

CHIMIE, MÉCANIQUE ET UN PEU DE THERMO

VENDREDI 5 AVRIL 2024 - DURÉE 3H

- ★ La calculatrice est autorisée.
- ★ Il sera tenu le plus grand compte du soin, de la présentation, et de la rédaction.
- ★ Chaque réponse doit être justifiée. Toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

I. Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposée sur une rondelle en acier.

La surface métallique $S = 9,6 \text{ cm}^2$ de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer constituant l'acier en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Ce traitement conduit à l'obtention d'une solution S_0 d'un volume total $V_0 = 100 \text{ mL}$ contenant tous les ions cités ci-avant.

Dissolution de la rondelle dans l'acide nitrique, obtention de la solution S_0

L'acide nitrique pur se présente sous forme d'un liquide moléculaire, très soluble dans l'eau.

1. Donner les configurations électroniques des atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental. Citer le nom des trois règles utilisées.
2. Rappeler la formule brute de la molécule d'acide nitrique et proposer le schéma de Lewis associé le plus probable (l'azote est central et l'hydrogène est relié à un oxygène).
3. Rappeler quels sont les ions contenus dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Justifier la réponse en écrivant et justifiant la réaction qui s'est produite lorsqu'on a dissous de l'acide nitrique initialement pur dans de l'eau.
4. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la surface en zinc de la rondelle est traitée par la solution aqueuse d'acide nitrique lors de la constitution de la solution S_0 .

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :

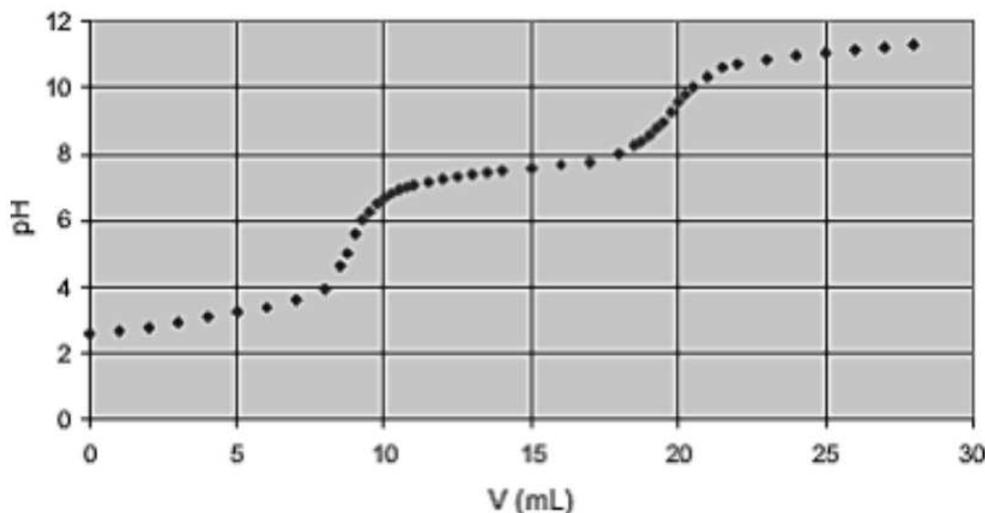


5. Établir puis calculer la constante d'équilibre K^0 de la réaction précédente à partir des potentiels standard des deux couples. Cette réaction permet-elle le passage de la totalité du zinc en solution ? À quelle condition ?

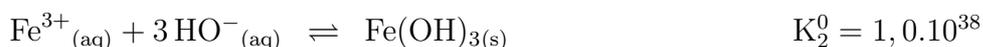
Titrages

Le titrage pH-métrique simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

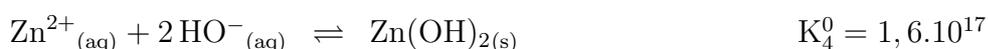
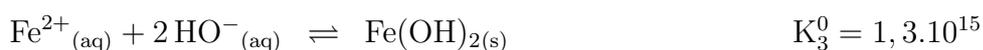
Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume $V_1 = 50$ mL de la solution S_0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $C = 0,050$ mol.L⁻¹. La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



- ★ le premier saut pour un volume versé $V_{\text{éq1}} = 8,8$ mL correspond au titrage simultané des ions H^+ et Fe^{3+} selon les équations chimiques :



- ★ le second saut pour un volume versé $V_{\text{éq2}} = 19,8$ mL correspond au titrage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} selon les équations chimiques :



- Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
- En considérant une solution qui contiendrait des ions Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} , chacun dans une concentration usuelle de $C_{\text{tra}} = 0,10$ mol.L⁻¹, déterminer à partir de quelles valeurs, respectivement $[\text{HO}^-]_{\text{min1}}$, $[\text{HO}^-]_{\text{min2}}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{min3}}$ de la concentration en ions HO^- les précipités $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ commencent à se former.
- En déduire les pH correspondants notés pH_{min1} , pH_{min2} et pH_{min3} .
- Représenter sous forme de diagrammes d'abscisse pH les domaines de stabilité des couples de précipitation $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{3+}$, en précisant si les domaines sont des domaines d'existence ou de prédominance.
- En faisant le lien entre le diagramme précédent et la courbe pH-métrique du titrage, justifier que les ions H^+ et Fe^{3+} soient titrés simultanément, et avant les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , eux-mêmes titrés simultanément.
- Déterminer la quantité de matière totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , notée n_{ZnFe0} , dans le volume V_0 de solution S_0 .

12. Une fois le titrage terminé, doit-on verser le contenu du bécher à l'évier, dans le bidon des déchets organiques ou dans le bidon portant l'indication « métaux » ?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré rédox (ferroïne) un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_0 par une solution de sulfate cérique ($\text{Ce}^{4+} + \text{SO}_4^{2-}$) à la concentration $C' = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Seuls les ions Fe^{2+} réagissent selon l'équation $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$. Le volume versé à l'équivalence vaut $V_{\text{éq3}} = 18,3 \text{ mL}$.

13. Déterminer la quantité de matière n_{Fe0} en ions Fe^{2+} dans le volume V_0 de solution S_0 .
 14. En déduire la quantité de matière n_{Zn0} en ions Zn^{2+} dans le volume V_0 de solution S_0 .
 15. En déduire, en μm , l'épaisseur e de zinc déposé sur la rondelle.

DONNÉES :

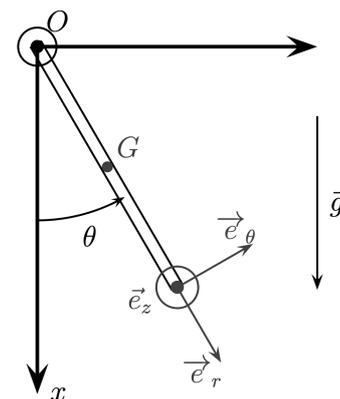
- * On se place à 25°C
- * $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0,059 \text{ V}$ à 25°C
- * Masse molaire du zinc : $M_{\text{Zn}} = 65,41 \text{ g.mol}^{-1}$
- * Masse volumique du zinc : $\rho_{\text{Zn}} = 7,134 \text{ g.cm}^{-3}$
- * L'acide nitrique est un acide fort dans l'eau

II. Loi de Murphy et tartine à la confiture

Les deux parties sont indépendantes.

III. Approche énergétique du pendule pesant

Un pendule pesant est constitué d'une tige homogène de masse m et de longueur ℓ en pivot parfait autour de l'axe Oz . Sa position est repérée par l'angle θ . Le moment d'inertie de la tige par rapport à l'axe Oz est $J_{Oz} = \frac{1}{3}m\ell^2$. On notera g l'accélération de la pesanteur.



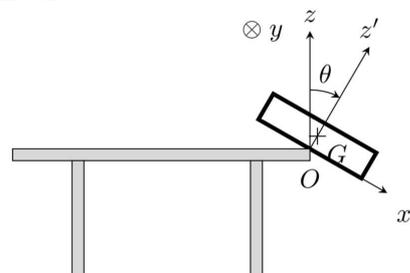
1. Donner l'énergie cinétique de la tige à un instant quelconque.
2. Faire de même avec son énergie potentielle de pesanteur en fonction de θ et des données du problème
3. Outre celle du poids, quelles sont les actions extérieures subies par la tige ? Quelle est leur puissance ?
4. En déduire les positions d'équilibre et leur stabilité.
5. Déterminer, par la méthode énergétique de votre choix, l'équation du mouvement de la tige.
6. La résoudre dans le cadre de petites oscillations sachant qu'initialement la tige est dans la position verticale $\theta = 0$ avec une vitesse angulaire $\dot{\theta}_0 > 0$.
 Donner une condition sur $\dot{\theta}_0$ pour être effectivement dans cette approximation.
7. On ne se place plus forcément dans le cadre des petites oscillations. En faisant une étude énergétique, montrer que suivant les valeurs de $\dot{\theta}_0$ deux types de mouvements sont possibles. Les décrire. Quelle valeur de $\dot{\theta}_0$, notée $\dot{\theta}_c$, est à la limite des deux situations ?

IV. Loi de Murphy

La loi de Murphy, autrement nommée théorème de la tartine à la confiture, est une loi empirique bien connue qu'on pourrait énoncer sous la forme « Tout ce qui est susceptible de mal se passer se passera mal ». L'objectif de cet exercice est de montrer que, malheureusement, la loi de Murphy a de bonnes raisons d'être vérifiée ... au moins en ce qui concerne les tartines à la confiture.

On modélise la tartine à la confiture par un parallélépipède de masse m , de longueur $2a$ dans la direction x' , de largeur $2b$ dans la direction y et d'épaisseur $2e$ dans la direction z' . Cette tartine est initialement posée sur une table de hauteur h .

On pourra remarquer que la base $(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{z'})$ correspond à une base polaire, telle que $\vec{e}_r = \vec{e}_{z'}$ et $\vec{e}_\theta = \vec{e}_{x'}$.



Sans faire attention, un maladroit la pousse très lentement vers le bord de la table. Quand le milieu de la tartine atteint le bord, elle entame une rotation autour de l'axe Oy . Dans un premier temps, la tartine ne glisse pas sur la table pendant la rotation.

L'action mécanique de la table sur la tartine est modélisée par une force de réaction

$$\vec{R} = R_T \vec{u}_{x'} + R_N \vec{u}_{z'}$$

dont O est le point d'application. L'inclinaison de la tartine est repérée par l'angle θ . Le moment d'inertie de la tartine par rapport à l'axe Oy vaut

$$J_y = \frac{1}{3} m (a^2 + 4e^2)$$

8. Quelle est la puissance de la force de réaction \vec{R} ? En déduire l'expression de $\dot{\theta}^2$ en fonction de g , e , a et θ .
9. En déduire l'équation reliant $\ddot{\theta}$ et $\sin(\theta)$.
10. Retrouver cette équation en appliquant le théorème du moment cinétique.
11. Déterminer, en fonction de m , g , e , a et θ , les composantes R_T et R_N de \vec{R} .
Simplifier ces expressions en tenant compte des dimensions réelles d'une tartine à la confiture : $a \simeq 5$ cm et $e \simeq 5$ mm.

La loi de Coulomb du frottement solide indique que la tartine ne glisse pas tant que $|R_T| \leq \mu |R_N|$ où $\mu \simeq 1$ est le coefficient de frottement solide.

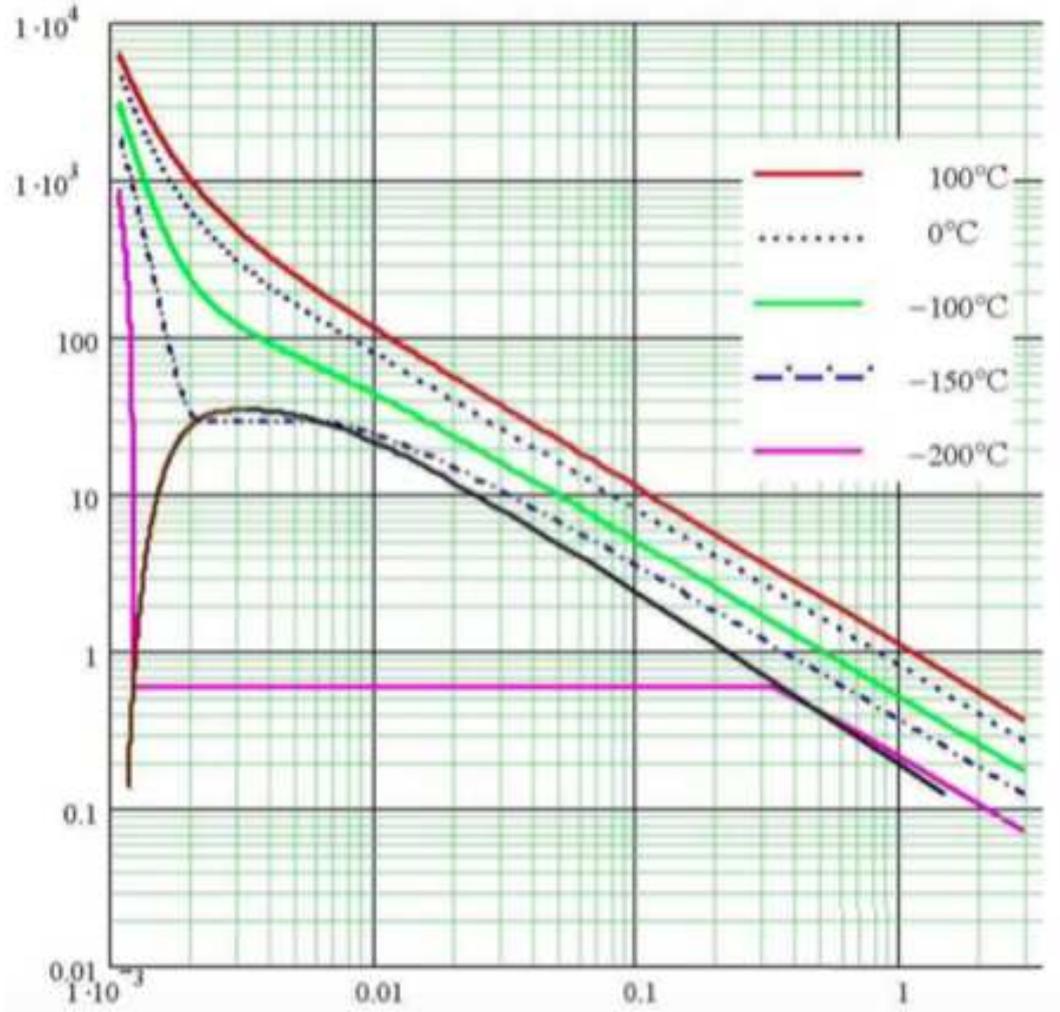
12. Déterminer l'angle θ_0 à partir duquel la tartine commence à glisser.
En déduire la vitesse angulaire $\dot{\theta}_0 = \dot{\theta}(t=0)$ de la tartine à cet instant.

À partir de cet instant pris comme origine des temps $t = 0$, la tartine quitte la table en un temps très bref en conservant quasiment la même orientation θ_0 et la même vitesse angulaire $\dot{\theta}_0$. On suppose que la tartine ne retouche plus la table et on néglige les frottements de l'air.

13. Déterminer la loi horaire $z_G(t)$, où G est le centre d'inertie de la tartine, une fois qu'elle a quitté la table.
En déduire l'instant τ auquel la tartine touche le sol.
14. Supposons que pendant la phase de vol, la vitesse angulaire de la tartine reste constamment égale à $\dot{\theta}_0$. Déterminer la loi horaire $\theta(t)$.
15. À l'aide des deux questions précédentes, conclure quant au côté sur lequel va tomber la tartine. On prendra $h = 75$ cm et $g = 9,8$ m.s⁻².
16. Deux martiens prennent leur petit-déjeuner. Sont-ils eux aussi soumis à la loi de Murphy ? L'accélération de la pesanteur sur Mars vaut 3,7 m.s⁻².

V. Stockage du diazote

On donne ci-après le diagramme de Clapeyron logarithmique du diazote, la pression en ordonnée étant en bar et le volume massique en abscisse étant en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.



1. Calculer le nombre N de molécules dans un volume $V = 1,0 \text{ L}$ de diazote gazeux à la pression atmosphérique et à température ambiante (on précisera la température retenue).
2. Le diazote peut-être conservé à $\theta_1 = -200 \text{ °C}$ dans un vase Dewar qu'on suppose parfaitement étanche et isolant. Il coexiste alors à l'équilibre du diazote liquide et du diazote gazeux. Déterminer la fraction massique x_{V1} de diazote gazeux dans une masse $m_1 = 5,0 \text{ kg}$ de diazote stockée dans un vase Dewar de volume $V_1 = 10 \text{ L}$.
3. On peut aussi conserver le diazote dans une bouteille à température ambiante sous pression élevée. Quel est l'état physique du diazote dans la bouteille? Sous quelle pression P_2 faut-il le maintenir pour stocker une masse $m_2 = 10 \text{ kg}$ dans un volume de $V_2 = 1,0 \text{ m}^3$?

DONNÉES :

- ★ Le diazote gazeux est assimilé à un gaz parfait
- ★ Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- ★ Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

