PROBLÈME I

Autocuiseur

Partie A. Montée en température

I.1) Soit le système constitué de l'autocuiseur et de l'eau qui s'y trouve, dont la capacité thermique est $C = C_a + m_e c_e$ avec $m_e = \rho_e V_e = 1,00 \text{ kg}$.

Entre l'état initial de température T_i et l'état final de température T_f , la variation d'énergie interne du système est $\Delta U = C(T_f - T_i)$ et il reçoit un transfert thermique $Q = \mathcal{P}_{\text{th}} \Delta t$.

Le système est au repos macroscopique et il est indéformable donc aucune force extérieure ne travaille. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit alors : $\Delta U = Q$ soit $C(T_f - T_i) = \mathcal{P}_{\text{th}} \Delta t$.

Il vient
$$\Delta t = \frac{(C_a + m_e c_e)(T_f - T_i)}{\mathcal{P}_{\text{th}}} = 289 \text{ s}.$$

I.2) Ce résultat est bien inférieur à la valeur mesurée, de l'ordre de 340 s. L'écart peut être justifié par le fait que nous avons négligé les pertes thermiques et que la puissance fournie a servi également à chauffer la vapeur, ainsi qu'à faire changer l'eau d'état.

I.3) Entre l'instant t où la température du système est $T(t)$ et l'instant $t + dt$ où la température du système est $T(t + dt) = T(t) + dT$, la variation d'énergie interne est $dU = CdT$ et le transfert thermique reçu est $\delta Q = (\mathcal{P}_{\text{th}} - \mathcal{P}_f) dt$.

Au repos macroscopique et en l'absence de travail de forces, le premier principe s'écrit en version infinitésimale sous la forme $dU = \delta Q$, soit $CdT = (\mathcal{P}_{\text{th}} - k[T(t) - T_{\text{ext}}]) dt$.

On obtient alors l'équation différentielle :
$$\frac{dT}{dt} + \frac{k}{C}[T(t) - T_{\text{ext}}] = \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{C}.$$

En posant
$$\tau = \frac{C}{k} = \frac{C_a + m_e c_e}{k}$$
 la constante de temps, l'équation se met sous la forme attendue :
$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau}[T(t) - T_{\text{ext}}] = \frac{1}{\tau} \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{k}.$$

I.4) A est la solution particulière :
$$A = T_{\text{ext}} + \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{k}.$$
 On obtient B avec la condition initiale : $A + B = T(0) = T_i$ donc

$$B = T_i - A = T_i - T_{\text{ext}} - \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{k}.$$

I.5) $T(\Delta t') = T_f$ lorsque $A + B \exp(-\Delta t'/\tau) = T_f$ soit
$$\Delta t' = \tau \ln \left(\frac{B}{T_f - A} \right) = \tau \ln \left(\frac{T_i - T_{\text{ext}} - \mathcal{P}_{\text{th}}/k}{T_f - T_{\text{ext}} - \mathcal{P}_{\text{th}}/k} \right) = 325 \text{ s}.$$

$\Delta t' > \Delta t$ ce qui est cohérent : les pertes rallongent la durée du chauffage nécessaire pour atteindre la même température. Le résultat se rapproche de la valeur expérimentale, mais il reste un petit écart dû à la phase vapeur négligée dans ce modèle.

Partie B. Régime permanent

I.6) La soupape est soumise à 3 forces extérieures. Dans un repère où $\vec{e}_z$ représente la verticale ascendante :

- son poids $\vec{P} = -mg\vec{e}_z$;
- la force de pression extérieure : $\vec{F}_{p,\text{ext}} = -P_{\text{ext}}S\vec{e}_z$;
- la force de pression intérieure : $\vec{F}_{p,\text{int}} = +P_{\text{int}}S\vec{e}_z$.

À l'équilibre la résultante s'annule : $\vec{P} + \vec{F}_{p,\text{int}} + \vec{F}_{p,\text{ext}} = \vec{0}$ d'où
$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{mg}{S}.$$

I.7) Quand la soupape se soulève, la vapeur s'échappe et la pression ne peut plus augmenter dans l'autocuiseur. On mesure P_{int} comme la valeur atteinte par la pression en régime permanent : $P_{\text{int}} = 1,52 \times 10^5 \text{ Pa}$.

La masse de la soupape est donc
$$m = \frac{(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}})S}{g} = 36 \text{ g}.$$

I.8) En régime permanent, l'eau liquide et la vapeur d'eau sont à l'équilibre, leur température d'équilibre est la température d'ébullition. Or cette dernière ne dépend que de la pression. La pression étant fixée, la température l'est donc aussi.

I.9) En régime permanent, et en supposant le volume d'eau liquide constante, le volume de vapeur est lui aussi fixe. La quantité d'eau qui s'évapore est donc égale à celle qui quitte l'autocuiseur dans le jet de vapeur.

Déterminons la masse d'eau dm qui s'évapore pendant une durée dt . Le système reçoit un transfert thermique $\delta Q = (\mathcal{P}_{th} - \mathcal{P}_f)dt$. La pression étant constante, le premier principe s'écrit avec l'enthalpie : $dH = \delta Q$ avec $dH = dm\Delta h_{vap}$ et $\delta Q = (\mathcal{P}_{th} - \mathcal{P}_f)dt$.

On en déduit le débit du jet de vapeur d'eau :

$$D = \frac{dm}{dt} = \frac{\mathcal{P}_{th} - \mathcal{P}_f}{\Delta h_{vap}} = 112 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}.$$

I.10) En une durée $\Delta t = 30,0 \text{ min} = 1,80 \times 10^3 \text{ s}$, la masse de vapeur qui s'est échappée dans l'hypothèse $\mathcal{H}$ vaut $\Delta m = D\Delta t = 202 \text{ g}$ ce qui représente un volume de 200 mL loin d'être négligeable devant le volume d'eau initial. Le volume d'eau liquide ne peut pas être considéré comme constante, l'hypothèse $\mathcal{H}$ n'est donc pas vérifiée sur une durée de cuisson usuelle.

PROBLÈME II

Basicité du béton

II.1) L'hydroxyde de calcium se dissout dans l'eau selon la réaction d'équation : $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^{-}(\text{aq})$.

Lorsque la solution est saturée, les concentrations sont telles que $[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = s$ et $[\text{HO}^{-}]_{eq} = 2s$ avec s la solubilité.

Par définition $K_s(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} \times [\text{HO}^{-}]_{eq}^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^{\circ 3}}$ d'où $s = c^{\circ} \sqrt[3]{K_s/4} = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.2) $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{eq} = \frac{K_e(c^{\circ})^2}{[\text{HO}^{-}]_{eq}} = \frac{K_e}{2\sqrt[3]{K_s/4}}$ donc $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^{+}]_{eq}/c^{\circ}) = -\log(K_e) + \frac{1}{3}\log(2K_s)$ soit

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s + \frac{1}{3}\log(2) = 12,4.$$

C'est une solution fortement basique.

II.3) L'acide chlorhydrique est totalement dissocié en solution sous forme d'ions H_3O^{+} et Cl^{-} . H_3O^{+} est un acide qui réagit avec HO^{-} qui est une base, selon la réaction d'équation : $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{HO}^{-}(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

C'est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante d'équilibre est donc l'inverse du produit ionique de l'eau : $K = 1/K_e = 1,0 \times 10^{14}$.

Cette réaction peut être considérée comme totale, ce qui est appropriée comme réaction de titrage.

II.4) Avant l'équivalence, les ions H_3O^{+} ajoutés réagissent entièrement avec les ions HO^{-} présents initialement. Ces derniers sont donc consommés. En revanche, les ions Cl^{-} ajoutés sont spectateurs et s'accumulent dans la solution. En résumé, les ions HO^{-} sont remplacés par les ions Cl^{-} . Or les ions HO^{-} sont de meilleurs conducteurs (leur conductivité molaire ionique est plus grande), donc la conductivité de la solution diminue.

Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions HO^{-} donc les ions H_3O^{+} ajoutés s'accumulent dans la solution ainsi que les ions Cl^{-} . La conductivité augmente sous l'effet de ce double ajout.

II.5) L'équivalence est repérée au changement de pente de la courbe de la conductivité, soit pour $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

Or à l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, soit $n_E(\text{H}_3\text{O}^{+}) = n_i(\text{HO}^{-})$.

Pour une solution de concentration c en hydroxyde de calcium, $[\text{HO}^{-}] = 2c$ donc $n_i(\text{HO}^{-}) = 2cV_0$. Puisque $n_E(\text{H}_3\text{O}^{+}) = c_0V_E$, on obtient $c = \frac{c_0V_E}{2V_0} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce résultat est légèrement inférieur à la valeur calculée en II.1), la solution n'est donc pas totalement saturée.

II.6) On attend une courbe de pH initialement à pH élevé (solution basique) qui décroît progressivement et montre un saut vers le bas au volume équivalent avant de reprendre une évolution douce.

À l'équivalence, on a introduit autant d'ions H_3O^{+} que d'ions HO^{-} . On se trouve donc à la neutralité : $\text{pH}_E = 7,0$.

PROBLÈME III

Expérience de Rüchardt

Partie A. Résultante des forces de pression

III.1) La loi de Laplace $pV^\gamma = \text{cste}$ s'applique pour un système fermé constitué d'un gaz parfait lors d'une transformation adiabatique et réversible (ou isentropique).

Par conséquent : $p(t)V(t)^\gamma = p_0V_0^\gamma$.

III.2) $V(t) = V_0 - \Sigma x(t)$.

III.3) La force de pression due à l'air extérieur de pression p_0 est $\vec{F}_{p,\text{ext}} = p_0\Sigma\vec{e}_x$ et celle due à l'air dans le tube est $\vec{F}_{p,\text{int}} = -p(t)\Sigma\vec{e}_x$.

La résultante de ces forces est $\vec{F}_p = \vec{F}_{p,\text{ext}} + \vec{F}_{p,\text{int}} = (p_0 - p(t))\Sigma\vec{e}_x$.

III.4) En utilisant les questions précédentes, il vient $\vec{F}_p = p_0\Sigma\left(1 - \left(\frac{V_0}{V(t)}\right)^\gamma\right)\vec{e}_x = p_0\Sigma\left(1 - (1 - \Sigma x(t)/V_0)^{-\gamma}\right)\vec{e}_x$.

Un développement à l'ordre 1 en $\Sigma x(t)/V_0$ donne $(1 - \Sigma x(t)/V_0)^{-\gamma} \approx 1 + \gamma\Sigma x(t)/V_0$ donc $\vec{F}_p = -\gamma\frac{p_0\Sigma^2}{V_0}x(t)\vec{e}_x$.

C'est l'expression demandée avec $k = \frac{p_0\Sigma^2}{V_0}$.

Partie B. Méthode de Rüchardt

III.5) Dans le référentiel terrestre supposé galiléen, le système {piston} est soumis aux forces suivantes :

- poids $\vec{P} = mg\vec{e}_x$;
- force de pression $\vec{F}_p = -\gamma kx\vec{e}_x$;
- réaction normale du tube, de résultante nulle.

D'après la deuxième loi de Newton, $\vec{P} + \vec{F}_p = m\vec{a}$ où $\vec{a} = \ddot{x}\vec{e}_x$. En projetant sur $\vec{e}_x$ il vient $m\ddot{x} = -\gamma kx + mg$.

III.6) Sous forme canonique : $\ddot{x} + \frac{\gamma k}{m}x = g$.

Il s'agit d'un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\frac{\gamma k}{m}}$.

III.7) Une solution particulière de l'équation est la solution constante $x_P = \frac{mg}{\gamma k}$ et la solution de l'équation homogène est une fonction harmonique $x_H(t) = A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$.

Ainsi, la solution générale de l'équation différentielle est $x(t) = \frac{mg}{\gamma k} + A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$.

III.8) La période propre est reliée à la pulsation propre : $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{\gamma k}}$. Inversement $\gamma = \frac{4\pi^2}{T_0^2} \frac{m}{k} = 1,36$.

C'est une valeur proche de 1,4 correspondant à un gaz parfait diatomique rigide qui est un modèle satisfaisant pour l'air à pression et température ambiante.

Partie C. Méthode de Rinkel

III.9) $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}m\dot{x}^2$ et $\mathcal{E}_{p,\text{pes}} = -mgx$ (signe - car l'axe est orienté vers le bas).

III.10) On cherche $\mathcal{E}_p$ tel que $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}\mathcal{E}_p$.

$\vec{F}$ étant dirigée selon $\vec{e}_x$, on en déduit que $\mathcal{E}_p$ est une fonction de x uniquement. Alors $\overrightarrow{\text{grad}}\mathcal{E}_p = \frac{d\mathcal{E}_p}{dx}\vec{e}_x = -\vec{F} = \gamma kx\vec{e}_x$.

On a donc $\frac{d\mathcal{E}_p}{dx} = \gamma kx$ d'où $\mathcal{E}_p(x) = \frac{1}{2}\gamma kx^2 + \text{cste}$.

La constante est fixée à 0 par la convention $\mathcal{E}_p(0) = 0$.

Pour conclure, $\boxed{\mathcal{E}_p = \frac{1}{2}\gamma kx^2}$.

III.11) L'énergie mécanique du système a pour expression $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,\text{pes}} + \mathcal{E}_p = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - mgx + \frac{1}{2}\gamma kx^2$.

Il n'y a aucune force non-conservative qui travaille donc l'énergie mécanique se conserve d'après le théorème de l'énergie mécanique.

Initialement, $x = 0$ et $\dot{x} = 0$ donc $\mathcal{E}_m = 0$.

Lorsque le piston a atteint son altitude minimale et s'arrête avant de remonter, $x = L$ et $\dot{x} = 0$ donc $\mathcal{E}_m = -mgL + \frac{1}{2}\gamma kL^2$.

On en déduit $-mgL + \frac{1}{2}\gamma kL^2 = 0$. Puisque $L \neq 0$, on obtient $\boxed{L = \frac{2mg}{\gamma k} = \frac{gT_0^2}{2\pi^2} = 58,0 \text{ cm}}$. Il faut prévoir un tube suffisamment grand car c'est une valeur élevée.

Partie D. Mesures de Clark et Katz

III.12) L'écart-type expérimental vaut $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i (\gamma_i - \bar{\gamma})^2} = 2,696 \times 10^{-4}$ donc l'incertitude-type sur la moyenne

est $\boxed{u(\bar{\gamma}) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = 9,5 \times 10^{-5} = 1 \times 10^{-4}}$ avec un chiffre significatif.

Le résultat de l'expérience est donc $\bar{\gamma} = 1,4012 \pm 0,0001$.

III.13) Le modèle du gaz parfait reproduit correctement le comportement des gaz réels dans la limite où la pression est faible. Lorsque la pression augmente, on observe un écart à la prévision du gaz parfait.

III.14) Le dioxyde de carbone n'est pas un gaz diatomique, il n'y a pas de raison que son coefficient adiabatique soit égal à 1,4.