

DM08 : Sujet d'entraînement (Temps indicatif 3h)**Expérimenter avec un morceau de Scotch® : pelage d'un ruban adhésif**

Conditionné sous forme de rouleau, un ruban adhésif (généralement désigné par le terme « Scotch® ») est constitué de deux couches solidaires l'une de l'autre : une couche « molle » sur la face interne (celle qui colle) et une couche « dure » sur la face externe du rouleau (qui paraît néanmoins souple car très fine). L'épaisseur de l'ensemble est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. On propose d'étudier dans ce problème quelques expériences mettant en jeu les propriétés — adhésives ou autres — des rubans adhésifs.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent être consignées ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour explorer ces pistes et élaborer un raisonnement.

Ce sujet est accompagné d'un document réponse à rendre avec la copie. Les quatre parties sont indépendantes entre elles.

A Pelage d'un ruban adhésif collé sur un substrat plan**A.1 Principe de l'essai de pelage**

Pour tester les propriétés d'adhésion d'un ruban adhésif, on réalise généralement des essais de pelage. Pour cela, on commence par coller le ruban adhésif à tester sur un support rigide. Puis on mesure la force $F_p = \|\vec{F}_p\|$ qu'il est nécessaire d'appliquer à l'extrémité du ruban pour le décoller du support tout en maintenant un angle θ constant entre le support et la portion de ruban décollée (figure 1).

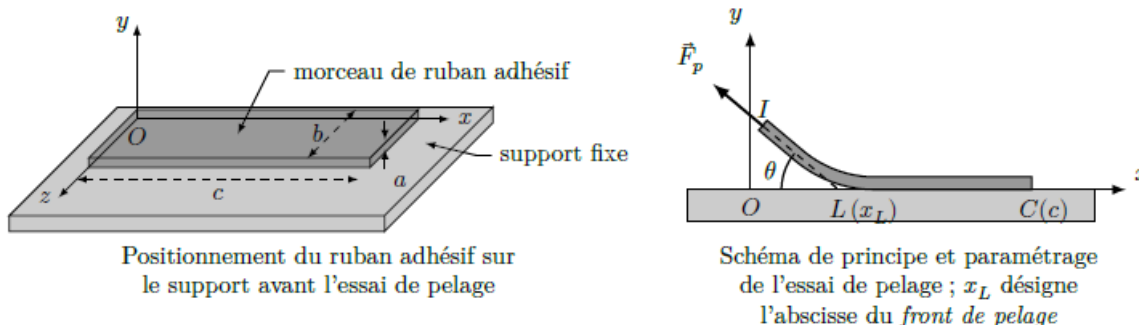


FIGURE 1 – Pelage d'un morceau de ruban adhésif

1. Au niveau microscopique, les interactions qui permettent l'adhésion du ruban sur le support sont des liaisons de van der Waals. Citer un autre type de liaison chimique et comparer qualitativement l'énergie de liaison de ce type de liaison à celle d'une liaison de van der Waals.
2. En première approximation, la force de van der Waals entre deux molécules distantes de r dérive du potentiel de Lennard-Jones :

$$E_{LJ}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

où α et β sont deux constantes positives.

- (a) Identifier, en justifiant, le caractère attractif ou répulsif de chacun des deux termes figurant dans cette expression.
- (b) Représenter l'allure de $E_{LJ}(r)$ en fonction de r . Indiquer graphiquement à quoi correspond l'énergie de liaison entre les deux molécules.
- (c) Justifier qualitativement que le travail W_{adh} que doit fournir l'opérateur pour décoller le ruban adhésif du support est proportionnel à l'aire A de la surface de contact entre le ruban et son support.

Pour la suite du problème, on note $W_{adh} = \gamma A$, où γ est une constante positive caractéristique du ruban et du support mis en contact.

3. On considère dans cette question que le décollement se fait de façon quasi-statique et que le ruban est parfaitement inextensible. Le problème étant invariant par translation selon Oz , on raisonne dans le plan Oxy . On rappelle que l'angle θ reste constant au cours de cette opération.

- (a) Exprimer le déplacement élémentaire $d\vec{\ell}_I$ du point I (point d'application de la force $\vec{F}_p$) lorsque le front de pelage (figure 1) progresse de dx_L , ainsi que le travail élémentaire δW_p de la force de pelage associé à cette progression.
- (b) En déduire l'expression de F_p en fonction de γ , b et θ .

4. Le dispositif utilisé en pratique est représenté sur la figure 2. Le pelage est réalisé au moyen d'une tige horizontale, de rayon r_0 , en rotation autour de son axe, et sur laquelle s'enroule le ruban au cours de l'essai (l'axe de la tige est fixe dans le référentiel du laboratoire et situé à une hauteur ℓ_0 au-dessus du support). Le support sur lequel est collé l'autre extrémité du ruban est animé d'un mouvement de translation horizontale à la vitesse constante $\vec{V}_0$ dans le référentiel du laboratoire.

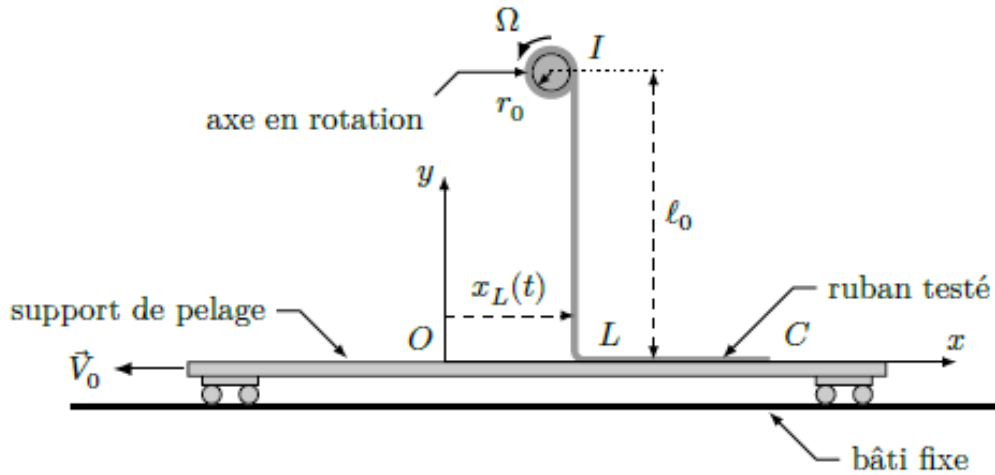


FIGURE 2 – Schéma du dispositif pratique utilisé pour l'essai de pelage. Le repère Oxy est lié au support de pelage. Les points I et L correspondent aux limites entre les parties collée et décollée du ruban

- (a) Le repère Oxy étant lié au support, quelle loi d'évolution $x_L(t)$ devrait-on observer si l'angle θ reste constant ?
- (b) On rappelle que le ruban est supposé inextensible. Comment doit-on choisir Ω et $\|\vec{V}_0\|$ pour maintenir un angle de pelage constant au cours de l'essai ?
- (c) Initialement, le ruban est positionné de sorte à avoir un angle de pelage $\theta \approx 90^\circ$. Commenter ce choix.

A.2 Modélisation du comportement dynamique du ruban au cours de l'essai

La loi d'évolution de $x_L(t)$ prévue précédemment n'est pas toujours observée en pratique car le ruban présente un comportement légèrement élastique. Au début de l'essai, le ruban commence en effet par se tendre sans se décoller. Puis, lorsque la tension est suffisante, le décollement se produit brutalement, réduisant par conséquent la tension. Le décollement s'arrête alors spontanément, jusqu'à ce que la poursuite du mouvement tende suffisamment le ruban pour que le décollement reprenne, et ainsi de suite... Ce phénomène périodique, connu sous le nom de « stick-slip » (ou « collé-glissé »), est à l'origine du bruit caractéristique du décollement d'un ruban adhésif : « sciiich ».

Dans le référentiel $\mathcal{R}$ lié au support de pelage, la dynamique du front de pelage s'apparente à celle du système masse-ressort représenté sur la figure 3. La portion de ruban au contact du support est modélisée par la masse m tandis que la portion décollée du ruban est modélisée par le ressort de raideur k , de longueur à vide ℓ_0 et dont l'extrémité I est animée d'un mouvement rectiligne et uniforme à la vitesse $\vec{V}_P = -\vec{V}_0$. L'action du support sur le ruban est modélisée par une force de frottement $\vec{f} = f\vec{e}_x$ obéissant aux lois suivantes :

- la masse m ne glisse pas sur le support tant que $\|\vec{f}\| < F_p$;
- lorsque la masse m glisse sur le support, la force $\vec{f}$ s'oppose au glissement et $\|\vec{f}\| = (1 - \epsilon)F_p$ (avec ϵ une constante telle que $0 < \epsilon < 1$).

On néglige l'action de la pesanteur sur l'évolution du système.

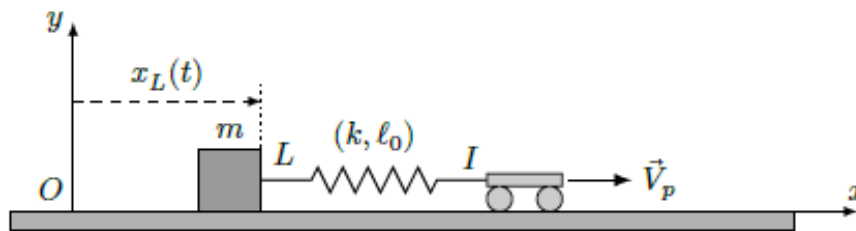


FIGURE 3 – Système modèle pour l'étude du mouvement stick-slip

- Le référentiel $\mathcal{R}$ lié au support de pelage peut-il être considéré comme galiléen ?
- À $t = 0$, on a $x_L(0) = 0$ et $\ell(0) = \ell_0$. Exprimer la longueur $\ell(t)$ du ressort pour $t > 0$ en fonction de ℓ_0 , $V_p = \|\vec{V}_p\|$, $x_L(t)$ et t .
- On suppose de plus que $\dot{x}_L(0) = 0$. Montrer que l'évolution du système pour $t > 0$ commence nécessairement par une phase de *stick* (le ruban se tend sans se décoller). Déterminer à quel instant t_0 se termine cette phase.
- Établir l'équation du mouvement de la masse m lors de la phase suivante (phase de *slip*). Identifier la pulsation propre ω_0 du système.
- La solution de l'équation précédente s'écrit sous la forme

$$x_L(t') = C_1 \cos(\omega_0 t') + C_2 \sin(\omega_0 t') + V_p t' + C_3 \quad \text{avec} \quad t' = t - t_0$$

Déterminer les expressions des constantes C_1 , C_2 et C_3 correspondant à cette phase du mouvement.

- Une simulation numérique permet de représenter l'évolution de la solution *mathématique* $x_L(t')$ précédente pour différentes valeurs de la vitesse de pelage V_p . Les paramètres choisis pour réaliser cette simulation sont :

$$\epsilon = 0,15 \quad F_p/k = 1,0 \text{ mm} \quad \omega_0 = 1,0 \times 10^4 \text{ rad s}^{-1}$$

Les courbes correspondant à $V_p = 2,0 \text{ m s}^{-1}$ et $V_p = 20 \text{ m s}^{-1}$ sont reproduites sur les figures A et B du document-réponse. Ces courbes sont accompagnées des portraits de phase du système, pour lesquels on représente $v_L(t') = \frac{dx_L}{dt'}(t')$ en fonction de $\ell(t') - \ell_0$.

- En justifiant votre raisonnement par des considérations graphiques précises, indiquer, pour chacune des deux vitesses de pelage, si la phase de slip perdure indéfiniment ou si elle cesse à un instant t'_1 que l'on identifiera clairement sur les courbes.
- Dans le(s) cas où la phase de slip cesse, représenter (directement sur les figures A et/ou B du document réponse) l'allure de la solution physique $x_L(t')$ réellement obtenue.

B Préparation du substrat préalablement à l'essai de pelage

Quel que soit le type de colle à déposer (y compris celle présente sur le ruban adhésif) et le type de surface ciblée, on ne peut obtenir une force d'adhérence élevée et stable dans le temps qu'après un traitement chimique préalable. Cela est particulièrement vrai pour les métaux pour lesquels le défaut de force d'adhérence provient généralement de la fine couche d'oxyde ou bien de lubrifiants, d'huile de coupe, de graisse d'étréage, etc. dus au procédé de fabrication, présente à la surface de la plupart des métaux.

Un traitement particulièrement simple et encore très souvent utilisé consiste à attaquer le métal avec un acide. Ainsi, les atomes de surface sont oxydés et partent en solution entraînant avec eux les oxydes et autres impuretés.

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; l'air est un mélange de 20 % de O_2 et 80 % de N_2 .
- Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{S}) = 16$, $Z(\text{Cl}) = 17$.
- Potentiels redox standard à 298 K (les espèces non attachées à un couple redox sont électro-inactives) :

Couple	Fe^{2+}/Fe	H^+/H_2	Cu^{2+}/Cu	NO_3^-/NO
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,44	0	0,34	0,96

- Grandeurs thermodynamiques à 298 K :

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0	0	-297	-396
$S_m^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	205	192	248	257

B.1 Comparaison de différents acides minéraux

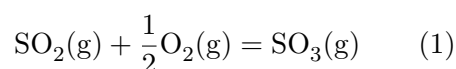
Dans cette partie on va comparer trois acides forts : les acides chlorhydrique (HCl en solution dans l'eau), sulfurique (H_2SO_4 en solution dans l'eau) et nitrique (HNO_3 en solution dans l'eau) en vue de décaper localement une surface métallique.

- Donner les structures de Lewis de HCl et de H_2SO_4 , sachant que l'élément soufre est situé en dessous de l'élément oxygène dans la classification périodique.
- On souhaite décaper une surface de cuivre (c'est-à-dire éliminer une partie des atomes de cuivre Cu(s) à la surface du métal). Parmi les trois acides présentés ci-dessus, expliquer quel(s) acide(s) il est possible d'utiliser et le(s)quel(s) il n'est pas possible d'utiliser.

B.2 Étude d'une étape de la synthèse de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est très souvent utilisé dans l'étape de décapage (parfois en combinaison avec de l'acide nitrique, du sulfate ferrique...). Il est obtenu industriellement par hydratation du trioxyde de soufre SO_3 obtenu par oxydation de SO_2 , lui-même issu du traitement du soufre.

On considère la réaction, à l'équilibre thermodynamique, d'équation :



Le taux de conversion α de cette réaction est défini par

$$\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2}}$$

La composition du système est systématiquement donnée en fraction molaire.

13. Optimisation des conditions expérimentales

Les figures 4, 5 et 6 présentent l'évolution du taux de conversion en fonction de la température pour différentes conditions opératoires. En analysant chacune de ces figures, proposer un ensemble de conditions opératoires permettant d'optimiser le taux de conversion de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre.

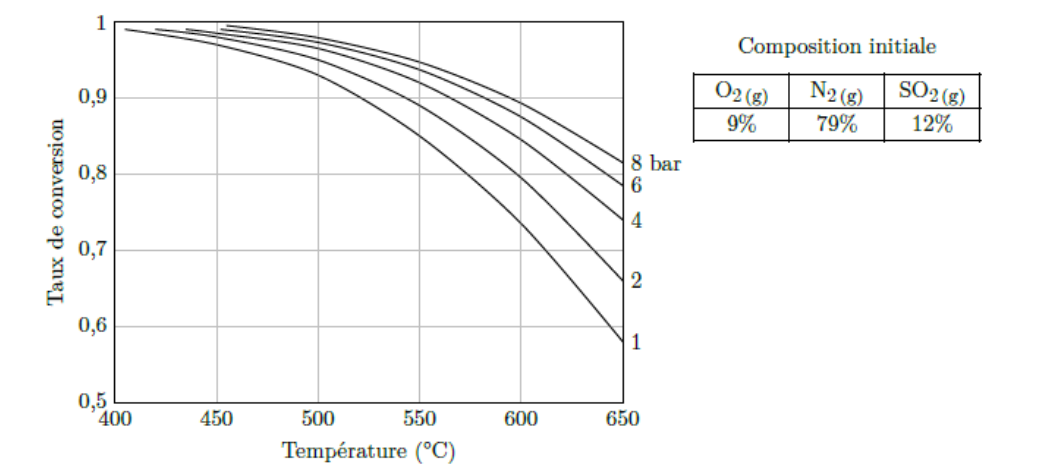


FIGURE 4 – Influence de la pression

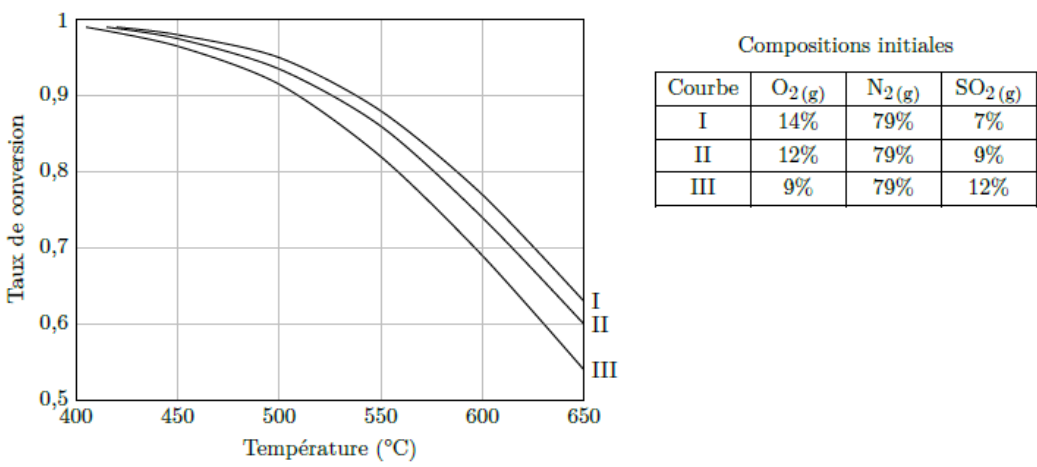


FIGURE 5 – Proportion initiale de N₂(g) et pression fixées

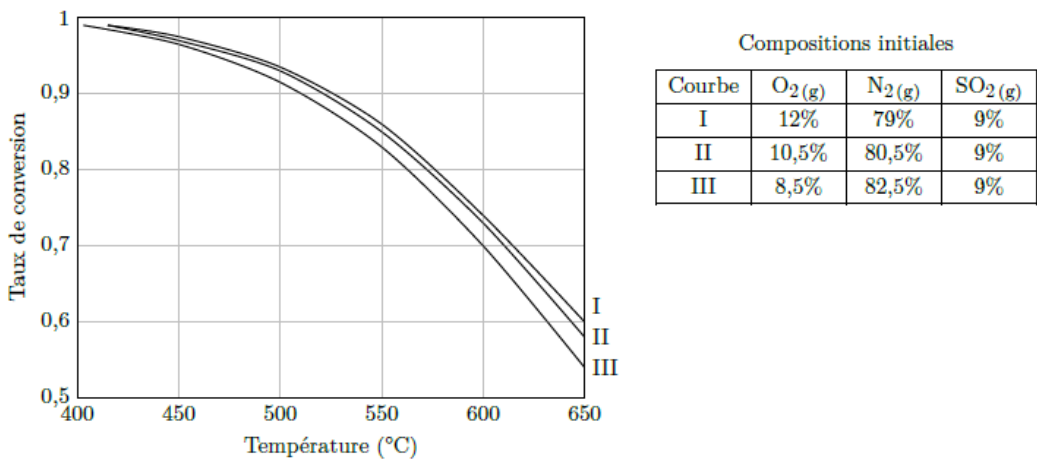


FIGURE 6 – Proportion initiale de SO₂(g) et pression fixées

14. Choix de la température – Approche théorique

Dans la suite de cette partie, on se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que les variations de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction avec la température sont supposées négligeables.

- Montrer que la constante d'équilibre K de la réaction (1) vérifie la loi $\ln K = k_1 + \frac{k_2}{T}$ où T est la température du milieu exprimée en kelvin.
- Préciser les valeurs numériques de k_1 et k_2 .
- Confronter l'expression de $\ln K$ au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.

15. Choix de la composition du système – Approche théorique

- Exprimer le taux de conversion α en fonction de la pression partielle en dioxygène du milieu P_{O_2} , de la constante d'équilibre de la réaction K et de la pression standard P° .
 - Confronter l'expression obtenue au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.
16. Pour déterminer s'il est préférable de travailler en présence de dioxygène pur ou d'air, on considère un système à l'équilibre auquel on ajoute une quantité dn_{N_2} de diazote, tous les autres paramètres étant inchangés. Le système se retrouve alors dans un état hors équilibre caractérisé par un quotient de réaction Q .
- Exprimer Q en fonction de la pression totale P , de P° , des quantités de matière à l'équilibre et de dn_{N_2} .
 - En déduire le sens d'évolution du système hors équilibre suite à l'ajout de diazote à T et P fixés. Confronter ce résultat au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.
 - Dans la pratique, le dioxygène pur n'est jamais utilisé. Proposer une explication.

C Mesure d'une différence d'indice optique à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder

Dans toute cette partie, l'air est assimilé au vide et on note c la célérité de la lumière dans le vide.

On dispose de deux lames transparentes à faces parallèles, de même épaisseur e (connue avec précision) et d'indices différents :

- une lame de référence $\mathcal{L}_0$, d'indice n_0 connu ;
- une lame d'essai $\mathcal{L}_e$, d'indice $n_e = n_0 + \Delta n$ (avec $\Delta n > 0$).

Pour mesurer Δn , on place chacune de ces lames dans un bras d'un interféromètre de Mach-Zehnder (figure 7).

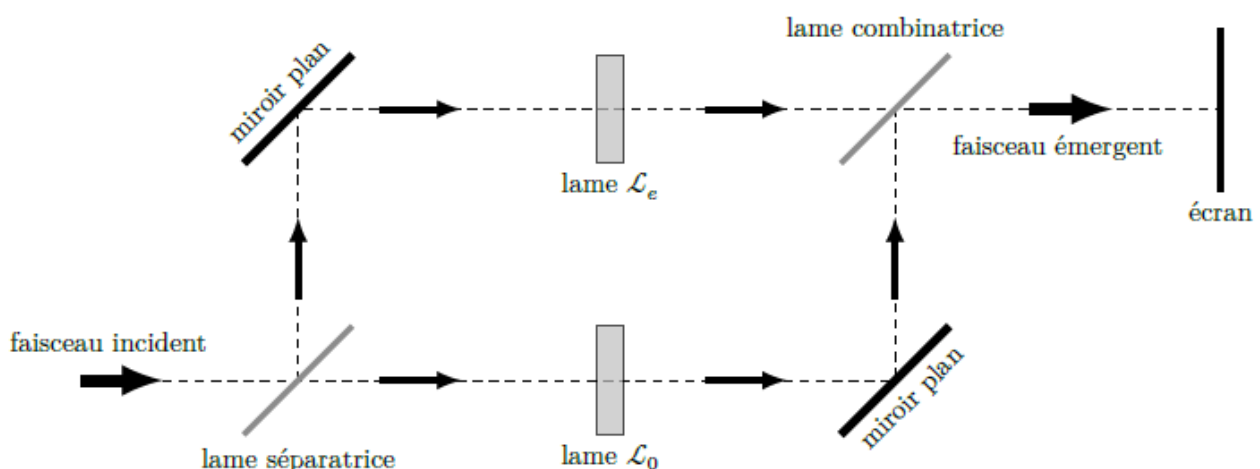


FIGURE 7 – Schéma de principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder et placement des lames étudiées.

De façon simple, l'interféromètre de Mach-Zehnder est constituée de deux lames semi-réfléchissantes et de deux miroirs plans (tous ces éléments sont parallèles entre eux). La lame semi-réfléchissante placée en entrée du dispositif est appelée lame séparatrice ; elle permet de diviser le faisceau incident en deux faisceaux secondaires orthogonaux entre eux et de même intensité. Les deux miroirs plans (un dans chaque bras de l'interféromètre) permettent d'orienter

les faisceaux secondaires vers la sortie du dispositif. La lame semi-réfléchissante placée en sortie du dispositif, rigoureusement identique à la lame séparatrice, est appelée lame combinatrice car elle permet de superposer les deux faisceaux secondaires en direction de l'écran (ou d'un photodétecteur).

17. L'interféromètre de Mach-Zehnder est un interféromètre à division d'amplitude. Citer le nom d'un autre interféromètre de ce type et dater approximativement son invention.
18. Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'accoler une lame compensatrice à la lame séparatrice dans ce dispositif ?
19. Le faisceau incident est un faisceau de lumière parallèle. On suppose que les deux lames sont orientées de façon à être éclairées sous incidence normale. Déterminer la différence de marche δ entre les deux faisceaux en sortie de l'interféromètre.
20. Dans le cas où le faisceau incident est monochromatique de longueur d'onde λ , exprimer l'intensité lumineuse I obtenue sur l'écran en sortie du dispositif (on se placera dans le cadre du modèle scalaire de la lumière et on notera I_0 l'intensité lumineuse obtenue sur l'écran en masquant l'un des deux miroirs). Décrire brièvement ce que l'on observe sur l'écran.
21. Pour quelle(s) longueur(s) d'onde l'intensité I est-elle maximale ?
22. Proposer un protocole de mesure de Δn à l'aide de ce dispositif (et de tout le matériel classique d'un laboratoire d'optique).

D Obtention de graphène par le procédé d'exfoliation « au Scotch® »

Le graphène est un cristal bidimensionnel, constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. En appliquant un simple morceau de Scotch® sur un cristal de graphite, les physiciens Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi, en 2004, à isoler et à observer une unique feuille de graphène. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour ces travaux. Le graphène s'est avéré être un matériau fascinant, aux propriétés électroniques exceptionnelles et donne lieu, depuis 2004, à des recherches variées à la fois en physique fondamentale et en physique appliquée.

Données

- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$; $Z(\text{C}) = 6$.
- Masse volumique du diamant : $\rho = 3520 \text{ kg m}^{-3}$.

D.1 Diagramme de phases du carbone

Le carbone solide existe sous deux variétés allotropiques aux propriétés physico-chimiques très différentes : le diamant (dur, cassant, transparent, isolant) et le graphite (mou, noir, conducteur). On donne sur la figure 8 le diagramme d'état du carbone.

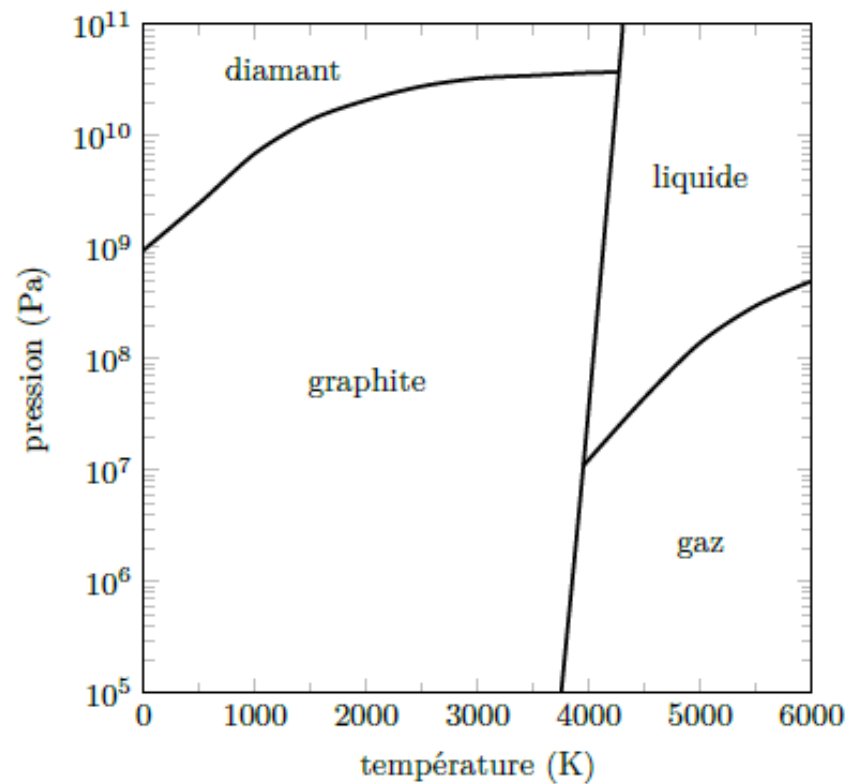


FIGURE 8 – Diagramme de phases du carbone

23. Quelle est la forme stable du carbone à 0°C sous 1 bar ?
24. Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?
25. Comment expliquer que des diamants puissent être achetés dans des bijouteries ?

D.2 Structure cristallographique du diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

26. Dessiner la maille du diamant.
27. Quelle est la compacité de l'édifice en supposant qu'il y a tangence entre atomes de carbone les plus proches ?
28. La masse volumique du diamant vaut 3520 kg m^{-3} . En déduire la distance séparant deux atomes de carbone.

D.3 Structure cristallographique du graphite et comparaison

Le graphite présente une structure en feuillets superposés de type ABAB. Au sein d'un même feuillet, les carbones ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de liaison de 141 pm. La maille hexagonale associée à la structure est représentée figure 9.

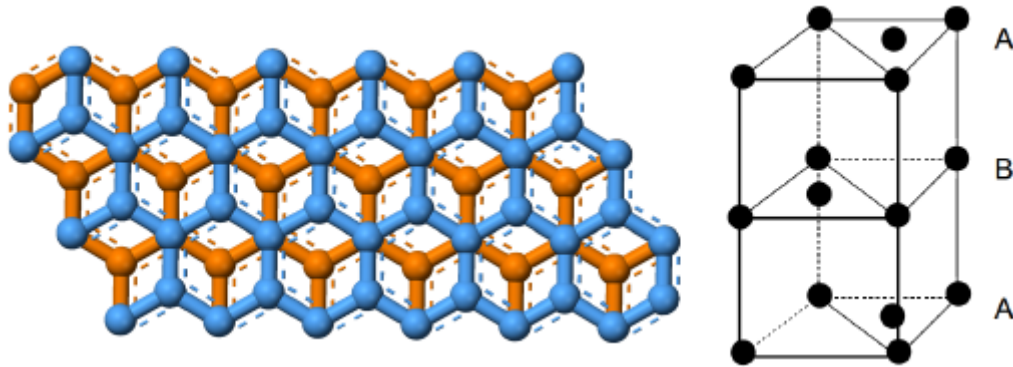


FIGURE 9 – À gauche : représentation schématique des feuillets du graphite vus de dessus. À droite : maille hexagonale du graphite.

29. Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille.

30. La densité du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23, en déduire une fourchette pour la distance entre deux feuillets.

31. En comparant les différentes distances entre atomes de carbone rencontrées dans cette partie, discuter la nature des liaisons C-C dans le diamant, dans les feuillets du graphite et entre les feuillets du graphite. Commenter.

D.4 Du graphite au graphène

Le graphène correspond à un unique feuillet d'atomes de carbone constituant le graphite. La figure 10 explique comment obtenir un tel feuillet à partir d'un bloc de graphite (tiré d'une mine de crayon par exemple) et d'un morceau de ruban adhésif.

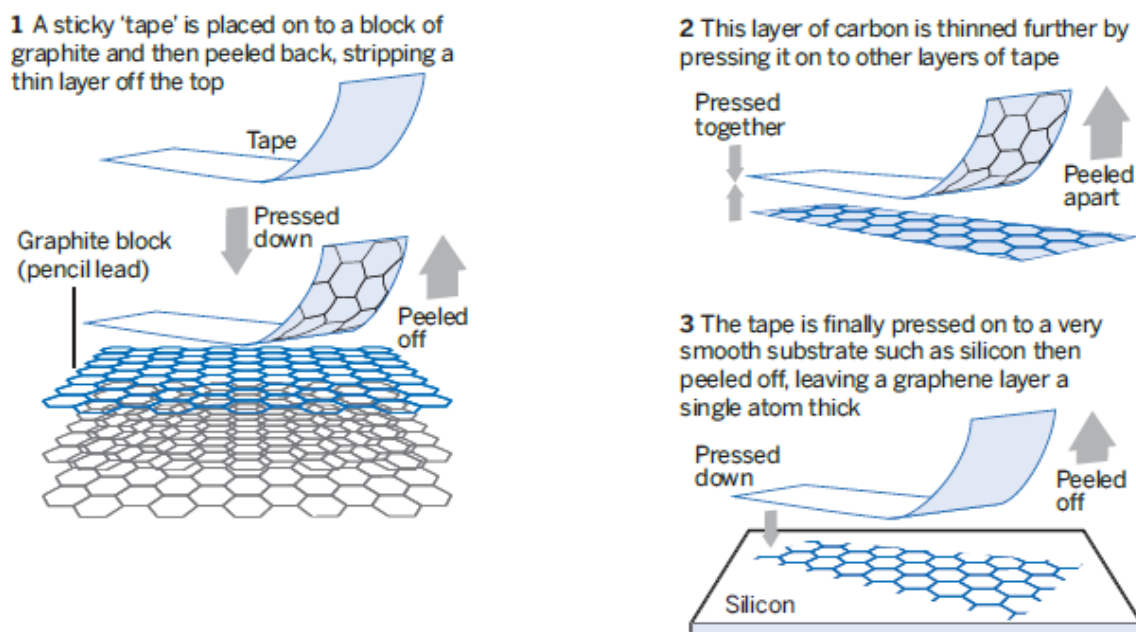


FIGURE 10 – Illustration extraite de l'article « Faster, stronger, bendier » de Clive Cookson, publié dans *Financial Times* du 28 janvier 2013

32. À partir d'arguments qualitatifs uniquement, justifier la faisabilité d'un tel procédé.

33. Dans le domaine de la recherche, le graphène est particulièrement étudié pour ses propriétés électroniques exceptionnelles. Comment expliquer simplement les propriétés conductrices du graphène ?

Annexe

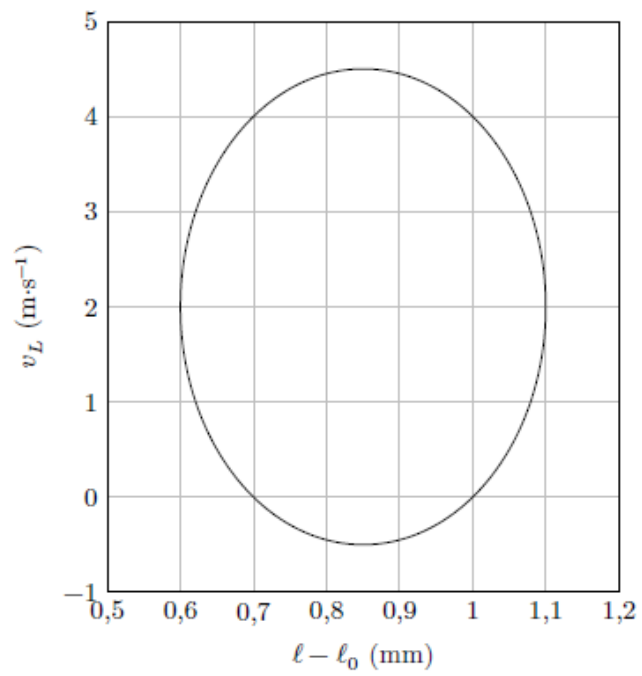
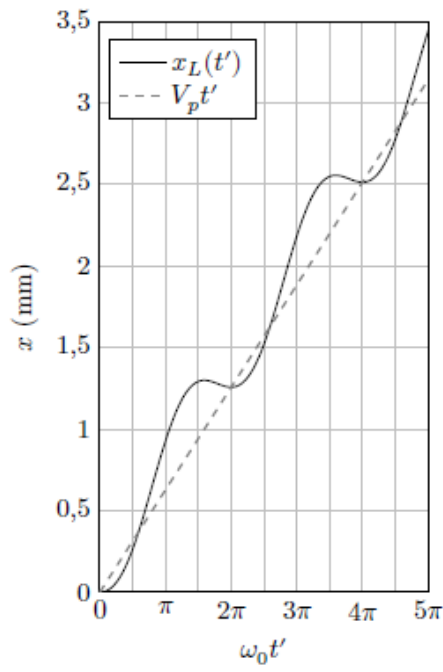


Figure A Résultats de la simulation numérique pour $V_p = 2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

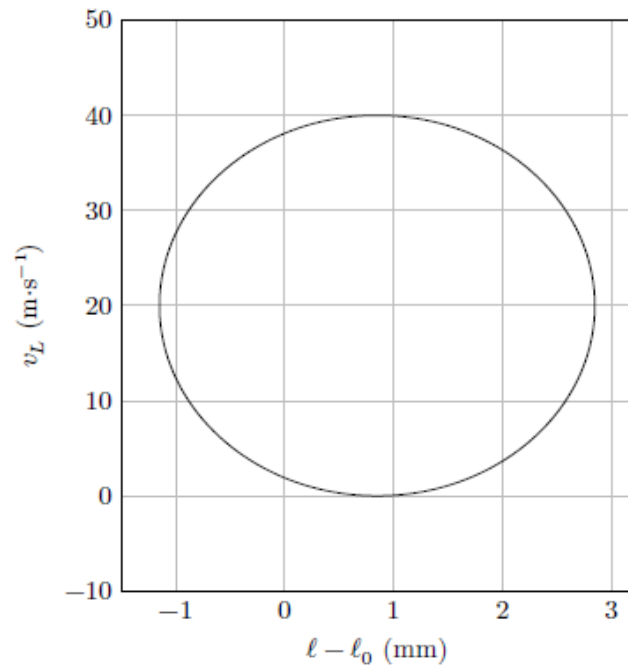
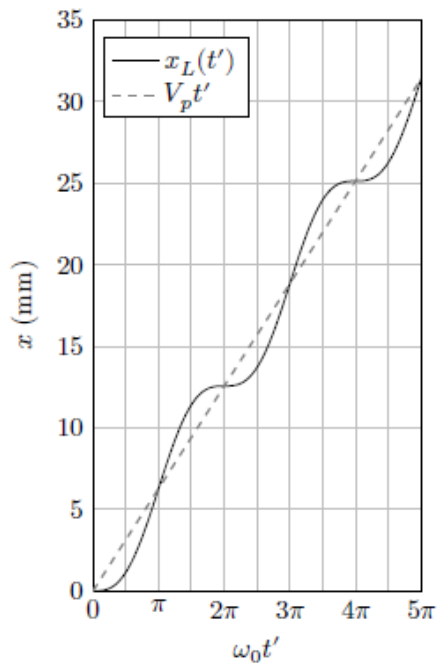


Figure B Résultats de la simulation numérique pour $V_p = 20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.