

PROBLÈME I

Autocuiseur

L'autocuiseur (photo ci-contre), couramment appelé « cocotte-minute », a été inventé en 1679 par le français Denis Papin.

Il s'agit d'un dispositif de cuisson des aliments sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. L'augmentation de pression s'accompagne d'une augmentation de la température maximale atteinte, ce qui accélère la cuisson des aliments.

Une soupape permet de limiter la pression intérieure en évacuant la vapeur d'eau formée et assure une cuisson à température constante.



Afin d'étudier le fonctionnement d'un autocuiseur, on réalise l'expérience suivante.

On verse un volume $V_e = 1,00\text{ L}$ d'eau dans l'autocuiseur que l'on ferme et que l'on place sur une plaque chauffante délivrant la puissance thermique $\mathcal{P}_{\text{th}} = 1,50\text{ kW}$.

Des capteurs placés dans l'autocuiseur permettent d'enregistrer la température de l'eau, la température de la phase vapeur ainsi que la pression de la phase vapeur au cours du temps (figure 1).

On note :

- m_e la masse de l'eau,
- $c_e = 4,18\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ la capacité thermique massique de l'eau,
- $C_a = 1,23\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ la capacité thermique de l'autocuiseur.

L'eau et l'autocuiseur sont constamment à la même température et on note $T_i = 20^\circ\text{C}$ leur température initiale.

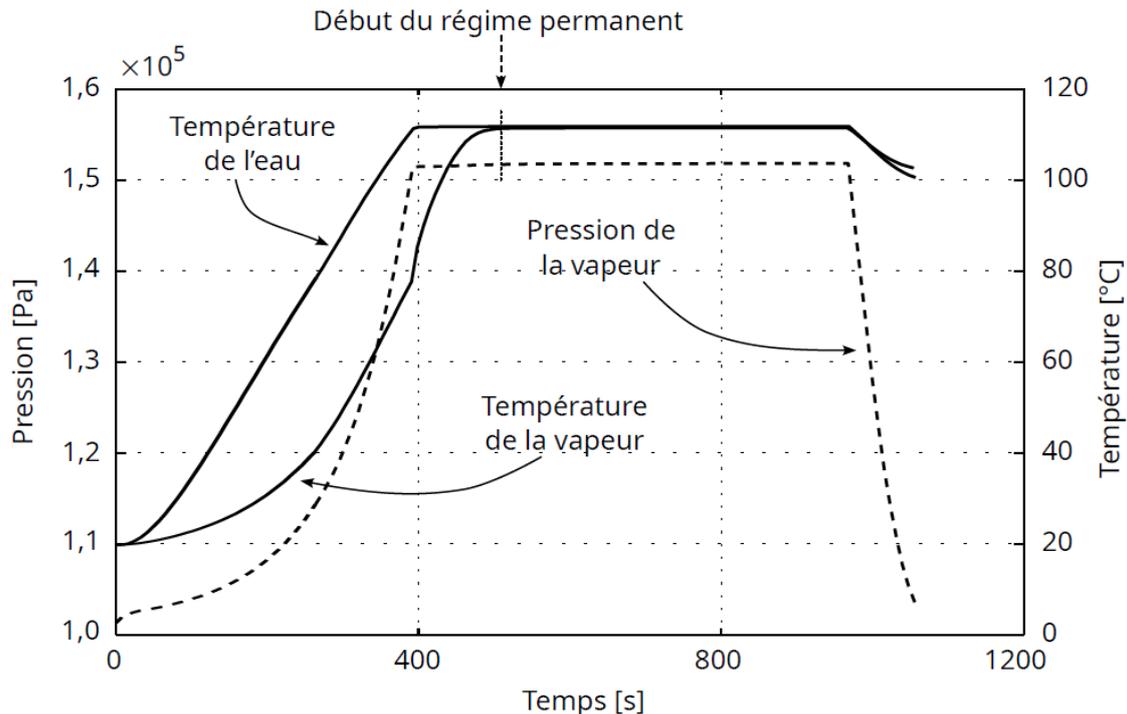


FIGURE 1 – Mesure de températures et de pression dans l'autocuiseur

Partie A. Montée en température

Dans un premier temps, on suppose que toute la puissance thermique \mathcal{P}_{th} est transférée à l'autocuiseur et à l'eau.

I.1) On note Δt la durée au bout de laquelle l'eau et l'autocuiseur atteignent la température $T_f = 100^\circ\text{C}$. Déterminer l'expression littérale de la durée Δt en fonction de m_e , c_e , C_a , T_i et de \mathcal{P}_{th} . Donner la valeur numérique de Δt .

I.2) Cette durée est-elle compatible avec les données de la figure 1? Si non, donner deux arguments permettant de justifier cet écart.

Dans un second temps, on tient compte des pertes thermiques de l'autocuiseur vers son environnement au cours du temps sous la forme d'une puissance thermique de fuite $\mathcal{P}_f = k[T(t) - T_{\text{ext}}]$ où $k = 4,0 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$ et $T_{\text{ext}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ sont des constantes.

I.3) En effectuant un bilan thermique sur le système {eau + autocuiseur} pendant l'intervalle de temps infinitésimal dt , montrer que la température du système satisfait l'équation différentielle :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau}[T(t) - T_{\text{ext}}] = \frac{1}{\tau} \frac{\mathcal{P}_{th}}{k} \quad (1)$$

et déterminer l'expression de τ en fonction de m_e , c_e , C_a et de k .

I.4) On cherche une solution de l'équation 1 sous la forme $T(t) = A + B \exp(-t/\tau)$. Déterminer les expressions littérales de A et de B en fonction des paramètres de l'équation (1).

I.5) En déduire la durée $\Delta t'$ nécessaire pour atteindre la température $T_f = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le résultat est-il cohérent avec la durée Δt trouvée précédemment ? Justifier.

Le résultat est-il satisfaisant ? Justifier.

Partie B. Régime permanent

La soupape d'échappement de la vapeur est un cylindre de masse m placé sur le couvercle de l'autocuiseur (figure 2.a). Elle peut coulisser verticalement sans frottement sur un cylindre creux de section $S = 7,00 \text{ mm}^2$ qui fait communiquer l'intérieur de l'autocuiseur avec l'extérieur (figure 2.b).

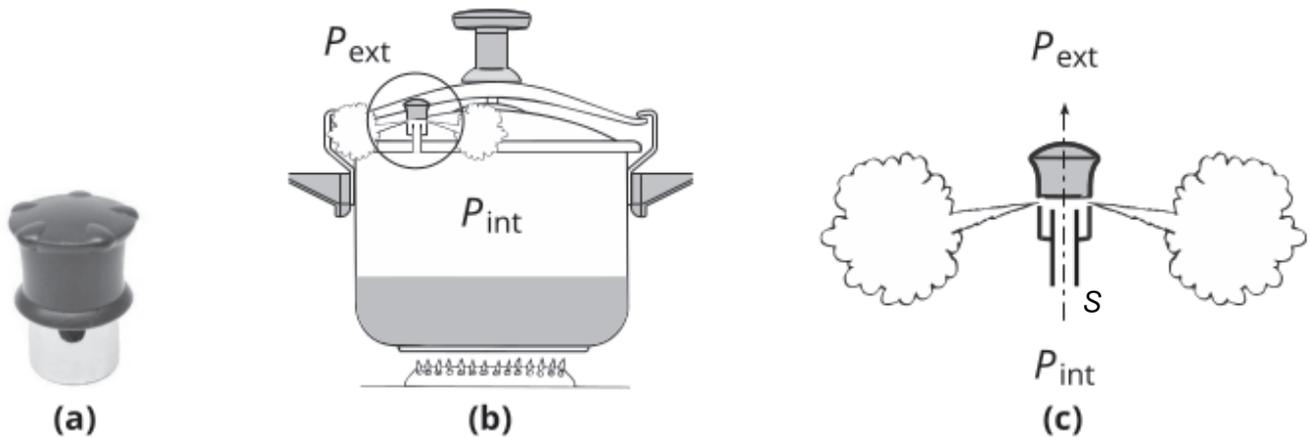


FIGURE 2 – Schéma de fonctionnement de la soupape d'échappement

Lorsque la pression augmente dans l'autocuiseur, la soupape monte, ce qui permet à la vapeur de s'échapper. En régime permanent, la soupape reste à hauteur constante (figure 2.c) et est en équilibre sous l'effet de son poids et des forces de pression.

La pression extérieure vaut $P_{\text{ext}} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$. On note P_{int} la pression à l'intérieur de l'autocuiseur. Le champ de pesanteur a pour valeur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

I.6) Déterminer l'expression littérale de la pression P_{int} à l'intérieur de l'autocuiseur en fonction de P_{ext} , m , g et de S .

I.7) Relever la valeur de P_{int} sur la figure 1. En déduire la masse m de la soupape.

On observe sur la figure 1 qu'au-delà de 500 s, le régime permanent de cuisson est atteint.

I.8) Préciser la raison thermodynamique pour laquelle la température est devenue constante.

Lorsque l'autocuiseur fonctionne en régime permanent, la puissance thermique de la plaque chauffante est réduite à $\mathcal{P}_{th} = 600 \text{ W}$. Un jet de vapeur d'eau s'échappe continuellement par la soupape.

La puissance fournie par la plaque chauffante sert en partie à vaporiser l'eau présente dans l'autocuiseur et est en partie perdue, les pertes étant de l'ordre de $\mathcal{P}_f = 350 \text{ W}$.

On admet que la quantité d'eau vaporisée pendant la cuisson reste suffisamment faible pour considérer le volume d'eau liquide présent dans l'autocuiseur comme constant et égal à $V_e = 1,00 \text{ L}$ (hypothèse \mathcal{H}).

On suppose que le gaz présent dans l'autocuiseur est uniquement constitué de vapeur d'eau. Dans les conditions de cuisson, l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau vaut $\Delta h_{vap} = 2,23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

I.9) Déterminer, à l'aide d'un bilan d'enthalpie, le débit massique de jet de vapeur d'eau en $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.10) L'hypothèse \mathcal{H} est-elle toujours vérifiée sur des durées de cuisson usuelles de 30,0 minutes ?

PROBLÈME II

Basicité du béton

La prise du ciment pour fabriquer du béton s'effectue lorsque l'on verse de l'eau sur un mélange composé de poudre de ciment et de charge (sable et granulat). Elle consiste en un durcissement conduisant, à partir du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) du ciment, à la formation de deux espèces chimiques : le silicate tricalcique hydraté ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$) et l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$. Ce problème étudie la dissolution de cette espèce ionique dans l'eau mise en contact du béton.

Données à 298 K :

— Produit de solubilité : $\text{p}K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,02$

— Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$

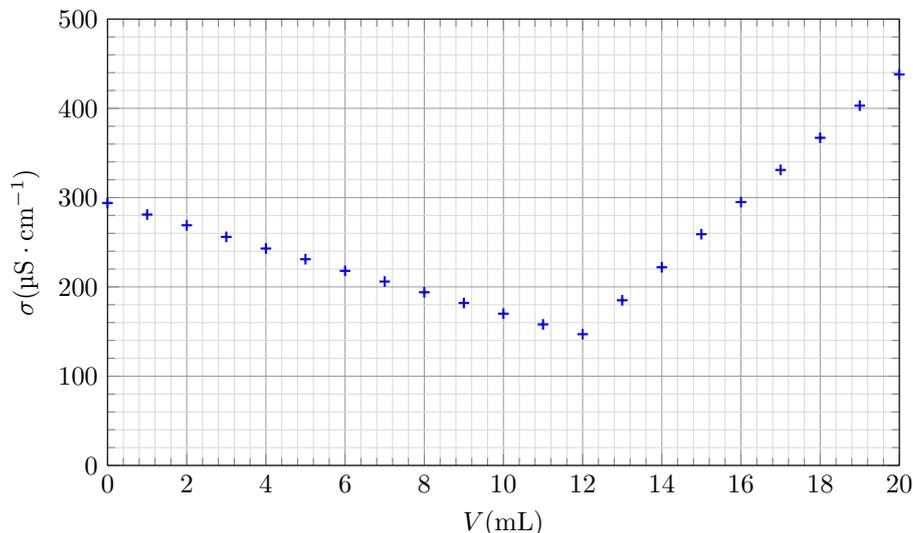
— conductivités ioniques molaires (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,8$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$; $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 11,9$.

On rappelle la loi de Kohlrausch pour la conductivité d'une solution : $\sigma = \sum_i \lambda(X_i)[X_i]$.

II.1) Déterminer la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

II.2) En déduire le pH d'une eau saturée en hydroxyde de calcium.

On cherche à déterminer à l'aide d'un titrage la concentration c en hydroxyde de calcium d'une eau restée en contact avec du béton. Pour ce faire on prélève un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de cette eau, auquel on ajoute un volume $V_e \approx 200 \text{ mL}$ d'eau distillée. On titre par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-dessous.



II.3) Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter.

II.4) Justifier sans calcul mais avec soin les signes des pentes des droites observées sur le graphe.

II.5) Déterminer le volume équivalent V_E et en déduire la concentration c . L'eau est-elle saturée en hydroxyde de calcium ?

II.6) Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique du titrage, en précisant la valeur du pH au point équivalent.

PROBLÈME III

Expérience de Rüchardt

Ce sujet propose une étude de l'expérience de Rüchardt. Elle consiste à placer un gaz dans un récipient étanche muni d'un tube (figure 3). On ferme le tout par un piston qui peut librement coulisser dans le tube. Le diamètre du piston est du mieux possible égal à celui du tube, ce qui assure une étanchéité (pas de fuite de gaz).

Sous l'action de son poids, le piston commence à descendre. Ceci fait augmenter la pression dans le récipient, ce qui finit par arrêter la descente du piston, et par le faire remonter. Il s'en suit une série d'oscillations.

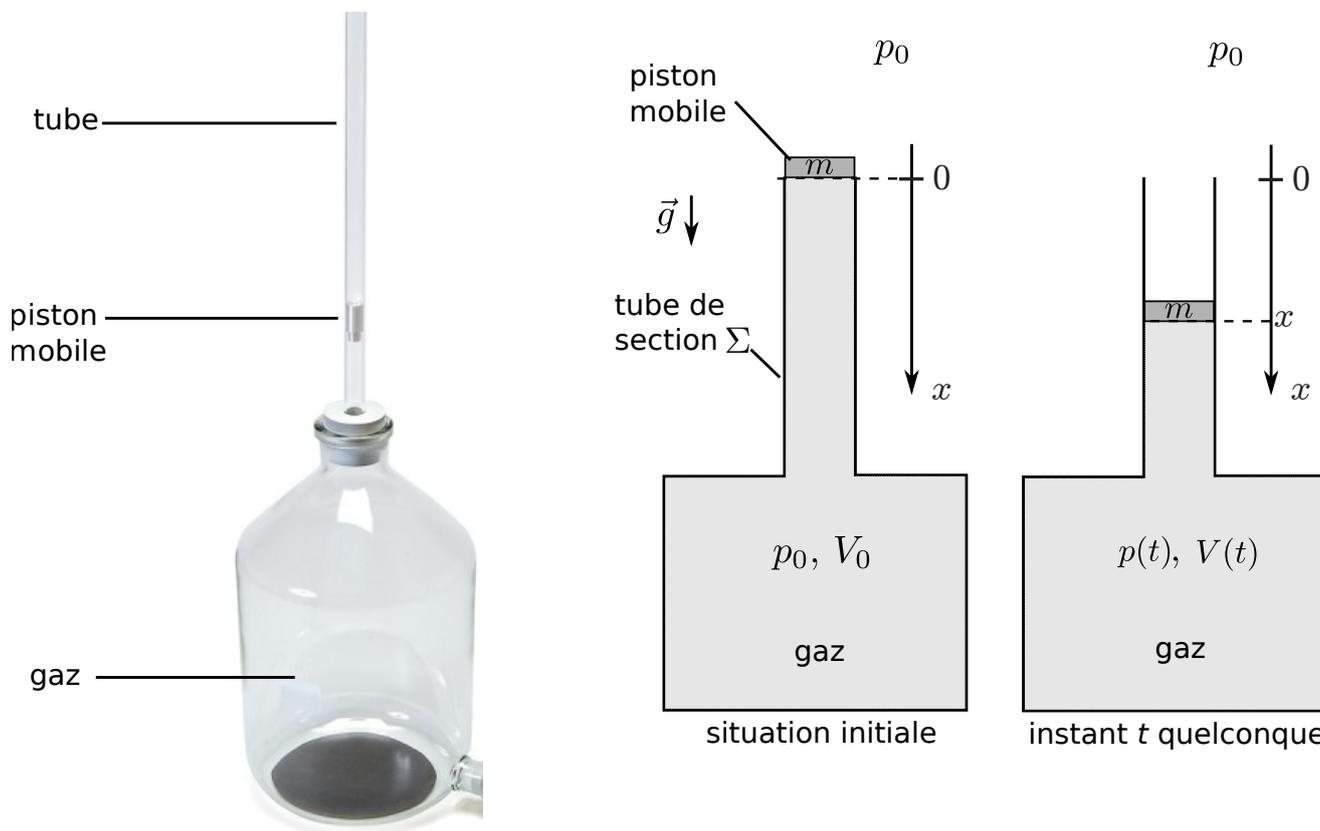


FIGURE 3 – Photographie et schéma de l'expérience

Proposée par Rüchardt en 1929, perfectionnée à plusieurs reprises, cette expérience et ses variantes ont permis des mesures extrêmement précises du coefficient adiabatique $\gamma = C_p/C_V$ de divers gaz.

La valeur prédite par la théorie, pour un gaz parfait diatomique, est $\gamma = 1,4$.

Partie A. Résultante des forces de pression

On utilise les notations de la figure 3. En particulier :

- V_0 est le volume initial de l'ensemble du gaz (récipient + partie dans le tube sous le piston).
- $V(t)$ est le volume de ce même gaz, mais à un instant t quelconque. La pression du gaz est notée $p(t)$ et sa température $T(t)$.
- La pression atmosphérique est p_0 . C'est aussi la pression dans le récipient à l'instant initial. La section du tube est notée Σ .
- La masse du piston est m et l'intensité de la pesanteur est $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.
- \vec{e}_x est un vecteur unitaire descendant.

III.1) On suppose que la loi de Laplace s'applique pour le gaz lors du mouvement du piston. Rappeler les hypothèses nécessaires pour que la loi de Laplace s'applique.

Donner cette loi sous la forme d'une relation entre $p(t)$, $V(t)$, p_0 , V_0 et γ .

III.2) Établir une relation entre le volume $V(t)$, V_0 , la section Σ et l'abscisse x du piston.

III.3) Exprimer la résultante des forces de pression qui s'exercent sur le piston.

III.4) En utilisant la loi de Laplace et un développement limité valable pour $\Sigma x/V_0 \ll 1$, montrer que la résultante des forces de pression qui s'exercent sur le piston se met sous la forme :

$$\vec{F} = -\gamma k x \vec{e}_x \quad (2)$$

avec k une constante à exprimer en fonction des données du problème. Le candidat pourra admettre cette relation (2) pour poursuivre.

Partie B. Méthode de Rüchardt

En plus de \vec{F} , la seule autre force prise en compte comme agissant sur le piston est la force de pesanteur.

III.5) À l'aide d'une étude mécanique, établir une équation différentielle portant sur $x(t)$.

III.6) L'écrire sous une forme canonique en faisant intervenir la pulsation propre ω_0 . Donner l'expression de ω_0 en fonction de k , γ et m .

III.7) Établir l'expression de la solution $x(t)$ de cette équation différentielle, en fonction de ω_0 , t , m , g , γ , k , ainsi que de deux constantes A et B qu'on ne cherchera pas à déterminer.

III.8) Pour l'expérience considérée ici, $m/k = 4,01 \times 10^{-2} \text{ s}^2$. Le récipient étant rempli d'air, on mesure une période des oscillations $T_0 = 1,08 \text{ s}$. Exprimer γ en fonction de m/k et de T_0 . Faire l'application numérique. Commenter.

Partie C. Méthode de Rinkel

Une seconde méthode, exploitée par Rinkel en 1929, consiste à mesurer la distance maximale L parcourue par le piston avant qu'il ne remonte pour la première fois. Le piston est lâché en $x = 0$ sans vitesse initiale.

On utilise ici une méthode énergétique afin de déterminer l'expression de L .

III.9) Donner, en faisant intervenir les grandeurs m , g , x et \dot{x} , les expressions de l'énergie cinétique \mathcal{E}_c du piston et de son énergie potentielle de pesanteur $\mathcal{E}_{p,\text{pes}}$.

III.10) Obtenir l'expression de l'énergie potentielle associée à la force $\vec{F} = -\gamma k x \vec{e}_x$. On prendra une énergie potentielle nulle pour $x = 0$.

III.11) En utilisant ce qui précède, déterminer l'expression de la distance L en fonction de g , k , γ et m . Donner sa valeur numérique avec les données de la question III.8).

Partie D. Mesures de Clark et Katz

En 1940, Clark et Katz modifient la méthode de Rüchardt afin d'en améliorer la précision. Ils obtiennent des valeurs de γ associées à des incertitudes relatives de l'ordre de 0,1 %, et qui serviront de référence pour la dizaine d'années qui suivent.

Clark et Katz ont obtenu les valeurs de γ suivantes pour du diazote, sous 1 bar, lors de différentes répétitions de l'expérience :

Expérience n°	γ
1	1,4016
2	1,4014
3	1,4013
4	1,4013
5	1,4008
6	1,4010
7	1,4012
8	1,4009
moyenne	1,4012

III.12) Déterminer l'incertitude sur la valeur moyenne des 8 mesures, exprimée avec un chiffre significatif. Indiquer la méthode utilisée.

La figure 4 représente les valeurs suivantes pour le diazote et pour le dioxyde de carbone à une température de 24 °C, pour différentes pressions.

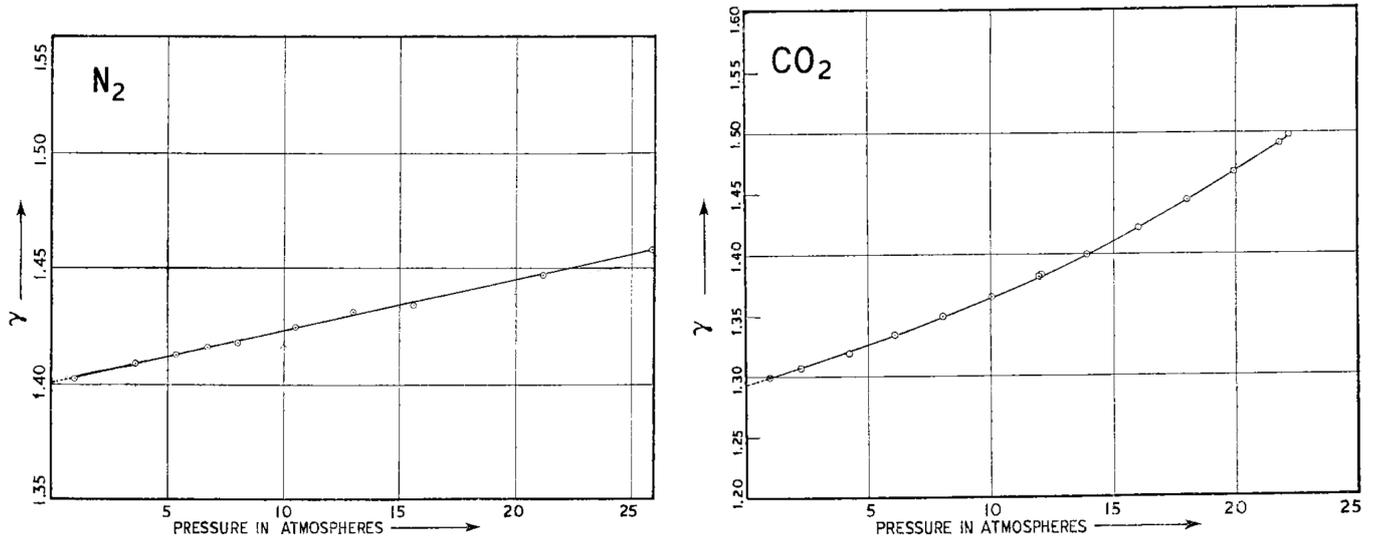


FIGURE 4 – Valeurs de γ obtenues par Clark et Katz, à différentes pressions. Gauche : pour N_2 . Droite : pour CO_2

III.13) On considère les résultats pour le diazote N_2 (figure 4, gauche). Qu'est-ce qui explique les écarts de plus en plus importants à la valeur 1,4 à mesure que la pression augmente ?

III.14) On considère les résultats pour le CO_2 (figure 4, droite). Qu'est-ce qui explique les écarts importants à la valeur 1,4, même à basse pression ?