

DS PSI – Lycée du Parc des Loges
27 novembre 2024
PHYSIQUE CHIMIE

Durée : 4 heures

Les calculatrices sont autorisées.

NB. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Partie 1 : Obtention du plomb à partir du minerai

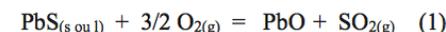
Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène.

Données							
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$							
Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$							
Températures de fusion sous une pression de 1 bar :							
$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbS}) = 1\,387 \text{ K}$							
Données thermodynamiques à 298 K :							
Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O ₂ (g)	C(s)	CO ₂ (g)	SO ₂ (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol ⁻¹)	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2
Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹							
Composé	PbS (s)	O ₂ (g)	PbO (l)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)		
C_p^0	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1		
On supposera que, dans le domaine de température étudié, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.							
Les phases solides sont non miscibles.							

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



Q24. Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) sont différentes pour $T > 1\,161 \text{ K}$ et $T < 1\,161 \text{ K}$.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.

Q25. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

Q26. Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

Q27. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0_1(T)$ de la réaction en fonction de la température T pour le domaine $T > 1\,161 \text{ K}$.

Q28. Calculer la constante d'équilibre K_1^0 de la réaction à 1 273 K. Conclure.

Q29. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P exprimée en bar et des quantités de matière n pour O₂, n' pour SO₂ et N pour la totalité des gaz.

Q30. Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?

Q31. On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

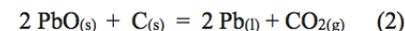
Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène O₂ et 80 % de diazote N₂), sont portés à 1 273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

Q32. En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1 273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950 °C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950 °C et 1 114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2)



Q33. D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0_2(T)$ de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut $\Delta_r G^0_2(T) = 54,1 - 0,221 T$ en kJ.mol⁻¹. Calculer la constante d'équilibre K^0_2 de la réaction à 873 K. Conclure.

Partie 2 : Conduction électrique

Constante d'Avogadro

$$N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante de Boltzmann

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Constante universelle des gaz parfaits

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Masse d'un électron

$$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Expression du facteur de Boltzmann

$$\exp\left(-\frac{e}{kT}\right)$$

Données sur le cuivre et le silicium

	Cu
Numéro atomique	29
Masse atomique relative (g.mol ⁻¹)	63,546
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2567
État de la matière à 20 °C et 1 bar	solide
Densité à 20 °C (g.cm ⁻³)	8,92
Niveaux d'oxydation	1 ou 2
Électronégativité	1,75
Rayon atomique (pm)	127,8
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Énergie d'ionisation (eV)	7,7264
Fraction de masse dans le géosphère (%)	0,01
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	59,6 × 10 ⁶
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	401
Chaleur massique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	380

Question préliminaire : évaluer la densité électronique du cuivre n₀.

On considèrera que chaque atome de cuivre libère un électron dans la bande de conduction

Dans un conducteur, les porteurs sont les électrons (charge $-e$, densité (nombre de porteurs par unité de volume) n_0 , masse m_e), libres de se déplacer dans le solide, car ils ne sont pas attachés à un atome particulier.

III.A – On envisage premièrement la conduction électrique dans le cuivre. La densité d'électrons libres dans un morceau de cristal de cuivre à température usuelle est $n_0 = 8,47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

Une modélisation classique du comportement des électrons dans le métal a été établie par Drüde au XIX^e siècle. On considère tout d'abord que le morceau de cuivre de volume \mathcal{V} à la température T n'est soumis à aucun champ électromagnétique extérieur. Dans le modèle de Drüde, les électrons libres du morceau de cristal de cuivre, se comportent comme les particules d'un gaz monoatomique occupant le volume \mathcal{V} à la température T décrit par la théorie cinétique des gaz, les électrons rentrent en collision avec les atomes du métal et les impuretés diverses, ce qui dévie leur trajectoire qui est constituée d'une succession de segments de droites.

III.A.1) Donner l'expression de la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule d'un gaz monoatomique à l'équilibre thermique à la température T .

En déduire l'ordre de grandeur de la valeur de la vitesse microscopique d'un électron de conduction dans un cristal de cuivre à température usuelle, dans le modèle de Drüde.

III.A.2) Dans un premier temps, on considère les électrons individuellement, comme des particules classiques, au niveau microscopique, en mouvement dans le référentiel du cristal. La figure 7 représente la trajectoire d'un électron, au niveau microscopique. On note t_i la date de la $i^{\text{ème}}$ collision, \vec{v}_i la vitesse à l'issue de cette collision et \vec{v}_i' la vitesse juste avant la $(i+1)^{\text{ème}}$ collision.

a) Exprimer \vec{v}_i' en fonction de \vec{v}_i .

b) Justifier qualitativement que la vitesse moyenne d'un électron est nulle.

III.B – Un champ électrique \vec{E}_0 permanent et uniforme est désormais appliqué au métal.

En s'inspirant de la figure 7, représenter l'allure de la trajectoire d'un électron quelconque. Veiller à faire apparaître les différences entre les deux trajectoires, avec ou sans champ électrique appliqué et représenter le champ électrique.

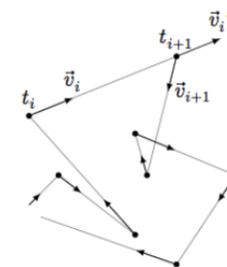


Figure 7

b) Déterminer l'expression de $\vec{v}(t)$ la vitesse au temps t , entre les collisions t_i et t_{i+1} , en fonction de m_e , t , \vec{E}_0 , e la charge d'un électron et \vec{v}_i la vitesse en $t = 0$ s. On prendra $t_i = 0$ s l'origine des temps.

c) Montrer que la vitesse moyenne d'un électron $\langle \vec{v}(t) \rangle$ est proportionnelle au champ électrique \vec{E}_0 telle que : $\langle \vec{v}(t) \rangle = -\mu \vec{E}_0$ avec μ la mobilité des électrons dans le métal. On introduira une durée τ dont on précisera la signification, pour exprimer μ en fonction de e , τ et m_e .

d) L'accroissement d'énergie cinétique d'un électron ΔE_c dû au champ électrique, entre deux chocs successifs, entre t et $t = 0$, modifie l'énergie interne du conducteur et peut être dissipée sous forme de transfert thermique. Exprimer ΔE_c , pour un électron puis la valeur moyenne $\langle \Delta E_c \rangle$ en fonction de e , m_e , τ et E_0 . On utilisera directement le fait que $\langle t^2 \rangle = 2\tau^2$.

En déduire que l'expression de la puissance volumique P_V dissipée par effet Joule dans le conducteur s'exprime par : $P_V = \frac{n_0 e^2 \tau}{m_e} E_0^2$

III.C – Pour la suite, on passe d'une description microscopique à une description mésoscopique du déplacement des électrons dans le métal soumis à un champ électrique \vec{E}_0 .

On définit ainsi la vitesse mésoscopique $\vec{v}(M)$ d'un électron qui se trouve au point M , par rapport au référentiel du cristal. L'action du réseau cristallin sur l'électron de masse m_e est modélisée par une force $\vec{F}_{\text{res}} = -\frac{m_e}{\tau} \vec{v}$. On admet que τ , appelé temps de relaxation, fait le lien entre la description microscopique et la description mésoscopique,

On se place en régime stationnaire.

III.C.1) Expliquer le terme mésoscopique.

III.C.2) En étudiant le mouvement d'un électron dans le référentiel du cristal, montrer que la vitesse \vec{v} est proportionnelle au champ électrique $\vec{v} = -\mu \vec{E}_0$. μ est appelée mobilité des électrons dans le métal.

Exprimer μ en fonction de e , τ et m_e .

III.C.3) On rappelle que le vecteur densité de courant volumique \vec{j} , s'exprime par $\vec{j} = -n_0 e \vec{v}(M)$. Après avoir énoncé la loi d'Ohm locale, déduire la conductivité γ du métal.

III.C.4) La conductivité du cuivre vaut $\gamma = 59,6 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et on donne $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$. Calculer τ . En déduire la distance moyenne parcourue par un électron dans le métal.

III.D –

III.D.1) À quelle condition la loi d'Ohm locale établie précédemment est-elle encore valable lorsque le champ électrique varie en fonction du temps ?

III.D.2) On sait aujourd'hui que la distance moyenne parcourue par un électron dans le cuivre à 300 K peut atteindre quelques milliers de paramètre de maille. Commenter.

Partie 3 : Le manchot empereur

▪ Opérateur gradient d'un champ scalaire U :

$$- \overrightarrow{\text{grad}}(U) = \frac{\partial U}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{u}_z \text{ en coordonnées cartésiennes}$$

$$- \overrightarrow{\text{grad}}(U) = \frac{\partial U}{\partial \rho} \vec{u}_\rho + \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{u}_z \text{ en coordonnées cylindriques}$$

$$- \overrightarrow{\text{grad}}(U) = \frac{\partial U}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi \text{ en coordonnées sphériques}$$

▪ Constante de Stefan : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

Source : Gilbert C. *et al.*, Energy saving processes in huddling emperor penguins : from experiments to theory, *Journal of Experimental Biology*, vol. 211, 2008, p. 1-8.

Le manchot empereur *Aptenodytes forsteri* est la plus grande espèce de manchots, avec en moyenne une taille de 1,2 m et une masse corporelle de 30 kg. Ce manchot est capable d'affronter sur de longues durées les conditions climatiques extrêmes de l'Antarctique, caractérisées par des températures moyennes de -40°C lors des longues nuits polaires du mois de juin et des températures ressenties atteignant les -200°C lorsque le blizzard souffle au plus fort. Le secret de cette exceptionnelle capacité d'isolation thermique réside dans toute une série d'adaptations, en particulier physiologiques et comportementales.

Du point de vue des échanges thermiques, on modélise un manchot par un cylindre d'axe (O, \vec{u}_z) , de rayon $R = 10 \text{ cm}$, de longueur $\ell = 1,2 \text{ m}$, recouvert successivement :

- d'une couche de graisse d'épaisseur $e_g = 2,0 \text{ cm}$ et de conductivité thermique $\lambda_g = 0,20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

- d'une couche de filaments duveteux enfermant une épaisseur $e_a = 1,0 \text{ cm}$ d'air de conductivité thermique $\lambda_a = 0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

- d'une couche très dense de plumes courtes et raides, disposées en diagonale et imbriquées les unes dans les autres pour former un véritable « coupe-vent » imperméable à l'eau, d'épaisseur $e_p = 2,0 \text{ cm}$ et de conductivité thermique $\lambda_p = 0,035 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

En régime stationnaire, le métabolisme de l'animal fournit une puissance \mathcal{P}_m permettant de maintenir sa température interne T_i constante.

II.1 - Généralités

On considère deux cylindres de même axe (O, \vec{u}_z) , de longueur ℓ et de rayons R_1 et R_2 , de surfaces latérales isothermes portées aux températures respectives T_1 et $T_2 < T_1$ (figure 4).

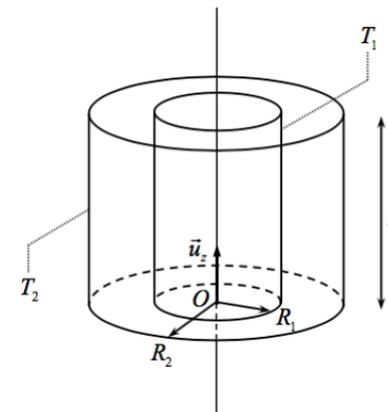


Figure 4 - Conducteur thermique à symétrie cylindrique

Le milieu séparant ces deux surfaces, homogène, isotrope, de conductivité thermique λ , est le siège d'un phénomène de transfert thermique uniquement radial en négligeant tout effet de bord. On suppose le régime stationnaire atteint. En tout point M du milieu, repéré par ses coordonnées cylindriques dans le repère $(O, \vec{u}_\rho, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$, la température y est donc fonction uniquement de la distance ρ à l'axe (O, \vec{u}_z) : $T(M) = T(\rho)$.

Q10. Le vecteur associé au flux thermique Φ_{th} est le vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} .

Que représente physiquement la norme de ce vecteur ? Préciser son unité.

Q11. Justifier que $\vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT}{d\rho} \vec{u}_\rho$. Justifier physiquement le signe moins.

Q12. Effectuer en régime stationnaire un bilan thermique, entre les instants t et $t + dt$, pour la portion du milieu comprise entre les cylindres d'axe (O, \vec{u}_z) , de longueur ℓ , de rayons ρ et $\rho + d\rho$ ($R_1 < \rho < R_2$). En déduire que l'expression du champ de température $T(\rho)$ en tout point M du milieu est : $T(\rho) = \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1 / R_2)} \ln(\rho / R_1) + T_1$.

Q13. Définir la résistance thermique R_{th} du milieu. Montrer qu'elle s'écrit : $R_{th} = \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$.

II.2 - Détermination du métabolisme d'un manchot

Q14. Retrouver l'ordre de grandeur de la valeur adoptée du rayon R du cylindre modélisant un manchot supposé uniquement constitué d'eau.

Q15. En régime stationnaire, justifier que le flux thermique Φ_{th} dégagé par un manchot est égal à la puissance \mathcal{P}_m due à son métabolisme.

Q16. Comment sont associées les résistances thermiques de chacune des couches recouvrant un manchot ? Justifier. À partir du résultat de **Q13**, donner l'expression de la résistance thermique $R_{th,1}$ équivalente à cette association en fonction notamment des conductivités thermiques et des épaisseurs des différentes couches. Calculer la valeur de $R_{th,1}$.

Q17. Les transferts thermiques entre la face extérieure du plumage du manchot à la température T_p et l'air extérieur à la température T_e sont modélisés par une densité de courant thermique conducto-convectif : $\vec{j}_{th,cc} = h(T_p - T_e)\vec{u}_\rho$ où h est le coefficient de transfert conducto-convectif. En se limitant à la surface latérale du cylindre d'aire S modélisant le manchot, exprimer en fonction de h et S la résistance thermique $R_{th,cc}$ associée à ce transfert.

Q18. En considérant que le manchot et l'atmosphère rayonnent comme des corps noirs de températures respectives T_p et T_e très proches, on admet que le flux radiatif surfacique φ_r émis par le manchot, s'écrit : $\varphi_r \cong 4\sigma T_e^3(T_p - T_e)$ où σ est la constante de Stefan.

Montrer que la résistance thermique R_r de rayonnement, associé à ce transfert thermique s'exprime par : $R_r = \frac{1}{4\pi\sigma S T_e^3}$

Q19. Justifier que les deux résistances de conducto-convection et de rayonnement sont associées en parallèle à l'interface manchot/air.

Donner l'expression de la résistance thermique $R_{th,2}$ équivalente à cette association en fonction de σ , T_e , h et S . Calculer la valeur de $R_{th,2}$ lorsque le manchot se trouve dans un environnement à la température $T_e = -17^\circ\text{C}$ en présence d'un vent de vitesse $V = 5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. On admettra que le coefficient de transfert conducto-convectif s'écrit : $h = 5,7 + 3,5\cdot V$ où V est exprimé en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et h en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

Q20. Donner l'expression en la justifiant de la résistance thermique totale $R_{th,tot}$ du manchot en fonction de $R_{th,1}$ et $R_{th,2}$. En déduire la valeur de la puissance \mathcal{P}_m due au métabolisme nécessaire à un manchot pour maintenir une température interne $T_i = 37,7^\circ\text{C}$ dans un environnement à la température $T_e = -17^\circ\text{C}$ et en présence d'un vent de vitesse $V = 5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Vérifier que la puissance \mathcal{P}_m est de l'ordre de 50 W.

En plus de ses exceptionnelles capacités d'isolation thermique, le manchot empereur a développé une ultime stratégie pour réduire ses déperditions de chaleur : la thermorégulation sociale consistant à s'assembler en très grands groupes compacts de plusieurs centaines d'individus.

Des travaux de recherche menés en 2007 par l'équipe française de Caroline Gilbert ont évalué expérimentalement les bénéfices de ce comportement. Ils ont pour cela mesuré la puissance \mathcal{P}_m due au métabolisme sur trois groupes de manchots, à partir de leur perte de poids en fonction du temps. Les premiers étaient seuls, isolés dans des enclos. Les seconds étaient parqués dans des enclos par petits groupes de 5 à 10 individus. Les troisièmes étaient libres de se déplacer et pouvaient s'assembler en très grands groupes. Les trois populations étaient soumises aux mêmes conditions d'environnement : température extérieure moyenne de -17°C et un vent moyen de $5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le tableau suivant rassemble leurs observations (**tableau 1**).

	Isolé	Petits groupes	Grands groupes
\mathcal{P}_m (W)	85	52	43

Tableau 1 - Puissance due au métabolisme dans trois groupes de manchots différents

Q21. À la lumière des résultats de l'équipe de recherche de Caroline Gilbert, discuter la modélisation effectuée dans cette partie. Expliquer brièvement pourquoi les grands rassemblements de manchots réduisent la puissance due à leur métabolisme.