MPSI - CSI

Devoir de Physique - Chimie n°6

Durée: 4 heures

Calculatrice autorisée

Ce sujet comporte 4 exercices totalement indépendants qui peuvent être traités dans l'ordre souhaité.

L'énoncé est constitué de 9 pages.

Consignes générales

- Lire la totalité de l'énoncé et commencer par les exercices les plus abordables.
- Un résultat d'une question précédente peut être admis pour poursuivre l'exercice.

Présentation de la copie :

- Encadrer les expressions littérales et souligner les résultats numériques.
- Numéroter les pages sous la forme x/nombre total de pages.

Rédaction:

- Faire des schémas grands, beaux, complets, lisibles.
- Justifier toutes vos réponses.
- Les relations doivent être homogènes.
- Applications numériques : nombre de chiffres significatifs adapté et avec une unité.
 Les résultats sans la bonne unité ne seront pas pris en compte.

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

Exercice 1 : Etude d'un moteur à essence

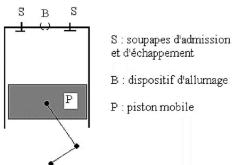
(d'après ENSTIM 2006)

Afin de simplifier le problème, on suppose que le moteur est constitué d'un seul cylindre dont le schéma en coupe est représenté ci-dessous :

Les contraintes de fabrication et d'utilisation imposent de ne pas dépasser une pression de 50 bars dans le cylindre.

Dans tout le problème, les gaz, quels qu'ils soient, sont assimilés à des gaz parfaits de rapport $\gamma = 1,4$ et R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Les transformations seront considérées comme *mécaniquement réversibles*.



A - Quelques questions préliminaires sur les moteurs thermiques

Q1. Justifier le fait qu'un cycle monotherme ne puisse être moteur.

On considère un système décrivant un cycle moteur ditherme. La machine reçoit de la source chaude S_1 , à la température T_1 , le transfert thermique Q_1 et de la source froide S_2 , de température T_2 , le transfert thermique Q_2 .

- **Q2.** A quelle condition le rendement d'un tel moteur est-il maximal ? Le définir et l'exprimer en fonction de T_1 et T_2 .
- **Q3.** Dans quels sens s'effectuent les transferts thermiques ? Quels sont les signes de Q_1 et Q_2 ? Justifier (pour cette justification on pourra se placer dans le cas de la question précédente).

Dans le cas où le cycle décrit n'est pas réversible :

- **Q4.** Exprimer la création d'entropie $S_{crée}$ sur un cycle en fonction de Q_1 , Q_2 , T_1 et T_2 .
- **Q5.** Déterminer alors le rendement du moteur en fonction de T_1 , T_2 , Q_1 et $S_{créée}$.

B- Le moteur à explosion

Le principe de fonctionnement est le suivant :

 $0 \rightarrow A$: Phase d'admission.

Le mélange gazeux est constitué d'air et de $n'=2.10^{-4}$ mol d'essence. Il est admis de façon isobare à la pression P_A dans le cylindre. La soupape d'admission est refermée. Le mélange air-carburant se trouve alors dans les conditions V_A = 1 L, P_A = 1 bar et T_A = 293 K = 20°C.

Le gaz subit alors la suite de transformations suivantes :

- $A \rightarrow B$: compression adiabatique réversible. $V_B = V_A/8$
- B → C : une étincelle provoque la combustion isochore, instantanée, de toute l'essence. L'énergie thermique ainsi libérée est considérée comme le transfert thermique provenant de la source chaude.
- $C \rightarrow D$: détente adiabatique réversible; on donne $V_D = V_A$;
- $D \rightarrow A$: refroidissement isochore. (la pression chute à cause de l'ouverture du cylindre vers l'extérieur)
- $A \rightarrow 0$: refoulement isobare des gaz vers l'extérieur à la pression P_A . C'est l'échappement.

Dans toute l'étude de ce modèle de moteur à explosion, on suppose constant le nombre total de moles gazeuses.

Q6. Représenter l'ensemble des transformations sur un diagramme (P, V). Indiquer le sens de parcours. Commenter.

Q7. Pourquoi parle-t-on de moteur à combustion interne?

Les étapes d'admission et de refoulement se compensent et on raisonnera donc sur le système fermé effectuant le « cycle » ABCD

- **Q8.** Calculer n_A , le nombre de moles de gaz initialement admis dans le cylindre.
- **Q9.** Le mélange gazeux est assimilé à un gaz parfait de rapport $\gamma = 1,4$.
 - a. Déterminer la pression du mélange dans l'état B.
 - **b.** Déterminer la température du mélange dans l'état B.
 - **c.** On devrait en réalité prendre $\gamma = 1,34$. Suggérer une justification.
 - **d.** Le mélange air-essence s'enflamme spontanément à 330°C, ce que l'on souhaite éviter ... Calculer le taux de compression $\tau = V_A/V_B$ maximal permettant d'éviter cet « autoallumage » entre A et B. Pour l'application numérique de cette question uniquement on prendra $\gamma = 1,34$.
- **Q10.** On suppose ici T_C = 2100 K. Calculer P_C . Respecte-t-on la contrainte de pression mentionnée en introduction ? En réalité la pression maximale est légèrement inférieure. Proposer une justification.
- **Q11.** Calculer la température en *D*.
- **Q12.** Exprimer, en fonction de $C_{v,m}$, n et des températures puis en fonction de n, R, γ et des températures, le travail fourni par le gaz au système mécanique au cours d'un cycle. Le calculer. $C_{v,m}$ représente la capacité thermique molaire à volume constant du mélange gazeux.
- **Q13.** Définir le rendement du cycle, l'exprimer en fonction des différentes températures, le calculer.
- **Q14.** Le moteur effectue 2500 cycles par minute. Quelle est sa puissance? La calculer.

C- Bilan entropique

Q15. Le refroidissement isochore $D \to A$ s'effectue au contact de l'atmosphère, à la température T_A .

On donne l'expression pour l'entropie d'un gaz parfait :

$$S(T, V, n) = S_0 + n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

avec les notations habituelles. L'indice 0 indique un état de référence.

- **a.** Exprimer la variation d'entropie ΔS du gaz lors de cette transformation en fonction des différentes températures.
- b. Exprimer l'entropie échangée.
- c. En déduire l'entropie créée au sein du mélange gazeux, la calculer.
- d. Commenter le résultat : quelle est la cause d'irréversibilité ?
- **Q16.** Y-a-t-il eu création d'entropie au sein du gaz lors des évolutions : *AB*, *BC* et *CD* ? Dans l'affirmative, quel type d'irréversibilité en est la cause ?

D- Changements d'états d'un corps pur

A $T = T_A$ = 293 K, l'essence dans le mélange est sous forme vapeur et se comporte comme un corps pur gazeux de pression $P_A = 5.10^{-3}$ bar.

- **Q17.** Tracer le diagramme d'équilibre P = f(T) d'un corps pur en y indiquant le point critique ainsi que les différents états du corps dans les différentes parties du diagramme. Placer (qualitativement) le point A sur ce diagramme.
- **Q18.** Tracer dans le diagramme de Clapeyron P = f(v) la courbe de vaporisation d'un corps pur. Indiquer les zones de vapeur sèche, de vapeur saturante, de liquide pur, etc. Placer aussi sur ce diagramme le point critique. Placer (qualitativement) le point A sur ce diagramme.

Exercice 2 : Un café chaud

(d'après Banque « Agro-Véto » 2010)

Données:

- Température en kelvin : $T = \theta(^{\circ}C) + 273$.
- L'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable

$$S(T) = S_0 + C \cdot \ln(T/T_0)$$

où l'état 0 est un état de référence et \mathcal{C} la capacité thermique de la phase condensée idéale.

A. Ébullition de l'eau sur une plaque électrique

Un demi-kilogramme d'eau est initialement à la température $\theta_I = 17\,^{\circ}C$ et on veut l'amener à ébullition, c'est-à-dire à la température $\theta_F = 100\,^{\circ}C$, pour cela on utilise comme source de chaleur une plaque électrique dont la température est maintenue fixe à $\theta_P = 227\,^{\circ}C$.

On néglige les pertes thermiques et on considère que dans le domaine de température envisagé, la capacité thermique massique de l'eau est constante et vaut $c_e = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.$

- **Q19.** Quelle quantité de chaleur *Q* faut-il fournir à l'eau pour réaliser le chauffage ?
- **Q20.** Quelle est l'entropie échangée S_e par l'eau au cours de cette évolution ?
- **Q21.** Quelle est la variation d'entropie ΔS de l'eau ?
- **Q22.** En déduire l'entropie créée S_c au cours du chauffage.
- **Q23.** Comment évolue S_c quand θ_P augmente ? Commenter.
- **Q24.** Le constructeur de la plaque électrique précise que la consommation électrique est de 1 kW. Sachant que la transformation étudiée a duré 5 minutes et 20 secondes, quel est le rendement de l'opération ?

B. Utilisation d'une bouteille thermos pour maintenir le café au chaud

Une bouteille thermos peut être considérée comme un calorimètre, c'est-à-dire un système de faible capacité thermique et pouvant pratiquement isoler thermiquement son contenu du milieu extérieur.

Étude générale d'une transformation dans un calorimètre :

- **Q25.** Pourquoi qualifie-t-on une transformation ayant lieu dans un calorimètre, de monobare ?
- **Q26.** A partir du 1^{er} principe de la thermodynamique et en utilisant la définition de l'enthalpie, montrer que pour un système subissant une transformation monobare $\Delta H = Q$.

On place une masse $m=580~{\rm g}$ d'eau dans la bouteille, on attend l'équilibre thermique et on mesure $\theta_1=20^{\circ}C$. On ajoute ensuite une autre masse $m=580~{\rm g}$ d'eau à $\theta_2=80~{\rm °}C$ dans la bouteille, on attend à nouveau l'équilibre thermique et on mesure $\theta_{\acute{\rm e}q}=49~{\rm °}C$. Les manipulations sont réalisées suffisamment vite pour que les pertes thermiques soient négligeables.

- **Q27.** Quelle aurait été la température $\theta_{eq,0}$ si la capacité thermique de la bouteille était nulle ?
- **Q28.** Déterminer la valeur de la capacité thermique C_t de la bouteille thermos utilisée.
- **Q29.** On peut lire sur la notice fournie par le constructeur du calorimètre que la masse équivalente en eau de la bouteille et de ses accessoires est $m_c=40\,$ g. Commenter cette valeur numérique.

Exercice 3 : Analyse d'une eau

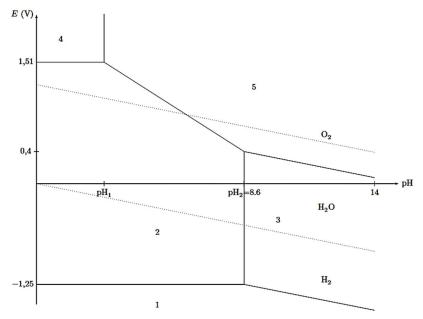
(d'après Centrale-Supélec TSI 2023)

La solubilité du dioxygène O_2 dans l'eau dépend de la valeur de la pression partielle de O_2 au-dessus de l'eau ainsi que de celle de la température. Le dioxygène dissout O_2 est en permanence consommé par les systèmes chimiques et biologiques. La concentration en dioxygène O_2 dissout est un indicateur de qualité de l'eau. Une eau ne peut servir en irrigation que si la concentration massique en dioxygène dissout est supérieure à 5 mg·L⁻¹.

A - Diagramme E-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K pour une concentration molaire totale en espèces dissoutes de c_T = 1.10^{-2} mol.L⁻¹.

On ne considère que les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$. On superpose le diagramme E-pH de l'eau en pointillé.



- Q30. Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.
- **Q31.** Calculer le pH de début d'apparition du précipité $Mn(OH)_{3(s)}$.
- **Q32.** Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$ et $H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)}$.

En déduire les équations des droites $E(O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)})$ et $E(H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)})$.

On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.

Q33. Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$.

- **Q34.** Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E^0(Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)})$ du couple $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$.
- **Q35.** Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

B – Dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler Le dosage s'effectue en 3 étapes.

1) Première étape

- Remplir une fiole jaugée de volume V = 250 mL de l'échantillon d'eau à analyser.
- Ajouter des pastilles de soude.
- Ajouter 2,00 g de chlorure de manganèse hydraté $(MnCl_2, 4H_2O)$.
- Boucher la fiole sans emprisonner d'air et la maintenir sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète des réactifs. Agiter 30 minutes.
- Observer l'apparition d'un précipité brun.
- **Q36.** Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions manganèse II $Mn_{(aa)}^{2+}$ et les ions hydroxyde $HO_{(aq)}^{-}$.
- Q37. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre le composé obtenu et le dioxygène dissout $O_{2(g)}$ (écrire la demi-équation de chaque couple mis en jeu).

2) Deuxième étape

- Acidifier l'échantillon jusqu'à pH = 1,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré.
- Ajouter 3,0 g d'iodure de potassium KI.
- Observer la formation d'un précipité et l'apparition d'une solution limpide orangée.
- **Q38.** Écrire l'équation de réaction modélisant la dissolution du précipité de $Mn(OH)_{3(s)}$ en milieu acide.
- **Q39.** Écrire l'équation de réaction modélisant la réaction d'oxydoréduction entre les ions $Mn_{(aq)}^{3+}$ et $I_{(aq)}^{-}$ à pH = 1,5 pour former $Mn_{(aq)}^{2+}$ et $I_{2(aq)}$.

3) Troisième étape

- Prélever un volume V_0 = 50 mL de la solution obtenue.
- Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ de concentration $C_1 = 1,5.10^{-2}$ mol·L⁻¹.
- **Q40.** Écrire l'équation de réaction support du titrage entre les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ et le diiode I_2 pour former $S_4O_6^{2-}$ et I^- .
- **Q41.** Montrer que cette réaction est bien quasi-totale. On donne $E^0(I_2/I^-)=0.62$ V et $E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})=0.08$ V.

L'équivalence est obtenue pour un ajout de V_{eq} = 5,0 mL de thiosulfate de sodium.

Q42. Montrer que la concentration molaire en diiode C_{I_2} dans la solution titrée s'écrit

$$C_{I_2} = C_1 \cdot \frac{V_{eq}}{2 V_0}$$

- **Q43.** En utilisant les réactions successives rencontrées aux cours des 2 premières étapes, montrer que la concentration molaire en dioxygène dissout C_{O_2} vaut $C_{I_2}/2$.
- **Q44.** En déduire la concentration massique C_{O_2} en dioxygène dissout dans l'échantillon. Conclure quant à son utilisation en irrigation.

C - Simulation de Monte-Carlo

On souhaite dans cette sous-partie évaluer grâce à la méthode de Monte-Carlo la valeur moyenne de la concentration massique C_{O_2} ainsi que l'écart-type associé.

Le tableau 1 précise les données correspondant à l'expérience réalisée.

Grandeurs	$V_{ m eq}$	V_0	C_1
Valeurs	$5,00\mathrm{mL}$	$50,0~\mathrm{mL}$	$1,50 \times 10^{-2} \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$
Incertitude-type	$0,050\mathrm{mL}$	$0,\!020\mathrm{mL}$	$1.5 \times 10^{-3} \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Tableau 1

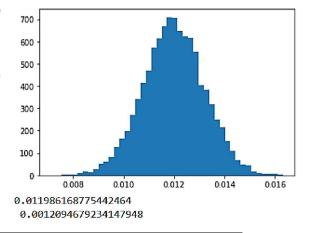
La figure suivante donne une partie du programme Python pour réaliser la simulation de Monte-Carlo.

```
1
   # Importation des bibliothèques
   import numpy as np
2
   import numpy.random as rd
   import matplotlib.pyplot as plt
   # Entrée des données du problème
5
   MO2 = 32.0 #g/mol
   Veq = 5.0
                    # en mL
7
   u_Veq = 0.05
                        # en mL
   V0 = 50.0
                      # en mL
   u V0 = 0.02
                        # en mL
11 # À compléter
12 # À compléter
   # Simulation de N = 10000 Titrages par la méthode Monte-Carlo
                             # nombre de tirages à réaliser
15 Veq_sim = Veq + rd.normal(0,u_Veq, N)
                                                   # simulation des valeurs de Veq
16 VO_sim = VO + rd.normal(0,u_VO,N)
                                               # simulation des valeurs de VO
17 # Simulation sur C1 à compléter
18 c02_{sim} = C1_{sim}*Veq_{sim}*M02 / (4 * V0_{sim})
                                                       # simulation des valeurs de c02
19 # Représentation de l'histogramme
20 plt.hist(CO2_sim, bins='rice')
21 plt.show()
22 ## Analyse statistique des résultats de la simulation MC
23 cO2_moy = np.average(cO2_sim)
                                         # Calcul de la valeur moyenne de c02_sim
u_c02 = np.std(c02_sim,ddof=1)
                                         # Ecart-type de c02_sim
25 print(c02_moy, '\n', u_c02)
                                         #Afficher les valeurs de c02 moy et u c02
```

Q45. Compléter les lignes 11, 12 et 17 sur votre copie.

Le programme ainsi complété permet d'obtenir le résultat de la figure suivante :

Q46. Déduire de la simulation de Monte-Carlo une écriture du résultat pour la concentration massique en dioxygène dissout C_{O_2} .



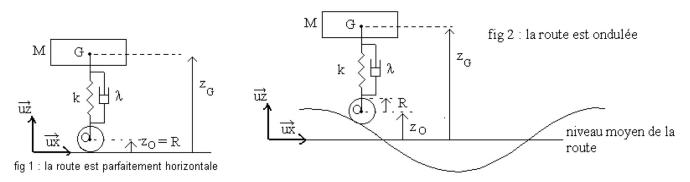
Exercice 4 : Etude de la suspension d'un véhicule

(d'après ENSTIM 2006)

Le véhicule étudié est modélisé par un parallélépipède, de centre de gravité G et de masse M, reposant sur une roue par l'intermédiaire de la suspension dont l'axe OG reste toujours vertical.

L'ensemble est animé d'une vitesse horizontale $\vec{v} = v. \overrightarrow{u_x}$.

La suspension, quant à elle, est modélisée par un ressort de raideur constante $k=1,0.10^5~\rm N.m^{-1}$ (de longueur à vide ℓ_0) et un amortisseur fluide de constante d'amortissement constante $\lambda=4,0.10^3~\rm U.S.l.$ La masse de l'ensemble est $M=1000~\rm kg.$ La position verticale du véhicule est repérée par z_G dans le référentiel galiléen proposé ayant son origine sur la ligne moyenne des déformations du sol. On note z_O la cote du centre de la roue par rapport au niveau moyen de la route.



L'amortissement entre M et la roue introduit une force de frottement fluide, exercée par l'amortisseur sur M, qui s'écrit :

$$\vec{F} = -\lambda \cdot (\frac{dz_G}{dt} - \frac{dz_O}{dt}) \cdot \overrightarrow{u_z}$$

A. La route est parfaitement horizontale (fig. 1)

La route ne présente aucune ondulation et le véhicule n'a aucun mouvement vertical.

Q47. Déterminer la position z_{Geq} de G lorsque le véhicule est au repos.

Suite à une impulsion soudaine, le véhicule acquiert un mouvement d'oscillations verticales. On cherche dans cette question à établir l'équation différentielle caractéristique du mouvement par une méthode énergétique.

On étudie le mouvement par rapport à la position d'équilibre établie précédemment.

On posera $z = z_G - z_{Geq}$.

Les énergies potentielles seront exprimées en fonction de z et à une constante additive près.

- **Q48.** Etablir l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur.
- **Q49.** Etablir l'expression de l'énergie potentielle élastique.
- **Q50.** Appliquer le théorème de l'énergie cinétique à la masse et en déduire l'équation différentielle en *z* caractéristique du mouvement.
- **Q51.** Dessiner, qualitativement, les allures envisageables de la fonction z(t). (la résolution de l'équation différentielle n'est pas demandée)

B. La route est ondulée (fig 2)

Le véhicule se déplace à vitesse horizontale constante v sur un sol ondulé. L'ondulation est assimilée à une sinusoïde de période spatiale L et d'amplitude A.

 z_0 peut alors s'écrire $z_0 = R + A \cdot \cos(\omega \cdot t)$

On étudie maintenant le mouvement par rapport à la position d'équilibre établie précédemment. On posera $z=z_G-z_{Geq}$. Pour les applications numériques on prendra L=1 m ; A=10 cm.

- **Q52.** Quelle est l'unité de λ ?
- **Q53.** Exprimer ω en fonction de v et L. Vérifier l'homogénéité du résultat.
- **Q54.** En appliquant le principe fondamental de la dynamique à la masse M dans le référentiel terrestre supposé galiléen, établir l'équation différentielle en z régissant le mouvement.
- **Q55.** Justifier qualitativement le fait que l'on recherche la solution z(t) de cette équation différentielle sous une forme sinusoïdale $z(t) = z_{max} \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi)$.

Résolution par la méthode des complexes

On pose $\underline{z}=\underline{Z}.e^{j\omega t}$, réponse complexe du véhicule à l'excitation sinusoïdale et $z_0-R=\underline{A}.e^{j\omega t}$.

Q56. Montrer que :

$$\frac{Z}{\underline{A}} = \frac{\left(\frac{k}{M} + j\omega.\frac{k}{M}\right)}{\left(-\omega^2 + j\omega.\frac{k}{M} + \frac{k}{M}\right)}$$

avec j le complexe tel que $j^2=-1$ puis que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{\underline{Z}}{\underline{A}} = \frac{1 + j\frac{\omega}{\omega_1}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j\frac{\omega}{Q.\omega_0}} = \frac{\underline{H_1}}{\underline{H_2}}$$

Exprimer alors ω_0 , ω_1 et Q en fonction de k, λ et M.

- **Q57.** Calculer numériquement ω_0 , ω_1 et Q. N'oubliez pas les unités.
- **Q58.** Donner l'expression du module $\left|\frac{\underline{Z}}{\underline{A}}\right|$ en fonction de ω_0 , ω_1 et Q.

Etude fréquentielle

On souhaite maintenant étudier l'amplitude des oscillations en fonction de la vitesse de la voiture. Pour cela on étudie donc $\left|\frac{Z}{\underline{A}}\right|$ sous la forme $\left|\frac{H_1}{H_2}\right|$ en fonction de ω .

- **Q59.** Tracer le diagramme de Bode asymptotique relatif à $\left|\frac{Z}{\underline{A}}\right|$. Tracer l'allure de $\left|\frac{Z}{\underline{A}}\right|$. Remarque : on pourra tracer au préalable les diagrammes relatifs à $|H_1|$ puis à $|H_2|$.
- **Q60.** ω_r , valeur de ω pour laquelle l'amplitude est maximale, est de l'ordre de grandeur de ω_0 . Quelle est la valeur de v correspondante ? Calculer l'amplitude des oscillations du véhicule pour $\omega=\omega_0$.

Application

Dans le film « le salaire de la peur », Yves Montand conduit un camion ($\omega_0 \approx 25 \text{ s}^{-1}$) chargé de nitroglycérine. Il passe sur une tôle ondulée de période spatiale 1 m et pour laquelle A = 10 cm. Afin d'éviter l'explosion du chargement il doit traverser la taule à une vitesse inférieure à 5 km/h ou supérieure à 50 km/h.

Q61. Justifier qualitativement ceci à l'aide des résultats précédents.