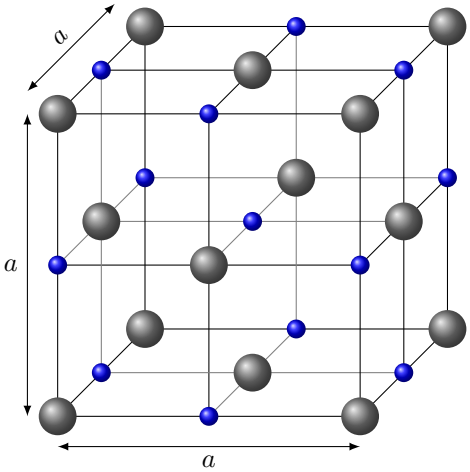
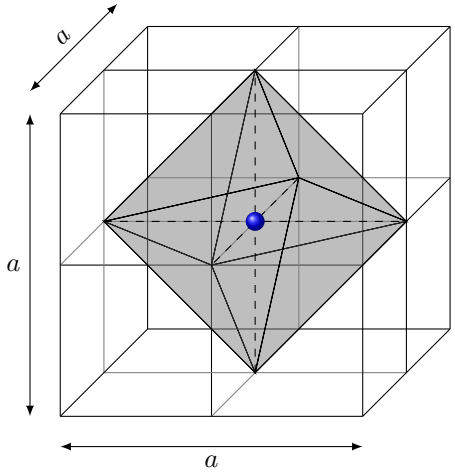
DS8 du 6/4 : Physique-chimie (3h)

Solution de l'exercice 1 : Le nitrure de titane

Q.1 Soit la maille CFC avec un site octaédrique au centre de la maille et 12 sites octaédriques au milieu des 12 arrêtes du cube :





Q.2 La population du titane correspond à la population de la maille CFC : $P(\text{Ti}) = 8 \times \dfrac{1}{8} + 6 \times \dfrac{1}{2} = 4$ atomes/maille.

La population de l'azote correspond à la population des sites octaédriques du CFC : $P(\text{N}) = 1 \times 1 + 12 \times \dfrac{1}{4} = 4$ atomes/maille.

Q.3 On définit la masse volumique théorique par : $\rho = \dfrac{m}{V}$ au niveau de la maille

$$\rho = \frac{P(\text{Ti})M(\text{Ti}) + P(\text{N})}{\mathcal{N}_A a^3} \qquad \underline{\text{AN} : \rho \simeq 5{,}37 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$$

Q.4 On considère une arrête où on a : $a = 2R(\text{Ti}) + 2R(\text{N})$

Q.5 On considère la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} > 4R(\text{Ti})$.

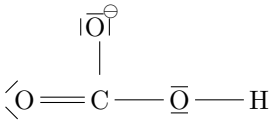
Q.6 Considérons le cas limite où les atomes de titanes forment une structure CFC compacte : $a\sqrt{2} = 4R(\text{Ti})$
Alors la taille d'un site octaédrique est donnée par le rayon R_O : $a = 2R(\text{Ti}) + 2R_O \Longrightarrow R_O = R(\text{Ti})(\sqrt{2} - 1)$
$\underline{\text{AN} : R_O = 60\,\text{pm}}$

Q.7 $R(\text{N}) > R_O$ on a donc forcément la tangence au niveau Ti-N.

Solution de l'exercice 2 : Provenance du calcaire

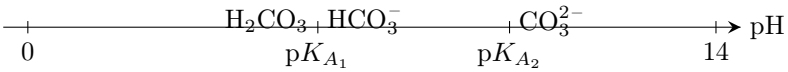
Q.1 Soit $N(\text{H}) = 1$, $N(\text{C}) = 4$ et $N(\text{O}) = 6$

Q.2 $N = 1 \times 1 + 1 \times 4 + 3 \times 6 + 1 = 24 \Longrightarrow D = 12$



Q.3 Soit $\text{AH(aq)}+\text{H}_2\text{O(l)}=\text{A}^-\text{(aq)}+\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$ avec $K_A = \dfrac{[\text{A}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]\,c^\circ} \Longrightarrow \boxed{\text{p}K_A = -\log\left(\dfrac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) + \text{pH}}$

Q.4 On trace le diagramme de prédominance :



donc $(a) = \text{H}_2\text{CO}_3$, $(b) = \text{HCO}_3^-$ et $(c) = \text{CO}_3^{2-}$.

Q.5 On cherche $\text{pH}_1 = \text{p}K_{A_1}$ tel que : $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \left[\text{HCO}_3^-\right] \Longrightarrow \boxed{\text{p}K_{A_1} = 6{,}4}$

et $\text{pH}_2 = \text{p}K_{A_2}$ tel que : $\left[\text{CO}_3^{2-}\right] = \left[\text{HCO}_3^-\right] \Longrightarrow \boxed{\text{p}K_{A_2} = 10{,}3}$

Q.6 Pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$ l'espèce majoritaire est HCO_3^-.

Q.7 Soit $\text{CaCO}_3\text{(s)}=\text{Ca}^{2+}\text{(aq)}+\text{CO}_3^{2-}\text{(aq)}$

Q.8 $K_s = \dfrac{\left[\text{Ca}^{2+}\right]\left[\text{CO}_3^{2-}\right]}{(c^\circ)^2}$

Q.9 Soit le tableau d'avancement molaire :

	$CaCO_3(s)$	$=$	$Ca^{2+}(aq)$	$+$	$CO_3^{2-}(aq)$
EI	sV		0		0
EF	0		sV		sV

or CO_3^{2-} peut être aussi sous forme H_2CO_3 et HCO_3^- en fonction du pH : $s = [H_2CO_3] + \left[HCO_3^-\right] + \left[CO_3^{2-}\right]$
or pour 7,4<pH<9,3 on a $\left[CO_3^{2-}\right] \ll \left[HCO_3^-\right]$ et $[H_2CO_3] \ll \left[HCO_3^-\right]$
donc on a $\boxed{s \simeq \left[HCO_3^-\right]}$ et $\boxed{s = \left[Ca^{2+}\right]}$

Q.10 On a alors $\left[CO_3^{2-}\right] \simeq s10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_{A_2}} \Longrightarrow K_s \simeq \dfrac{s^2}{(c^\circ)^2}10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_{A_2}} \Longrightarrow \boxed{\mathrm{p}s = \dfrac{1}{2}\mathrm{p}K_s - \dfrac{1}{2}\mathrm{p}K_{A_2} + \dfrac{1}{2}\mathrm{pH}}$

Q.11 Pour 7,4<pH<9,3 on a bien une pente de $\dfrac{1}{2}$ et une ordonnée à l'origine de $\dfrac{1}{2}\mathrm{p}K_s - \dfrac{1}{2}\mathrm{p}K_{A_2} = -1$.

Q.12 Si le pH augmente alors la solubilité s diminue donc le dépôt de calaire augmente.

Q.13 Il faut une solution acide pour que la solubilité s augmente.

Q.14 Si T augmente alors s diminue donc le dépôt augmente.

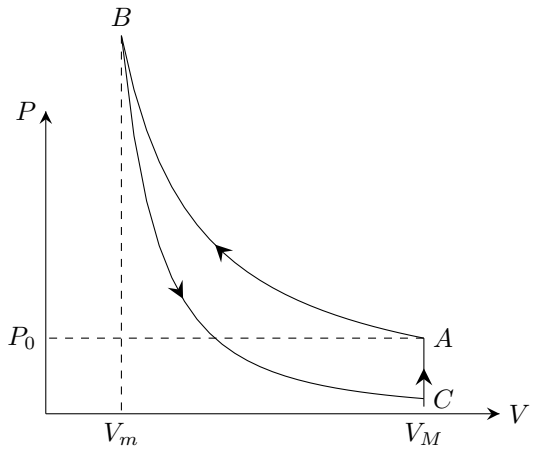
Solution de l'exercice 3 : Étude d'un cycle

Q.1 Soit $H = U + PV$ or l'équation d'état des gaz parfait $PV = nRT$ donne $H = U + nRT$.
Soit $C_P = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_P + nR$ or d'après la première loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.
Soit $\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = C_V$ d'où $\boxed{C_P = C_V + nR}$

Q.2 Soit $C_P = \gamma C_V$ d'où $\boxed{C_V = \dfrac{nR}{\gamma - 1}}$ et $\boxed{C_P = \dfrac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$.

Pour un gaz parfait monoatomique on a $C_V = 3nRT/2$ soit $C_P = 5nRT/2$ d'où $\boxed{\gamma = 5/3}$.

Q.3 On trace la diagramme suivant :



Q.4 On considère la transformation AB isotherme QS : $P_0V_M = nRT_1$ et $P_BV_m = nRT_1$ soit $P_B = P_O\dfrac{V_M}{V_m}$

Q.5 On considère la transformation BC adiabatique réversible, on utilise la loi de Laplace :

$$P_BV_m^\gamma = P_CV_M^\gamma \qquad P_C = P_B\left(\frac{V_m}{V_M}\right)^\gamma \qquad \boxed{P_C = P_0\left(\frac{V_m}{V_M}\right)^{\gamma-1}}$$

Q.6 On applique l'équation d'état du gaz parfait : $P_CV_M = nRT_C$

$$\left(\frac{V_m}{V_M}\right)^{\gamma-1} P_0V_M = nRT_C \qquad \Longleftrightarrow \left(\frac{V_m}{V_M}\right)^{\gamma-1} nRT_1 = nRT_C \qquad \Longleftrightarrow \boxed{T_C = T_1\left(\frac{V_m}{V_M}\right)^{\gamma-1}}$$

Q.7 Pour la transformation AB isotherme et quasistatique :

$$W_{AB} = \int_{V_M}^{V_m} -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V = \int_{V_M}^{V_m} -P\mathrm{d}V \int_{V_M}^{V_m} -\frac{nRT_1}{V}\mathrm{d}V$$

$$\boxed{W_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)}$$

Pour la transformation BC adiabatique et réversible on applique le premier principe :

$$\Delta U_{BC} = W_{BC} + \cancel{Q_{BC}} \qquad \Longrightarrow W_{BC} = C_V(T_C - T_1) = \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left(\left(\frac{V_m}{V_M}\right)^{\gamma-1} - 1\right)$$

Pour la transformation CA isochore : $W_{CA} = 0$

Solution de l'exercice 4 : Pompe à vide

Q.1 **Au cours de l'aller :**

- La soupape S_2 se ferme car $P_C > P_R = P_0$.
- La soupape S_1 s'ouvre car $P_C > P_0$ le gaz s'échappe du cylindre pour rejoindre l'extérieur.

Au cours du retour :

- La soupape S_1 se ferme car $P_C < P_0$.
- La soupape S_2 s'ouvre car $P_C < P_R = P_0$

On a un système fermé {cylindre + réservoir} lors du retour, avec $V_A = 0$ on a :

$$\text{en A : } \frac{P_0V_0}{RT_0} = \frac{P_1(V_0+V_B)}{RT_0} \text{ : en B} \Longrightarrow \boxed{P_1 = \frac{P_0V_0}{V_0+V_B}}$$

Q.2 On applique la même raisonnement : $P_1V_0 = P_2(V_0+V_B) \Longrightarrow \boxed{P_2 = P_0\left(\frac{V_0}{V_0+V_B}\right)^2}$

Q.3 Une récurrence permet facilement d'obtenir : $\boxed{P_n = P_0\left(\frac{V_0}{V_0+V_B}\right)^n}$

Comme $\frac{V_0}{V_0+V_B} < 1$, la limite de la suite lorsque $n \to +\infty$ donne : $\boxed{P_\infty = 0}$

Q.4 Si le volume $V_A \neq 0$ alors lors du retour il reste une quantité de matière de gaz dans le cylindre. La conservation de la matière du système fermé s'écrit alors si la limite existe :

$$\underbrace{P_{n+1}(V_0+V_B)}_{\text{en B } R \text{ et } C \text{ à } P_{n+1}} = \underbrace{V_0P_n}_{R \text{ à } P_n} + \underbrace{V_AP_0}_{C \text{ à } P_0} \underset{n\to+\infty}{\longrightarrow} P_\infty(V_0+V_B) = P_\infty V_0 + P_0V_A \Longrightarrow \boxed{P_\infty = \frac{P_0V_A}{V_B}}$$

On appelle V_A le volume nuisible car la pression limite est proportionnelle à V_A.

Q.5 Sachant que $V_A = 0$, on considère que le travail minimum serait pour des détentes quasi-statiques, on suppose que lorsque les soupapes s'ouvrent, le gaz s'échappe sans travail. On étudie le n^e retour : **Lors du retour :**

- La pression dans le réservoir vaut initialement P_n ;
- S_1 se ferme et S_2 s'ouvre immédiatement ;
- On considère une détente isotherme et QS : $V_0 \to V_0 + V_B$

$$W_{n,\text{retour}} = -\int_{V_0}^{V_0+V_B} P_{\text{ext}}\mathrm{d}V \overset{\text{QS}}{=} -P_nV_0 \ln\frac{V_0+V_B}{V_0} = -P_0V_0 \times \left(\frac{V_0}{V_0+V_B}\right)^n \times \ln\frac{V_0+V_B}{V_0}$$

On peut alors calculer la somme des détentes retour pour obtenir le vide :

$$W_{\text{retour}} = \sum_{n=0}^{+\infty} W_{n,\text{retour}} = -P_0V_0 \ln\frac{V_0+V_B}{V_0} \sum_{n=0}^{+\infty}\left(\frac{V_0}{V_0+V_B}\right)^n = -P_0V_0 \times \left(\frac{1}{1-\frac{V_0}{V_0+V_B}}\right)\ln\frac{V_0+V_B}{V_0}$$

$$W_{\text{retour}} = -P_0V_0\left(\frac{V_0+V_B}{V_B}\right)\ln\frac{V_0+V_B}{V_0} \Longrightarrow \boxed{W_{\text{pompe}} = P_0V_0\left(\frac{V_0+V_B}{V_B}\right)\ln\frac{V_0+V_B}{V_0}}$$

· · · FIN · · ·