TD 01 Révisions Sup

1 - Oscillations libres

Exercice 1 *D'après E3A 16*

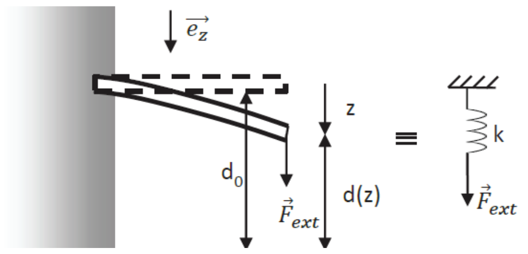


FIGURE 1 – Système encastré dans une paroi et modèle.

La pointe d'un microscope à force atomique est constitué d'un levier parallélépipédique de longueur L, de largeur a et d'épaisseur e encastré horizontalement dans une paroi. Au repos, le système levier-pointe, de masse m, est horizontal, à la hauteur d_0 de l'échantillon (on néglige son poids). Quand on applique une force verticale $\vec{F}_{ext}$ (on supposera que la force reste verticale tout au long de l'expérience) à l'extrémité libre du système, celui-ci est déformé. L'extrémité est déplacée verticalement d'une distance z que l'on appelle la flèche (voir figure 2 ci-dessous) et se trouve alors à une distance $d(z)$ de l'échantillon.

La flèche z est donnée par la relation suivante

$$z = \frac{4L^3}{Eae^3}F_{ext}$$

où $E = 1{,}0.10^{11}$ SI est appelé module d'Young du matériau constituant le levier et la pointe et $\vec{F}_{ext} = F_{ext}\,\vec{e_z}$

1 - Quelle est la dimension du module d'Young E ?

2 - En se plaçant à l'équilibre, montrer que l'on peut modéliser le système par un ressort de longueur à vide nulle et de constante de raideur k dont on donnera l'expression analytique en fonction de E, a, L et e.

3 - Etablir numériquement que $k = 20$ SI pour une fibre de longueur $L = 2{,}0.10^2$ ţm, de largeur $a = 50$ μm et d'épaisseur $e = 5{,}0$ ţm.

Dans un premier temps, on ne considère pas les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon. Le levier et la pointe sont seuls, la bâti est immobile. Lorsque la pointe est lachée sans vitesse initiale, on obtient les oscillations représentées sur la figure ci-contre.

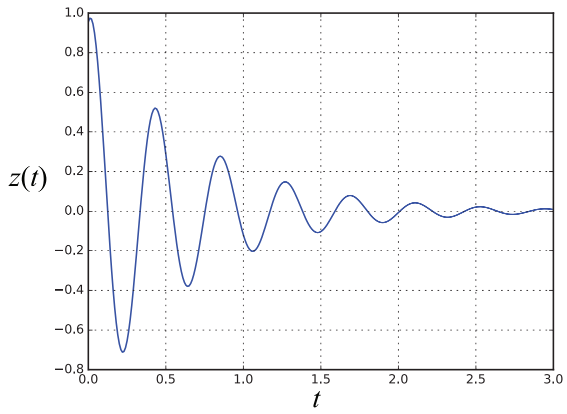


FIGURE 2 – Oscillations libres de la pointe.

4 - À partir du graphique des oscillations libres et en le justifiant, déterminer la pulsation propre et le facteur de qualité du système oscillant.

Exercice 1

1 - Effectuons une analyse dimensionnelle :

$$[z] = \frac{[L]^3}{[E][a][e]^3}[F_{ext}]$$

$$[m] = \frac{[m]^3}{[E][m][m]^3}[kg.m.s^{-2}]$$

d'où $$\boxed{[E] = kg.m^{-1}.s^{-2}}$$

2 - La force s'écrit :

$$F_{ext} = \frac{Eae^3}{4L^3}z$$

d'où $$\boxed{k = \frac{Eae^3}{4L^3}}$$

3 - Avec les notations de l'énoncé :

A.N. : $$\boxed{k = 19{,}5 \text{ N.m}^{-1}}$$

4 - Par mesure graphique, la pseudo-période est :

$$T = 0{,}4 \text{ s}$$

En assimillant pseudo pulsation et pulsation propre pour $Q \gg 1$, il vient :

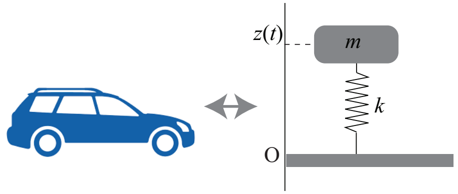
d'où $$\boxed{\omega_0 \approx \omega = \frac{2\pi}{T} = 15{,}7 \text{ rad.s}^{-1}}$$

On observe environ 5 à 6 oscillations ce qui est l'ordre de grandeur du facteur de qualité.

$$\boxed{Q \sim 5}$$

Exercice 2 *D'après oral CCP 17*

On considère une voiture de masse $m = 600$ kg et on néglige la masse des roues.
La suspension de la voiture est assimilée à un ressort de constante de raideur k. Les roues quittent le sol quand la voiture se soulève de $h = 30$ cm. On note ℓ_0 la longueur à vide du ressort.



1 - Calculer la constante de raideur k.
2 - Déterminer z_0 la longueur du ressort à l'équilibre
3 - Écrire l'équation différentielle du mouvement et calculer la période d'oscillations.
4 - On rajoute 4 personnes soit une masse m' de 300 kg, calculer la nouvelle période d'oscillations
5 - En présence d'une force de frottement $\vec{f} = -\alpha \frac{d\ell}{dt} \vec{e}_z$, écrire la nouvelle équation différentielle.
6 - Sans passager, le régime est apériodique critique, calculer α. Quel est le régime avec les 4 personnes.

Exercice 2

1 - Le ressort est enfoncé de h, on en déduit que celui-ci compensait le poids soit :

$$kh = mg \quad \text{soit} \quad k = \frac{mg}{h} = 2.10^4 \text{ N.m}^{-1}$$

2 - L'application du pfd à la masse m soumise à :

- son poids $\vec{P} = -mg\,\vec{e}_z$
- l'action du ressort $\vec{F} = -k(\ell - \ell_0)\,\vec{e}_z$

conduit selon Oz à :

$$m\ddot{z} - k(\ell - \ell_0) - mg$$

On en déduit que la longueur du ressort à l'équilibre ($\ddot{z} = 0$) vaut :

$$z_0 = \ell - mg/l$$

3 - Notons $z(t) = z_0 + Z$, il vient :

$$m\ddot{Z} = -kZ \quad \text{soit} \quad \ddot{Z} + \frac{k}{m}Z = 0$$

On reconnaît l'équation d'un oscillateur harmonique de pulsation

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

La période vaut donc :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \approx 1{,}1 \text{ s}$$

4 - Avec les nouvelles valeurs :

$$T' = 2\pi\sqrt{\frac{m + m'}{k}} \approx 1{,}3 \text{ s}$$

5 - En présence de la force de frottement, il vient :

$$m\ddot{Z} = -kZ - \alpha\dot{Z} \quad \text{soit} \quad \ddot{Z} + \frac{\alpha}{m}\dot{Z} + \frac{k}{m}Z = 0$$

6 - Pour un régime apériodique critique, le déterminant de l'équation caractéristique est nul soit :

$$r^2 + \frac{\alpha}{m}r + \frac{k}{m} = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta = \frac{\alpha^2}{m^2} - 4\frac{k}{m} = 0$$

On obtient donc :

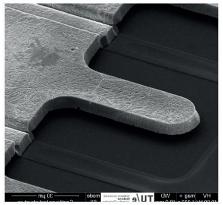
$$\alpha = 2\sqrt{km} = 6{,}9 \text{ kg.s}^{-1}$$

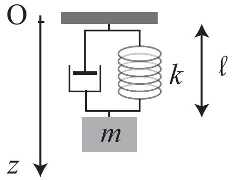
En présence de passager, le terme d'amortissement est plus faible ($\frac{\alpha}{m}\dot{Z}$), le régime devient pseudo-périodique.

2 - Oscillations forcées

Exercice 3

La fabrication de micro poutres vibrantes (cantilever) de grand facteur de qualité est un enjeu de recherche important pour la réalisation de nano-détecteur de surface. Le mouvement de défection de la poutre est équivalent à un système masse-ressort amorti constitué d'une masse m accrochée à ressort de constante de raideur k et d'un amortisseur fluide de coefficient α.





La vitesse de vibration de la poutre s'écrit en notation complexe sous la forme :

$$\underline{\mathrm{V}}(t) = \mathrm{V}(\omega)e^{i(\omega t+\phi)} \quad \text{avec} \quad \mathrm{V}(\omega)e^{i\phi} = \frac{\mathrm{V}_0}{1 + i\mathrm{Q}\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$$

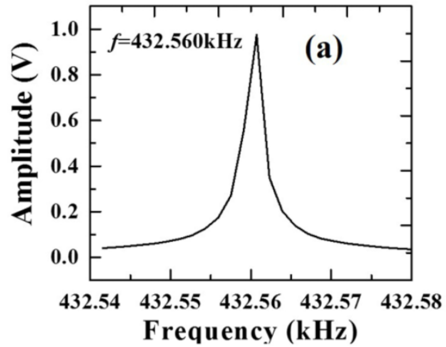
1 - En déduire son énergie cinétique moyenne et montrer que l'on peut l'exprimer sous la forme :

$$< \mathrm{E_C} >= \frac{\mathrm{E_C^0}}{1 + \mathrm{Q}^2(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega})^2}$$

2 - Exprimer les deux pulsations ω_1 et ω_2 telles que l'énergie cinétique soit la moitié de sa valeur maximale.

3 - En déduire un lien entre Q, ω_1, ω_2 et ω_0.

Des chercheurs Japonais et chinois indiquent avoir réaliser une poutre vibrante de facteur de qualité voisin de 10^6. Le signal obtenu est proportionnel à l'énergie cinétique de la poutre cf. figure ci-dessous.



Réponse fréquencielle d'une micro poutre vibrante, *d'après Reducing intrinsic energy dissipation in diamond-on-diamond mechanical resonators toward one million quality factor, Phys. Rev. Mat., 2018*

4 - Déterminer le facteur de qualité relatif à leur expérience.

Exercice 3

1 - L'énergie cinétique s'exprime par :

$$\mathrm{E_C}(t) = \frac{1}{2}mv(t)^2 = \frac{1}{2}m\mathrm{V}^2(\omega)\cos^2(\omega t + \phi)$$

En utilisant la valeur moyenne temporelle $< \cos^2(\omega t) >= 1/2$ On en déduit que :

$$< \mathrm{E_C} >= \frac{1}{2}m < v(t)^2 >= \frac{1}{2}m\mathrm{V}^2(\omega) < \cos^2(\omega t + \phi) >= \frac{1}{4}m\mathrm{V}^2(\omega)$$

En remplaçant le module $\mathrm{V}^2(\omega) = |\underline{\mathrm{V}}(\omega)|^2$ par l'expression donnée dans l'énoncé, il vient :

$$\mathrm{E_C} = \frac{\frac{1}{4}m\mathrm{V}_0^2}{1 + \mathrm{Q}^2(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega})^2}$$

2 - Les pulsations diminuant de moitié l'énergie cinétique vérifient :

$$\mathrm{Q}(\frac{\omega_0}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0}) = \pm 1$$

Avec $x = \omega/\omega_0$, on résout : $\mathrm{Q}(x - 1/x) = \pm 1$ soit $x^2 \pm x/\mathrm{Q} - 1 = 0$, de discriminant $\Delta = 1/\mathrm{Q}^2 + 4 > 0$. Il y a donc quatre solutions réelles :

$$x = \frac{\pm 1/\mathrm{Q} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

Remarquons que $\Delta > 1/\mathrm{Q}^2$ donc que $\sqrt{\Delta} > 1/\mathrm{Q}$. Comme $x = \omega/\omega_0$ est positif, on en déduit que les deux seules solutions possibles sont : $x = \dfrac{\pm 1/\mathrm{Q} + \sqrt{\Delta}}{2}$.
Ainsi, les pulsations demandées sont :

$$\omega_1 = \omega_0 \frac{-1/\mathrm{Q} + \sqrt{\Delta}}{2} \quad \text{et} \quad \omega_2 = \omega_0 \frac{1/\mathrm{Q} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

3 - Le facteur de qualité vérifie $\mathrm{Q} = \dfrac{\omega_0}{\omega_2 - \omega_1}$.

4 - D'après les mesures, on obtient : $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 432{,}560\,\mathrm{kHz}$, et la largeur de la courbe à mi-hauteur :

$$\Delta f = f_2 - f_1 \approx 0{,}005\,\mathrm{kHz}$$

On en déduit que le facteur de qualité vaut :

$$\mathrm{Q} = \frac{432{,}560}{0{,}005} \approx 9.10^4$$

Exercice 4

Des chercheurs de l'université de New York ont réussi à fabriquer des nano-poutres de silicium de 150 nm d'épaisseur capable de détecter des virus. En plaçant des anti-corps à son extrémité, les virus peuvent s'y accrocher alourdissant ainsi la nano-poutre.

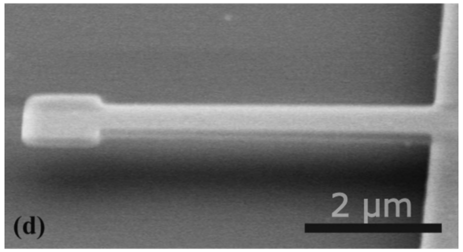


FIGURE 3 – Nano poutre vibrante pour la détection de virus *d'après Virus detection using nanoelectromechanical devices, App. Phys. Lett. 2004*

1 - À partir du cliché ci-contre, estimer constante de raideur équivalente à la poutre sachant que la fréquence de vibration de la poutre seule vaut 10,20 MHz.

2 - Proposer un ordre de grandeur du facteur de qualité nécessaire pour mesurer la fixation d'un virus rajoutant une masse de $m_{virus} \sim 1 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{kg}$ sur la poutre.

Données : masse volumique du silicium $\rho_{\mathrm{Si}} = 2{,}33 \cdot 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Exercice 4

1 - Pour un système masse-ressort, la pulsation de résonance est donnée par :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi f_0$$

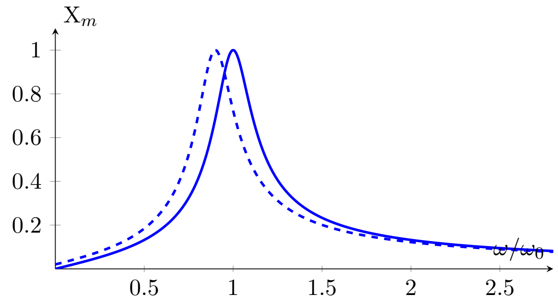
D'après la figure, il est possible d'estimer la masse du système, la longueur vaut approximativement $\mathrm{L} = 6\,\mu\mathrm{m}$, sa largeur $l = 0{,}5\,\mu\mathrm{m}$, ainsi :

$$m \approx 6 \cdot 10^{-6} \times 0{,}5 \cdot 10^{-6} \times 0{,}150 \cdot 10^{-6} \times 2{,}33 \cdot 10^3 = 1 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{kg}$$

On en déduit que la constante de raideur est de l'ordre de :

$$k = 4\pi^2 f_0^2 m = 4{,}2\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

2 - Lorsqu'une virus se fixe sur la poutre, la masse augmente, la fréquence de résonance devient :



$$f_0' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} = 10{,}3\,\mathrm{MHz}$$

Pour que le décalage de fréquence soit mesurable, il faut que la largeur d'un pic de résonance soit inférieure à cet écart.
On peut donc proposer un facteur de qualité d'au moins

$$\mathrm{Q} = \frac{f_0}{f_0 - f_0'} \sim 10^2$$

3 - Forces centrales

Exercice 5 *D'après CCP 18*

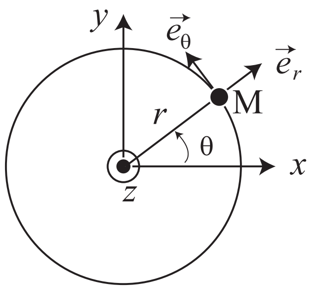


FIGURE 4 – Trajectoire circulaire de l'électron autour du proton supposé immobile

Dans le modèle planétaire de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'électron (vu comme ponctuel en M) tourne autour de son proton (lui aussi ponctuel et supposé immobile en O) en décrivant une orbite circulaire de rayon r = OM (figure 4). On note $\vec{e}_z$ le vecteur unitaire normal au plan de l'orbite. L'électron est repéré par ses coordonnées polaires (r,θ) comme indiqué sur la figure 4. On néglige l'interaction gravitationnelle entre l'électron et le proton.

1 - Rappeler l'expression de la force électrique exercée par le proton sur l'électron.

2 - Par l'application du théorème de la quantité de mouvement, déduire la norme v de la vitesse de l'électron en fonction entre autres du rayon r de l'orbite.

3 - Rappeler l'expression de l'énergie potentielle électrostatique $\mathrm{E_P}$ de l'électron. Montrer que l'énergie cinétique $\mathrm{E_C}$ de l'électron vérifie : $\mathrm{E_C} = -\frac{1}{2}\mathrm{E_P}$

4 - Exprimer la norme L du moment cinétique en O de l'électron en fonction de r, m_e, e, et ε_0.

En 1913, Bohr a postulé que L est un multiple entier de $\hbar$,en posant $\mathrm{L} = n\hbar$ où n est un entier naturel strictement positif et où $\hbar$ est la constante de Planck réduite. Pour de tels états du modèle de Bohr, dits stationnaires, l'électron, en mouvement circulaire uniforme, bien qu'accéléré, ne rayonne pas d'énergie.

5 - De l'égalité $\mathrm{L} = n\hbar$, déduire que la relation de quantification du rayon r_n de l'orbite caractérisée par l'entier n s'écrit sous la forme $r_n = n^2 a_0$ avec a_0 le rayon de Bohr, qu'on exprimera en fonction de m_e, e, ε_0 et $\hbar$.

6 - En déduire que l'énergie mécanique de l'électron vaut $\mathrm{E_M} = -\frac{\mathrm{R}_y}{n^2}$ avec R_y la constante énergétique de Rydberg.

7 - Quelle est la signification du rayon de Bohr ? Donner la valeur de a_0 en picomètres et celle de R_y en électron-volts.

8 - Donner la vitesse V_n de l'électron sur l'orbite caractérisée par l'entier n. Donner la valeur numérique de V_1. Le mouvement de l'électron vous semble-t-il relativiste ? Justifier.

Données :

- $\hbar = 1{,}05.10^{-34}$ m^2.kg.s^{-1}
- $e = 1{,}6.10^{-19}$ C
- $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg
- $\varepsilon_0 =_{\mathrm{S}}$ I8,9$e - 12$F.m^{-1}

Exercice 5

1 - Par définition :

$$\vec{\mathrm{F}} = -e\vec{\mathrm{E}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\,\vec{e}_r$$

2 - En négligeant le poids, le théorème de la quantité de mouvement donne :

$$m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\,\vec{e}_r$$

Or pour un mouvement circulaire :

$$\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{v^2}{r}\,\vec{e}_r + r\ddot{\theta}\,\vec{e}_\theta$$

En projetant selon $\vec{e}_r$, on en déduit que :

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad \text{soit} \quad v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi m\varepsilon_0 r}}$$

3 - Par définition :

$$\mathrm{E}_p = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Avec la vitesse calculée précédemment, on obtient bien :

$$\mathrm{E}_p = -2 \times \frac{1}{2}mv^2$$

4 - Par définition :

$$\vec{\mathrm{L}} = m\vec{\mathrm{OM}} \wedge \vec{v} = mrv\,\vec{e}_z$$

On en déduit que

$$\mathrm{L} = m\sqrt{\frac{e^2}{4\pi m\varepsilon_0}r}$$

5 - Avec les indications :

$$m\sqrt{\frac{e^2}{4\pi m\varepsilon_0}r_n} = n\hbar$$

On obtient donc :

$$r_n = n^2\frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{me^2} \quad \text{soit} \quad a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{me^2}$$

6 - Par définition :

$$\mathrm{E_M} = \mathrm{E_C} + \mathrm{E_P} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

En remplaçant le rayon :

$$\mathrm{E_M} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

7 - Le rayon de Bohr correspond au rayon de l'atome d'hydrogène.

$$a_0 = 53 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \mathrm{R}_y = 13{,}6 \text{ eV}$$

8 - La vitesse vaut alors :

$$v_n = \frac{e^2}{2nh\varepsilon_0} \quad \text{soit} \quad \mathrm{V}_1 = 2{,}2.10^6 \text{ .s}^{-1}$$

Le mouvement de l'électron est donc faiblement relativiste.

Exercice 6 *D'après Oral CCP 21*

Un astéroïde de masse m s'approche d'un planète de masse M, de centre O et de rayon R. Cet astéroïde provient de l'espace lointain avec une vitesse $\vec{v}_0$ et une distance d de l'axe de symétrie de la planète. On notera $\mathcal{G}$ la constante de gravitation universelle.

1 - Tracer l'allure de la trajectoire.

2 - Montrer que la norme du moment cinétique vaut mdv_0.

2 - Déterminer la valeur de d pour que l'astéroïde s'approche à une distance R de la planète.

Exercice 6

1 - Trajectoire hyperbolique

2 - Le mouvement étant à force centrale, le moment cinétique s'écrit :

$$\vec{\mathrm{L}}_\mathrm{O}(\mathrm{M}) = \vec{\mathrm{OM}} \wedge m\vec{v} = mr^2\dot{\theta}\,\vec{e}_z = \mathrm{C^{te}}\,\vec{e}_z$$

En décomposant le moment cinétique dans l'espace lointain avec le projeté orthogonal, on obtient :

$$\vec{\mathrm{L}}_\mathrm{O}(\mathrm{M}) = \vec{\mathrm{OH}} \wedge m\vec{v}_0 + \vec{\mathrm{HM}} \wedge m\vec{v}_0 = mdv_0\,\vec{e}_z$$

3 - L'énergie mécanique vaut au départ :

$$\mathrm{E_M} = \frac{1}{2}mv_0^2$$

Par conservation de l'énergie mécanique, la vitesse de l'astéroïde vérifie :

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv^2 - \mathcal{G}\frac{\mathrm{M}m}{r}$$

Au point le plus proche, la vitesse est orthoradiale. On en déduit que $v = r\dot{\theta} = dv_0/r$. En remplaçant, il vient :

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv_0^2\frac{d^2}{r^2} - \mathcal{G}\frac{\mathrm{M}m}{r}$$

Multiplions par r^2, il vient :

$$\frac{1}{2}mv_0^2r^2 + \mathcal{G}\mathrm{M}mr - \frac{1}{2}mv_0^2d^2 = 0$$

Le discriminant de cette équation vaut

$$\Delta = \mathcal{G}^2 M^2 m^2 + m^2 v_0^4 d^2$$

La distance positive est donnée par :

$$r = \frac{-\mathcal{G}Mm + \sqrt{\mathcal{G}^2 M^2 m^2 + m^2 v_0^4 d^2}}{m v_0^2}$$

La condition demandée par l'énoncé vérifie :

$$2R = \frac{-\mathcal{G}Mm + \sqrt{\mathcal{G}^2 M^2 m^2 + m^2 v_0^4 d^2}}{m v_0^2}$$

On isole la distance d :

$$d = \sqrt{\frac{(2Rmv_0^2 + \mathcal{G}Mm)^2 - \mathcal{G}^2 M^2 m^2}{m^2 v_0^4}}$$

4 - Chimie

Exercice 7

On étudie, à volume et température constants, la réaction de synthèse du phosgène $COCl_{2(g)}$ selon :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \quad = \quad COCl_{2(g)}$$

On réalise deux expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle de phosgène en fonction du temps.

Expérience n° 1 : $(p_{Cl_{2(g)}})_0 = 400$ mmHg ; $(p_{CO_{(g)}})_0 = 4$ mmHg

t (min)	0	35,5	69	138	∞
$p(COCl_2)(mmHg)$	0	2,0	3,0	3,75	4,0

Expérience n° 2 : $(p_{Cl_{2(g)}})_0 = 4$ mmHg ; $(p_{CO_{(g)}})_0 = 1600$ mmHg

t (min)	0	4,3	8,6	17,3	∞
$p(COCl_2)(mmHg)$	0	2,0	3,0	3,75	4,0

On se propose de vérifier que la vitesse peut être mise sous la forme

$$v = k\left[CO_{(g)}\right]^a \left[Cl_{2(g)}\right]^b$$

	$CO_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$COCl_{2(g)}$
EI	C	excès	0
A l'instant t	$C - x(t)$	excès	$x(t)$
A t_∞	0	excès	$x_\infty = C$

1 - Montrer que les résultats expérimentaux permettent de déterminer les ordres partiels a et b.
2 - Déterminer l'ordre partiel par rapport à $CO_{(g)}$.
3 - Déterminer l'ordre partiel par rapport à $Cl_{2(g)}$. Quel est l'ordre global de la réaction ?

Exercice 7

1 - Le système n'a pas été préparé dans n'importe quelle condition.
Dans l'expérience **1**, on constate qu'à l'état initial

$$\left(p_{Cl_{2(g)}}\right)_0 \gg \left(p_{CO_{(g)}}\right)_0$$

Le dichlore a été introduit en large excès par rapport à $CO_{(g)}$ si bien qu'on pourra considérer la concentration en dichlore gazeux sensiblement constante au-cours de la transformation.
De même, dans l'expérience **2**, on constate qu'à l'état initial

$$\left(p_{CO_{(g)}}\right)_0 \gg \left(p_{Cl_{2(g)}}\right)_0$$

C'est maintenant le monoxyde de carbone qui a été introduit en large excès par rapport au dichlore. Les conséquences sont les mêmes que précédemment.
2 - Supposons la réaction d'ordre 1 par rapport au monoxyde de carbone.
Effectuons un bilan de matière en terme de concentration, la réaction ayant un caractère quantitatif d'après les données :
Compte-tenu de l'hypothèse effectuée et du fait que la réaction soit « dégénérée », il vient :

$$v = \frac{d\left[COCl_{2(g)}\right]}{dt} = k_{app}\left[CO_{(g)}\right]$$

avec $k_{app} = k.\left[Cl_{2(g)}\right]_0^b$
D'après le bilan de matière, on peut écrire que :

$$\left[CO_{(g)}\right](t) = \left[COCl_{2(g)}\right]_\infty - \left[COCl_{2(g)}\right](t)$$

On obtient alors :

$$\frac{d\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]}{dt} = k_{app}\left(\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]_\infty - \left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]\right)$$

donc
$$\frac{d\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]}{\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]_\infty - \left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]} = k_{app}dt$$

Les gaz sont supposés être parfaits ; on a alors :

$$\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right] = \frac{\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\mathrm{RT}} e - tq \left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]_\infty = \frac{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty}{\mathrm{RT}}$$

donc
$$\frac{d\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}} = k_{app}dt$$

En intégrant cette relation entre l'instant initial et l'instant t, on obtient la relation :

$$\boxed{\ln\left(\frac{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty}\right) = -k_{app}.t}$$

Une régression linéaire conduit au résultat suivant :

$$\ln\left(\frac{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty}\right) = -0{,}020 \times t \text{ avec } \mathrm{R}^2 = 1{,}00$$

L'hypothèse d'un ordre **1** par rapport au monoxyde de carbone est confirmée par les valeurs expérimentales.

2 - Le raisonnement est identique à la première question. On suppose là encore un ordre partiel 1 par rapport au dichlore.

La réaction est dégénérée puisque c'est le monoxyde de carbone qui est introduit en excès.

Un bilan de matière en terme de quantité de matière conduit à :

La loi de vitesse dans le cadre de l'hypothèse a pour expression :

$$v = \frac{d\left[\mathrm{COCl}_{2(g)}\right]}{dt} = k'_{app}\left[\mathrm{Cl}_{2(g)}\right]$$

avec $k'_{app} = k.\left[\mathrm{CO}_{(g)}\right]_0$

	$\mathrm{CO}_{(g)}$	$\mathrm{Cl}_{2(g)}$	$\mathrm{COCl}_{2(g)}$
EI	Excès	C	0
A l'instant t	Excès	C - x(t)	$x(t)$
A t_∞	Excès	0	$x_\infty = \mathrm{C}$

De la même façon que dans la première question, il vient :

$$\frac{d\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}} = k'_{app}dt$$

En intégrant entre l'instant initial et l'instant de date t, on obtient :

$$\boxed{\ln\left(\frac{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty}\right) = -k'_{app}.t}$$

Une régression linéaire cnduit au résultat suivant :

$$\ln\left(\frac{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty - \mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}}{\left(\mathrm{P}_{\mathrm{COCl}_{2(g)}}\right)_\infty}\right) = -0{,}16 \times t \text{ avec } \mathrm{R}^2 = 0{,}999$$

Les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse effectuée.
On en déduit que l'ordre global de la réaction est 2.

Le phosgène est un gaz particulièrement toxique à odeur de foin pourri. Il fut utilisé comme gaz de combat durant la première guerre mondiale. En 1915 sur le front russe, l'armée allemande utilisa des mélanges gazeux chlore - phosgène sur 12 km. On dénombrera 9000 victimes, dont 6000 morts, à la suite de l'emploi de 12000 bouteilles de gaz.

Le phosgène apparaît en synthèse organique comme agent de chloration ou intervient dans la fabrication de polymères, de produits pharmaceutiques, de colorants, d'herbicides et insecticides.

Exercice 8

L'argent cristallise dans le système cubique à faces centrées.
1 - Calculer la masse volumique de l'argent pur.
2 - Déterminer la coordinence et la compacité du réseau c.f.c.

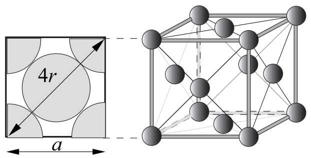
3 - Préciser, dans la maille c.f.c., la position et le nombre de sites de chaque type.
4 - Évaluer la rayon maximum r_i d'un atome se logeant dans chaque type de sites
5 - Des atomes d'or peuvent s'insérer dans le cristal. On parle alors d'une solution solide de substitution si les atomes d'or remplacent les atomes d'argent ou d'une solution solide d'insertion s'ils occupent les sites vacants du cristal d'argent. De quelle type est la solution solide argent/or ?
Données :
rayons atomiques :

- $r(\mathrm{Ag}) = 144$ pm ;
- $r(\mathrm{Au}) = 147$ pm ;

Masse molaire atomique $\mathrm{M(Ag)} = 107{,}9$ g.mol^{-1}.
Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

Exercice 8

1 - Dans un réseau cfc, la condition de contact s'exprime sur la diagonale d'une face.



On peut donc écrire :

$$a\sqrt{2} = 4r(\mathrm{Ag})$$

d'où
$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r(\mathrm{Ag}) = 407 \text{ pm}$$

Déterminons le nombre d'atomes d'argent dans la maille du réseau cfc. Les atomes sur les coins du cube comptent pour 1/8, ceux des faces pour 1/2, il y a donc :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille.}$$

La masse volumique vaut donc :

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 \times \mathrm{M(Ag)}/\mathcal{N}}{a^3}$$

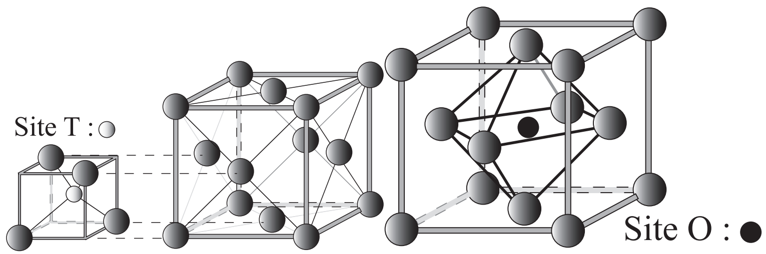
Avec les valeurs numériques exprimées dans le système international, il vient :

$$\boxed{\rho = \frac{4 \times 107{,}9.10^{-3}}{6{,}02.10^{23} \times (407.10^{-12})^3} = 10{,}6.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

2 - Chaque atome possède 12 plus proches voisins, la coordinence est donc de 12. La compacité est définie en utilisant le nombre de motifs par maille, il vient :

$$\mathrm{C} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \approx 0{,}74$$

3 - Dans la maille cfc, on dénombre 8 sites tétraédriques dans chacun des huit « petits »cubes formant la maille ainsi que 4 sites octaédriques situés l'un au centre de la maille et un au centre de chaque arête, partagé par 4 mailles.



4 - La condition de contact pour les sites tétraédriques s'écrit sur la diagonale du cube de côté $a/2$: $2(r + r_\mathrm{T}) = a\sqrt{3}/2$

d'où
$$\boxed{r_\mathrm{T} = a\frac{\sqrt{3}}{4} - r = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) r = 32 \text{ pm}}$$

La condition de contact pour les sites octaédriques s'écrit sur la hauteur du cube :

$$2r + 2r_\mathrm{O} = a$$

d'où
$$\boxed{r_\mathrm{O} = \frac{a}{2} - r = \left(\sqrt{2} - 1\right) r = 60 \text{ pm}}$$

5 - Les rayons des sites vacants sont bien inférieurs au rayon atomique de l'or, on en déduit que ces derniers ne peuvent se positionner dans les sites tétraédriques ou octaédriques. Il s'agit donc d'une solution de substituion : des atomes d'or remplacent les atomes d'argent. En effet ces derniers ont des rayons sensiblement identiques.

L'Electrum est un alliage d'or et d'argent que l'on trouve à l'état naturel notamment dans le fleuve Pactole coulant en Turquie (d'où l'expression « toucher le pactole »). On retrouve les premières pièces de cet alliage dans le temple d'Artémis à Éphèse (Turquie). En raison d'une masse volumique indiquant un mélange d'or et d'argent, l'électrum posait des problèmes de conversion monétaire ce qui explique qu'il ne se soit pas vraiment répandu.

FIGURE 5 – Pépite d'électrum

Exercice 9

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-}, dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent 1/8ème des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

1 - Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

2 - L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

3 - Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+}. Est-ce cohérent avec les données ?

4 - Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ?

Données

- Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(N^{3-}) = 140$ pm
- Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(Si^{4+}) = 27$ pm (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)
- Électronégativité : $\chi(N) = 3{,}04$ et $\chi(Si) = 1{,}90$

Exercice 9

8 - On parle de différentes variétés allotropiques.

9 - Par occupation des sites cfc, il y a : 4 N^{3-} par maille. Par occupation des sites T et O, il y a : $8 \times 1/8 + 4 \times 1/2 = 3$ atomes Si^{4+} par maille. La formule est donc bien vérifiée.

10 - Nous avons vu que la relation de contact sur un site T se faisait sur la diagonale d'un petit cube :

$$r_{\mathrm{Si}} + r_{\mathrm{N}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Comme il s'agit d'alliage d'insertion, il existe une condition de contact pour les ions N^{3-} qui s'écrit sur la diagonale du cube de la maille cfc.

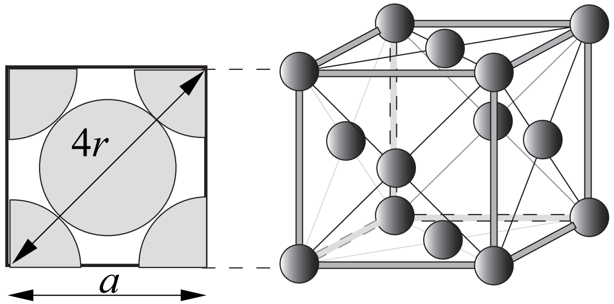


FIGURE 6 – Condition de contact sur la maille cubique faces centrées

On en déduit que

$$4r_{\mathrm{N}} = a\sqrt{2}$$

Ainsi, $$\boxed{r_{\mathrm{Si}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\mathrm{N}} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) r_{\mathrm{N}} = 31{,}4 \text{ pm} > r_{\mathrm{Si}^{4+}}}$$

On obtient bien une valeur en cohérence avec les données.

11 - La liaison est de nature ionique en raison de la grande différence d'électronégativité.