Devoir surveillé n°7. Chimie. Thermodynamique. Optique.
PTSI. 18 Mai 2024. 4 heures.

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

On tiendra compte de la présentation et de la rédaction pour la notation : On prendra soin de laisser quelques lignes en début de copie, ainsi qu'une marge pour la notation, 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.

Problème n°1. Cycle de transformations d'un gaz parfait

Les parties C1 et C2 sont indépendantes.

On rappelle, pour un gaz diatomique, les expressions des capacités thermiques molaires respectivement à volume et pression constante :

$$C_{Vm} = \frac{5}{2}R \text{ et } C_{Pm} = \frac{7}{2}R$$

avec $R = 8{,}3\ \mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$: constante du gaz parfait.

C.1.Détente d'un gaz dans l'atmosphère

Une mole de dioxygène, considéré comme un gaz parfait diatomique, se trouve à la pression $P = 2{,}0$ bar et à la température $T = 280$ K. On lui fait subir une brusque détente dans l'atmosphère de pression supposée constante $P_0 = 1{,}0$ bar.

C.1.1. Par quel(s) qualificatif(s), parmi les suivants, peut-on qualifier la transformation que subit la mole de dioxygène ? On justifiera sa réponse.

Réversible, irréversible, isotherme, adiabatique, isobare, isochore, monobare.

C.1.2. Par application du premier principe de la thermodynamique, déterminer la valeur de la température T' atteinte par le gaz à la fin de la détente. On remarquera que $P = 2\,P_0$.

C.2. Climatisation d'un local

Un cycle de Brayton inversé réalise un effet frigorifique. Lors de ce cycle, un gaz est comprimé, refroidi puis détendu. La température de fin de détente étant basse, ce gaz peut être utilisé pour refroidir une enceinte, soit par contact direct (notamment s'il s'agit d'air), soit par l'intermédiaire d'un échangeur.

Ce type de dispositif a été jusqu'à récemment très utilisé dans les avions pour assurer la climatisation des cabines en vol. Il est également utilisé pour climatiser les très grosses installations qui nécessitent de grandes quantités de fluide caloporteur.

Un cycle de Brayton inversé est formé de deux adiabatiques et de deux isobares. Il est supposé réversible et décrit par de l'air (assimilé à un gaz parfait diatomique). Dans cet exercice on considérera une mole d'air parcourant le cycle. On appelle γ le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants.

- 1 → 2 : compression adiabatique réversible faisant passer le gaz de la pression P_1 à la pression P_2 ;
- 2 → 3 : **diminution de volume isobare ;**
- 3 → 4 : détente adiabatique réversible redonnant la pression P_1 au gaz ;
- 4 → 1 : retour isobare au point 1.

C.2.1. Tracer dans un diagramme de Clapeyron (ou diagramme P,V) le cycle de Brayton inversé.
Indiquer, en donnant l'explication, si le cycle est moteur ou résistif.

C.2.2. Justifier sans calcul lourd le fait que la transformation 2 → 3 s'accompagne d'un refroidissement.

C.2.3. Pour les quatre transformations du gaz envisagées, exprimer le transfert thermique associé en fonction de R (constante du gaz parfait) et des températures T_i (i = 1,2 ,3 ou 4) nécessaires.

C.2.4. L'efficacité du climatiseur est définie par l'expression suivante : $\eta = \frac{Q_{41}}{W}$

où Q_{41} est la quantité de chaleur échangée par le gaz au cours de la détente isobare et W le travail total reçu par le gaz au cours du cycle :

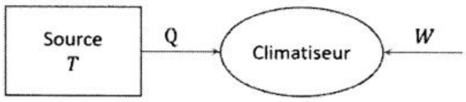
Déterminer l'expression de η uniquement en fonction des quantités de chaleurs reçues par le gaz au cours du cycle, puis uniquement en fonction des températures.

C.2.5. On pose $a = \frac{P_2}{P_1}$, appelé rapport de compression du cycle. Exprimer de nouveau η uniquement en fonction de a et de γ .

Problème n°2. Machine thermique

1. Transferts thermiques

On envisage la construction d'un climatiseur monotherme, c'est-à-dire une machine thermique cyclique capable de recevoir ou de fournir un travail, et d'absorber de l'énergie thermique d'une source de chaleur, thermostat à la température T.



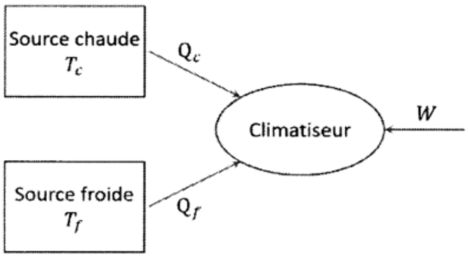
W et Q correspondent aux grandeurs algébriquement reçues sur un cycle

Q1. Exprimer la variation d'énergie interne et d'entropie pour cette machine, en fonction de W, Q, T et de l'entropie $S_{créée}$ créée sur un cycle. Simplifier les expressions en considérant un fonctionnement cyclique.

Q2. Déterminer les signes du travail W et du transfert thermique Q.

Q3. Conclure sur la possibilité de concevoir un tel climatiseur monotherme.

2. Efficacité d'un cycle réversible



On s'intéresse désormais à un climatiseur ditherme, c'est-à-dire à une machine thermique cyclique capable de recevoir ou de fournir un travail, et d'échanger de l'énergie thermique avec deux thermostats aux températures T_f (pour la source « froide ») et T_c (pour la source « chaude »).

Q4. Ecrire deux relations entre le travail W, les transferts thermiques Q_f et Q_c, et les températures T_f et T_c.

Q5. Préciser le signe du transfert thermique Q_f (considérer que la machine est un climatiseur).

Q6. En déduire le signe du travail W.

Q7. Définir l'efficacité du climatiseur ditherme, et déterminer son expression en fonction des températures T_f et T_c dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible.

Q8. La pièce à climatiser doit conserver une température constante. Commenter l'évolution de l'efficacité dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible, en fonction de la température extérieure.

Il existe en fait des pertes thermiques entre la pièce à climatiser et l'extérieur. On modélise la puissance thermique reçue par la pièce à température T_f par l'expression :

$$P_{th}(t) = a.C.\left(T_{ext} - T_f\right) = a.C.\left(T_c - T_f\right)$$ où C est la capacité thermique de la pièce.

Q9. Déterminer la dimension du coefficient de perte a.

Q10. Déterminer l'expression de la puissance P que l'on doit fournir au climatiseur pour maintenir une température constante dans la pièce, en fonction de a, C et des températures.

3. Efficacité d'un cycle réel

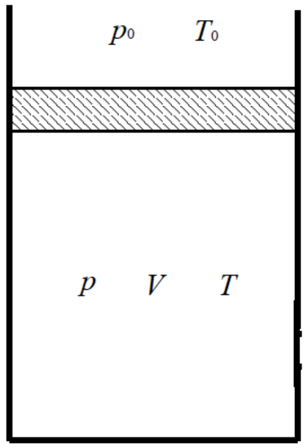
On considère à présent que le climatiseur ditherme ne fonctionne pas réversiblement.

Q11. Déterminer l'expression de son efficacité en fonction de T_C, T_f , de la création d'entropie S_C et du travail W reçu par le fluide pour un cycle de fonctionnement.

Q12. Représenter graphiquement l'évolution de l'efficacité en fonction de S_C (en considérant W, T_C et T_f constants).

Q13. Interpréter physiquement le cas $S_C = 0$.

Problème n°3 : Gaz dans un cylindre



- figure 1 -

Les questions **4.**, **5.**, **6.** sont indépendantes.

On considère un cylindre vertical de section S fermé par un piston horizontal de masse négligeable, se déplaçant sans frottements (voir figure 1).

Le cylindre contient n mol d'air, à la température $T_1 = T_0$ (T_0 est la température extérieure supposée constante) et à la pression $p_1 = p_0$ (p_0 est la pression atmosphérique supposée constante) à l'état initial.
Le piston et les parois du cylindre sont supposés être calorifugés.
L'air est considéré comme un gaz parfait dont on note γ le rapport des capacités thermiques molaires isobare et isochore : $\gamma = C_{pm} / C_{vm}$.

On note p, V et T les pression, volume et température du gaz dans un état d'équilibre quelconque. On note R la constante des gaz parfaits.
On donne pour les applications numériques :
$S = 1{,}0.10^{-2}$ m^2 ; $n = 0{,}20$ mol ; $R = 8{,}32$ J.K^{-1}.mol^{-1} ; $T_0 = 300$ K ; $p_0 = 1{,}0.10^5$ Pa ; $\gamma = 1{,}40$.

On donne la variation d'entropie d'un système constitué de n moles d'un gaz parfait entre deux états (T_0, V_0, p_0) et (T, V, p): $\Delta S = nCvm.\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ $\Delta S = nCpm.\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$

1. Exprimer puis calculer le volume initial V_1 de l'air et la hauteur initiale h_1 du piston.

2. L'opérateur appuie très lentement sur le piston de manière à ce que la pression du gaz devienne égale à $p_2 = 1{,}5.p_1$.

2.1. Préciser le type de transformation subie par le gaz. À quelle loi obéit le gaz au cours de cette transformation ? Établir, à l'aide des relations données dans l'énoncé, les trois relations entre p, T, V et γ qui caractérisent cette loi.

2.2. Exprimer le volume V_2 et la température T_2 du gaz en fonction de V_1 , T_1, p_2, p_1 et γ

2.3. Exprimer le travail W_r reçu par le gaz au cours de la transformation en fonction de n, R, γ, T_1 et T_2.

3. Le système étant de nouveau dans son état initial (p_1, V_1, T_1), l'opérateur applique brutalement une force de norme F constante sur le piston jusqu'à atteindre un état d'équilibre pour lequel la pression du gaz est égale à $p_3 = 1{,}5.p_1$.

3.1. En écrivant l'équilibre mécanique du piston, exprimer puis calculer F.

3.2. Exprimer le travail W_i reçu par le gaz au cours de la transformation en fonction de p_3, V_1 et V_3.

3.3. En utilisant le premier principe de la thermodynamique, exprimer le volume V_3 du gaz en fonction de V_1, γ et du rapport $\frac{p_1}{p_3}$. En déduire l'expression de la température T_3 du gaz dans le cylindre.

3.4. A votre avis, comment doit-être W_i par rapport à W_r ? Pourquoi ?

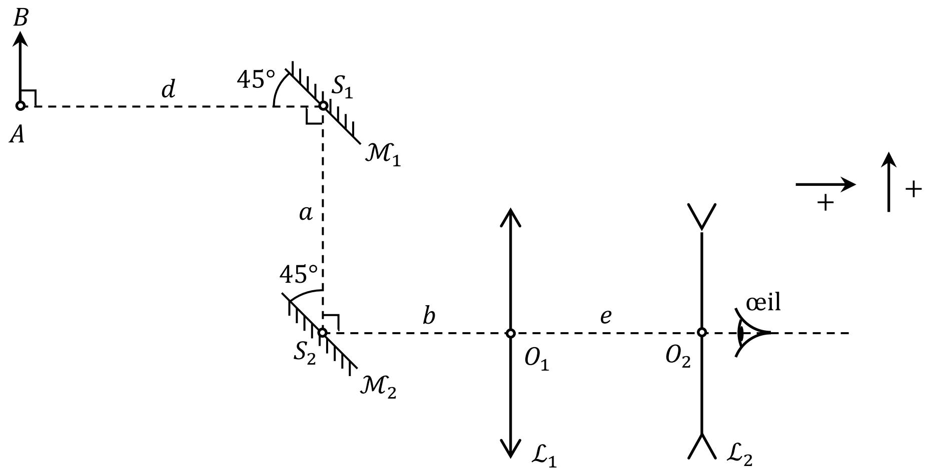
3.5. Déterminer l'expression de l'entropie créée au cours de la transformation. Que peut-on dire sur son signe ?

Problème n° 4. Optique

L'entrée d'un périscope est constituée de deux miroirs plans $\mathcal{M}_1$ et $\mathcal{M}_2$, circulaires et de centres respectifs S_1 et S_2 (Fig. ci-après). Après réflexions sur $\mathcal{M}_1$ et $\mathcal{M}_2$, la lumière entre dans un système de deux lentilles $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$, assimilées à des lentilles minces de centres respectifs O_1 et O_2. Les miroirs sont inclinés d'un angle de 45° par rapport à l'axe optique du système représenté en pointillés. L'orientation algébrique de l'axe optique ainsi que celle de l'axe transversal sont indiquées sur la figure (signes +).

Les distances focales images algébrisées de $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ sont respectivement $f_1' = 1$ m et $f_2' = -0{,}125$ m. Un œil emmétrope (c'est-à-dire sans défaut) est placé juste derrière $\mathcal{L}_2$. Le périscope $\mathcal{S}_p$ est donc l'ensemble catadioptrique $\{\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, \mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2\}$. On observe un objet placé dans un plan transversal, en avant de $\mathcal{S}_p$.

On introduit les distances $a = S_2S_1 > 0, b = S_2O_1 > 0, e = O_1O_2 > 0$ et $d = AS_1 > 0$.
Dans tout l'exercice, on admet que les lentilles fonctionnent dans les conditions de Gauss.



1. L'objet AB est placé à grande distance du périscope (suffisamment loin pour que d puisse être considéré comme infini). On note e_0 la valeur de e permettant à l'œil d'observer AB à travers $\mathcal{S}_p$ sans accommoder. Exprimer e_0 en fonction des distances focales.
2. L'objet étant encore à l'infini, on règle $\mathcal{S}_p$ de telle sorte que $e = e_0 - \epsilon$ où $\epsilon > 0$ et $\epsilon \ll e_0$. Déterminer la nouvelle position de l'image à travers $\mathcal{S}_p$ en fonction des distances indiquées dans l'énoncé (dont éventuellement les distances focales) et de ϵ. Donner la nature de l'image, réelle ou virtuelle.
3. L'objet est maintenant placé à distance finie. On note A_1B_1 l'image de AB par le système $\{\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, \mathcal{L}_1\}$ et $p_1' = \overline{O_1A_1}$. Exprimer p_1' en fonction des distances indiquées dans l'énoncé.
4. Déterminer alors la taille (grandeur algébrique) $\overline{A_1B_1}$ de cette image intermédiaire en fonction de ces même données et de $\overline{AB}$.
5. L'image A_2B_2 de AB par $\mathcal{S}_p$ se forme en avant de $\mathcal{L}_2$, à une distance $\overline{A_2O_2} = d_m$ où $d_m = 25$ cm. On envisage que l'œil puisse désormais accommoder. En outre, $\overline{A_2B_2} = 1$ mm. On note $\theta > 0$ l'angle sous lequel l'image de AB par $\mathcal{S}_p$ est vue par l'observateur (on rappelle que l'œil est derrière et à proximité immédiate de $\mathcal{L}_2$). Déterminer un ordre de grandeur de θ. L'image obtenue est-elle ponctuelle ou étendue pour l'oeil ?
6. On vise à nouveau un objet AB situé à l'infini. Déterminer l'expression de $\Delta e > 0$ dont il faut déplacer $\mathcal{L}_2$ depuis la position précédente pour retrouver le réglage initial $e = e_0$. On cherchera une expression faisant intervenir les distances indiquées dans l'énoncé, ainsi que d_m.

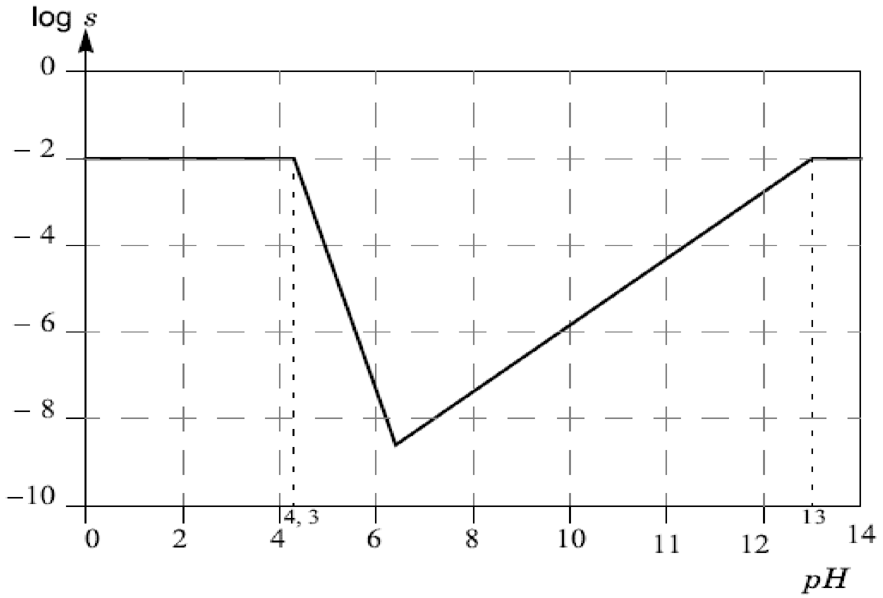
Problème n°5 : Solutions aqueuses

Produit ionique de l'eau à 298 K $K_e = 10^{-14}$

Produit de solubilité de $Cr(OH)_3$ $K_S = 10^{-31}$

Produit de solubilité de Ag_2CrO_4 $K_{S2} = 10^{-12}$

1. En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $Cr(OH)_3$ et un complexe $Cr(OH)_4^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :
$s = [Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-]$
La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée ci-avant, pour une concentration totale C_0 en chrome en solution.



a) Pourquoi peut-on parler pour $Cr(OH)_3$ d'hydroxyde « amphotère » ?

b) Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de $Cr(OH)_3$, Cr^{3+} et de $Cr(OH)_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?

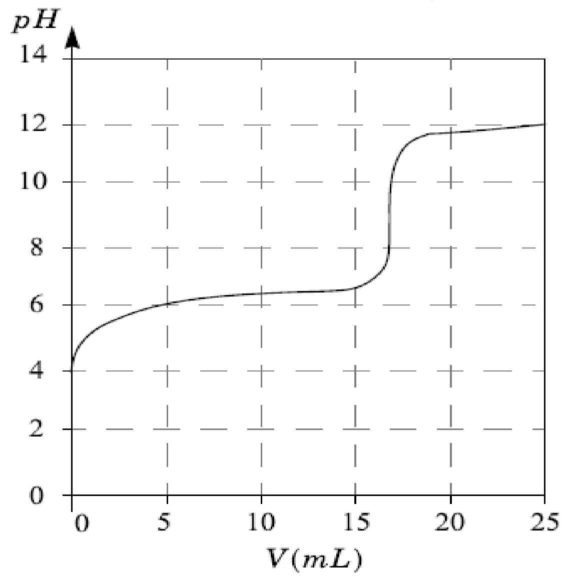
c) Quelle est la valeur de C_0 ?

d) Définir le produit de solubilité de $Cr(OH)_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

2. Les ions chromate (jaune) CrO_4^{2-} et dichromate (orange) $Cr_2O_7^{2-}$ donnent lieu à un équilibre acido-basique :

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ .$$

On dose $100,0\ \mathrm{mL}$ d'une solution de dichromate de potassium à la concentration C_1 par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_2 = 0,10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. L'allure de la courbe de dosage est la suivante (figure ci-contre) :



a) Quelle est la réaction de dosage ?

b) Déduire de la courbe de dosage la valeur de C_1.

3. Les ions chromate donnent avec les ions argent Ag^+ un précipité rouge de chromate d'argent. On néglige dans cette question les propriétés basiques de l'ion chromate.

a) Quelle est la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure ?

b) Le produit de solubilité de $AgCl$ vaut 10^{-10}. Quel est le précipité le plus soluble ?

c) Déduire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure.

On donne : $\sqrt{2}=1{,}4$; $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71$; $\sqrt{3} = 1,73$; $\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$; $\sqrt[3]{3} = 1,44$; $\frac{1}{\sqrt[3]{3}} = 0,70$; $\sqrt[3]{2} = 1,26$; $\frac{1}{\sqrt[3]{2}} = 0,80$