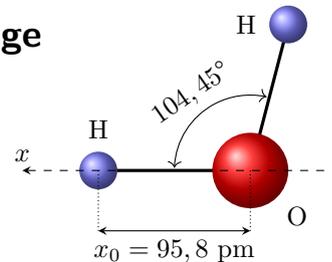


DS4 – Chimie – Mécanique

- Ce devoir est composé de trois problèmes **indépendants**.
- **Aérer** la présentation (marge, espace entre les problèmes).
- Ne pas oublier de **numéroter** vos copies ni d'indiquer votre nom sur chacune d'entre elle.
- L'argumentation des réponses devra être précise, concise et rigoureuse.
- Toute application numérique non suivie d'une **unité correcte** entraînera une suppression de points.
- Les résultats littéraux seront **encadrés** et les applications numériques **soulignées**.

I Vibrations d'une molécule d'eau et spectroscopie infrarouge

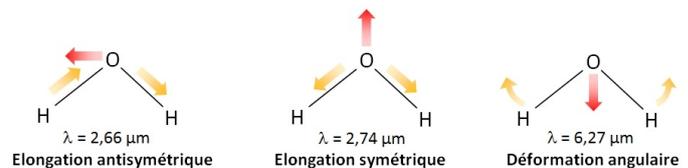
La molécule d'eau à l'équilibre dans son état fondamental possède une structure plane coude très particulière résultant des deux liaisons covalentes entre oxygène et hydrogène ainsi que des deux doublets non-liants de l'oxygène. Cette structure n'est néanmoins pas complètement figée et les liaisons covalentes permettent une certaine flexibilité angulaire et dans la longueur de la liaison O–H. La molécule d'eau peut ainsi être le siège de mouvements de vibration dans sa structure, principalement sous la forme d'étirements de la liaison O–H ou de cisaillement de l'angle du coude.



Un modèle simple de la liaison chimique covalente, qualifié de "modèle à oscillateur harmonique", consiste à représenter la liaison entre un atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène par une liaison solide-ressort. L'atome d'oxygène est un solide supposé **fixe** tandis que l'atome d'hydrogène est un point matériel de masse $m = 1,7 \cdot 10^{-24}$ kg, la liaison chimique étant modélisée par un ressort de constante de raideur $k = 7,2 \cdot 10^2$ N.m⁻¹ et de longueur à vide $x_0 = 95,8$ pm. On notera $x(t)$ la longueur de la liaison O–H à un instant donné de sorte que l'allongement s'exprime $\Delta\ell = x - x_0$. On néglige le poids et les frottements.

1. Donner les expressions de l'énergie potentielle de rappel élastique $E_{p,el}$, en fonction de k , x et x_0 , et de l'énergie cinétique E_c de l'atome d'hydrogène, en fonction de m et \dot{x} . En déduire l'expression générale de l'énergie mécanique E_m de l'hydrogène.
2. Tracer l'allure de l'énergie potentielle $E_p(x)$, en déduire la position d'équilibre x_{eq} et étudier sa stabilité.
3. Sur le graphique précédent, pour une énergie mécanique E_m quelconque, représenter l'énergie cinétique $E_c(x)$ en un point x quelconque.
4. On suppose que l'hydrogène est initialement (à $t = 0$) à sa position d'équilibre avec une vitesse initiale v_0 . Déterminer son énergie mécanique E_{m0} et en déduire l'allongement maximal de sa trajectoire.
5. À l'aide d'un théorème énergétique, retrouver l'équation différentielle vérifiée par la coordonnée $x(t)$. On la mettra sous la forme $\ddot{x} + \omega^2 x = \omega^2 x_0$ où la pulsation propre ω_0 s'exprime en fonction de k et m .
6. En supposant que la longueur initiale de la liaison vaut $x_i \neq x_0$ et que la vitesse initiale de l'hydrogène est nulle, montrer que l'on obtient $x(t) = (x_i - x_0) \cos(\omega t) + x_0$.
7. En déduire les expressions temporelles de l'énergie cinétique $E_c(t)$ et de l'énergie potentielle $E_{p,el}(t)$. Que remarque-t-on pour la valeur de l'énergie mécanique $E_m(t)$?

Nous venons de voir un mode particulier de vibration pour une liaison O–H unique. La molécule d'eau dans son ensemble présente d'autres modes de vibration qui résultent des différents degrés de libertés des liaisons covalentes et qui vibrent à des fréquences spécifiques.



Lorsqu'une molécule est éclairée par une onde électromagnétique de fréquence voisine d'une fréquence propre de vibration, elle va absorber l'onde et se mettre à vibrer selon le mode correspondant. On donne la constante de PLANCK $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s et la vitesse de la lumière $c = 3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.

8. Déterminer l'expression, en fonction de k et m , puis calculer la valeur numérique de la fréquence propre f du mouvement d'oscillations.
9. En déduire la longueur d'onde λ du rayonnement qui pourrait exciter ce mode de vibration. Dans quelle gamme d'ondes électromagnétiques se situe-t-il ? Rappeler dans quelle gamme de longueurs d'ondes se situe le rayonnement visible.

II Formation du tartre dans un chauffe eau ou une bouilloire

L'eau contient de nombreux ions dissous parmi lesquels figurent les ions calcium Ca^{2+} en partie responsables de la formation de tartre, dont un des composés majoritaire est le carbonate de calcium CaCO_3 . Lorsque l'eau est calcaire, le contact direct d'une résistance chauffante avec l'eau favorise la formation de tartre qui se dépose sur la résistance et altère sa performance.

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- appartient aux deux couples acido-basiques suivants :

- $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ auquel on associe la constante d'acidité K_{a1} à 298 K ($\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, appelé acide carbonique, représente le mélange $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$);
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ auquel on associe la constante d'acidité K_{a2} à 298 K (CO_3^{2-} est l'ion carbonate).

1. On considère un couple acide/base AH/A^- . Écrire l'équation bilan de la réaction de mise en solution dans l'eau H_2O de l'acide AH et en déduire l'expression de la constante d'acidité K_a en fonction des concentrations $[\text{AH}]$, $[\text{A}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

2. Établir alors la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$.

On fournit le diagramme de distribution de l'acide carbonique en fonction du pH.

3. En expliquant votre démarche, attribuer chaque courbe de distribution (a), (b) et (c) à une espèce chimique (H_2CO_3 , HCO_3^- ou CO_3^{2-}).

4. À l'aide du diagramme de distribution, déterminer les valeurs de $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ en justifiant votre réponse.

Quelle est l'espèce majoritaire pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$?

On s'intéresse désormais à la solubilité s du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dans l'eau.

5. Écrire l'équation de dissolution du carbonate de calcium, formant les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} . En déduire l'expression de la constante de solubilité K_s en fonction des concentrations $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$.

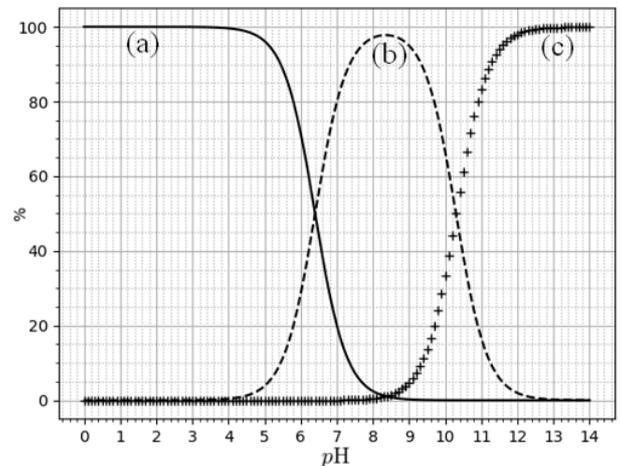
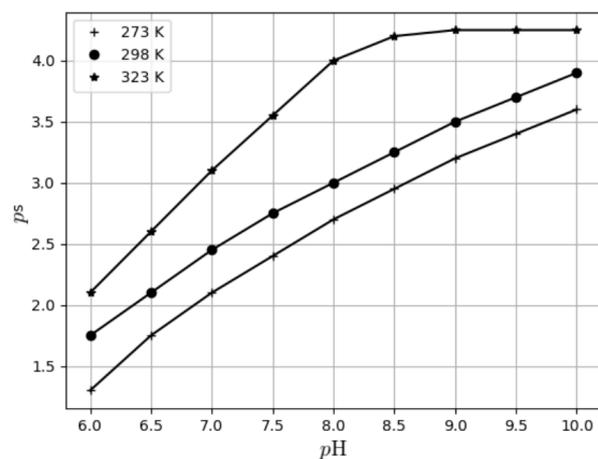
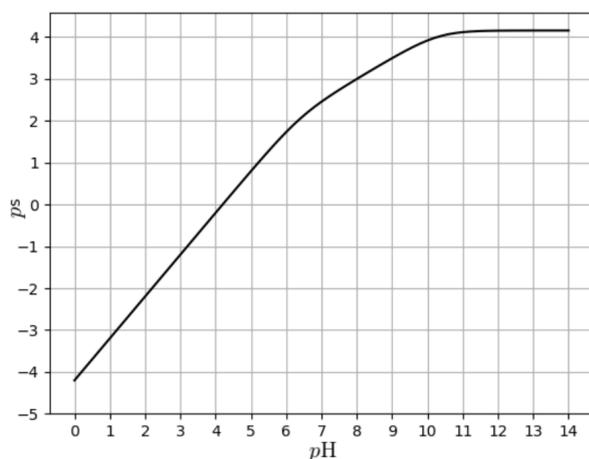
6. À l'aide d'un tableau d'avancement et en négligeant le caractère basique de CO_3^{2-} , déterminer l'expression de la solubilité s du carbonate de calcium, en mol/L, en fonction de $K_s = 10^{-8,4}$ puis calculer sa valeur.

En pratique, aux pH considérés, les ions CO_3^{2-} issus de la dissolution du carbonate de calcium réagissent avec les ions H_3O^+ contenus dans l'eau afin de former HCO_3^- . Ainsi, la solubilité s est approximativement égale à la concentration en ions hydrogénocarbonate : $s \simeq [\text{HCO}_3^-]$. Par ailleurs, elle est toujours égale à $s = [\text{Ca}^{2+}]$.

7. En considérant la constante d'acidité K_{a2} , exprimer la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de K_{a2} , s et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

8. En déduire l'expression de la solubilité s en fonction de K_s , K_{a2} et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ puis montrer que l'on a $\text{p}s = \frac{1}{2} (\text{pH} + \text{p}K_s - \text{p}K_{a2})$ où $\text{p}s = -\log s$.

On propose les deux graphiques suivants représentant $\text{p}s$ en fonction de pH, le premier à 298 K et le second pour plusieurs températures.



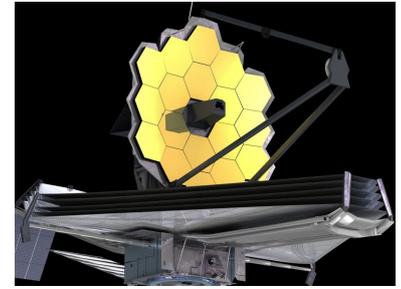
9. Comment évolue le dépôt de calcaire lorsque le pH augmente ? On justifiera en considérant la solubilité. Pour nettoyer le dépôt calcaire sur la résistance chauffante, faut-il utiliser une solution acide ou basique ?

10. Comment évolue le dépôt de calcaire lorsque la température augmente ? Expliquer pourquoi ce phénomène est particulièrement notable dans les chauffe-eau et les bouilloires ?

11. Vérifier que la première courbe proposée est compatible avec l'équation de la question 8 pour $7 < \text{pH} < 10$.

III Télescopes spatiaux

Le 25 décembre 2021 a vu le lancement, avec près de 10 années de retard, du télescope spatial James-Webb (couramment désigné par son sigle JWST pour *James Webb space telescope*) depuis le centre spatial guyanais par une fusée Ariane 5. Plus grand et plus onéreux télescope jamais lancé dans l'espace, le JWST est conçu pour poursuivre dans l'infra-rouge les travaux du télescope spatial Hubble, opérationnel depuis 1990 et fonctionnant principalement dans le visible. Malgré la grande taille de son miroir primaire (6,5 m de diamètre contre 2,4 m pour Hubble), sa masse de 6200 kg est deux fois plus faible que celle de son prédécesseur.



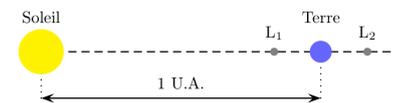
1. Sur un schéma, représenter un repère cartésien (Oxy) , les coordonnées polaires (r, θ) d'un point M et la base polaire mobile $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$.
2. Exprimer les vecteurs polaires $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ dans la base cartésienne (\vec{u}_x, \vec{u}_y) en fonction de θ . En déduire les expressions de $\frac{d\vec{u}_r}{dt}$ et $\frac{d\vec{u}_\theta}{dt}$ en fonction de $\dot{\theta}$, \vec{u}_r et \vec{u}_θ .
3. Donner, dans la base polaire, l'expression du vecteur position \overrightarrow{OM} puis établir les expressions du vecteur vitesse \vec{v} et du vecteur accélération \vec{a} du mobile en coordonnées polaires, en fonction de r , θ et de leurs dérivées.
4. Montrer que, dans le cas d'un mouvement circulaire de rayon $R = \text{cste}$, les vecteurs vitesse et accélération s'expriment $\vec{v} = R\omega \vec{u}_\theta$ et $\vec{a} = -\frac{v^2}{R} \vec{u}_r + R\dot{\omega} \vec{u}_\theta$, où $\omega = \dot{\theta}$ est la vitesse angulaire.

Le télescope Hubble se trouve à une altitude $h = 590$ km autour de la Terre, supposée sphérique de rayon $R_T = 6400$ km, sur une orbite basse circulaire de rayon $r = R_T + h$ autour du centre O de la Terre. On utilisera des coordonnées polaires de centre O et on assimile le télescope à un point matériel M de masse m .



5. Rappeler l'expression de la force de gravitation \vec{F}_{grav} subie par le télescope, en fonction de sa masse m , de la constante gravitationnelle \mathcal{G} , de la masse m_T de la Terre, de la distance r et d'un vecteur polaire. Quelle est la dimension de la constante \mathcal{G} ?
6. En appliquant le PFD, montrer que le mouvement du satellite est uniforme et que sa vitesse s'exprime $v = \sqrt{\frac{\mathcal{G}m_T}{r}}$.
Calculer sa valeur pour $\mathcal{G} = 6,67 \cdot 10^{-11}$ S.I. et $m_T = 6,0 \cdot 10^{24}$ kg
7. Montrer alors que la période T de révolution du satellite vérifie la troisième loi de KEPLER $\frac{T^2}{r^3} = \text{cste}$ où la constante s'exprime en fonction de \mathcal{G} et m_T . Calculer la valeur numérique de la période T .

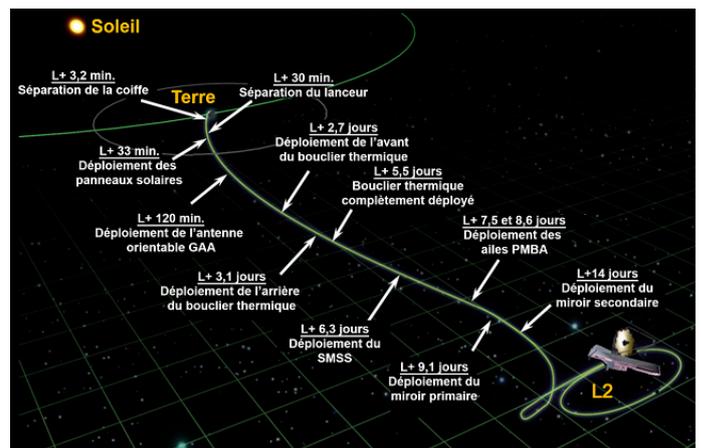
Contrairement à Hubble, le JWST ne sera pas en orbite autour de la Terre mais autour du point de Lagrange L_2 , positionné sur l'axe Soleil-Terre, à une distance $d = 1,5 \cdot 10^6$ km de la Terre. À cet endroit, les deux forces gravitationnelles dues au Soleil et à la Terre sont compensées par la force centrifuge due à la rotation autour du Soleil, et il peut exister des orbites stables autour d'un point sans masse de l'espace !



8. Vérifier que la force gravitationnelle de la Terre sur le télescope dérive de l'énergie potentielle $E_p = -\mathcal{G} \frac{mm_T}{r}$.
9. À l'aide d'un théorème énergétique, déterminer l'expression puis calculer la valeur de la vitesse v_0 que doit fournir le lanceur au télescope, à partir d'un point A d'altitude $h = 1000$ km, pour qu'il atteigne le point L_2 avec une vitesse nulle à une distance d de la Terre.
10. Combien de temps faudrait-il au télescope pour parcourir la distance d si la vitesse v_0 était constante au cours du transit ?
En réalité, la vitesse augmente-t-elle ou diminue-t-elle lors du transit ?

En réalité, la vitesse communiquée par le lanceur est intentionnellement légèrement trop faible pour que le JWST parvienne jusqu'à son but : l'apogée de l'orbite sur laquelle le télescope est placé par la fusée Ariane est de 500000 km.

La première correction de trajectoire, la plus critique car elle doit fournir le supplément de vitesse pour atteindre L_2 , est effectuée entre 12,5 et 20 heures après le lancement. Elle nécessite de faire fonctionner les petits moteurs-fusées à ergols liquides du JWST durant plusieurs heures. Une deuxième manœuvre est effectuée 2,5 jours après le lancement, juste avant le début du déploiement du bouclier thermique. La dernière est réalisée 29 jours après le lancement et a pour objectif d'insérer le JWST sur une orbite optimale autour du point de Lagrange L_2 . Durant tout le transit, le télescope spatial est orienté de manière à ce que le miroir primaire ne soit pas exposé au Soleil car cela entraînerait une déformation de sa géométrie fatale à la mission.



IV Silver star

Silver Star est un parcours de montagnes russes en métal du parc Europa-Park. Avec une hauteur de 73 mètres, elles étaient les montagnes russes les plus hautes d'Europe lors de leur ouverture en 2002. Avec une première chute de 67 mètres et une longueur totale de 1620 mètres, les trains peuvent atteindre la vitesse de 127 km/h et certaines accélérations atteignent les 4g positifs.

On assimile un passager du train à un point matériel M de masse m . On oriente l'axe vertical (Oz) vers le haut de sorte que l'accélération de pesanteur s'exprime $\vec{g} = -g\vec{u}_z$. Dans la suite, on néglige tous les frottements.



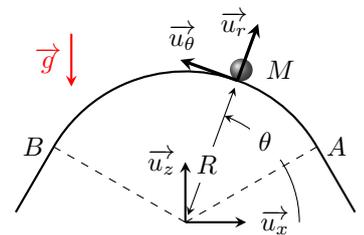
1. Rappeler l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur $E_{p,\text{pes}}$ du passager en fonction de l'altitude z , de la masse m et de la pesanteur g .
2. En déduire l'expression de la vitesse v_m en bas de la première chute de hauteur $h = 67$ m, en fonction de g et h , en supposant la vitesse initiale nulle en haut de la pente. Effectuer l'application numérique et comparer au préambule.

En bas de la première chute, on suppose que la forme des rails est un arc de cercle de rayon $R = 35$ m.

3. Estimer la valeur de l'accélération maximale au bas de la première chute et commenter.

Après la première chute, le train enchaîne deux *camelbacks* (bosses des montagnes russes), procurant aux passagers des *airtimes* (moments d'apesanteur) d'environ $-0,8g$, le premier haut de 55 mètres., le second de 50 mètres.

On modélise la partie supérieure d'un *camelback* par un arc de cercle de rayon $R = 20$ m commençant à un angle $\theta_A = 30^\circ$ par rapport à l'horizontale (point A) et concluant à un angle $\theta_B = 150^\circ$ (point B). Le train arrive au point A avec une vitesse $v_A = 18 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La réaction des rails est supposée normale $\vec{R}_n = R_n \vec{u}_r$.



4. Exprimer le poids dans la base mobile polaire ($\vec{u}_r, \vec{u}_\theta$).
5. En appliquant le PFD au point M , montrer que les équations du mouvement sont
$$\begin{cases} R_n = mg \sin \theta - mR\dot{\theta}^2 & (1) \\ R\ddot{\theta} + g \cos \theta = 0 & (2) \end{cases}$$
6. Par la méthode de votre choix, montrer que l'on a $v(M)^2 = (R\dot{\theta})^2 = v_A^2 - 2gR(\sin \theta - \sin \theta_A)$.
7. En déduire que la réaction normale s'exprime $R_n = 3mg \sin \theta - 2mg \sin \theta_A - m\frac{v_A^2}{R}$. À partir de quel angle le passager décolle-t-il ?
8. Calculer l'accélération au sommet de la bosse et commenter.