



DEVOIR SURVEILLÉ 3 – PHYSIQUE-CHIMIE

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

18.10.2018

Durée de l'épreuve : 3h00

L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'énoncé de ce devoir comporte 8 pages.

- Si, au cours de l'épreuve, vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez le sur votre copie et poursuivez votre composition en expliquant les raisons des initiatives que vous êtes amené à prendre.
- Il ne faudra pas hésiter à formuler des commentaires. Le barème tiendra compte de ces initiatives ainsi que des qualités de rédaction de la copie.
- La numérotation des exercices doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.
- Les pages doivent être numérotées de la façon suivante : n° page courante/nombre total de pages.

Exercice – Schémas de Lewis de quelques molécules

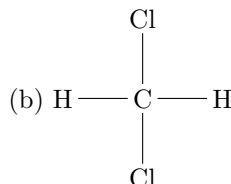
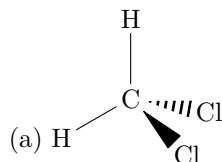
Proposer un schéma de Lewis pour les molécules et ions suivants :

1. le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ;
2. l'ion perchlorate ClO_4^- sachant que l'atome de chlore est central ;
3. le protoxyde d'azote N_2O (le fameux gaz relaxant très apprécié lorsqu'on ce fait réduire une luxation de l'épaule!) sachant que les deux atomes d'azote sont liés.

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 Représenter la schéma de Lewis du dichlorométhane.
 - 1.2 On propose les deux géométries suivantes pour le dichlorométhane :



Laquelle vous paraît valide ? Justifier rigoureusement.

- 1.3 Comparer la valeur de la température de vaporisation du dichlorométhane à celle du difluorométhane CH_2F_2 ($-51,7^{\circ}C$). Expliquer.
2. Le CO_2 supercritique est un solvant alternatif au dichlorométhane de plus en plus utilisé dans l'industrie.
 - 2.1 Représenter le schéma de Lewis du dioxyde de carbone.
 - 2.2 Sachant que sa géométrie est linéaire, conclure quant à la polarité du dioxyde de carbone.
 - 2.3 Citer au moins trois avantages de 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.
 - 2.4 La forte solubilité de la caféine dans le CO_2 supercritique est un objet de recherche actuel. Expliquer pourquoi elle reste inexplicée.

Document 1 – La caféine (extrait de l’encyclopédie Wikipédia)

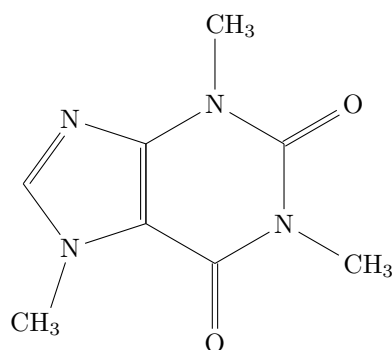
La caféine, aussi désignée sous les noms de théine, guaranine, 1,3,7-triméthylxanthine ou méthylthéobromine est un alcaloïde de la famille des méthylxanthines, présent dans de nombreux aliments.

La caféine, extraite des graines du caféier, est chimiquement identique à :

- la guaranine, extraite de graines de guarana,
- la matéine, contenu dans les infusions de feuilles de yerba maté,
- et la théine, contenu dans les infusions de feuilles et bourgeons de théier.

Elle agit comme stimulant psychotrope et comme léger diurétique. Chez l’homme, la caféine agit comme stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire, diminuant la somnolence et augmentant l’attention temporairement. Des boissons très populaires contiennent de la caféine : café ou thé, certains sodas et boissons énergisantes à base de dérivés de la noix de kola qui en contient de grandes quantités.

- Masse molaire : $M_{caf} = 194,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Formule brute : $C_8H_{10}N_4O_2$
- Formule développée :



- Densité : 1,23
- Moment dipolaire : 3,64 D

Document 2 – Extrait de la fiche FT34 (le dichlorométhane) de l’INRS

Formule brute : CH_2Cl_2
Synonyme : Chlorure de méthylène
Numéro CAS : 75-09-2
Numéro CE (EINECS) : 200-838-9
Numéro Index : 602-004-00-3
Moment dipolaire : 1,14 D
Température de vaporisation : 40 °C

**Utilisation**

- Solvant d’extraction et de processus dans l’industrie pharmaceutique, solvant d’extraction dans l’industrie agroalimentaire et les cosmétiques.
- Constituant de décapants de peintures et vernis.
- Agent de nettoyage et de dégraissage des métaux.
- Composant de colles et adhésifs.
- Formulation d’aérosols.
- Agent d’expansion des mousses polyuréthanes, solvant de polymérisation (polycarbonates, etc.).
- Intermédiaire de synthèse.
- Autres utilisations : fabrication de fibres cellulosiques, formulation de peintures, industrie pétrolière, industrie du cuir, détachant textile, laboratoires d’analyses chimiques, etc.

Propriétés physiques

Le dichlorométhane est un liquide incolore, très volatil, d’odeur éthérée généralement détectable vers 200 – 300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon certaines sources). Il est peu soluble dans l’eau (13 à 20 g/l à 20 °C), mais miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le dichlorométhane dissout de nombreux produits tels que graisses, huiles, résines, etc.

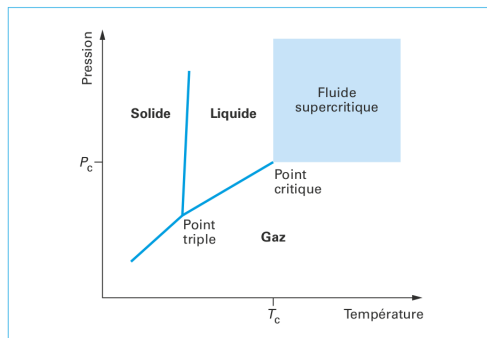
Précautions

En raison de ses effets néfastes sur la santé et de la grande volatilité du dichlorométhane, des mesures strictes de prévention devront être prises lors de son utilisation afin de réduire au minimum la diffusion de vapeurs dans l’atmosphère de travail. Lorsque cela est techniquement possible, sa substitution par un autre produit moins dangereux est recommandée.

Document 3 – Extrait de Techniques de l’Ingénieur – Le CO_2 supercritique appliqué à l’extraction végétale

Le fluide supercritique

Tout corps pur, se trouve, en fonction de trois paramètres thermodynamiques (pression P , température T et volume V) à l’état liquide, solide ou gazeux. La relation entre ces trois variables, connue sous le terme d’équation d’état, est représentée par la surface de la courbe en trois dimensions P , V , T . Les surfaces sous les courbes représentent les différents états physiques de la matière (solide, liquide et gazeux) qui correspondent à des valeurs particulières de pression et température. D’après la règle de phase, la pression d’équilibre à chaque état est fonction de température [1]. Les projections des équilibres de phases liquide-solide, gaz-solide et gaz-liquide sont représentés ci-dessous :



Dans la région supercritique, le fluide présente un comportement intermédiaire entre celui de l’état liquide et de l’état gazeux. Cela lui confère des propriétés particulières.

Propriétés physico-chimique du CO_2 supercritique

- Formule brute : CO_2
- masse molaire : $M = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- point critique : $\theta = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 7,38 \text{ MPa}$
- masse volumique : $\rho = 469 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Utilisation comme solvant d’extraction

Le CO_2 est le fluide supercritique le plus utilisé car il présente des avantages notables : non toxique, non polluant, non inflammable, largement disponible à de très hauts degrés de pureté (jusqu’à 99,99999 %) et à des coûts modérés (de l’ordre de 1 euro par kg). De plus ses paramètres critiques sont faibles ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8 \text{ bar}$) ce qui en fait un solvant « vert » ayant des applications industrielles tout à fait innovantes. Le principe de l’extraction végétale utilisant le dioxyde de carbone supercritique ($CO_2 \text{ SC}$) repose sur la forte variation du pouvoir solvant du CO_2 en fonction des conditions opératoires (température et pression), ce qui permet d’extraire sélectivement les molécules selon leur nature chimique. Très faiblement polaire, le CO_2 se révèle être un excellent solvant des molécules apolaires ou peu polaires dans les conditions supercritiques. Partant de ce principe, une fois le composé désiré dissous dans le milieu $CO_2 \text{ SC}$, il sera aisé d’obtenir l’extrait pur par une simple dépressurisation qui entraîne alors la séparation du CO_2 , redevenu gazeux, et de l’extrait, récupéré sous forme liquide ou solide. Les procédés supercritiques s’acquittent des opérations d’élimination des résidus de solvant (extraction, imprégnation, formulation), opérations indispensables lorsque ce solvant est un composé organique. De plus, les faibles températures mises en œuvre (en général de 40 à 60 $^\circ\text{C}$) permettent de conserver l’intégrité chimique des molécules thermosensibles traitées et de minimiser les coûts opératoires. Ces propriétés font de l’extraction par fluides supercritiques une alternative, écologiquement et économiquement viable, aux procédés de distillation.

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

Pour une mesurer une masse, il est possible d’utiliser la force de rappel élastique d’un ressort de raideur k , de longueur instantanée l et de longueur à vide l_0 :

$$\vec{F} = -k(l - l_0)\vec{u}_x$$

On dispose d’un ressort de masse négligeable muni d’un crochet de suspension, d’une règle graduée, d’un jeu de masses marquées et d’un objet de masse inconnue.

1. Principe général

1.1 Proposer un protocole expérimental permettant d’avoir accès à la masse inconnue par application de la seconde loi de Newton à l’équilibre. On établira l’expression de cette masse en fonction des paramètres du problème et on discutera les différents types de mesurage à effectuer pour obtenir le résultat.

Cette méthode est très efficace pour des masses courantes mais elle devient impossible à mettre en œuvre lorsque la masse à mesurer est extrêmement faible.

On fait alors souvent appel à un phénomène périodique pour en déduire la valeur de la masse inconnue. On s’intéresse à nouveau au ressort précédent. L’une de ses extrémités est fixe dans le repère d’étude et le ressort peut s’étirer ou se comprimer verticalement le long de l’axe dirigé par la pesanteur noté (Oz) (fig.1).

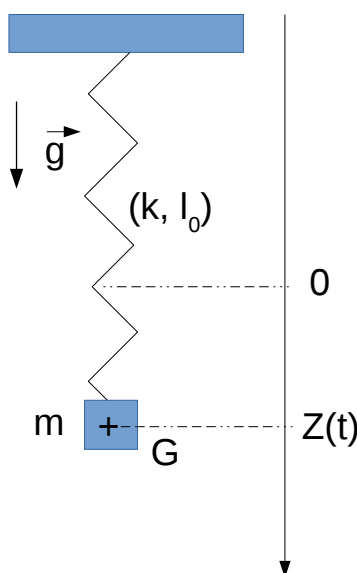


FIGURE 1 – Système {masse+ressort}

On fixe à son autre extrémité un objet de masse m et de centre de masse G . On choisit comme origine le point O correspondant à la position de G au repos et on repère à tout instant la position de l’objet par sa coordonnée $z(t)$ le long de (Oz) . On écarte l’objet de sa position d’équilibre d’une distance z_0 vers le bas puis on le lâche sans vitesse initiale à $t = 0$ s.

1.2 Déterminer l’équation différentielle vérifiée par le centre de masse G au cours du temps.

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

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

Déterminer l’expression de T_0 en fonction de k et de m , puis calculer les valeurs de Z_m et de φ .

1.4 Représenter précisément $Z(t)$ et commenter.

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

1.5 Déterminer le rapport de fréquence :

$$\frac{\delta f_0}{f_0} = \frac{f_0 - f'_0}{f_0}$$

où f_0 et f'_0 sont respectivement les fréquences dites « propres » du système lorsque la masse vaut respectivement m et m' . On pourra utiliser l’approximation $(1 + x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$ lorsque $x \mapsto 0$.

1.6 Sachant qu’il est possible de mesurer facilement des fréquences à 1 Hz près, calculer 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 $m = 1 \text{ g}$.

2. Étude d’une micro-balance à quartz

Une microbalance à cristal de quartz (MCQ) fonctionne sur le principe décrit dans la partie précédente. Le quartz, de formule brute SiO_2 , est un matériau dur (7 sur l’échelle de Mohs), fragile et transparent, de masse volumique $\rho = 2,65 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le quartz est, en outre, un matériau piézoélectrique. Si on considère un morceau taillé de cristal de quartz et que l’on impose une tension électrique à ses bornes, le matériau réagit en subissant une contrainte mécanique. Inversement, si l’on soumet le quartz à une contrainte mécanique, une tension électrique apparaît entre ses bornes.

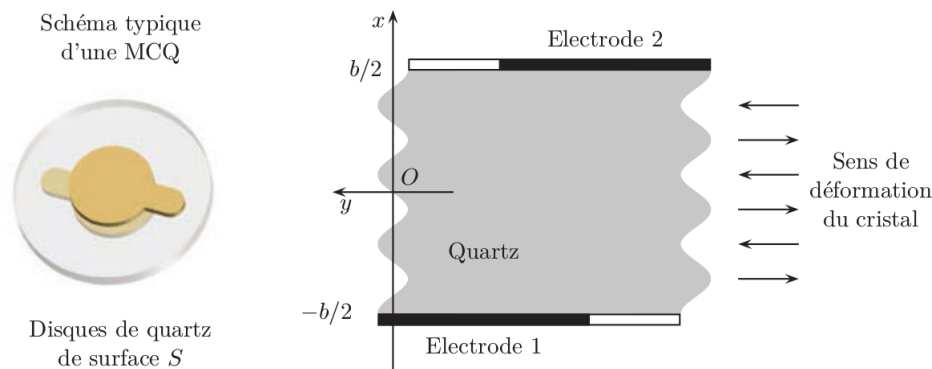


FIGURE 2 – Schéma d’une microbalance à quartz et modélisation des modes de résonance au sein du cristal

La structure cristalline du quartz lui confère de très bonnes propriétés de résonance. Si l’on applique une tension électrique alternative au quartz à une fréquence proche de sa fréquence propre f_0 , on provoque l’apparition d’ondes progressives de cisaillement dans le cristal, analogues à des ondes sismiques, de célérité $c_q = 3340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, dont l’amplitude peut devenir très importante et qui déforment le cristal.

On a représenté sur la figure 2 un exemple de microbalance à cristal de quartz (MCQ) et le type de résonance observée lorsqu’une tension sinusoïdale de la forme $U(t) = U_m \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right)$ est appliquée au cristal. Il s’agit du même type d’ondes que celles observées sur une corde vibrante.

On considère une corde tendue horizontalement d’axe (Ox). Deux ondes transverses s’y propagent en sens inverse l’une de l’autre, les elongations transversales de ces ondes sont modélisées par les équations :

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

2.1 Quelle relation existe-t-il, pour une onde progressive sinusoïdale entre T , λ et c_q ?2.2 Dans quel sens se propage l’onde $y_+(x, t)$?

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

2.3.1 Déterminer l’expression y_r résultant de la superposition de y_- et y_+ sous la forme d’un produit de fonction.2.3.2 Représenter le champ de déformation y_r aux instants $t = 0$ et $t = \frac{T}{2}$ en supposant $\varphi = 0$.

2.3.3 Commenter.

Dans le cas du cristal de quartz, d’épaisseur b , la symétrie de l’excitation du système impose que la déformation est nulle à tout instant en $x = 0$ et que son amplitude est maximale en $x = \pm b/2$.

- 2.4 Déterminer la valeur de φ .
- 2.5 Montrer que les conditions limites en $x = \pm b/2$ imposent une quantification des valeurs de la longueur d’onde donnant lieu à un phénomène de résonance, celles-ci ne pouvant prendre que les valeurs λ_p à déterminer.
- 2.6 On note f_q la fréquence de résonance fondamentale (c’est-à-dire la plus basse). Calculer l’épaisseur b du cristal donnant lieu à une fréquence fondamentale de 5,00 MHz.

On considère dans la suite du problème que le cristal de quartz est taillé de manière à posséder une fréquence fondamentale de 5,00 MHz.

On dépose à présent un film homogène de masse M_f de manière uniforme à la surface S du résonateur à quartz étudié ci-dessus. Dans le cas où M_f est négligeable devant M_q , la masse du cristal de quartz résonnant, Günter Sauerbrey montra en 1959 que la fréquence fondamentale du quartz était déplacée d’une quantité δf_q vérifiant la relation :

$$\frac{\delta f_q}{f_q} = -\frac{M_f}{M_q}$$

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

- 2.7 Exprimer m_q en fonction de ρ_q et b .
- 2.8 En déduire que :

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

- 2.9 Calculer la valeur de m_f donnant lieu à un décalage en fréquence de 1 Hz. On exprimera le résultat en $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- 2.10 Estimer la résolution de la balance sur l’épaisseur e du film déposé sur la surface de la micro-balance à quartz.

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 θ . Ce phénomène est illustré par le diagramme de rayonnement fig.3. La longueur d’onde vaut $\lambda = 0,497 \text{ mm}$.

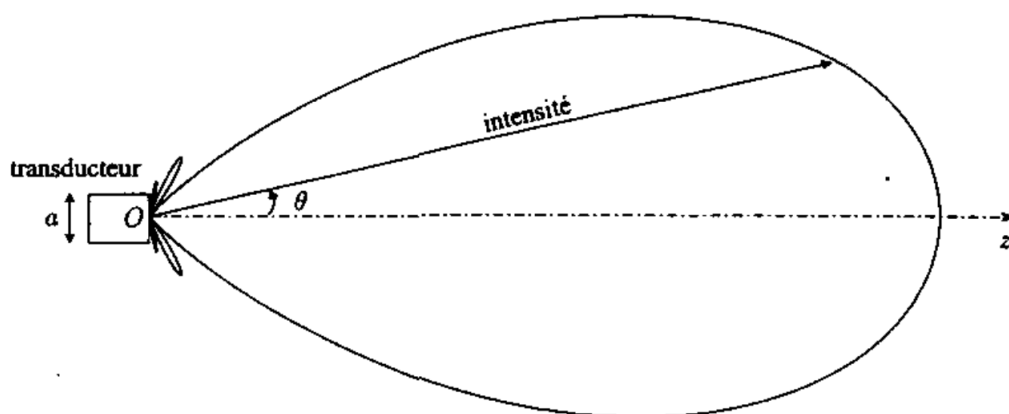


FIGURE 3 – Diagramme de rayonnement du transducteur

1. Comment se nomme le phénomène mis en évidence ici ?

2. Evaluer un ordre de grandeur de l’angle θ .

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).

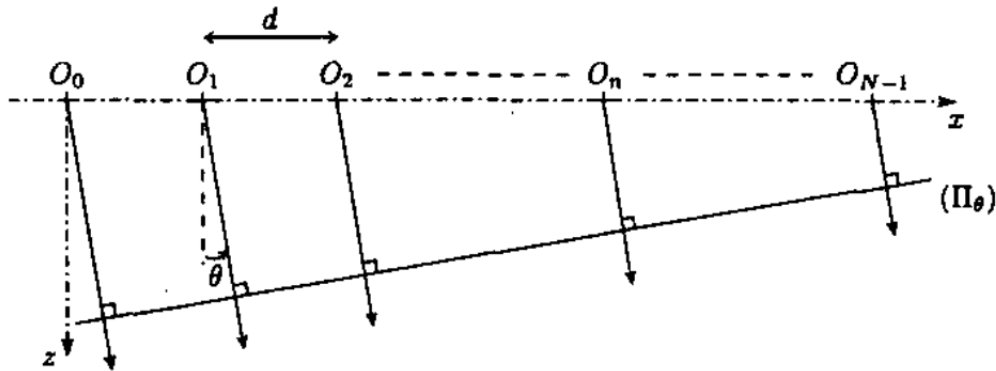


FIGURE 4 – Transducteur

3. Cas où $N = 2$.

3.1 Schématiser les deux émetteurs.

3.2 Si les émetteurs émettent en phase $\varphi_1 = \varphi_2$, que dire des interférences sur le plan médiateur des émetteurs? Justifier.

3.3 Si les émetteurs émettent en opposition de phase $\varphi_1 = -\varphi_2$, que dire des interférences sur le plan médiateur des émetteurs? Justifier.

3.4 Expliquer pourquoi utiliser seulement deux émetteurs ne focalisent pas suffisamment l’onde.

4. Cas où $N = 11$. On pose $\varphi_0 = 0$ pour le détecteur en O_0 . Un système électronique introduit une différence de phase φ_n pour chacun des émetteurs O_n par rapport à celui en O_0 . On veut choisir les valeurs de φ_n de sorte à focaliser le faisceau en un point précis F .

4.1 Calculer la distance entre O_n et un point F de l’axe Oz tel que $OF = f$.

4.2 En déduire les valeurs φ_n que le système électronique doit affecter afin que les ondes émises par les divers éléments interfèrent constructivement au point F .

★★★★★FIN DE L’ÉNONCÉ★★★★★