Concours blanc. Thermodynamique. Electricité. Magnétisme. Chimie.
PTSI. 16 juin 2023. 4 heures.

Les portables, les calculatrices ainsi que tous les documents sont interdits.
Toute communication entre élèves est interdite.

<u>On tiendra compte de la présentation et de la rédaction pour la notation:</u> On prendra soin de laisser quelques lignes en début de copie, ainsi qu'une marge pour la notation, de souligner les titres, d'encadrer les résultats, de numéroter les questions, de mettre les unités après les applications numériques, de numéroter les copies et d'indiquer le nombre de copies.

On donne : π=3,14≈ 3 ; π^2=10. Log2=0,3. Log3=0,5. $\sqrt{2} = 1{,}4$.

<u>Problème n° 1. Physique</u>
<u>Première partie : Thermodynamique</u>

Au début du XIXe siècle, les chaudières des machines à vapeur, soumises à de trop fortes pressions, explosent assez souvent. Robert Stirling a ainsi imaginé en 1816 un moteur dépourvu de chaudière où la chaleur est apportée de l'extérieur de la machine (moteur à « air chaud »). L'utilisation de ce moteur restera limitée, en particulier en raison de la trop faible puissance des modèles proposés, insuffisante pour concurrencer la machine à vapeur et le moteur à combustion interne.

Le moteur Stirling bénéficie actuellement d'un nouvel intérêt car il présente de nombreux avantages. Il peut utiliser n'importe quelle source d'énergie produisant de la chaleur, combustion de tout matériau mais également énergie solaire, nucléaire, géothermique, etc. Il produit peu de vibrations et est silencieux (pas d'explosion interne ni d'échappement gazeux, absence de valves et soupapes). Grâce à l'utilisation de matériaux modernes qui supportent de grands écarts de température et qui améliorent les transferts thermiques, son rendement est comparable, voire supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Son entretien est facile et il s'use moins que les moteurs à explosion.

La conception d'un moteur Stirling est cependant délicate, en raison des gros écarts de température qu'il doit supporter et de la nécessité d'une excellente étanchéité ; son prix reste donc élevé. Par ailleurs, il est difficile de faire varier son régime. Son emploi reste ainsi cantonné à des utilisations de niches : générateur d'électricité en milieux extrêmes, propulseur pour sous-marins, etc. Sa réversibilité conduit à l'utiliser comme pompe à chaleur capable de refroidir à −200 °C ou de chauffer à plus de 700 °C.

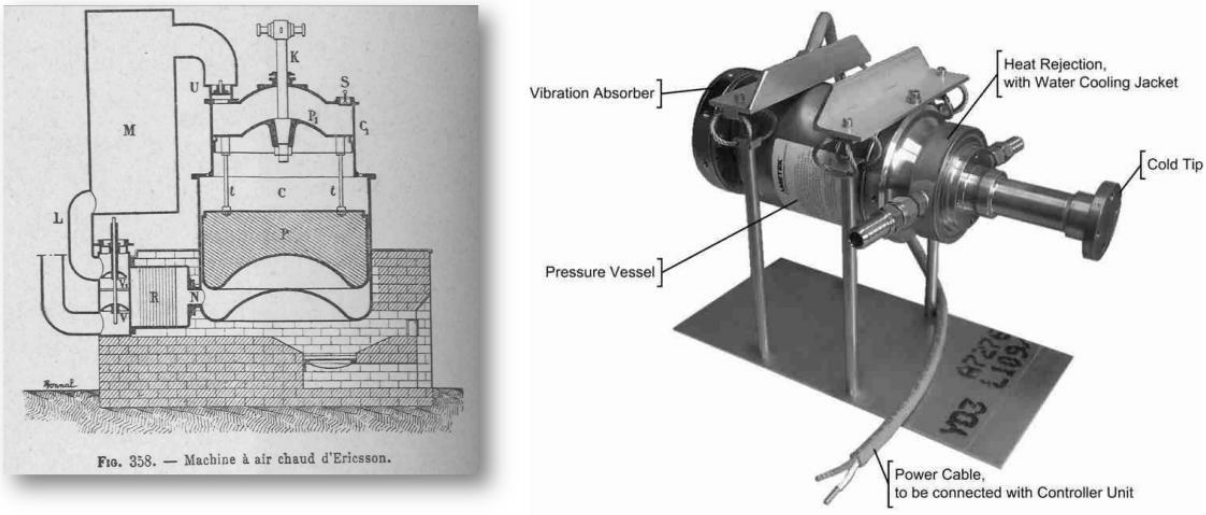


Fig. 358. — Machine à air chaud d'Ericsson.

Figure 7 Gravure de 1899 d'un Moteur Ericsson M1851 avec régénérateur type Stirling (Wikipedia) et moteur Stirling de l'entreprise Sunpower

<u>A – Description du moteur</u>

Une enceinte étanche est séparée en deux chambres, une chambre chaude (chauffée par l'extérieur), de volume maximal V_1, et une chambre froide équipée d'un dissipateur thermique (ailettes), de volume maximal V_2. Chaque chambre est dotée d'un piston permettant de faire varier son volume et le fluide peut circuler librement d'une chambre à l'autre. Le piston de la chambre froide est le piston de travail, il entraine le piston de la chambre chaude appelé « déplaceur » car son rôle est de faire circuler le

fluide entre les deux chambres. Lors du transvasement, le fluide passe de la chambre chaude à la température T_3 à la chambre froide à la température $T_1 < T_3$ et réciproquement.

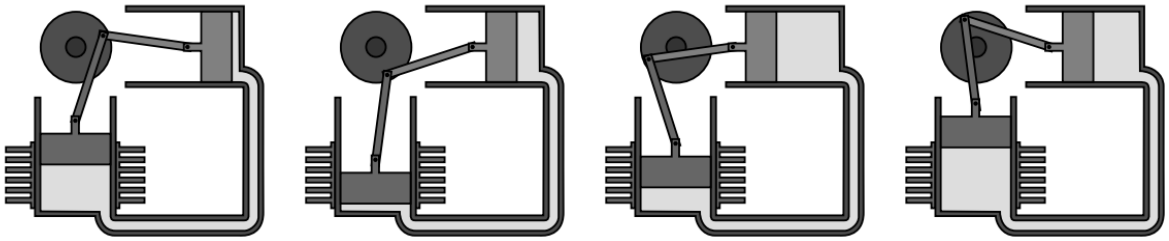


Figure 8 Phases de fonctionnement d'un moteur Stirling de type alpha (d'après Wikipedia)

Le mouvement du gaz peut être décrit par 4 phases plus ou moins distinctes (figure 8) :
— une phase de compression, pendant laquelle le volume de la chambre chaude est minimal, le fluide, entièrement situé dans la zone froide, est comprimé par le piston de travail dans sa course vers le bas ;
— une fois le piston de travail au point mort bas, le déplaceur est ramené à gauche, ce qui a pour effet de transvaser le fluide comprimé, qui passe de la zone froide vers la zone chaude et reçoit un transfert thermique de la source externe ;
— une phase de détente, pendant laquelle le fluide se détend dans le volume d'expansion où il continue d'être chauffé. Cette détente a pour effet de repousser le déplaceur et le piston de travail ;
— une fois que le piston de travail a atteint le point mort haut, le déplaceur est ramené à droite, ce qui a pour effet de transvaser le fluide de la zone chaude (volume d'expansion) vers la zone froide (volume de compression). Au cours de ce transfert, le fluide cède de la chaleur au refroidisseur.
Un cycle réel d'un moteur de Stirling est représenté dans le diagramme (p, V) en figure B ci-dessous.
Q 1. Justifier que ce cycle est celui d'un moteur.
Q 2. Estimer graphiquement la valeur du travail fourni par le moteur pendant un cycle.

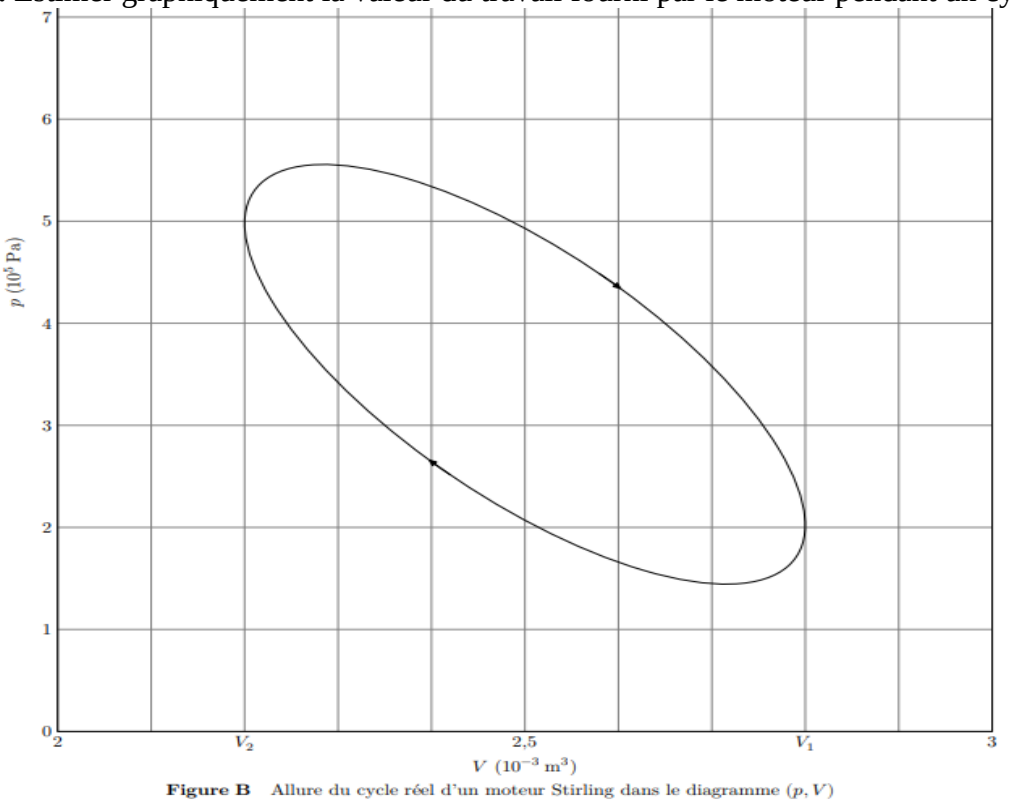


Figure B Allure du cycle réel d'un moteur Stirling dans le diagramme (p, V)

B – Modélisation du cycle

On étudie le cycle de Stirling idéal. Au cours de celui-ci, n moles de gaz parfait de coefficient adiabatique γ subissent les transformations suivantes :
— une compression (1 → 2) isotherme réversible à la température T_1,
— un échauffement (2 → 3) isochore jusqu'à l'état 3 de température T_3,
— une détente (3 → 4) isotherme réversible à la température T_3,
— un refroidissement (4 → 1) isochore jusqu'à l'état 1.
Il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression.

Q 3. Représenter sur votre copie l'allure du diagramme correspondant au cycle idéal.
On note $r = \frac{V_1}{V_2}$ le rapport de compression entre les volumes fixés par construction. On rappelle que la capacité thermique à volume constant d'un gaz de n moles de gaz parfait vaut $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ où R est la constante des gaz parfaits.
Q 4. Exprimer W_{12}, le travail reçu par le fluide au cours de la compression, en fonction de n, R, T_1 et r. En déduire le transfert thermique Q_{12} reçu par le fluide au cours de cette compression en fonction de n, R, T_1 et r. Préciser les signes de W_{12} et de Q_{12}.
Q 5. Exprimer Q_{23}, le transfert thermique reçu par le fluide au cours de l'échauffement isochore, en fonction de n, R, T_1, T_3 et γ. Préciser son signe.
Q 6. Exprimer W_{34}, le travail reçu par le fluide au cours de la détente, en fonction de n, R, T_3 et r. En déduire le transfert thermique Q_{34} reçu par le fluide au cours de cette détente en fonction de n, R, T_3 et r. Préciser les signes de W_{34} et Q_{34}.
Q 7. Exprimer le transfert thermique Q_{41} reçu par le fluide au cours du refroidissement en fonction de n, R, T_1, T_3 et γ. Préciser son signe.

C – Rendement du moteur
Q 8. Définir puis exprimer le rendement du cycle idéal du moteur en fonction de n, R, T_1, T_3, r et γ.
Q 9. Définir et exprimer le rendement de Carnot en fonction de T_1 et T_3.

En réalité, le moteur de Stirling contient un régénérateur. Dans ce cas, la chaleur perdue par le gaz lors du refroidissement isochore ($4 \rightarrow 1$) est récupérée par le gaz lors du chauffage isochore ($2 \rightarrow 3$). Si le régénérateur est idéal, cette récupération est totale.
Q 10. Que devient le rendement du cycle idéal dans ce cas ? Conclure.

Le rendement du moteur de Stirling utilisé est à 50 % de ce rendement maximal. La puissance électrique obtenue est d'environ 180 W.
Q 11. En prenant une température chaude de 640 °C et une température froide de 60 °C et en supposant la conversion du travail mécanique en travail électrique parfaite, estimer numériquement la puissance thermique fournie par la source chaude au moteur de Stirling.

D – Fonctionnement en réfrigérateur
La machine de Stirling présente l'avantage d'être réversible. On veut l'utiliser en plein désert pour maintenir à température constante T_0*=4°C* un compartiment contenant des médicaments. On utilise comme source de chaleur l'air extérieur qu'on considèrera comme un thermostat chaud à température T_1*=54°C*.

Q 12. Représenter schématiquement la machine thermique réfrigérante ainsi constituée. On indiquera par des flèches doubles **le sens réel** des échanges énergétiques qui seront définis comme étant « reçus » par le fluide F circulant dans la machine pour un cycle de transformations.

Q 13. Définir l'efficacité de cette machine thermique.
Q 14. L'efficacité de la machine réelle n'étant que de *60%* de celle de la machine réversible idéale, déterminer l'expression de l'efficacité réelle en fonction des températures des deux sources.

Q 15. Si la puissance électrique P fournie à la machine est de *100W*, déterminer l'expression de l'entropie créée pour une heure de fonctionnement en fonction de l'efficacité, de P et des températures.

Q 16. L'isolation thermique n'étant pas parfaite, on estime que la puissance thermique de fuite reçue par l'intérieur du compartiment de la part de l'extérieur est proportionnelle à l'écart de température entre l'intérieur et l'extérieur soit : $P_{th} = a(T_1 - T_0)$ avec a*=13,2 SI.*
Déterminer l'unité du coefficient de perte a. Déterminer la nouvelle puissance électrique P' à fournir à la machine réfrigérante pour maintenir l'intérieur du compartiment à la température T_0.

Deuxième partie : Magnétisme

Le moteur Stirling fournit de la puissance mécanique sous la forme d'un mouvement linéaire du piston. Pour utiliser cette puissance, il faut la convertir en électricité. Pour cela, une génératrice linéaire est utilisée. Un modèle très simplifié de cette conversion est celui du rail de Laplace.

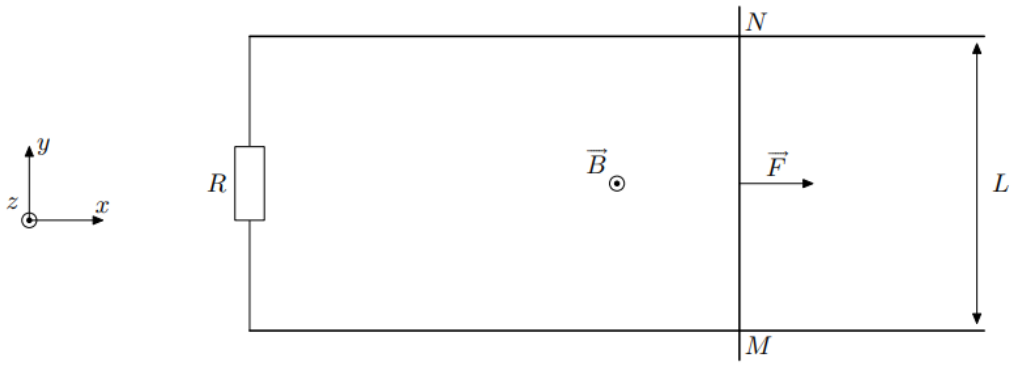


Figure A Schéma de l'expérience des rails de Laplace

A- Présentation du système

On considère le dispositif des rails de Laplace représenté figure A ci-dessus.
Il est constitué de :
— deux rails fixes conducteurs parallèles distants de L ;
— une barre conductrice rectiligne mobile MN de masse m, pouvant se déplacer suivant la direction des deux rails fixes.

Les frottements sont négligés. L'ensemble forme un circuit déformable, plongé dans un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$ stationnaire et uniforme. On considère que le circuit ainsi formé possède une résistance électrique totale R. La tige est initialement immobile. On néglige tout phénomène d'auto-induction.

À partir de t = 0, un opérateur extérieur applique à la barre une force $\vec{F} = F\vec{e}_x$ constante sur la tige initialement immobile. On repère la position de la tige par son abscisse x.

Q 17. Prévoir qualitativement l'évolution de la vitesse de la tige, et prévoir le sens du passage du courant. Reproduire le schéma de la figure A sur votre copie et le compléter en représentant le sens de passage du courant ainsi que la force de Laplace lorsque la barre est en mouvement.
Q 18. Déterminer l'expression de la force de Laplace s'exerçant sur une barre conductrice MN parcourue par un courant i dans un champ magnétique uniforme et stationnaire.

B– Étude temporelle

Q 19. Déterminer l'expression de la force électromotrice d'induction e(t) en fonction de v(t), L et B.
Q 20. Représenter sur votre copie un schéma électrique équivalent et en déduire l'équation électrique du système liant $e(t)$, $i(t)$ et les paramètres du problème.
Q 21. Déterminer l'équation mécanique du système liant $\frac{dv}{dt}$, F, $i(t)$ et les paramètres du problème.
Q 22. Déduire des équations précédentes une équation différentielle en $v(t)$.
Q 23. En déduire la dimension de $\frac{Rm}{B^2L^2}$.
Q 24. Résoudre cette équation différentielle, puis tracer $v(t)$ en fonction du temps. On fera apparaitre sur le graphe le temps caractéristique τ du problème. Ces résultats sont-ils en accord avec la prédiction de la question 17 ? Donner également l'évolution de l'intensité du courant dans le circuit en fonction du temps et commenter.

C– Bilan de puissance

Q 25. Exprimer la puissance de la force de Laplace $\mathcal{P}_L$ en fonction de $v(t)$ et des paramètres du problème.
Q 26. Déterminer l'expression de la puissance dissipée par effet Joule $\mathcal{P}_J$ en fonction de $v(t)$ et des paramètres du problème, puis en fonction de la puissance de la force de Laplace $\mathcal{P}_L$. Interpréter cette relation.
Q 27. Donner l'expression de la puissance fournie par l'opérateur extérieur $\mathcal{P}_{op}$ en fonction de F et $v(t)$.

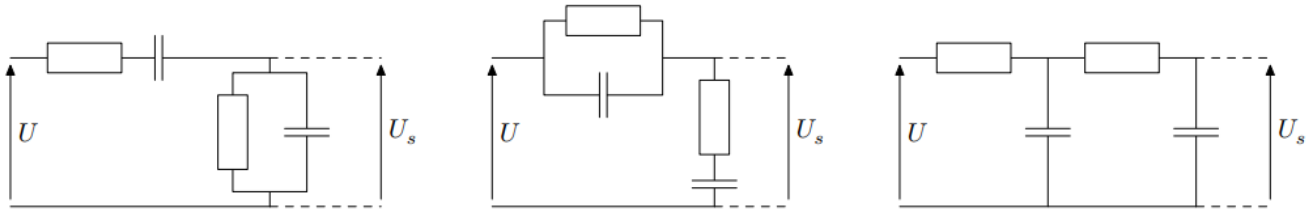
Q 28. À partir de l'équation mécanique, effectuer un bilan de puissance global et interpréter chacun des termes.

Troisième partie : Electricité

Un accéléromètre fournit en sortie un signal analogique de tension U, pollué par du bruit dont les composantes spectrales de fréquence supérieure à 1 Hz nuisent aux mesures sans apporter aucune information. On applique donc un filtrage analogique sur cette tension pour obtenir une tension U_S à exploiter.

Les deux résistors présentent la même résistance R et les deux condensateurs la même capacité C.

Q 29. Parmi les trois types de filtres A, B et C représentés sur la figure 7, lequel convient ? Déterminer la nature de chaque filtre, en donnant un schéma équivalent du filtre à basse et haute fréquence.



Filtre A Filtre B Filtre C

Figure 7 Exemples de filtre analogiques composés de résistors et de condensateurs

Q 30. Déterminer l'expression de la fonction de transfert $\underline{H}_F(j\omega) = \frac{\underline{U_s}}{\underline{U}}$ du filtre choisi, en fonction de R, C et $j\omega$. Montrer qu'elle se met sous la forme $\underline{H}_F(jx) = \frac{1}{1 + jx/Q + (jx)^2}$ où $x = \omega/\omega_0$.

Donner l'expression de ω_0 en fonction de R et C et montrer que $Q < 1/\sqrt{2}$.

Q 31. Etudier et tracer le diagramme de Bode courbe de réponse en gain et courbe de réponse en phase, en utilisant l'expression donnée à la question Q 30.

Problème n° 2. Chimie : Autour du chrome

A Cinétique chimique

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se transforme en $HCrO_4^-$. C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée B) selon la réaction :

$$3A + 2HCrO_4^- + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3B + 8H_2O$$

La température est constante et de 40°C. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les graphes utiles sont donnés en fin de partie (les concentrations sont en mol.L^{-1} pour le tracé des graphes)

On notera dans le tableau d'avancement : $a = [A]_0$, $b = [HCrO_4^-]_0$, $2x = [Cr^{3+}]$

Tableau 1 : $a = 0{,}080 mol.L^{-1}, b = 1{,}08.10^{-3} mol.L^{-1}, [H^+]_{0,1} = 0{,}270 mol.L^{-1}$

t(min)	0	20	40	60	80
$[HCrO_4^-](10^{-4} mol.L^{-1})$	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Tableau 2 : $a' = 15.10^{-3} mol.L^{-1}, b' = 10.10^{-3}\ mol.L^{-1}, [H^+]_{0,2} = 0{,}405 mol.L^{-1}$

t(min)	0	40	160	270	450
$[Cr^{3+}](10^{-3} mol.L^{-1})$	0	2,87	6,16	7,31	8,19

Q1. Donner l'expression générale de la loi de vitesse (on appellera α, β et γ les ordres partiels respectifs de A, $HCrO_4^-$ et H^+).

Exploitation du tableau 1 et de la figure 1

Q2. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de la réaction.

Q3. Donner la définition de la vitesse utile dans ce cas. Montrer alors que β =1 et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_1.

Exploitation du tableau 2 et de la figure 2

Q4. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.

Q5. Quelle relation existe-t-il entre certaines concentrations initiales ? Montrer que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2[HCrO_4^-]^{\alpha+1}$$

où k_2 est la constante de vitesse apparente de la réaction dont on donnera l'expression.

Q6. Montrer alors que α =1 et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_2. Pour cela on établira la relation suivante :

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t$$

Q7. Expliquer comment, à partir des résultats précédents, on peut déterminer l'ordre partiel γ. On trouve $\gamma = 2$. Expliquer comment déterminer la valeur de la constante de vitesse. On ne demande pas l'application numérique mais seulement de préciser l'unité de la constante de vitesse.

$ln[HCrO_4^-] = f(t)$

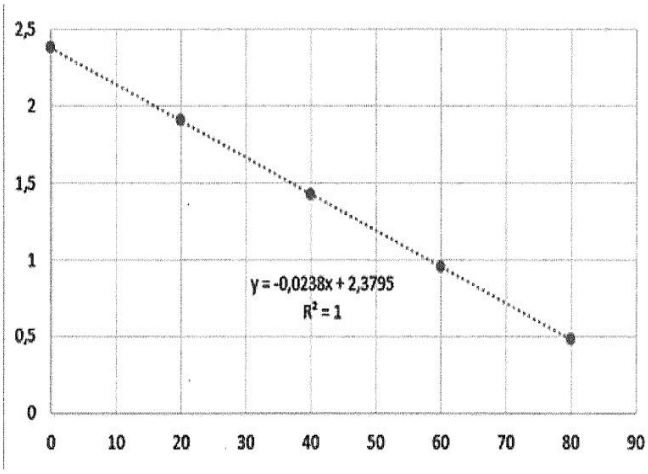


Figure 1 (le temps est en minutes)

$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = f(t)$

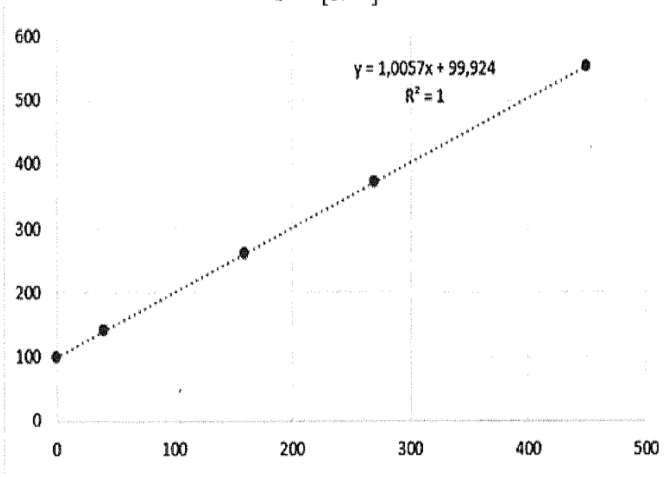


Figure 2 (le temps est en minutes)

B. Oxydoréduction

Dans l'industrie du cuir, des sels de chrome sont ajoutés aux bains de tannage pour rendre le cuir imputrescible. Ces sels ne réagissent que partiellement avec les peaux, 40 à 50 % du chrome n'est pas absorbé. Le chrome VI est classé cancérogène pour l'Homme (groupe 1 du CIRC, groupe 1A par l'Union Européenne et groupe A par l'US-EPA), mais uniquement lors d'une exposition par inhalation (US EPA, 1998). Les effluents doivent être traités de façon à respecter les normes de rejets en vigueur avant d'être rejetés. On se propose ici d'étudier certains aspects chimiques liés au fonctionnement d'une station d'épuration.

Données : Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

$E°(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ = 1,33 V $E°(SO_4^{2-}/HSO^{3-})$ = 0,17 V

$E°(CNO^-/CN^-)$ = - 0,13 V

B.1 – Constitution de la matière

Q8. Donner la structure électronique et la place dans la classification périodique de O et Cr. Proposer une structure de Lewis pour l'ion CrO_4^{2-} (on n'envisagera que des liaisons Cr–O ou Cr=O). Le chrome vérifie-t-il dans ce composé la règle de l'octet ? Donner sa géométrie VSEPR.

Données: Numéros atomiques O : Z=8 Cr : Z = 24.

B.1 - Déchromatation

La figure 1 correspond au diagramme E-pH du chrome, tracé pour une concentration de tracé de 10^{-1} mol·L^{-1} pour chaque espèce en solution. Les espèces prises en compte sont $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{2+}, Cr^{3+}, $Cr(OH)_{3(s)}$, $Cr_{(s)}$ et CrO_4^{2-} .

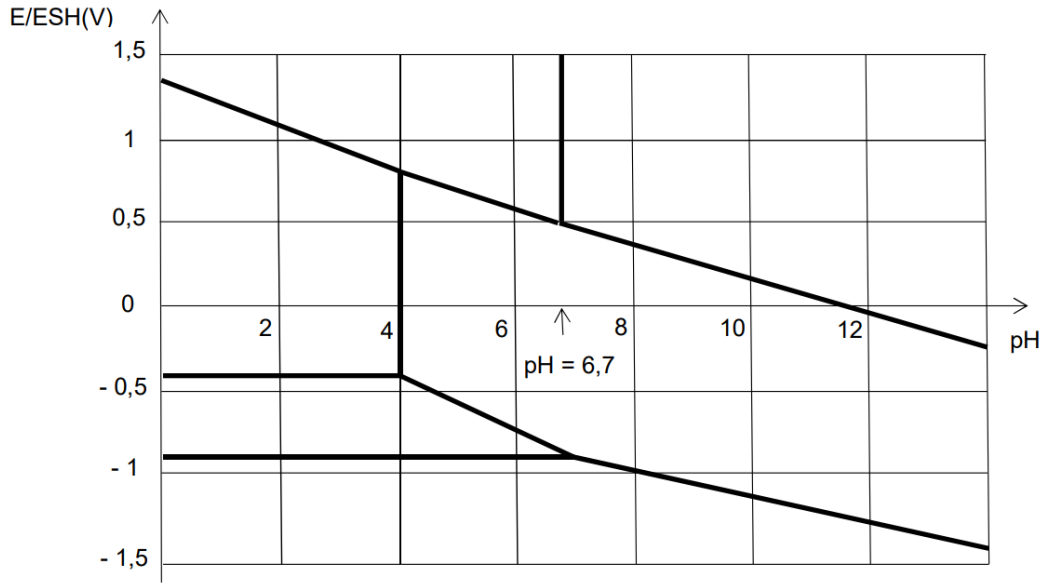


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

Q9. Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chacune des six espèces. Montrer que le couple $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$ forme un couple acido-basique. Préciser lequel est l'acide et lequel est la base. Reproduire sur votre copie l'allure du diagramme E-pH de la figure 1 en associant un domaine à chacune des six espèces.

Q10. Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome III ? En déduire le produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome III, qui correspond à la constante d'équilibre Ks de la réaction : $Cr(OH)_3(s) = Cr^{3+} + 3OH^-$

Q11. On considère la réaction chimique de constante d'équilibre K_1 : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$
Déterminer, à l'aide du diagramme E-pH du chrome, la valeur numérique $pK_1 = -\log K_1$ de cette constante d'équilibre.

Q12. Lors de la déchromatation, les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont réduits en milieu acide en ions Cr^{3+} par les ions HSO_3^- qui s'oxydent en ions SO_4^{2-}. Écrire la réaction chimique qui correspond à la réduction d'une mole de $Cr_2O_7^{2-}$. Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre K_2 associée à cette réaction. Conclure.

Q13. Déterminer les coefficients directeurs des courbes frontières entre les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et $Cr(OH)_{3(s)}$ puis entre les espèces $Cr(OH)_{3(s)}$ et Cr^{2+}.

B.2 – Décyanuration

Les ions cyanure CN^- , des eaux polluées, sont éliminés par oxydation, en milieu fortement basique, en ions CNO^- , à l'aide d'un excès d'eau de javel suivant la réaction : $CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$

L'eau de javel sera assimilée ici à une solution équimolaire d'ions Cl^- et d'ions ClO^- . La figure 2 correspond au diagramme E-pH du chlore, tracé pour une concentration de tracé de 10^{-1} mol·L^{-1} pour chaque espèce en solution.

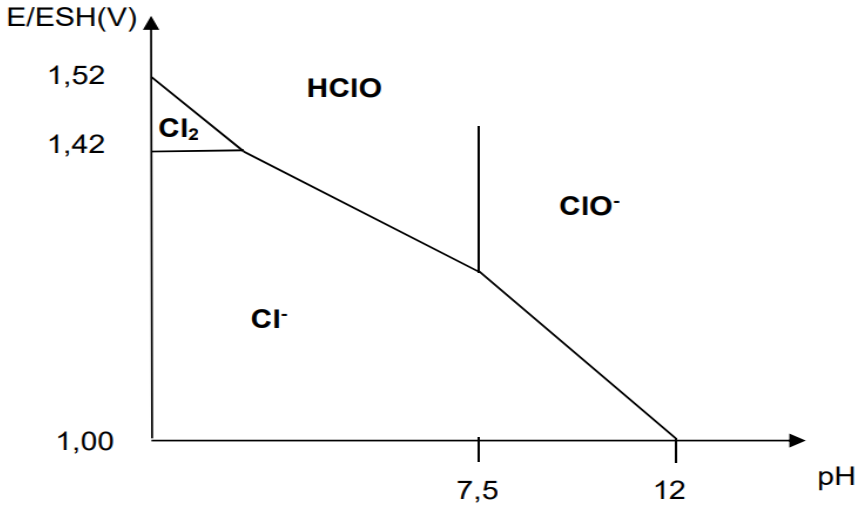


Figure 2 - Diagramme E-pH du chlore

Q14. Justifier qualitativement à l'aide du diagramme E-pH que cette réaction est quasitotale.

Le dichlore Cl_2 est un gaz très toxique, voire mortel.

Q15. Pourquoi est-il déconseillé d'utiliser de l'eau de javel en milieu trop acide. Ecrire l'équation chimique qui se produit lorsqu'on acidifie trop fortement une solution d'eau de javel.