – Diagramme de rayonnement du transducteur

Les ondes sonores sont utilisés en médecine pour réaliser des échographies, soigner les tissus biologiques par ultrasons ou ondes de chocs ultrasonores. Dans tous les cas, il convient de focaliser ces ondes. Pour cela, on utilise  $N$  émetteurs au lieu d’un seul, l’émetteur  $n$  situé en  $O_n$  engendrant l’onde  $s_n(M, t) = s_0 \cos(\omega t - kr_n + \varphi_n)$  où  $r_n = O_n M$ . Les émetteurs sont assimilés à des points alignés distants de  $d$  deux à deux (fig.4).

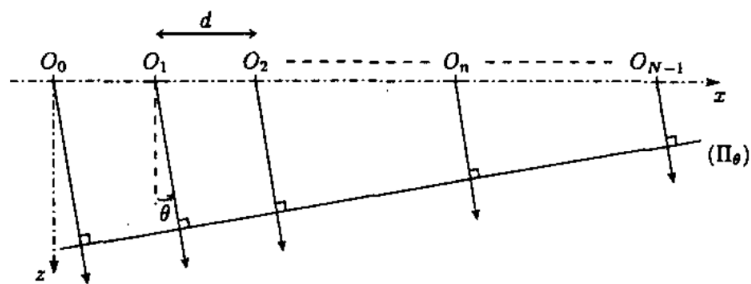
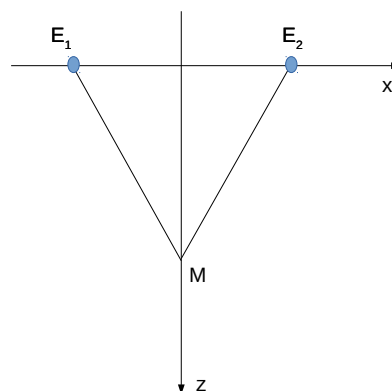


FIGURE 4 – Transducteur

3. Cas où  $N = 2$ .



3.1

3.2 Le déphasages des ondes  $s_1(M, t)$  et  $s_2(M, t)$  en  $M$  s’écrit :

$$\Delta\varphi = \omega t - kr_1 + \varphi_1 - (\omega t - kr_2 + \varphi_2) = k(r_2 - r_1) + \varphi_1 - \varphi_2$$

Si les sources émettent en phase :  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ .

Si  $M$  appartient au plan médiateur des sources alors :  $r_2 = r_1$ .

Il en résulte :

$$\Delta\phi = 0$$

En tout point  $M$  du plan médiateur, les interférences sont constructives.

3.3 Le déphasage des ondes  $s_1(M, t)$  et  $s_2(M, t)$  en  $M$  s’écrit :

$$\Delta\phi = \omega t - kr_1 + \varphi_1 - (\omega t - kr_2 + \varphi_2) = k(r_2 - r_1) + \varphi_1 - \varphi_2$$

Si les sources émettent en opposition de phase :  $\varphi_1 - \varphi_2 = \pm\pi$ .

Si  $M$  appartient au plan médiateur des sources alors :  $r_2 = r_1$ .

Il en résulte :

$$\Delta\phi = \pm\pi$$

En tout point  $M$  du plan médiateur, les interférences sont destructives.

3.4 Focaliser l’onde signifie minimiser la région de l’espace dans laquelle les ondes interfèrent constructivement. Avec seulement deux émetteurs, il existe beaucoup d’autres surfaces où les interférences sont constructives.

4. Cas où  $N = 11$ .

4.1 Voir fig.5.

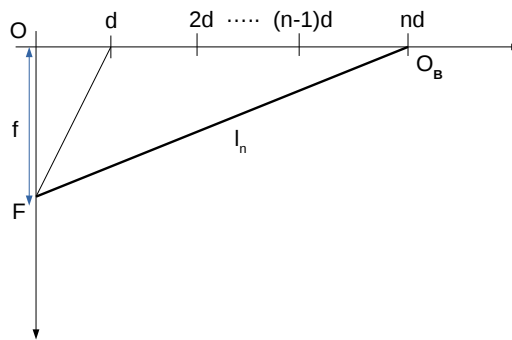


FIGURE 5 – Distance émetteur-foyer  $F$

$$l_n = O_n F = \sqrt{f^2 + n^2 d^2}$$

4.2 Pour que  $\forall n$ , l’onde  $s_n$  et  $s_0$  interfèrent, il faut que, en  $F$  :

$$\forall n \quad \Delta\phi_n = \phi_n(t) - \phi_0(t) = 0[2\pi] \quad (3)$$

Avec, en  $F$ ,  $\phi_0(t) = \omega t - kf + \underbrace{\varphi_0}_{=0}$  et  $\phi_n(t) = \omega t - kl_n + \varphi_n$

d’où :

$$\forall n \quad \Delta\phi_n = \phi_n(t) - \phi_0(t) = 0[2\pi] \Leftrightarrow -kl_n + \varphi_n + kf = 0[2\pi] \Leftrightarrow \varphi_n = 2\pi \frac{l_n - f}{\lambda} [2\pi]$$

On peut choisir :

$$\Leftrightarrow \varphi_n = 2\pi \frac{\sqrt{f^2 + n^2 d^2} - f}{\lambda}$$

Déphasage des émetteurs  $O_n$  les uns par rapport aux autres permet de compenser les déphasages en  $F$  dû aux différences de marche et donc les faire interférer constructivement au point  $F$ . On a focalisé les ondes.