

DM08 : Sujet d'entraînement (Temps indicatif 3h)

Expérimenter avec un morceau de Scotch® : pelage d'un ruban adhésif (*Centrale-Supélec MP 2017*)

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

1. Les principaux types de liaisons, classés par énergie décroissante, sont : la liaison covalente (mise en commun d'au moins une paire d'électrons entre deux atomes), la liaison ionique (attraction entre ions de charges opposées), la liaison hydrogène, puis l'interaction de van der Waals (interactions électrostatiques de type dipôle-dipôle).

Par exemple, la liaison covalente est beaucoup plus énergétique que la liaison de van der Waals (environ 100 à 1000 kJ mol⁻¹ contre quelques kJ mol⁻¹ pour les interactions de van der Waals).

2. (a) La force exercée par la molécule 1 sur la molécule 2 est $\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -\frac{dE_{LJ}}{dr} \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$, où $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ est le vecteur unitaire orienté de 1 vers 2.

Le terme α/r^{12} est décroissant : sa dérivée est négative, donc la force est orientée de 1 vers 2 : il est **répulsif**.

Le terme $-\beta/r^6$ est croissant : la force est orientée de 2 vers 1 : il est **attractif**.

Complément : L'énergie potentielle d'interaction E_{int} entre deux particules M_1 et M_2 est telle que

$$\underbrace{\delta W(\vec{F}_{1 \rightarrow 2})}_{\vec{F}_{1 \rightarrow 2} \cdot d\vec{OM}_2} + \underbrace{\delta W(\vec{F}_{2 \rightarrow 1})}_{\vec{F}_{2 \rightarrow 1} \cdot d\vec{OM}_1} = -dE_{\text{int}}$$

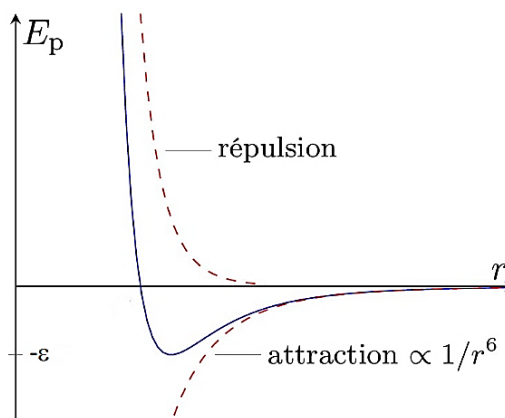
Par le principe de l'action et de la réaction, $\vec{F}_{2 \rightarrow 1} = -\vec{F}_{1 \rightarrow 2}$, donc

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} \cdot \underbrace{(d\vec{OM}_2 - d\vec{OM}_1)}_{d\vec{M}_1\vec{M}_2} = -dE_{\text{int}}$$

Comme $d\vec{M}_1\vec{M}_2 = dr \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$, et par le principe de Curie $\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = f(r) \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ on en déduit

$$f(r) = -\frac{dE_{\text{int}}}{dr}$$

- (b) L'énergie d'interaction présente un minimum négatif $-\epsilon$ à la distance d'équilibre r_0 . L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour éloigner les molécules à l'infini (référence nulle de l'énergie potentielle) : c'est donc $+\epsilon$, la profondeur du puits de potentiel.



- (c) L'énergie à fournir est proportionnelle au nombre de molécules à séparer, lui-même proportionnel à l'aire de contact si elles sont réparties uniformément. On peut aussi invoquer le caractère extensif de W_{adh} .

3. (a) Lorsque le front avance de dx_L , la même longueur de ruban est décollée, donc $d(LI) = dx_L$. Avec $\overrightarrow{OI} = \overrightarrow{OL} + \overrightarrow{LI}$:

$$d\overrightarrow{\ell}_I = dx_L \overrightarrow{u}_x + dx_L \overrightarrow{u}_{LI} = dx_L ((1 - \cos \theta) \overrightarrow{e}_x + \sin \theta \overrightarrow{e}_y)$$

La force de pelage étant $\overrightarrow{F}_p = F_p (-\cos \theta \overrightarrow{e}_x + \sin \theta \overrightarrow{e}_y)$, son travail est

$$\delta W_p = \overrightarrow{F}_p \cdot d\overrightarrow{\ell}_I = F_p (-\cos \theta (1 - \cos \theta) + \sin^2 \theta) \quad \text{soit} \quad \boxed{\delta W_p = F_p dx_L (1 - \cos \theta)}$$

- (b) L'aire collée diminue de $b dx_L$, donc $dA = -b dx_L$. Le travail restant à fournir diminue, soit $\delta W = -\delta W_{adh} = -\gamma dA$. D'où

$$F_p (1 - \cos \theta) dx_L = \gamma b dx_L \quad \text{donc} \quad \boxed{F_p = \frac{\gamma b}{1 - \cos \theta}}$$

F_p est proportionnelle à la largeur b . Pour $\theta \rightarrow 0$ (pelage rasant), $F_p \rightarrow \infty$: la force est très élevée, ce qui correspond à l'expérience courante. F_p est minimale pour $\theta \rightarrow \pi/2$, ce qui correspond aussi à l'expérience courante.

4. (a) Si θ est constant, la position de la portion LI du ruban est constante dans le référentiel du laboratoire, donc dans le repère lié au support le front se déplace à vitesse constante : $\boxed{x_L(t) = \|\overrightarrow{V}_0\| t}$.

- (b) La longueur décollée $dx_L = \|\overrightarrow{V}_0\| dt$ s'enroule sur la tige : $dx_L = r_0 \Omega dt$, d'où

$$\boxed{\|\overrightarrow{V}_0\| = r_0 \Omega}$$

- (c) Pour $\theta \rightarrow \pi/2$, la force de pelage est minimale, et l'hypothèse d'inextensibilité (et de non-rupture) du ruban est d'autant mieux vérifiée.

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

5. Le support est en mouvement rectiligne et uniforme dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen : $\mathcal{R}$ est donc galiléen.

6.

$$\boxed{\ell(t) = \ell_0 + V_p t - x_L(t)}$$

7. La vitesse est continue (pas de choc) : $\dot{x}_L(0^+) = 0$, la masse est initialement à l'arrêt. Dans la phase de non-glissement, $\dot{x}_L = 0$ donc $x_L = 0$ et $\ddot{x}_L = 0$. La relation fondamentale de la dynamique appliquée à m dans $\mathcal{R}$ galiléen, projetée sur $\overrightarrow{u}_x$, donne

$$\underbrace{m\ddot{x}_L}_{=0} = f + k(\ell(t) - \ell_0) = f + k(V_p t - x_L)$$

d'où $|f| = kV_p t$ (car $x_L = 0$). La phase de stick persiste tant que $|f| < F_p$, soit tant que $kV_p t < F_p$, c'est-à-dire jusqu'à

$$\boxed{t_0 = \frac{F_p}{kV_p}}$$

8. Durant la phase de glissement ($t' = t - t_0 > 0$), la force de frottement s'oppose au glissement ($\dot{x}_L > 0$, attraction par le ressort) :

$$m\ddot{x}_L = -(1 - \varepsilon)F_p + k(V_p t - x_L)$$

soit

$$\boxed{\ddot{x}_L + \omega_0^2 x_L = -\frac{(1 - \varepsilon)F_p}{m} + \omega_0^2 V_p t \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}}$$

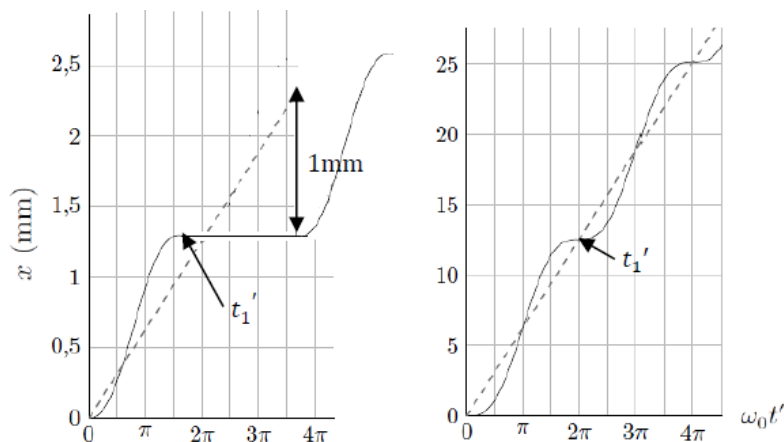
9. Une solution particulière est la somme de celles associées aux deux seconds membres : $-(1-\varepsilon)F_p/k$ (constante) et $V_p t$. Les conditions initiales sont $x_L(t' = 0) = 0$ et $\dot{x}_L(t' = 0) = 0$. On en déduit

$$C_1 = (1-\varepsilon)\frac{F_p}{k} \quad C_2 = -\frac{V_p}{\omega_0} \quad C_3 = -(1-\varepsilon)\frac{F_p}{k}$$

soit

$$x_L(t') = (1-\varepsilon)\frac{F_p}{k} (\cos(\omega_0 t') - 1) + V_p \left(t' - \frac{\sin(\omega_0 t')}{\omega_0} \right)$$

10. (a) Les « simulations » sont de simples tracés de la solution précédente, valables uniquement si la phase de slip continue. Pour qu'une phase de stick reprenne, il faut que $\dot{x}_L$ s'annule et que la condition de non-glissement $|V_p t - x_L| < F_p/k = 1,0 \text{ mm}$ soit vérifiée.
- Pour $V_p = 2,0 \text{ m s}^{-1}$: $\dot{x}_L$ s'annule pour $\omega_0 t'_1 \approx 3\pi/2$; on lit sur le portrait de phase $\ell(t'_1) - \ell_0 = 0,7 \text{ mm} < 1 \text{ mm}$: le glissement s'arrête.
 - Pour $V_p = 20 \text{ m s}^{-1}$: $\dot{x}_L$ s'annule pour $\omega_0 t'_1 \approx 2\pi$, avec $\ell(t'_1) - \ell_0 = 1 \text{ mm}$: on revient au point de début de glissement, qui reprend immédiatement. La phase de slip perdure indéfiniment et les courbes ne sont pas modifiées.
- (b) Dans le premier cas, pendant la phase de stick, $\dot{x}_L = 0$: x_L est constante (portion horizontale sur la courbe $x_L(t')$ et sur le portrait de phase) mais $\ell - \ell_0$ croît jusqu'à $1,0 \text{ mm}$ grâce au terme $V_p t$. Le glissement reprend quand $V_p t - x_L > F_p/k = 1,0 \text{ mm}$; la nouvelle phase de slip a même allure que la première, puisque les conditions initiales sont identiques : le mouvement est périodique.



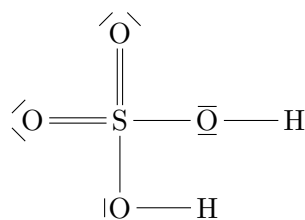
B Préparation du substrat préalablement à l'essai de pelage

B.1 Comparaison de différents acides minéraux

11. HCl est obtenu en associant les électrons célibataires de H et de Cl :



Pour H_2SO_4 , on commence par l'ion sulfate et on ajoute deux protons sur deux atomes d'oxygène chargés négativement. Le soufre, situé sous l'oxygène, peut dépasser l'octet :



12. On suppose les ions Cl^- et SO_4^{2-} inactifs du point de vue redox. Seuls les protons H^+ (acides chlorhydrique et sulfurique) et les ions nitrate (acide nitrique) peuvent oxyder le cuivre.

La règle du gamma montre que H^+ ($E^\circ = 0 \text{ V}$) ne peut pas oxyder Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) puisque $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$. En revanche, les ions nitrate ($E^\circ = 0,96 \text{ V} > 0,34 \text{ V}$) oxydent le cuivre.

On peut donc utiliser l'acide nitrique, mais pas les acides chlorhydrique ni sulfurique (dilué).

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

13. La conversion de SO_2 en SO_3 est optimale :

- à basse température et haute pression ;
- pour un mélange initialement enrichi en O_2 par rapport à SO_2 ;
- pour un mélange initialement enrichi en O_2 par rapport à N_2 (la proportion de diazote étant moindre).

Cependant, si on travaille à une température suffisamment basse ($< 425^\circ\text{C}$), le taux de conversion est proche de 1 et l'influence des autres paramètres est moindre.

14. Choix de la température – Approche théorique

- (a) Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T , donc $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est affine en T . En notant $\Delta_r G^\circ(T) = -R(k_2 + k_1 T)$, la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ donne

$$\ln K^\circ(T) = k_1 + \frac{k_2}{T}$$

- (b) Par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = -396 + 297 = -99 \text{ kJ mol}^{-1} = -k_2 R$$

La réaction est exothermique.

Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{SO}_3) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_2) - S_m^\circ(\text{SO}_2) = 257 - 102,5 - 248 = -93,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = k_1 R$$

ce qui est négatif puisqu'il y a consommation de gaz dans le sens direct.

Finalement

$$k_1 = -11,2 \text{ (sans dimension)} \quad k_2 = 11,9 \times 10^3 \text{ K}$$

- (c) Selon la loi de Van't Hoff, une baisse de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique, ici le sens direct : K augmente quand T diminue. Cela est effectivement vérifié sur les courbes des figures.

On n'utilise pas directement $\ln K$ pour discuter la pression, car la loi d'action de masse ne donne pas de relation permettant de conclure immédiatement sur la variation de α avec la pression.

15. Choix de la composition du système – Approche théorique

- (a) Avec n moles initiales de SO_2 et un avancement $\xi = n\alpha$, à l'équilibre on a $n(1 - \alpha)$ de SO_2 et $n\alpha$ de SO_3 .
Donc

$$K^\circ(T) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$$

d'où

$$\alpha = \frac{K^\circ \left(P_{\text{O}_2} / P^\circ \right)^{1/2}}{1 + K^\circ \left(P_{\text{O}_2} / P^\circ \right)^{1/2}}$$

- (b) À partir d'une situation d'équilibre, si on ajoute du dioxygène à T fixée, $K^\circ(T)$ ne varie pas donc α croît. L'ajout d' O_2 permet donc d'optimiser l'oxydation de SO_2 , ce qui est cohérent avec les figures.

16. (a) L'ajout de dn_{N_2} augmente la quantité totale de gaz et fait augmenter le quotient de réaction :

$$Q = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}} \left(\frac{n_{gaz}^{tot} + dn_{N_2}}{n_{O_2}} \times \frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2}$$

- (b) À T fixée, $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$ croît. Nul à l'équilibre initial, il devient positif. Selon le critère d'évolution $\Delta_r G d\xi \leq 0$, l'avancement diminue, ce qui nuit à l'oxydation de SO_2 . La présence de N_2 est donc défavorable : l'utilisation d' O_2 pur est souhaitable.
- (c) Le dioxygène pur n'est probablement pas utilisé pour des raisons économiques : éliminer le diazote de l'air peut être trop coûteux par rapport aux gains obtenus sur le taux de conversion. On a en effet vu qu'à température suffisamment basse le taux de conversion est proche de 1 et que l'influence des autres paramètres est faible.

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

17. L'interféromètre de Michelson, inventé vers 1881. Avec Morley, Michelson a vérifié en 1887 que la vitesse de la lumière mesurée dans le référentiel terrestre est indépendante de la vitesse de la Terre par rapport à l'« éther » (prix Nobel en 1907).
18. Dans l'interféromètre de Michelson, la compensatrice permet aux deux rayons de traverser une même épaisseur de verre. Dans le Mach-Zehnder, si les deux lames semi-réfléchissantes sont correctement placées (face réfléchissante vers le haut pour l'une, vers le bas pour l'autre), les deux rayons traversent déjà des épaisseurs de verre voisines : une compensatrice est inutile.
19. Les chemins optiques sont identiques, hormis lors de la traversée des lames :

$$\delta = (n_e - n_0)e = \Delta n \times e$$

20. D'après la formule de Fresnel :

$$I = 2I_0 \left(1 + \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} \right)$$

L'intensité est uniforme sur l'écran et peut varier entre 0 et $4I_0$ selon la valeur de δ .

21. L'intensité est maximale pour $\delta = p\lambda$ avec $p \in \mathbb{Z}$, soit $\lambda = \frac{\Delta n e}{p}$.

22. On éclaire l'interféromètre en lumière blanche : les différentes longueurs d'onde n'interfèrent pas entre elles, on observe la somme des intensités. Si δ est suffisamment grande, on obtient du blanc d'ordre supérieur. L'analyse de ce blanc avec un spectroscope donne un spectre cannelé, dont les cannelures correspondent aux longueurs d'onde éteintes : $\delta = \Delta n e = (p + 1/2)\lambda$.

Pour éliminer l'inconnue p , on utilise deux cannelures séparées de m ordres :

$$\Delta n \times e \times \left[\frac{1}{\lambda_{p+m}} - \frac{1}{\lambda_p} \right] = m$$

Le décompte de m , la mesure des longueurs d'onde au spectroscope et la mesure de l'épaisseur e (au palmer) permettent de déduire Δn . Il convient de prendre m le plus élevé possible pour minimiser l'incertitude relative.

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

D.1 Diagramme de phases du carbone

23. On a $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ et $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$. Par lecture du diagramme, la forme stable est le **graphite**.
24. Le diamant apparaît au-delà de 10^9 Pa (10^4 bar), mais en deçà de 4000 K . De telles pressions sont rencontrées à l'intérieur des planètes.
25. À pression atmosphérique, le diamant est métastable : la transition de phase vers le graphite est cinétiquement très lente.

D.2 Structure cristallographique du diamant

26. Les atomes occupent les sommets et les centres des faces d'un cube de côté a , ainsi que quatre des huit sites tétraédriques (centres des huit petits cubes de côté $a/2$ inscrits dans le cube), en alternance (structure blende).
27. La tangence entre plus proches voisins selon la demi-diagonale d'un petit cube se traduit par $a\sqrt{3}/4 = 2R$. Le nombre d'atomes par maille est

$$N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8$$

d'où la compacité

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$$

La compacité maximale atteignable avec des atomes identiques est de 0,74.

28.

$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8M_C}{a^3 N_A} \Rightarrow a = \left(\frac{8M_C}{\rho N_A} \right)^{1/3} \approx 356\text{ pm}$$

et la distance entre deux atomes de carbone plus proches voisins vaut

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 154\text{ pm}$$

D.3 Structure cristallographique du graphite et comparaison

29. En moyennant la contribution des sommets et des arêtes (qui ne sont pas tous identiques : moitié à 120° , moitié à 60°) :

$$N = \frac{8}{8} + \frac{4}{4} + \frac{2}{2} + 1 = \boxed{4}$$

30. Le volume de la maille est $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a^2 \sin 60^\circ c = a^2 c \sqrt{3}/2$. La longueur de liaison d vérifie $a/2 = d \cos 30^\circ$, soit $d = a/\sqrt{3} = 141\text{ pm}$. Donc

$$\rho = \frac{4M_C/N_A}{a^2 c \sqrt{3}/2} = \frac{4M_C/N_A}{d^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} c}$$

Pour $2,09 \times 10^3 \leq \rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)} \leq 2,23 \times 10^3$, on obtient

$$346\text{ pm} \leq \frac{c}{2} \leq 369\text{ pm}$$

où $c/2$ est la distance entre deux feuillets.

31. Dans le diamant, le carbone établit quatre liaisons covalentes de longueur 154 pm. Dans le graphite, chaque atome n'effectue que trois liaisons covalentes dans un plan ; il garde un électron célibataire délocalisé sur les trois liaisons, qui prennent un caractère partiel de liaison double : elles sont plus courtes (141 pm). La distance entre feuillets (environ 350 pm), bien plus grande, n'est pas de type covalent : l'interaction entre feuillets est de type van der Waals.

D.4 Du graphite au graphène

32. Les liaisons entre feuillets sont plus faibles que des liaisons covalentes (van der Waals), ce qui permet une séparation « facile » des feuillets. Il faut que les interactions avec la colle du ruban soient plus fortes que les interactions entre feuillets.

La structure des feuillets est préservée grâce aux fortes liaisons C–C qui les constituent, et leur structure plane permet une certaine courbure.

Enfin, la redéposition sur un substrat de silicium nécessite que les interactions avec ce substrat soient plus fortes que celles avec le ruban.

33. Les électrons célibataires évoqués précédemment sont délocalisés sur tout le feuillet : ils circulent entre les atomes de carbone et s'apparentent à des électrons libres, ce qui explique la bonne conductivité du graphène.