

# Mécanique et chimie

## Conseils pour aborder le devoir

- La rédaction (clarté, précision,...) et la présentation doivent être particulièrement soignées
- N'oubliez pas d'encadrer les expressions littérales et de souligner les applications numériques
- Si vous n'arrivez pas à démontrer un résultat dont vous avez besoin pour les questions suivantes, vous pouvez l'admettre, mais il faut bien le préciser sur votre copie

LES CALCULATRICES NE SONT PAS AUTORISÉES

Durée de l'épreuve : 4h

## I - Autour des métaux de transition

Les métaux de transition occupent la partie centrale de la classification périodique, le bloc d. Ce sont de bons conducteurs électriques, ils sont solides, sauf le mercure, dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Dans ce problème, nous allons nous intéresser à quelques métaux de transition. Les différentes parties sont indépendantes.

### A - Etude cristallographique d'un composé du chrome

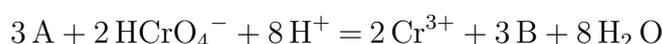
Le trioxyde de chrome est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$  qui est le principal minerai du chrome. Nous nous intéressons à la structure de la chromite pour déterminer  $x$ ,  $y$  et  $z$  ainsi que le degré d'oxydation ( $t$ ) du chrome dans le minerai.

La chromite  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$  cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent certains sites tétraédriques et les ions  $\text{Cr}^{t+}$  occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions  $\text{O}^{2-}$ . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions  $\text{O}^{2-}$  par maille.
3. Déterminer le nombre de sites tétraédriques et le nombre de sites octaédriques par maille. Sachant que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et les ions  $\text{Cr}^{t+}$  occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  par maille et le nombre d'ions  $\text{Cr}^{t+}$  par maille.
4. En déduire la formule de la chromite  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ . Quelle est la formule de l'ion du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut  $a = 420$  pm, le rayon ionique de l'ion  $\text{O}^{2-}$  vaut  $r(\text{O}^{2-}) = 140$  pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions  $\text{O}^{2-}$  ne sont pas tangents).
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants :  $r(\text{Fe}^{2+}) = 76$  pm et  $r(\text{Cr}^{t+}) = 61,5$  pm. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.
7. Etablir la formule de la masse volumique de la chromite.

### B - Etude cinétique mettant en jeu un composé du chrome

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se transforme en  $\text{HCrO}_4^-$ . C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté  $A$ ) en propanone (notée  $B$ ) selon la réaction :



La température est constante et de 40 °C. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les graphes utiles sont donnés en fin de partie (les concentrations sont en mol.L<sup>-1</sup> pour le tracé des graphes).

On notera dans le tableau d'avancement :  $a = [A]_0$ ,  $b = [\text{HCrO}_4^-]_0$ ,  $2x = [\text{Cr}^{3+}]$

Tableau 1 :  $a = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $b = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_{0,1} = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	20	40	60	80
$[\text{HCrO}_4^-] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Tableau 2 :  $a' = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $b' = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_{0,2} = 0,405 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	40	160	270	450
$[\text{Cr}^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	2,87	6,16	7,31	8,19

8. Donner l'expression générale de la loi de vitesse (on appellera  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les ordres partiels respectifs de  $A$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{H}^+$ ).

Exploitation du tableau 1 et de la figure 1

9. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée. On notera  $k_1$  la constante de vitesse apparente de la réaction.
10. Donner la définition de la vitesse utile dans ce cas. Montrer alors que  $\beta = 1$  et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction  $k_1$ .

Exploitation du tableau 2 et de la figure 2

11. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.
12. Quelle relation existe-t-il entre certaines conditions initiales ? Montrer que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2[\text{HCrO}_4^-]^{\alpha+1}$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse apparente de la réaction dont on donnera l'expression.

13. Montrer alors que  $\alpha = 1$  et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction  $k_2$ . Pour cela, on établira la relation suivante :

$$\frac{1}{b - [\text{Cr}^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2t$$

14. Expliquer comment, à partir des résultats précédents, on peut déterminer l'ordre partiel  $\gamma$ . On trouve  $\gamma = 2$ . Expliquer comment déterminer la valeur de la constante de vitesse. On ne demande pas l'application numérique mais seulement de préciser l'unité de la constante de vitesse.

$$\ln([\text{HCrO}_4^-]) = f(t)$$

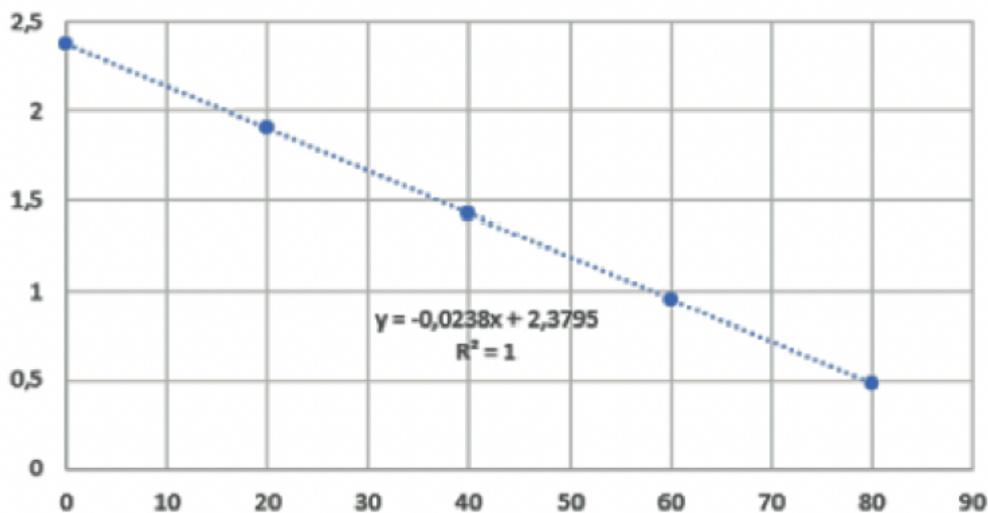


FIGURE 1 – (le temps est en minutes)

$$\frac{1}{b' - [\text{Cr}^{3+}]} = f(t)$$

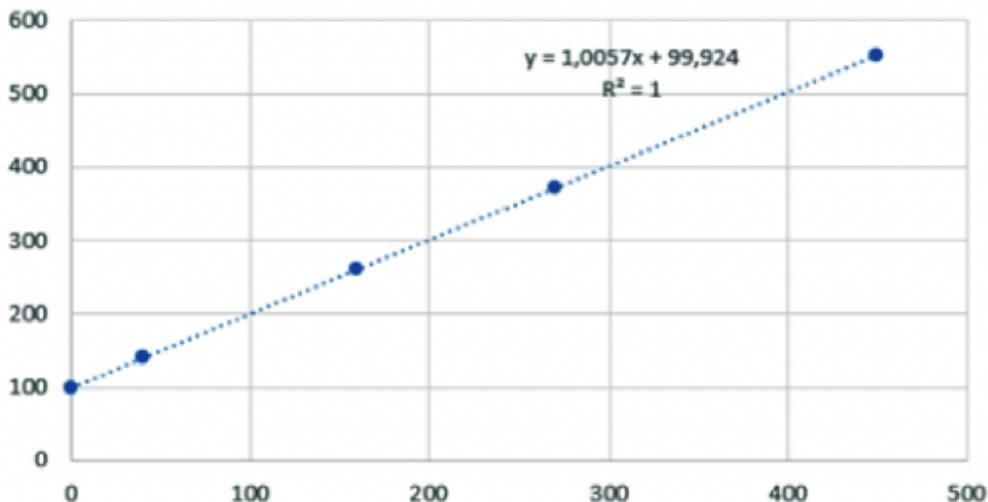
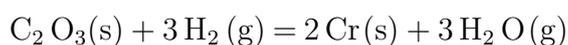


FIGURE 2 – (le temps est en minutes)

### C - Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en chrome métallique solide fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau selon la réaction :



15. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard de cette réaction à 1300 K.
16. Proposer une optimisation des conditions de formation du chrome solide.
17. Donner la relation qui permet de calculer l'enthalpie libre standard. L'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K est de  $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La réaction est-elle favorable thermodynamiquement ? Donner la relation qui permet d'avoir accès à la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$ , initialement vide, on introduit  $0,1 \text{ mol}$  de dihydrogène gazeux et  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solide. Le récipient est porté à  $1300 \text{ K}$ . La constante  $K^\circ$  de la réaction est alors égale à  $1 \cdot 10^{-9}$ .

18. La valeur proposée pour la constante est-elle en accord avec vos résultats précédents ?
19. Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles.
20. Etablir le tableau d'avancement de la réaction.
21. Calculer, à l'équilibre, l'avancement de la réaction et le nombre de moles de chrome formé.

Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et entropies molaires standard  $S_m^\circ$  à  $1300 \text{ K}$  :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$S_m^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-240	190
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1140	80
$\text{Cr}(\text{s})$	0	25

## II - Une mesure du temps

### A - Ebauche de calendrier lunaire

Dans cette partie on envisage ce que serait un calendrier lunaire.

On donne la masse de la Lune  $m_L = 7,34 \cdot 10^{22}$  kg et celle de la Terre  $M_T = 5,98 \cdot 10^{24}$  kg ; la constante de la gravitation vaut  $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$  m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>.

On se place dans le modèle où le centre  $C_L$  de la Lune décrit autour de la Terre une trajectoire circulaire, la distance Terre-Lune valant à peu près, de centre à centre :  $D_{TL} = 384400$  km.

22. Donner l'expression de la force que la Terre exerce sur la Lune.
23. Montrer que le mouvement du centre  $C_L$  de la Lune est uniforme et déterminer sa période de révolution  $T_L$ . On précisera bien dans quel référentiel on travaille et quelle est alors l'expression du principe fondamental de la dynamique.
24. Etablir dans ce cas la troisième loi de Kepler. Déterminer un ordre de grandeur de  $T_L$ .

La période de révolution de la Lune autour de la Terre est de 27,32 j. On définit le mois lunaire comme la durée entre deux nouvelles lunes (lune invisible), durée appelée aussi lunaison. Cette durée est de 29,53 j.

25. Quelles sont à chaque nouvelle lune les positions respectives du Soleil, de la Terre et de la Lune ?
26. Considérons le cas d'un calendrier « lunaire » de 12 mois, pour lequel le début du mois est fixé par une nouvelle lune. Pourquoi le nouvel an ne tombe-t-il pas chaque année sur le même jour du calendrier grégorien ? Connaissez-vous un exemple d'un tel calendrier lunaire ?

*Un moyen de repérer le temps non plus par rapport aux saisons ou à des phénomènes naturels est de fabriquer des oscillateurs, qui peuvent être de natures très variées.*

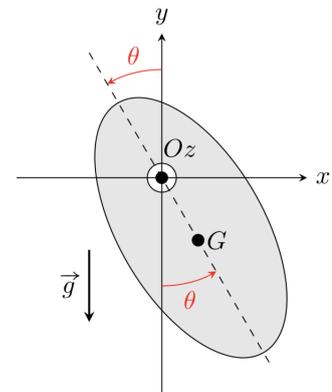
### B - Horloge à balancier

Au XVII<sup>ème</sup> siècle, devant la nécessité d'avoir des références de temps de plus en plus précises, notamment pour la navigation maritime, C. Huygens a construit la première horloge à balancier.

Un pendule est composé par un solide de masse  $m$ , de centre d'inertie  $G$ , mobile autour d'un axe horizontal  $Oz$  et de moment d'inertie  $J$  par rapport à cet axe.

La position du pendule est repérée par l'angle  $\theta$  entre la droite  $(OG)$  et la verticale descendante. On notera  $a$  la distance  $OG$ . L'étude sera menée dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen. Les frottements au niveau de l'axe de rotation et les frottements de l'air seront négligés.

Le pendule ainsi décrit se trouve dans le champ de pesanteur terrestre caractérisé par le vecteur  $\vec{g}$  tel que  $\vec{g} = -g\vec{e}_y$ .



27. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par l'angle  $\theta$ .

28. Résoudre cette équation différentielle en considérant que le pendule est lâché à  $t = 0$  sans vitesse initiale d'un angle  $\theta_0$  considéré petit.
29. En déduire la période  $T$  des petites oscillations du pendule autour de sa position d'équilibre, repérée par  $\theta = 0$ . On exprimera  $T$  en fonction de  $J$ ,  $m$ ,  $g$  et  $a$ .
30. On suppose qu'on ne peut plus faire l'approximation des petites oscillations. Déterminer l'expression de  $\dot{\theta}^2$ .
31. Donner l'expression de la période  $T(\theta_0)$  des oscillations sous la forme d'une intégrale en fonction de  $\theta_0$ ,  $\theta$  et des paramètres caractéristiques du système. *On ne demande pas de calculer cette intégrale.*
32. On a maintenant un couple de frottement :  $\vec{\Gamma} = -\alpha\omega\vec{u}_z$ . Quelle est la nouvelle équation différentielle satisfaite par  $\theta$  ?
33. Montrer que si on reste dans l'approximation des petits angles avec les mêmes conditions initiales que précédemment et si on considère  $\alpha$  très faible, le mouvement est décrit par :

$$\theta(t) = \theta_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \cdot \cos\left(2\pi \frac{t}{T_1}\right)$$

On exprimera  $\tau_1$  et  $T_1$ . Quelle est l'influence de l'amortissement sur la pseudo-période du pendule ?

34. Pour l'horloge étudiée, on compte que l'amplitude des oscillations est divisée par 2 au bout de  $n = 150$  oscillations. En déduire une expression de  $\alpha$ .
35. Cet amortissement se traduit par une perte d'énergie de 0,5 mJ à chaque oscillation (de 1 s). Un « poids » de 5 kg relié au mécanisme descend régulièrement pour compenser cette perte d'énergie et ainsi entretenir le mouvement. Lorsque ce « poids » est descendu d'un mètre, il faut « remonter » l'horloge. Au bout de combien de temps faudra-t-il remonter l'horloge ?

## C - Oscillateurs hydrauliques

Il est possible de concevoir un oscillateur de relaxation de nature hydraulique, s'inspirant en quelque sorte du vase dit de Tantale (Figure 3).

Le système est constitué d'un réservoir cylindrique (section d'aire  $S_r$ ) relié au niveau de sa base (point  $B$ ) à un siphon ( $BCD$ ) dont le tube a une section d'aire  $S_t$ . On considère que  $S_r \gg S_t$ .

Le niveau bas (point  $B$ ) est situé à la cote  $z_B$ , le niveau haut (point  $C$ ) à la cote  $z_C$  et la sortie (point  $D$ ) à la cote  $z_D = 0$ . Le point  $D$  est donc pris comme origine des cotes. On note  $z$  le niveau d'eau libre dans le réservoir.

Le fluide, de l'eau, est supposé incompressible et non visqueux.

Le siphon fonctionne de la manière suivante :

- ▷ Lorsque  $z$  croît, il s'amorce et débite de l'eau par la section en  $D$  dès que  $z \geq z_C$ .
- ▷ Lorsque  $z$  décroît, le siphon continue de débiter tant que  $z > z_B$  et il se désamorce (le débit sortant est alors nul) dès que  $z = z_B$ .

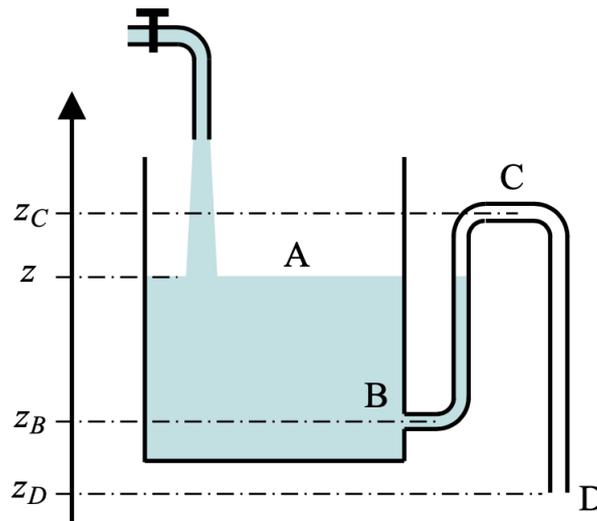


FIGURE 3 – Oscillateur de relaxation hydraulique

Un robinet injecte de l'eau dans le réservoir avec un débit volumique constant  $D_e$  exprimé en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , mais cela sans perturber le comportement du fluide dans le réservoir. Expérimentalement, on peut observer, selon la valeur de  $D_e$ , un remplissage et une vidange périodique du vase entre les niveaux  $z_B$  et  $z_C$ .

**36.** Rappeler la relation de Bernoulli en indiquant les conditions de validité.

### C.1 - Etude de la phase de remplissage

On commence à remplir le réservoir cylindrique de section  $S_r$ . On note  $v_A$  la vitesse de progression du niveau d'eau.

- 37.** Comment se comporte l'eau dans le siphon après le passage à la cote  $z_B$ ? Quelle approximation peut-on faire?
- 38.** Déterminer l'équation différentielle donnant le niveau d'eau  $z$  dans le réservoir en fonction du temps, en déduire l'expression de  $z(t)$ . Pour cela, on choisit l'instant  $t = 0$  comme celui du passage à la cote  $z_B$ .
- 39.** Quelle durée, notée  $t_1$ , faut-il pour que le niveau d'eau passe de la cote  $z_B$  à la cote  $z_C$ ?
- 40.** Que se passe-t-il alors? Dessiner alors le système dans cette nouvelle configuration.

### C.2 - Etude de la phase de vidange

- 41.** Déterminer l'expression de la vitesse  $v_D$  de sortie de l'eau au point  $D$ , en tenant compte de la forte différence entre les sections  $S_r$  et  $S_t$ .
- 42.** En déduire l'expression du débit volumique  $D_t$  en sortie du siphon au point  $D$ .
- 43.** En tenant compte que le récipient se remplit avec le débit volumique  $D_e$  et se vide avec le débit volumique  $D_t$  obtenu en Q42., trouver l'équation différentielle donnant le niveau d'eau  $z(t)$  dans le réservoir.

44. En raisonnant sur  $\frac{dz}{dt}$  au début de la vidange et à la fin de la vidange, montrer qu'il ne peut y avoir vidange effective que si  $D_e$  est inférieur à une valeur limite valable pour toute la phase de vidange. Comment choisir alors la valeur de  $D_e$  ?
45. Montrer que pour certaines valeurs de  $D_e$  la vidange peut s'arrêter pour une cote  $z_0$  telle que  $z_B < z_0 < z_C$ . Déterminer l'expression de cette cote. Expliquer cet effet par un raisonnement physique.
46. On suppose que  $D_e$  est suffisamment petit pour être négligeable pendant toute la phase de vidange. Donner alors la nouvelle forme de l'équation différentielle régissant  $z(t)$ , déterminer l'expression de  $z(t)$  et en déduire la durée de vidange  $t_2$  nécessaire pour que le niveau d'eau passe de la cote  $z_C$  à la cote  $z_B$ .

### C.3 - Bilan sur les oscillations

47. Donner l'expression de la période des oscillations.
48. Représenter graphiquement  $z$  en fonction du temps sur 2 périodes.