

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

—

SESSION 2018

—

**SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES EN
LABORATOIRE**

(Classes de terminale STL)

PREMIERE PARTIE

Durée : 5 heures

—

L'usage de la calculatrice est autorisé

Consignes aux candidats

- Ne pas utiliser d'encre claire
- N'utiliser ni colle, ni agrafe
- Numérotter chaque page en bas à droite (numéro de page / nombre total de pages)
- Sur chaque copie, renseigner l'en-tête + l'identification du concours :

Concours / Examen : CGL

Section/S spécialité/Série : SPECL

Epreuve : 101

Matière : SPCL

Session : 2018

Le Silly Putty™

Déjà commercialisées dans les années 1950 les pâtes Slime™ et Silly Putty™ ont fait leur retour aux États-Unis fin 2016 et sont devenues en France les gadgets stars de la cour de récréation au début de l'année 2017. Cette tendance s'est muée aux États-Unis en un phénomène de société : une simple recherche sur internet permet de trouver des tutoriels pour en fabriquer soi-même. L'engouement est tel que la colle transparente Elmer's™, ingrédient clé de la « recette maison », s'est trouvée aux États-Unis en rupture de stock dans plusieurs enseignes malgré une augmentation significative de sa production.



Dans ce problème, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la pâte Silly Putty™.

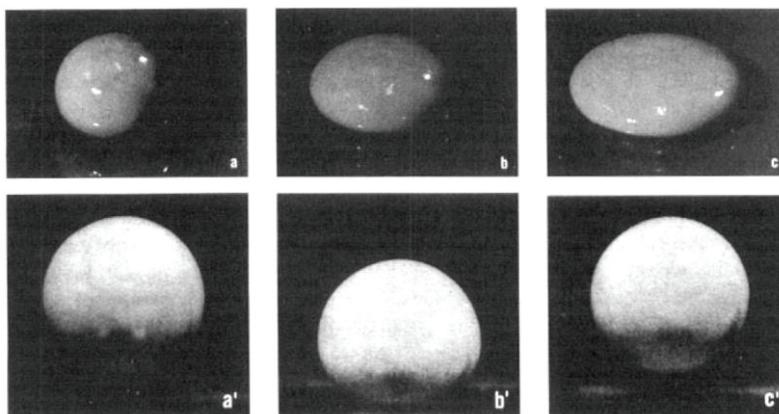
Ce jouet emblématique est né de la recherche sur les polymères synthétiques. En 1943, James Wright, ingénieur de General Electric, cherchant à découvrir un substitut de caoutchouc synthétique alors en pénurie, a ajouté de l'acide borique à de la silicone et découvert que le produit obtenu pouvait s'étirer tel le caoutchouc. On raconte que Wright, tellement heureux de sa découverte, a jeté la pâte obtenue au sol et a alors constaté avec surprise qu'elle rebondissait !

Peter Hodgson en a vu le potentiel de jouet et a acheté les droits de production. En 1949, cette matière a été commercialisée sous le nom de Silly Putty™ et s'est vendue, à l'époque, plus rapidement que tout autre jouet dans l'histoire, avec des ventes totalisant plus de six millions de dollars au cours de cette année.



Le Silly Putty™ est un exemple connu de matériau viscoélastique : il s'étale comme un liquide au repos, et rebondit lorsqu'il est projeté sur le sol. Le Silly Putty™ peut également être brisé en plusieurs fragments en le frappant suffisamment fort avec un marteau.

Figure 1¹ : photos a, b et c : la boule de Silly Putty™ s'étale comme un liquide si on la laisse reposer un long moment sur une table. Photos a', b' et c' : la boule rebondit comme une balle élastique si on la laisse tomber en la soumettant ainsi à une contrainte brève et intense.



¹ É. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, EDP Sciences.

Plan du sujet

A. Synthèse du Silly Putty™

A.1 Synthèse du polydiméthylsiloxane (PDMS)

A.2 Coupure du polydiméthylsiloxane (PDMS) par l'acide borique

A.3 Réaction directe entre le dichlorodiméthylsilane et l'acide borique

B. Mise en évidence expérimentale de la viscoélasticité du Silly Putty™

B.1 Perte d'énergie due au rebond.

B.2 Modèle décrivant le comportement viscoélastique du Silly Putty™

C. Lien entre structure et propriétés du Silly Putty™

Recommandations pour les candidats

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

La qualité de l'argumentation scientifique, les initiatives et l'analyse critique des résultats seront valorisées. Toutes les réponses doivent être justifiées avec soin, concision et précision.

Données

Extrait de la classification périodique des éléments comportant les numéros atomiques, Z , masses atomiques molaires, M , et électronégativités dans l'échelle de Pauling, χ :

	H							He
Z	1							2
M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,01							4,00
χ	2,20							–
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,94	9,01	10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18
χ	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	–
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	22,99	24,31	26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95
χ	0,93	1,31	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	–

pH de virage d'indicateurs colorés acido-basiques :

Rouge de méthyle : rouge – 4,4 – 6,2 – jaune

Bleu de bromothymol : jaune – 6,0 – 7,6 – bleu

Phénolphaléine : incolore – 8,2 – 10,0 – rose

Dans tout le problème, le référentiel de l'étude est celui lié au laboratoire et il est supposé être galiléen.

Accélération de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

Énergies potentielles de pesanteur et élastique

- Énergie potentielle de pesanteur

L'énergie potentielle de pesanteur $E_{p,p}$ est associée au poids et est donnée par la relation : $E_{p,p} = m \cdot g \cdot z$ où z est l'altitude du système étudié et m sa masse.

- Énergie potentielle élastique

Dans le cadre du modèle élastique, la force (représentée par \vec{F} sur les schémas ci-contre) exercée sur un ressort est liée à sa longueur par les relations :

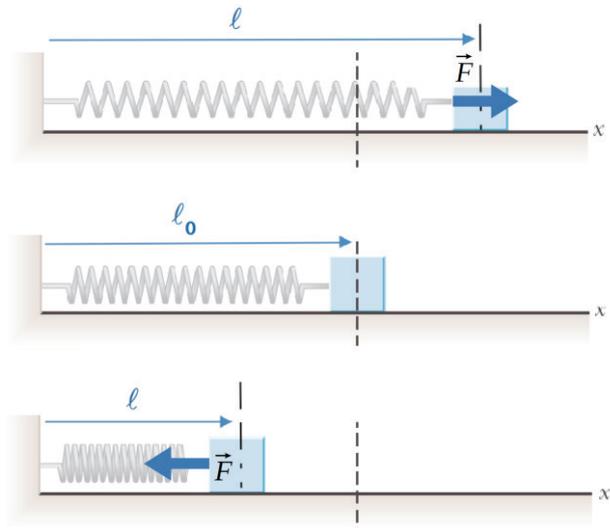
$$F = k \cdot (\ell(t) - \ell_0) \text{ lorsque } \ell(t) > \ell_0$$

$$F = k \cdot (\ell_0 - \ell(t)) \text{ lorsque } \ell(t) < \ell_0$$

où k est la constante de raideur du ressort et ℓ_0 la longueur à vide quand aucune action n'est exercée sur le ressort.

L'énergie potentielle $E_{p,él}$ associée à cette force est appelée énergie potentielle élastique et est donnée par la relation :

$$E_{p,él} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (\ell(t) - \ell_0)^2$$



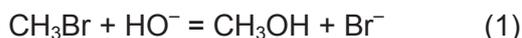
A. Synthèse du Silly Putty™

A.1 Synthèse du polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le polydiméthylsiloxane (photo ci-contre), couramment appelé « silicone » et abrégé PDMS, est un liquide visqueux, couramment utilisé comme anti-moussant et fluide hydraulique. Il peut être obtenu par la réaction entre le dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ et l'eau.



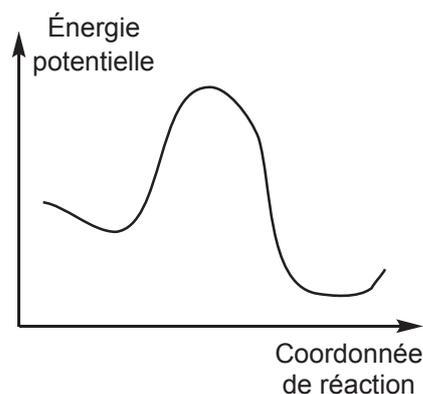
Cette synthèse va être étudiée par analogie avec d'autres situations plus classiques. On envisage donc dans un premier temps la réaction entre le bromométhane et l'ion hydroxyde dans l'éthanol, d'équation (1) :



1. À quel type cette réaction (1) entre le bromométhane et l'ion hydroxyde appartient-elle ? Quel est le rôle de l'éthanol dans cette synthèse ?

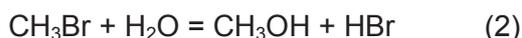
2. Identifier les sites nucléophile(s) et électrophile(s) dans les deux réactifs.

Le profil réactionnel associé à cette transformation est donné sur la figure ci-contre.



3. En déduire le nombre d'étapes dans le mécanisme de la réaction et, à l'aide du formalisme des flèches courbes, proposer les déplacements électroniques correspondants.

Une réaction analogue (2) peut se produire entre le bromométhane et l'eau mais, toutes choses égales par ailleurs, elle est 12 000 fois plus lente que la réaction (1) :



4. Comment peut-on justifier que la réaction (2) soit plus lente que (1) ?

Une réaction analogue peut se produire en remplaçant l'eau par le méthanol :



Les équations (2) et (3) peuvent être transposées à la réaction entre le dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ et l'eau.

5. En utilisant la classification périodique des éléments, justifier qu'un atome de silicium ait le même environnement qu'un atome de carbone dans une molécule organique.

6. En déduire la formule de Lewis du dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, où l'atome de silicium est central.

7. Par analogie avec l'équation de réaction (2), prévoir les membres des produits manquants des deux équations de réaction suivantes :



8. Par analogie avec l'équation de réaction (3), montrer que le produit obtenu lors de la réaction (4) peut aussi réagir avec le dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ pour donner $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

9. Montrer alors que le mélange de dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ et d'eau peut conduire à une macromolécule, le polydiméthylsiloxane, de structure indiquée figure 2.



Figure 2 : structure générale du polydiméthylsiloxane (PDMS) et sa représentation abrégée

10. Cette synthèse du PDMS est-elle une polymérisation par addition ou par condensation ? Justifier la réponse.

11. Faire apparaître des charges partielles dans la structure du PDMS et en déduire la nature des interactions qui assurent la cohésion de ce matériau.

A.2 Coupure du polydiméthylsiloxane (PDMS) par l'acide borique

Une première méthode pour fabriquer des matériaux viscoélastiques consiste à faire réagir du polydiméthylsiloxane (PDMS) avec de l'acide borique $B(OH)_3$ à $200\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui conduit à des polyborosiloxanes (PBS), composés ayant la structure indiquée figure 3.

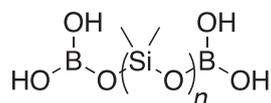


Figure 3 : structure générale des polyborosiloxanes (PBS)

Cette méthode de synthèse a été étudiée en détail dans un article scientifique publié en 2014².

L'acide borique $B(OH)_3$ est un solide blanc, soluble dans l'eau, couramment utilisé comme antiseptique, insecticide ou retardateur de flamme.

Lors de la réaction entre le PDMS et l'acide borique, les chaînes de PDMS sont coupées et des fragments issus de l'acide borique deviennent les groupes terminaux des molécules de polyborosiloxane.

12. Quel est le sous-produit, de structure très simple, formé au cours de la réaction entre le PDMS et l'acide borique ?

13. Proposer des explications au fait de porter le mélange réactionnel à haute température.

À l'issue du traitement du PDMS par l'acide borique à $200\text{ }^\circ\text{C}$, on obtient des produits ayant par exemple la structure donnée figure 4.

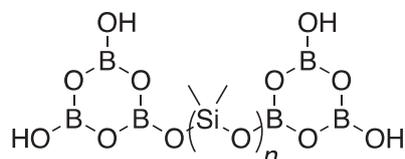


Figure 4 : exemple de produits obtenus à l'issue de la réaction entre le PDMS et l'acide borique

Ces produits sont dissous dans l'hexane et après quelques jours en présence d'air humide, on observe la formation lente d'une poudre blanche, insoluble dans l'hexane, tandis qu'on obtient le PBS (de structure donnée figure 3), soluble dans l'hexane.

14. Proposer un protocole expérimental pour isoler la poudre blanche pure d'une part et le PBS pur d'autre part.

On donne en figure 5 le spectre infra-rouge de cette poudre blanche (« white powder »), en noir, superposé à celui de l'acide borique (« BA »), en rouge. L'abscisse (« wavenumber ») est le nombre d'onde, en cm^{-1} , l'ordonnée est l'absorbance (« absorption », égale à l'inverse de la transmittance, grandeur usuellement tracée sur les spectres infra-rouge), en unités arbitraires (« a.u. »).

² Zhen Liu, Stephen J. Picken, Nicolas A. M. Besseling, *Macromolecules*, **2014**, 47(14), pp 4531-4537.

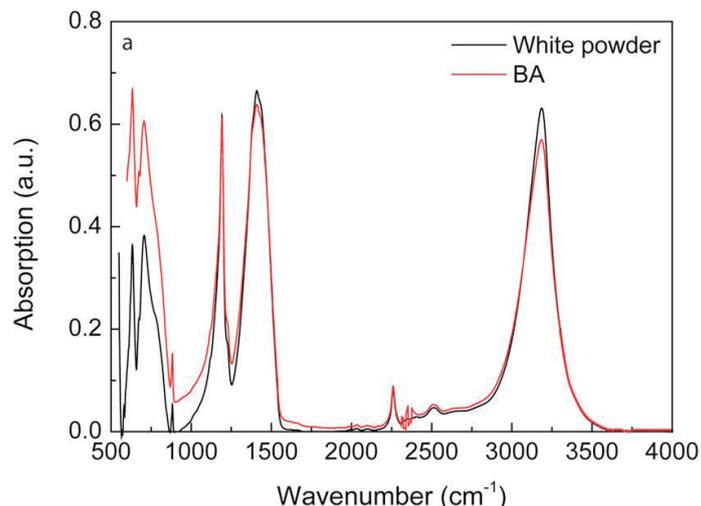


Figure 5 : spectres infra-rouge (absorbance en fonction du nombre d'onde) de la poudre blanche (en noir) et de l'acide borique (en rouge)

15. En déduire la nature de la poudre blanche et expliquer sa formation dans les conditions décrites.

Les auteurs ont effectué l'expérience avec des durées variables de mise en contact du PDMS et de l'acide borique à 200 °C. Les résultats sont résumés dans le tableau 1, comportant le nom donné au polymère obtenu à l'issue de l'expérience et après purification (de rPBS1 à rPBS4), le temps de mise en contact (t_{cont}) du PDMS (de masse molaire moyenne 69,0 kg·mol⁻¹) et de l'acide borique à 200 °C et la masse molaire moyenne (M_n) du polymère obtenu.

Nom du polymère	Temps de contact (t_{cont})	Masse molaire (M_n)
rPBS1	1,0 h	6,5 kg·mol ⁻¹
rPBS2	2,0 h	3,4 kg·mol ⁻¹
rPBS3	3,0 h	2,5 kg·mol ⁻¹
rPBS4	4,0 h	2,0 kg·mol ⁻¹

Tableau 1

La figure 6 présente les spectres infra-rouge de ces quatre polymères ainsi que du PDMS initial. L'abscisse est le nombre d'onde, l'ordonnée est l'absorbance ; en noir : spectre du PDMS initial ; en rouge : spectre de rPBS1 ; en vert foncé : spectre de rPBS2 ; en bleu : spectre de rPBS3 ; en vert clair : spectre de rPBS4.

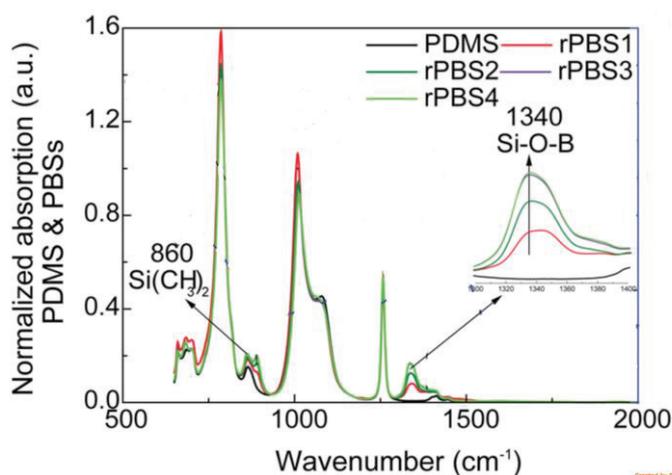


Figure 6 : spectres infra-rouge du PDMS et des quatre polymères rPBS1 à rPBS4 (cf. tableau 1)

Comme indiqué sur le spectre, la bande autour de 1340 cm^{-1} correspond à l'enchaînement Si–O–B, la zone correspondante est agrandie sur la droite de la figure 6.

16. Justifier que la masse molaire moyenne des produits rPBS1 à rPBS4 soit nettement inférieure à celle du PDMS initial et proposer une explication à l'évolution de cette masse molaire moyenne de rPBS1 à rPBS4.

17. Comparer les spectres infra-rouge de la figure 6 et justifier en particulier l'évolution de la bande autour de 1340 cm^{-1} entre le PDMS et les rPBS d'une part, et entre les rPBS d'autre part.

A.3 Réaction directe entre le dichlorodiméthylsilane et l'acide borique

Des objets viscoélastiques peuvent être constitués de « polyborosiloxanes », préparés par polymérisation directe entre le dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ et l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, à $90\text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau ainsi visé peut être décrit par la formule brute $(\text{BO}_3)_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3$.

18. Écrire l'équation de la réaction chimique et vérifier qu'il se forme HCl. En quelles proportions convient-il de faire réagir l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et le dichlorodiméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$?

Si le matériau visé est décrit par la formule brute $(\text{BO}_3)_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3$, il subsiste cependant toujours des groupes OH et Cl n'ayant pas réagi, la formule brute réelle du matériau est donc $(\text{BO}_3)_2\text{H}_z(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3\text{Cl}_z$ où z est un nombre réel positif traduisant la présence d'atomes d'hydrogène (liés à des atomes d'oxygène) et de chlore (liés à des atomes de silicium) dans le matériau final.

19. Donner la valeur de z si la réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane a été totale et a consommé tous les groupes OH et Cl. Donner la valeur de z si la réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane n'a pas du tout eu lieu.

On cherche à déterminer expérimentalement la valeur de z dans un échantillon du matériau obtenu par réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane. Pour cela, le matériau est dans un premier temps hydrolysé dans un mélange eau-méthanol. Ce processus peut être modélisé par la réaction totale d'équation (6) :



On obtient ainsi une solution, notée S, de volume $V_0 = 50,0\text{ mL}$.

Cette solution S est titrée par de la soude (Na^+ , HO^-), en présence d'indicateurs colorés.

On s'intéresse dans un premier temps au titrage d'une solution constituée exclusivement d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ par la soude. On note $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ la base conjuguée de l'acide borique, formant avec lui un couple de $\text{p}K_a$ ($\text{B}(\text{OH})_3 / \text{BO}(\text{OH})_2^-$) = 9,2.

On donne figure 7 la courbe de titrage pH-métrique d'un échantillon de volume $V_0 = 50,0\text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

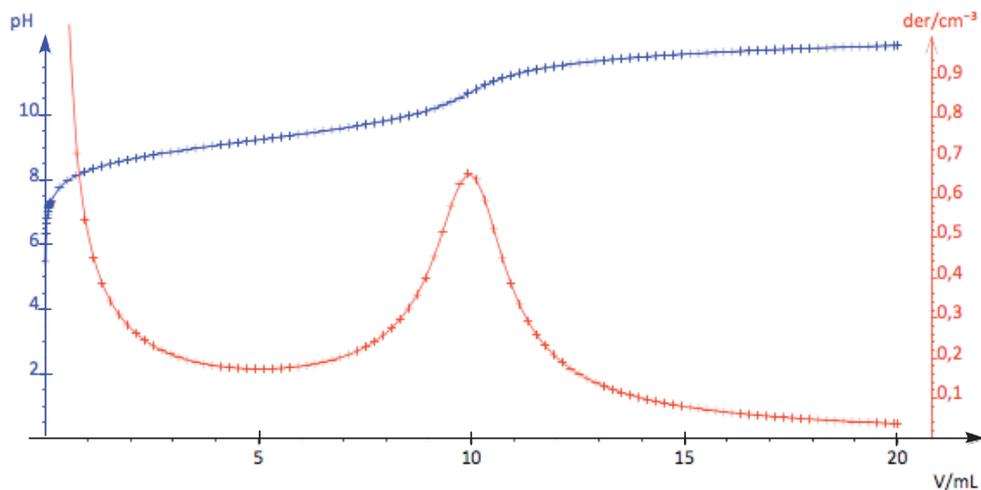


Figure 7 : évolution du pH en fonction du volume de titrant (en bleu) et sa dérivée (« der », en rouge) lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

20. Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique par la soude.

21. Indiquer si le volume à l'équivalence déterminé à partir de la courbe de titrage pH-métrique est bien celui attendu. Justifier la réponse.

Lors de ce titrage, on ajoute fréquemment un excès de mannitol (composé organique de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), composé qui modifie les propriétés acido-basiques de l'acide borique. On admet que, dans les conditions utilisées ici, en présence de mannitol, l'acide borique se comporte comme un acide de « pK_a apparent » $pK_a' = 5,2$.

On donne figure 8 la courbe de titrage pH métrique d'un échantillon de volume $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'un excès de mannitol par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

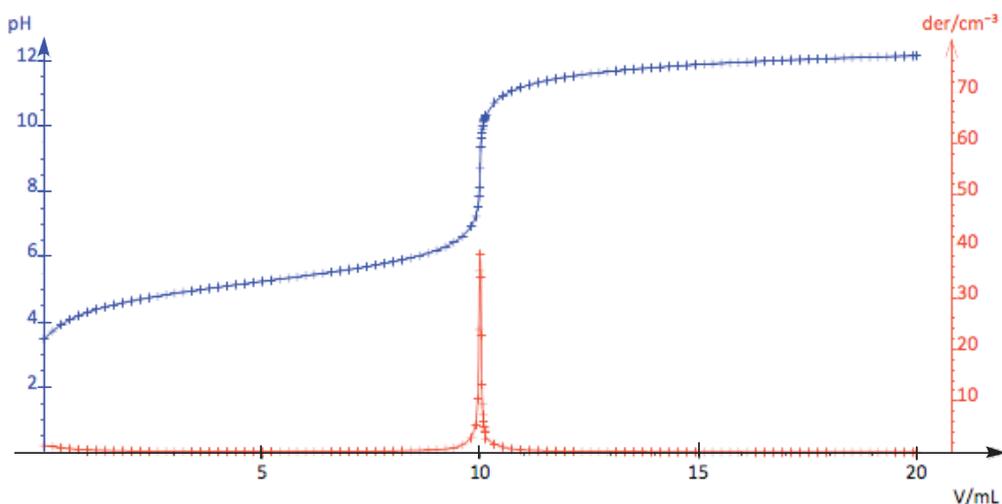


Figure 8 : évolution du pH en fonction du volume de titrant (en bleu) et sa dérivée (« der », en rouge) lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'un excès de mannitol par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

22. Le volume à l'équivalence est-il modifié par rapport au titrage en l'absence de mannitol ? Décrire brièvement les modifications de la courbe de pH liées à la présence de mannitol. Indiquer alors l'intérêt de l'ajout de mannitol.

On envisage à présent le titrage de la totalité ($V_0 = 50,0$ mL) de la solution issue de l'hydrolyse d'un échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau (solution S), en l'absence de mannitol mais

en présence d'un indicateur coloré, le rouge de méthyle, par de la soude de concentration C égale à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe pH-métrique obtenue est donnée figure 9.

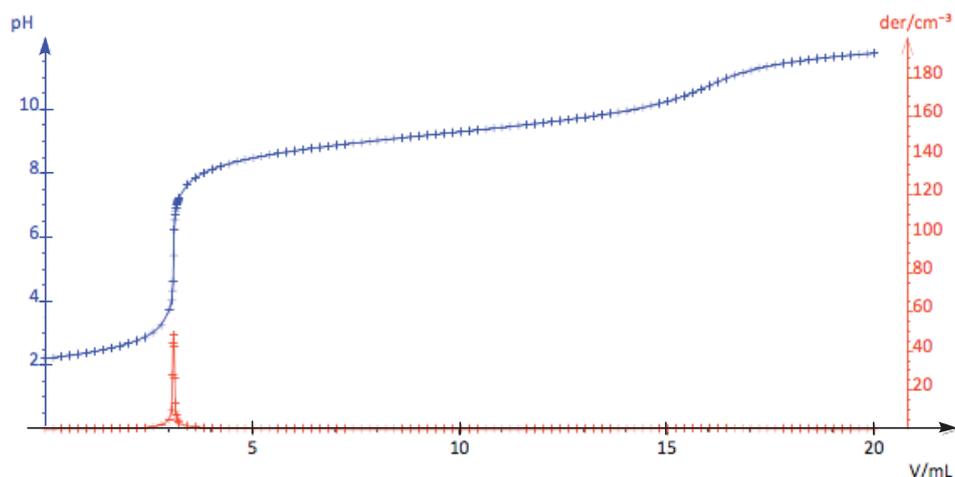


Figure 9 : évolution du pH en fonction du volume de titrant (en bleu) et sa dérivée (« der », en rouge) lors du titrage de $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de solution S, en l'absence de mannitol mais en présence de rouge de méthyle, par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On observe un virage de l'indicateur coloré (du rouge au jaune) pour un volume $V_1 = 3,1 \text{ mL}$.

23. Justifier le choix du rouge de méthyle (par rapport au bleu de bromothymol et à la phénolphthaléine) pour cette expérience.

On envisage à présent le titrage de la totalité ($V_0 = 50,0 \text{ mL}$) de la solution issue de l'hydrolyse d'un autre échantillon de masse $m_0 = 200,0 \text{ mg}$ du même matériau (solution S), en présence de mannitol et d'un autre indicateur coloré, la phénolphthaléine, par de la soude de concentration C égale à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe pH-métrique obtenue est donnée figure 10.

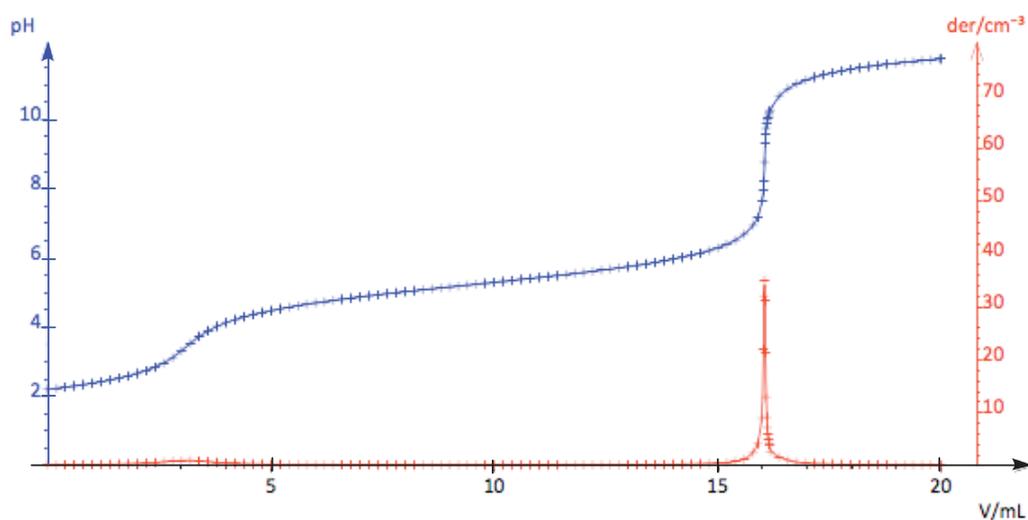


Figure 10 : évolution du pH en fonction du volume de titrant (en bleu) et sa dérivée (« der », en rouge) lors du titrage de $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de solution S, en présence de mannitol et de phénolphthaléine, par de la soude de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On observe un virage de l'indicateur coloré (de l'incolore au rose) pour un volume $V_2 = 16,0 \text{ mL}$.

24. À partir des résultats de ces deux titrages de solutions issues de l'hydrolyse d'échantillons de masse $m_0 = 200,0 \text{ mg}$ de matériau, déterminer les quantités d'ions H^+ et d'acide borique contenues dans $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de solution S.

25. En déduire la valeur de z .

Un autre mode d'analyse du matériau consiste à décomposer totalement un échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique, à chaud. Le mélange obtenu est évaporé puis porté à 700 °C.

On récupère après ces opérations une masse $m = 161,5$ mg d'un solide constitué exclusivement d'oxyde de bore B_2O_3 et de silice SiO_2 , contenant tout le bore et le silicium initialement présents dans l'échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau.

26. Déterminer la valeur de z à l'aide de cette expérience.

B. Mise en évidence expérimentale de la viscoélasticité du Silly Putty™

B.1 Perte d'énergie due au rebond

Document 1 : Rebond d'une balle sur le sol

- **Coefficient de restitution**

Lors de l'étude d'une collision, on est amené à définir le **coefficient de restitution**, noté e . Dans le cas d'un choc d'une balle contre le sol supposé fixe, il est défini par : $e = \frac{v_r}{v_i}$

où v_r est la vitesse de rebond (ou encore la vitesse de la balle juste après le choc) et v_i la vitesse incidente (ou encore la vitesse que possède la balle juste avant le choc).

- **Rebond d'une balle³**

Lâchons une balle depuis une hauteur initiale h_i . Lors de sa chute, l'énergie potentielle de pesanteur est convertie, tout ou partie, en énergie cinétique. Au contact du sol, la balle se comprime. Si la balle est parfaitement élastique (ou pourra parler de balle « idéale »), au moment où elle s'immobilise complètement, son énergie se retrouve intégralement stockée sous forme d'énergie potentielle élastique. Elle se détend ensuite, retrouve sa forme initiale, rebondit avec une vitesse verticale opposée à la vitesse incidente : le coefficient de restitution est alors égal à 1 et le choc est dit élastique. La balle remonte alors jusqu'à sa hauteur initiale h_i .

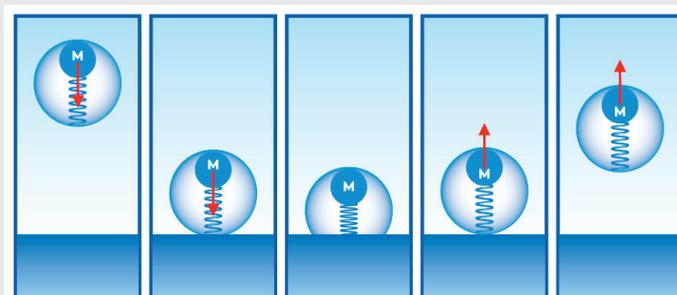


Figure 11 : on peut assimiler la balle à une masse M attachée à un ressort. Au moment de l'impact sur la surface, le ressort se comprime puis se détend, d'où le rebond.

Une balle réelle ne rebondit pas jusqu'à la hauteur depuis laquelle elle a été initialement lâchée puisqu'elle rebondit avec une vitesse v_r inférieure à sa vitesse incidente v_i . Le coefficient de restitution est alors inférieur à 1 et le choc est dit inélastique. Il se produit une dissipation d'énergie au cours de la compression/détente de la balle au moment du choc.

27. Mesure du coefficient de restitution pour le rebond d'une balle en caoutchouc

Une première idée de protocole pour la mesure du coefficient de restitution au cours d'un impact d'une balle sur une surface dure et fixe est celle proposée dans l'article *The energetics of a bouncing ball⁴* paru en 1999. Le dispositif est présenté figure 12. On nomme Oz l'axe vertical.

³ Jean-Michel Courty, Édouard Kierlik, Superballes, superrebondissements, *Pour la Science*, 465, Juil 2016.

⁴ W.A. Turner, G.W. Ellis, The Energetics of a bouncing ball, *The Physics Teacher*, 1999, 37, 496.

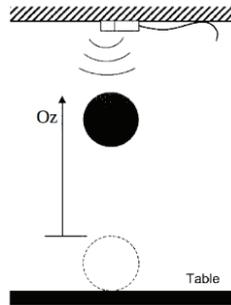


Figure 12 : dispositif expérimental d'étude du rebond d'une balle.

Le détecteur de mouvement est attaché au-dessus du sol comme indiqué sur la figure 12 et enregistre la position de la balle lors des multiples rebonds subis par celle-ci au cours de l'enregistrement. Les résultats de cette acquisition sont fournis dans la figure 13.

Pour des raisons pratiques les auteurs de l'article⁴ n'ont étudié que le rebond d'une balle en caoutchouc.

La balle de masse $m = 0,85 \text{ kg}$ est lâchée depuis la hauteur $h = 1,12 \text{ m}$ du sol à l'instant $t = 0$.

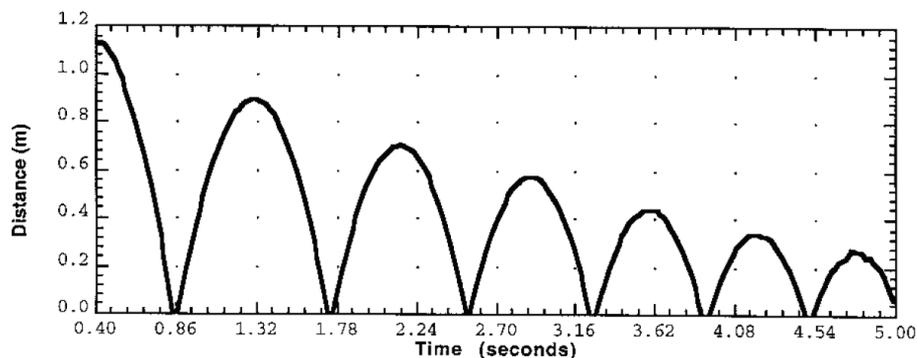


Figure 13 : altitude z de la balle en fonction du temps.

À partir de cette acquisition, on peut obtenir la vitesse de la balle et ensuite représenter l'énergie mécanique de la balle en fonction du temps. Les résultats sont fournis figure 14.

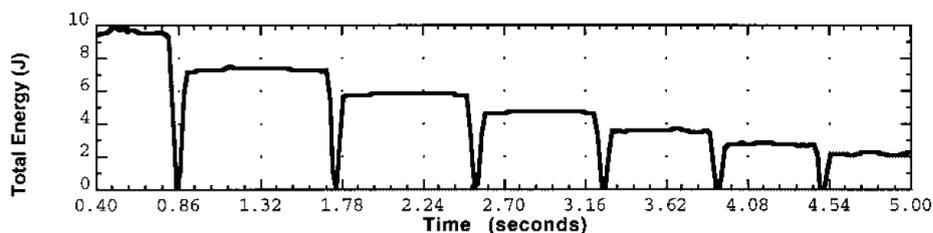


Figure 14 : énergie mécanique de la balle en fonction du temps

- 27.1) En exploitant entre autres la figure 14, expliquer pourquoi l'effet des frottements de l'air sur la balle peut être négligé lors de la phase de mouvement entre deux rebonds.
- 27.2) Donner l'expression de l'énergie mécanique de la balle pendant cette phase de mouvement en fonction de son altitude z , de sa vitesse notée v , de sa masse m et de l'accélération de la pesanteur g .
- 27.3) *Première évaluation du coefficient de restitution.* Pour traiter cette question, on exploitera la figure 14.

27.3.1) Où se situe la balle à l'instant $t_1 = 0,86 \text{ s}$? Que se passe-t-il alors ?

27.3.2) Sous quelle forme se trouve l'énergie mécanique de la balle juste avant et juste après le rebond ? Pourquoi l'énergie mécanique de la balle a-t-elle diminué après l'instant t_1 ?

27.3.3) Évaluer le coefficient de restitution du choc de la balle contre le sol.

27.4) *Seconde évaluation du coefficient de restitution.* Pour traiter cette question, on exploitera la figure 13.

27.4.1) Pourquoi la balle remonte-t-elle moins haut après chaque choc ?

27.4.2) Montrer qu'il est aussi possible d'évaluer le coefficient de restitution du choc de la balle contre le sol à partir de la courbe 13.

28. Estimation de l'élévation de la température de la balle en caoutchouc.

Le choc de la balle sur le sol n'est donc pas élastique et on suppose ici, comme le suggère le document 1, qu'il y a dissipation d'énergie au moment du choc. L'objectif de cette partie est de calculer l'élévation maximale de la température de la balle en faisant l'hypothèse que toute l'énergie mécanique dissipée au cours du rebond se retrouve sous forme d'énergie interne de la balle.

On dispose de la valeur de la capacité thermique massique du caoutchouc : $c = 700 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Estimer l'élévation de la température de la balle à la fin de l'expérience ($t = 5 \text{ s}$). Commenter.

Si les auteurs de l'article⁴ « *The Energetics of a bouncing ball* » n'ont étudié que le rebond d'une balle en caoutchouc c'est en partie parce que la balle de Silly PuttyTM, façonnée par l'expérimentateur est très rarement parfaitement sphérique : la balle peut prendre des directions très différentes après le rebond et le dispositif présenté ci-dessus n'est alors pas adapté.

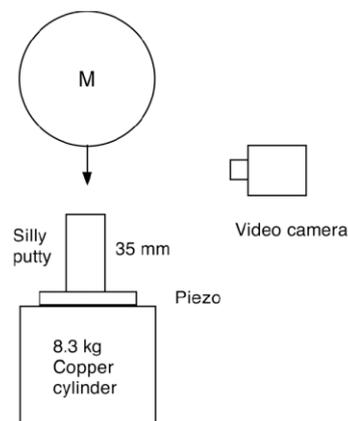
29. Rebond d'une bille en acier sur du Silly PuttyTM

L'article *Elastic and viscous properties of Silly Putty* paru en 2012⁵ propose un protocole (présenté figure 15) qui permet notamment la mesure du coefficient de restitution de la Silly PuttyTM.

Figure 15 (ci-contre) : protocole expérimental mis en œuvre pour la mesure de la durée de l'impact et du coefficient de restitution pour une bille en acier de masse M percutant un cylindre de Silly PuttyTM de 35 mm de longueur, 20 mm de diamètre et de masse 12,8 g.

L'auteur de l'article⁵ a fait le choix de faire rebondir des billes en acier sur un échantillon de Silly PuttyTM. On considère que ces billes de masse $M_1 = 0,28 \text{ kg}$ et $M_2 = 2,0 \text{ kg}$ ne se déforment pas au cours du choc étudié. Pour cette expérience, un seul rebond sera étudié.

La collision est filmée avec une caméra suffisamment rapide pour mesurer la vitesse juste avant et juste après le choc ainsi que l'évolution de la compression du cylindre de Silly PuttyTM.



	Bille de masse M_1	Bille de masse M_2
Vitesse v_i juste avant le choc	$1,46 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Vitesse v_r juste après le choc	$1,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$0,34 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Tableau 2

Calculer le coefficient de restitution dans les deux cas. Commenter.

⁵ R. Cross, Elastic and viscous properties of Silly Putty, *American Journal of Physics*, **2012**, 80, 870.

La perte d'énergie constatée au cours du choc est due en partie aux phénomènes de dissipation, conséquences des frottements internes. Ces phénomènes ont déjà abordés dans la question 28. Mais cette perte peut être aussi due à un transfert partiel d'énergie sous forme élastique : au moment du rebond de la bille, l'état de déformation de ce ressort peut être quelconque et une partie de l'énergie cinétique peut rester stockée sous forme élastique. Relâchée d'un coup au décollage, cette énergie peut provoquer des vibrations de la pâte une fois que la bille a décollé.

Dans le but de discuter notamment de cette perte d'énergie, l'auteur de l'article⁵ a utilisé un capteur piézoélectrique afin de mesurer la force exercée sur le Silly PuttyTM au cours du choc. Nous allons dans la question 30 nous intéresser au principe de fonctionnement d'un tel capteur avant d'examiner de plus près les résultats expérimentaux aux questions 31 et 32.

30. Capteur piézoélectrique

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet indirect). L'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs comme indiqué figure 16.

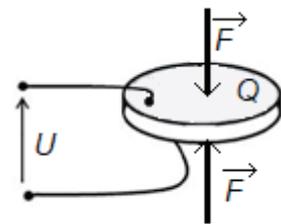


Figure 16 (ci-contre) : illustration de l'effet direct : la force appliquée (représentée par les flèches) entraîne une déformation qui elle-même entraîne une tension U .

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est très utilisé pour réaliser des capteurs piézoélectriques. En régime continu, cet élément piézoélectrique équivaut à un condensateur de capacité $C = 6 \text{ nF}$ qui se charge avec une charge Q proportionnelle à la force F appliquée perpendiculairement à ses faces utiles : $Q = \alpha \cdot F$; α étant appelée « constante piézoélectrique ».

Constante piézoélectrique du PVDF : $\alpha = 2,0 \times 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{N}^{-1}$.

On rappelle la définition de la capacité C du condensateur : $Q = C \cdot U$, U étant la tension aux bornes du condensateur.

30.1) En utilisant la figure 18 donnant la force mesurée par les capteurs, estimer la valeur de la tension U mesurée aux bornes du capteur piézoélectrique au cours de l'étude. Pourquoi faut-il amplifier cette tension U ?

On considère que la tension U délivrée par le capteur piézoélectrique est amplifiée à l'aide du montage de la figure 17, dont le facteur d'amplification est donné par l'expression : $\frac{V_S}{U} = 1 + \frac{R_2}{R_1}$

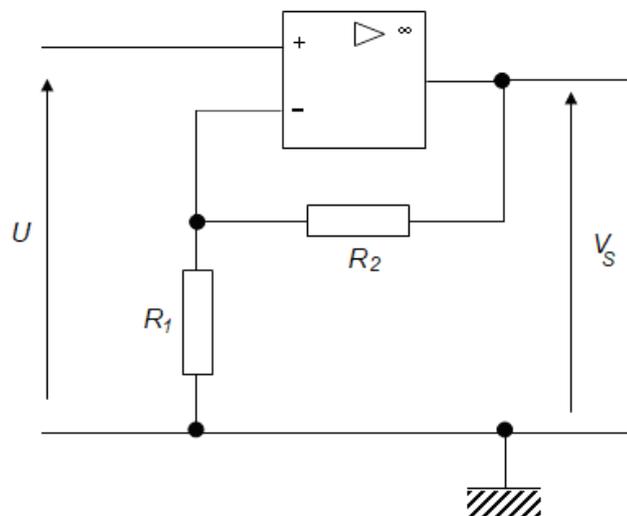


Figure 17 : montage d'amplification de la tension d'entrée U en tension de sortie V_S

- 30.2)** Estimer les valeurs à donner aux résistances R_1 et R_2 pour travailler dans des bonnes conditions.

La caméra permet d'obtenir la compression $x(t) = \ell_0 - \ell(t)$ où ℓ_0 est la longueur initiale du cylindre et $\ell(t)$ sa longueur au cours de l'expérience. Il est alors possible d'obtenir l'allure donnant la force F en fonction de x comme présenté figure 18 dans le cas de la bille de masse $M_2 = 2,0$ kg.

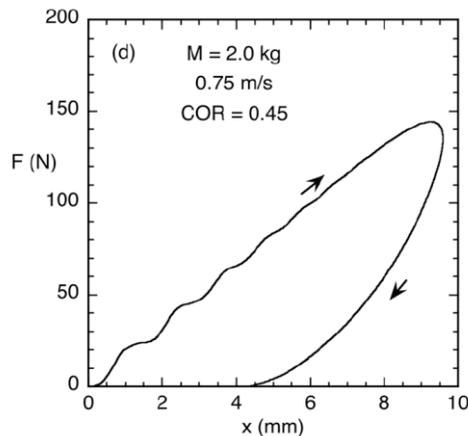


Figure 18 : Résultats donnant la force s'exerçant sur la bille en fonction du déplacement pour une bille de masse $M_2 = 2,0$ kg

31. La figure 18 nous confirme qu'il est possible de modéliser le Silly Putty™ par un ressort.

31.1) Identifier la phase de compression et celle de détente du ressort modèle.

31.2) En vous appuyant sur la figure 18, Expliquer pourquoi on peut modéliser le cylindre de Silly Putty™ par un ressort élastique au cours de la phase de compression. Procéder alors à une évaluation de la constante de raideur associée au ressort-modèle pour la phase de compression du cylindre. Commenter.

31.3) Évaluer l'énergie potentielle élastique emmagasinée au cours de la compression.

Pour la détente, on ne retrouve pas sur la figure 18 la linéarité observée pour la compression mais on suppose en première approche que le cylindre de Silly Putty™ peut toujours être modélisé par un ressort de même constante de raideur que celle trouvée à la question **31.2**.

31.4) Évaluer l'énergie potentielle élastique restituée au cours de la détente du ressort-modèle. Commenter.

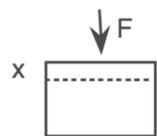
Cette modélisation du comportement de la pâte Silly Putty™ par un ressort n'est pas satisfaisante. En effet, elle n'explique pas la non linéarité des courbes données figure 18 entre les phases de compression et de détente. C'est pourquoi dans la suite du sujet on s'intéresse à un modèle plus complexe décrivant mieux le comportement de cette pâte.

B.2 Modèle décrivant le comportement viscoélastique du Silly Putty™

Document 2 : Modélisation du cylindre de Silly Putty™^{6,7}

Le Silly Putty™ est un matériau viscoélastique : il s'étale comme un liquide au repos, et rebondit lorsqu'il est projeté sur le sol. L'auteur de la publication⁵ choisit de modéliser le cylindre de Silly Putty par l'association d'éléments de bases ayant des comportements bien connus :

Le solide parfait qui a un comportement élastique (représenté sur la figure 19 par un ressort de constante de raideur k_1 (k_2)) et un fluide newtonien de viscosité η (représenté sur la figure par un amortisseur).



Ce premier modèle permet d'établir une relation entre la compression $x = \ell_0 - \ell(t)$ du cylindre de Silly Putty™ et la force F exercée sur ce cylindre. Ce cylindre a une section d'aire $A = \pi R^2$ (que l'on supposera constante) et une hauteur $\ell(t)$, sa hauteur initiale étant notée ℓ_0 .

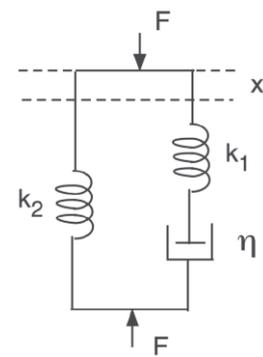


Figure 19 : modèle comportemental du Silly Putty

Ce modèle, après un calcul complet, permet d'exprimer l'équation différentielle (R_1) vérifiée par la force F et la compression $x = \ell_0 - \ell$

$$\frac{dF}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{(k_2 x - F)}{\tau} \quad (R_1)$$

On remarque que la compression est une fonction du temps même si la force F appliquée reste constante et vice-versa.

Les grandeurs k_1 et k_2 sont des constantes de raideur et $\tau = \frac{A \cdot \eta}{k_1 \ell_0}$ est le temps de relaxation du cylindre de Silly Putty™, il caractérise le comportement du matériau.

Pour toutes les expériences dont il est question par la suite, le cylindre de Silly Putty™ est de longueur initiale $\ell_0 = 35$ mm et de diamètre $D = 20$ mm que l'on considérera constant.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la réponse du cylindre à une vitesse de sollicitation élevée est présenté sur la figure 20.

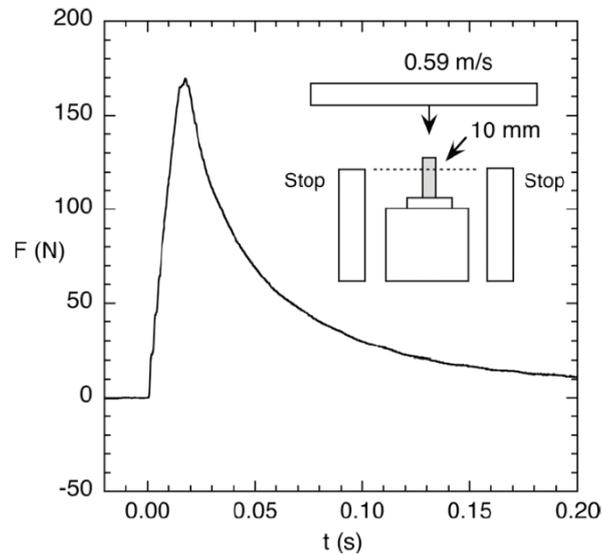
- Première phase : un bloc de bois vient comprimer le cylindre de Silly Putty™ à une vitesse de sollicitation élevée et estimée à $0,59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, cette première phase de l'expérience dure environ 20 ms. La compression initiale est nulle et la compression à la fin de cette première phase a une valeur $x_0 = 10$ mm.
- Seconde phase : des butées installées de part et d'autre du cylindre permettent ensuite de maintenir une compression constante à $x_0 = 10$ mm durant quelques secondes.

L'évolution de la force F exercée sur le cylindre au cours de cette expérience est donnée figure 20.

⁶ https://fr.wikipedia.org/wiki/Modèle_rhéologique

⁷ R Cross, Elastic Properties of Plasticine, Silly Putty, and Tennis Strings, *The Physics Teacher*, 2012, 50, 527

Figure 20 : évolution de la force F exercée sur le cylindre de Silly Putty™ de 10 mm en le comprimant à une vitesse de sollicitation de $0,59 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ puis en maintenant cette compression constante



32. Première phase : vitesse de sollicitation élevée

Au cours de la première phase de cette expérience, la sollicitation est tellement rapide (x varie très rapidement) que l'on peut considérer que $\frac{(k_2 x - F)}{\tau}$ est négligeable devant $(k_1 + k_2) \cdot \frac{dx}{dt}$. L'expression (R1) se simplifie et les calculs montrent que la force est proportionnelle à la compression : $F = (k_1 + k_2) \cdot x$.

En déduire, notamment à l'aide de la courbe fournie figure 20, la valeur numérique de $k_1 + k_2$. Le candidat pourra utiliser le document à rendre avec la copie pour expliquer sa démarche.

33. Seconde phase : compression constante

33.1) Au cours de cette deuxième phase, la compression est maintenue constante à $x = x_0$. Montrer que l'équation R₁ se simplifie et se met sous la forme $F + \tau \frac{dF}{dt} = F_p$ (R₂) où τ se nomme « temps de relaxation » du système ou encore « temps caractéristique ». Montrer que $F_p = k_2 \cdot x_0$.

En prenant l'origine du temps à l'instant où l'on commence à maintenir la compression constante, la solution $F(t)$ de l'équation (R₂) obtenue à la question précédente se met sous la forme : $F(t) = (F_0 - F_p) \cdot e^{(-t/\tau)} + F_p$ (R₃) où F_0 représente la valeur de la force au début de la phase de compression constante et où $F_p = k_2 \cdot x_0$.

On représente cette solution $F(t)$ en fonction du temps t sur la figure 21. Sur cette figure est aussi tracée la tangente à l'origine de $F(t)$.

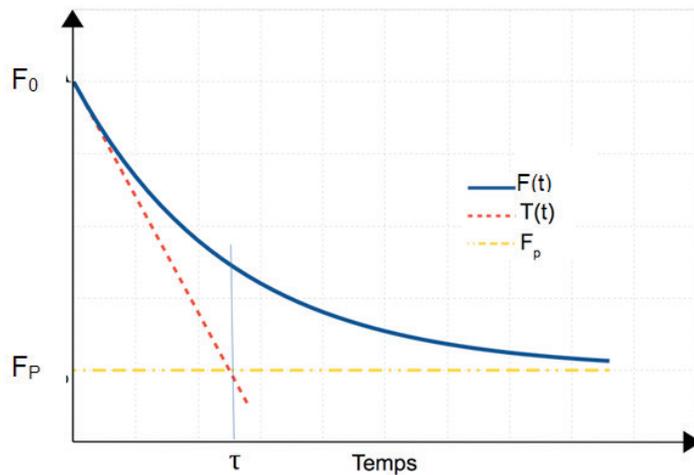


Figure 21 : Représentation en fonction du temps :

- de la force $F(t)$ solution de l'équation (R_2) ;
- de la tangente à la courbe $T(t)$ à l'instant initial.

33.2) À l'aide des figures 20 et 21, évaluer alors la valeur de τ ainsi qu'une estimation de k_2 . Le candidat pourra utiliser le document à rendre avec la copie pour expliquer sa démarche.

33.3) Dédurre des questions précédentes la valeur du coefficient de viscosité dynamique η du Silly PuttyTM pour cette expérience.

34. Cas des sollicitations plus lentes

Pour l'étude de la réponse du cylindre à des vitesses de sollicitation plus faibles, l'auteur de l'article⁵ a utilisé une machine spécifique à l'étude des matériaux qui permet d'avoir une vitesse V de sollicitation constante et a opéré comme suit :

- Dans un premier temps, la machine a imposé une compression avec une vitesse de sollicitation $V = \frac{dx}{dt}$ constante (de valeur comprise entre 200 mm/min et 1000 mm/min).
- Une fois la compression $x_0 = 10$ mm atteinte, la compression a été maintenue constante durant 1,2 s (la force F mesurée diminue alors) afin d'évaluer le temps de relaxation du Silly PuttyTM dans le cas de cette expérience.

Les résultats expérimentaux obtenus pour trois vitesses de sollicitation différentes sont donnés sur la figure 22.

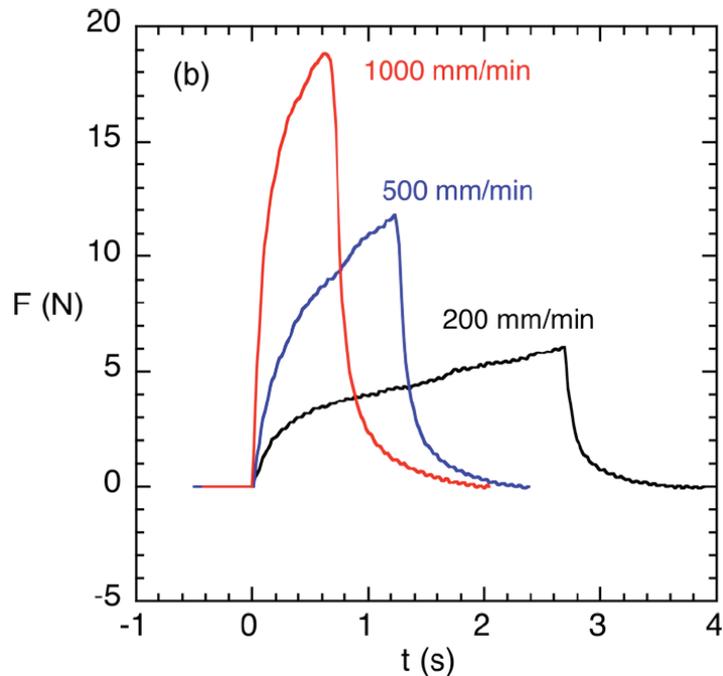


Figure 22 : Résultats obtenus pour trois vitesses de sollicitation différentes : $V_1 = 1000 \text{ mm/min}$, $V_2 = 500 \text{ mm/min}$ et $V_3 = 200 \text{ mm/min}$.

Par une méthode analogue à celle utilisée à la question 33.2, l'exploitation de la seconde phase du mouvement (non demandée ici) permet d'estimer le temps de réponse du système τ . On estime $\tau \approx 0,1 \text{ s}$ pour les trois vitesses de sollicitation.

Lors de la première phase, dans le cas où la vitesse de sollicitation est maintenue constante et égale à V , en prenant pour origine des temps le début de l'expérience, une modélisation plus complexe permet d'obtenir l'expression (R_4) suivante de F :

$$F = V \cdot [k_2 t + k_1 \tau \cdot (1 - e^{-t/\tau})] \quad (R_4)$$

- 34.1)** On montre que lorsque t est petit devant τ , la relation (R_4) se simplifie et devient $F = V \cdot (k_1 + k_2) \cdot t$. À quelle partie de chacune des trois courbes correspond cette expression simplifiée ?
- 34.2)** Lorsque t est grand devant τ , l'expression la force se simplifie aussi et devient $F = V \cdot (k_2 \cdot t + k_1 \cdot \tau)$. Donner la pente de cette droite et son ordonnée à l'origine. À quelle partie de chacune des trois courbes correspond cette expression simplifiée ?
- 34.3)** À l'aide des questions 34.1 et 34.2, de la valeur de τ et de la figure 22, donner alors une estimation numérique du coefficient de viscosité dynamique η pour les trois vitesses de sollicitation imposées. Le candidat pourra utiliser la figure 22 reproduite sur le document à rendre avec la copie pour expliquer sa démarche. Commenter.

C. Lien entre structure et propriétés du Silly Putty™

Le but de cette partie est d'étudier la cohésion du polydiméthylsiloxane (PDMS) par rapport à d'autres polymères et d'analyser pourquoi ses propriétés sont modifiées par addition d'acide borique lors de la formation du Silly Putty™.

Le polydiméthylsiloxane (PDMS), de structure rappelée figure 23, se présente à température ambiante sous la forme d'un liquide visqueux (« huile silicone »).

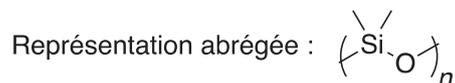
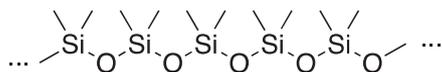


Figure 23 : structure générale du polydiméthylsiloxane (PDMS) et sa représentation abrégée

Document 3⁸ : le paramètre de Hildebrand

La cohésion et la solubilité des matériaux polymères dans divers solvants sont caractérisées par le « paramètre de Hildebrand », noté δ , défini à partir du volume molaire du motif (ou unité de répétition) des macromolécules ($\text{---O---SiMe}_2\text{---}$ dans le cas du PDMS), noté V_{motif} , et de l'énergie molaire de cohésion (c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour séparer toutes les macromolécules, par mole de motif), notée E_{coh} , par la relation (R_7) :

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V_{\text{motif}}}} \quad (R_7)$$

Document 4 : extrait de la page Wikipedia consacrée au polydiméthylsiloxane

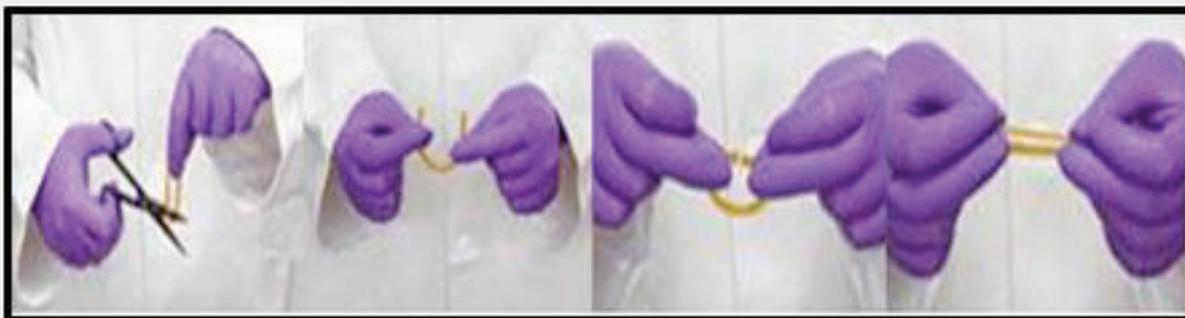
Paramètre de Hildebrand du PDMS : $\delta = 15 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$

Masse volumique du PDMS : $\rho = 0,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse molaire du motif (unité de répétition) du PDMS : $M_{\text{motif}} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 5 : matériau autocicatrisant

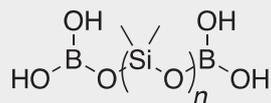
« La combinaison de la mobilité moléculaire et des interactions intermoléculaires réversibles font des polyborosiloxanes de bons candidats pour des matériaux auto-cicatrisants. Lorsqu'un matériau en polyborosiloxane présente une craquelure ou une brisure, accoler les deux morceaux l'un à l'autre conduit à une cicatrisation spontanée. Quand des matériaux plastiques traditionnels subissent des fractures, des découpages et remodelages sont nécessaires, sans quoi les propriétés mécaniques le long de la fracture ne sont pas satisfaisantes, à cause du manque d'alignement et d'enchevêtrement des chaînes. En revanche, les interactions réversibles entre chaînes permettent aux matériaux à base de polyborosiloxanes de retrouver leurs propriétés sans traitement compliqué. »



⁸ Michel Fontanille, Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod

Document 6 : caractéristiques d'un polyborosiloxane

Les macromolécules d'un polyborosiloxane ont pour structure :



Un échantillon typique (« rPBS4 ») a pour valeur moyenne du degré de polymérisation : $n = 26$.

On prendra pour l'énergie molaire typique d'une liaison hydrogène : $E_{IH} = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

35. À l'aide des documents 3 et 4, déterminer l'énergie de cohésion E_{coh} du PDMS.

36. Cette valeur permet-elle de justifier la différence d'état physique entre le PDMS (liquide) et le polystyrène, de structure donnée figure 24, solide, d'énergie de cohésion $E_{coh} = 32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

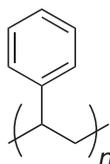


Figure 24 : structure du polystyrène

37. À la lumière du texte du document 5, justifier pourquoi les polyborosiloxanes (PBS) sont des matériaux auto-cicatrisants, par exemple en comparaison avec le polystyrène. En particulier, on identifiera les « interactions intermoléculaires réversibles » dont parle l'article.

38. En considérant le polyborosiloxane « rPBS4 » de degré de polymérisation moyen $n = 26$ comme un PDMS modifié par la présence des groupes terminaux $\text{B}(\text{OH})_2$, estimer son énergie de cohésion E_{coh} . Ce seul paramètre permet-il de justifier que rPBS4 ait un comportement proche de celui d'un solide alors que le PDMS est liquide ?

Fin de l'épreuve

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

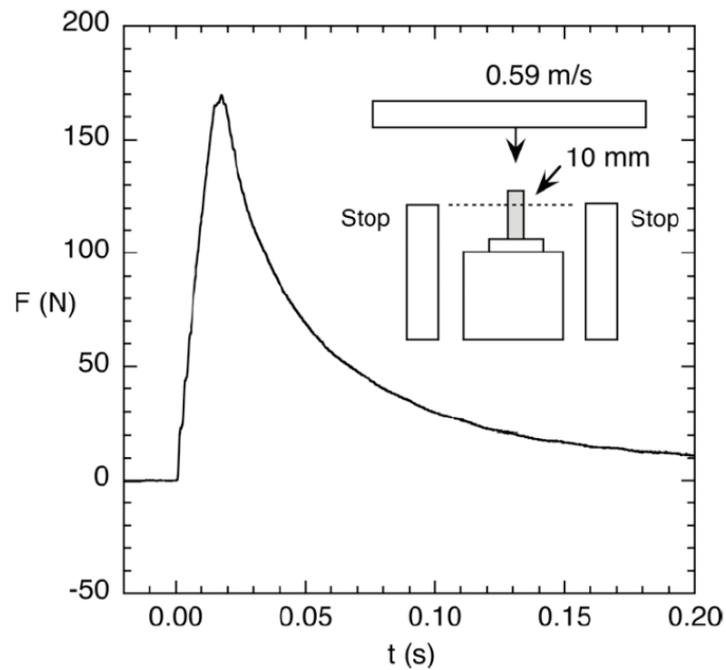


Figure 20 : évolution de la force F exercée sur le cylindre de Silly PuttyTM de 10 mm en le comprimant à une vitesse de sollicitation de $0,59 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ puis en maintenant cette compression constante.

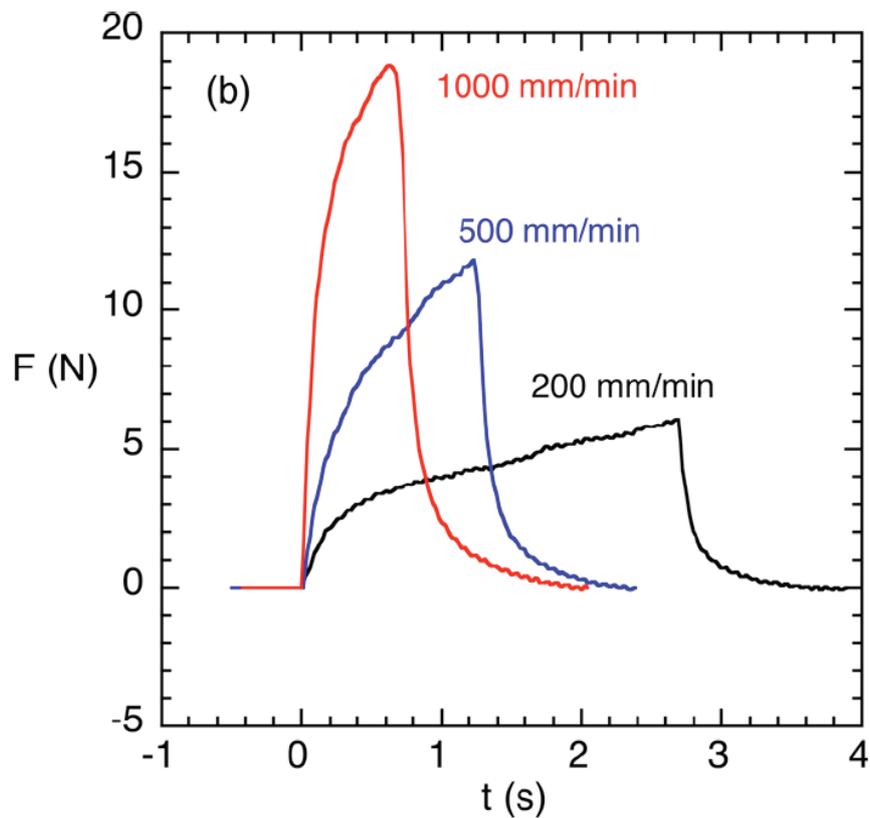


Figure 22 : Résultats obtenus pour trois vitesses de sollicitation différentes : $V_1 = 1000 \text{ mm/min}$, $V_2 = 500 \text{ mm/min}$ et $V_3 = 200 \text{ mm/min}$.

