

Devoir surveillé n°8. Chimie. Thermodynamique. Mécanique. Magnétisme. Electricité.
PTSII. 10 Juin 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.

On donne : $\pi=3,14 \approx 3$; $\pi^2=10$. $\ln(2) = 0,7$. $\ln(10)=2,3$.

Première partie. Expériences dans un laboratoire Les parties A, B, C sont indépendantes

A. Chauffage du laboratoire

On étudie le chauffage d'un laboratoire. On appelle T_{ext} la température de l'air à l'extérieur du laboratoire. On suppose qu'à chaque instant, tout le laboratoire est à la même température T_1 .

On suppose que la chaleur perdue par le laboratoire (à cause des déperditions thermiques à travers les murs, le toit...) pendant la durée Δt est égale à : $Q_p = a \cdot C \cdot (T_1 - T_{ext}) \cdot \Delta t$

où C est la capacité thermique du laboratoire et a une constante.

On utilise pour chauffer le laboratoire une pompe à chaleur, la source froide étant constituée par l'air extérieur au laboratoire à la température T_{ext} constante et la source chaude étant constituée par le laboratoire lui-même à la température $T_1 = 300K$ maintenue constante. La pompe fonctionne réversiblement.

On donne les valeurs suivantes : $T_{ext} = 270K$, $C = 8.10^7 J \cdot K^{-1}$, $a = 8.10^{-5} s^{-1}$.

- A1) Faire un schéma de principe de la pompe à chaleur. Définir l'efficacité de la pompe à chaleur, puis démontrer son expression en fonction des températures. La calculer.
- A2) Calculer sous forme littérale puis numériquement la puissance mécanique P_m constante nécessaire à fournir au fluide de la pompe pour maintenir la température du laboratoire à T_1 .
- A3) Cette puissance mécanique P_m est fournie par un moteur thermique Diesel qui a un rendement de $r = 30\%$. Faire un schéma de principe du moteur. Qd est la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 litre de gazole. On donne $Qd = 33.10^6 J \cdot L^{-1}$. Calculer sous forme littérale puis numériquement la consommation de gazole q_v , exprimée en litre par heure.
- A4) Un dispositif permet de récupérer 60% de la quantité de chaleur perdue par le moteur Diesel et de l'utiliser, en complément de la chaleur fournie par la pompe à chaleur, pour chauffer le laboratoire. Calculer la nouvelle consommation de gazole q'_v .

B. 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 1). 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, comme on peut le voir sur la figure 2.

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.

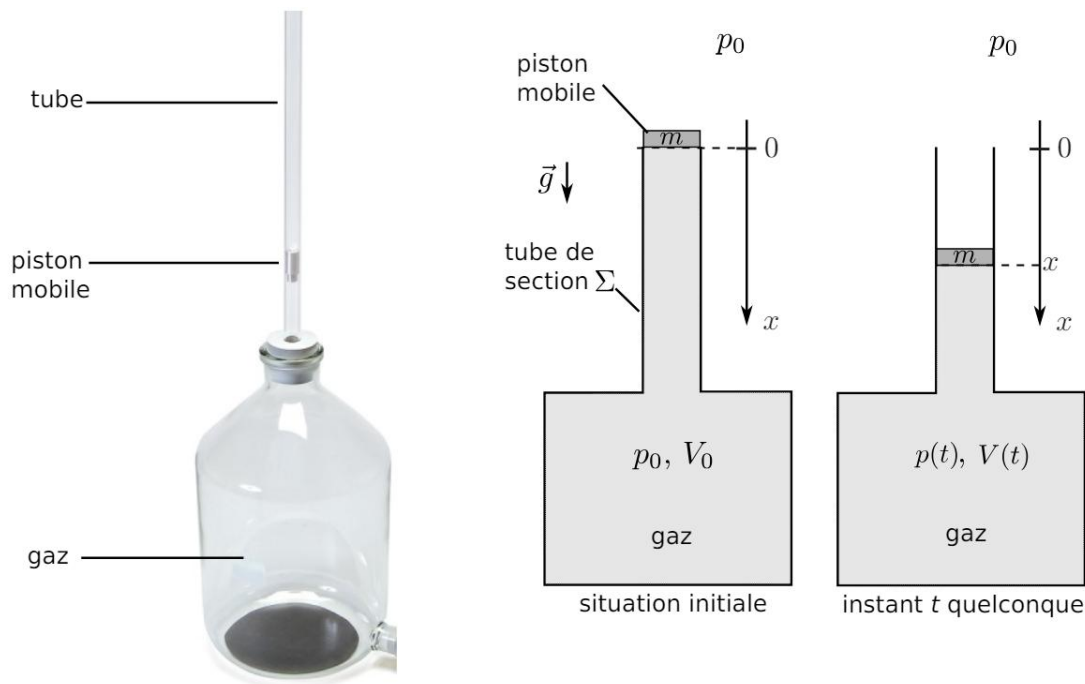


Figure 1 : photographie et schéma de l'expérience.

I Détermination de la période des oscillations

On utilise les notations de la figure 1. 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 .
- \vec{e}_x est un vecteur unitaire descendant.

1 - La loi de Laplace pour le gaz s'écrit $p(t) \times V(t)^\gamma = p_0 V_0^\gamma$, avec $\gamma = C_p/C_V$ l'exposant adiabatique du gaz. On suppose dans toute cette partie I que cette loi s'applique.

Rappeler les hypothèses nécessaires pour que la loi de Laplace s'applique.

2 - Établir une relation entre le volume $V(t)$, V_0 , la section Σ et l'abscisse x du piston (telle que définie sur la figure 1).

3 - On admet que la résultante des forces de pression qui s'exercent sur le piston s'écrit :

$$\vec{F} = p_0 \Sigma \vec{e}_x - p(t) \Sigma \vec{e}_x.$$

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 :

$$\vec{F} = -\gamma k x \vec{e}_x, \quad (1)$$

avec k une constante à exprimer en fonction des données du problème.

Le candidat pourra admettre cette relation (1) pour poursuivre.

1.1 Méthode de Rüchardt

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

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

5 - 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 .

6 - 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.

7 - 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 .

Pour information, l'application numérique donne $\gamma = 1,36$, et la valeur théorique est 1,4.

1.2 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 .

8 - Donner, en faisant intervenir les grandeurs m , g , x et \dot{x} , les expressions de l'énergie cinétique E_c du piston et de son énergie potentielle de pesanteur $E_{p,pes}$.

9 - Donner (sans démonstration) l'expression de l'énergie potentielle associée à la force $\vec{F} = -\gamma k x \vec{e}_x$. On pourra raisonner par analogie avec l'énergie potentielle élastique associée à la force de rappel d'un ressort.

10 - En utilisant ce qui précède, déterminer l'expression de la distance L en fonction de g , k , γ et m .

II Étude mécanique avec frottements

Un pointage vidéo réalisé sur une expérience est montré sur la figure 2. L'amortissement de la courbe $x(t)$ montre qu'il y a présence de dissipation (frottements solides ou fluides, échanges thermiques entre le gaz et le récipient, non uniformité de la pression, amortissement d'ondes acoustiques...). L'objectif de cette partie est de modéliser cette courbe, sans chercher à comprendre le détail du processus de dissipation.

Nous supposons que l'équation du mouvement du piston s'écrit sous la forme suivante, et nous allons tester si ceci permet une description correcte de l'enregistrement $x(t)$:

$$\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x} + \omega_0^2 x = g. \quad (2)$$

La pulsation propre de ce système est ω_0 , son expression théorique reste la même que précédemment. Le facteur de qualité Q traduit la présence plus ou moins forte de dissipation. Le second membre g est constant.

11 – En vous aidant de la figure 2 donnée au verso, et avec peu de calculs, donner en justifiant une valeur approchée de Q . Comment se nomme le type de régime dans lequel se trouve le système ?

Cette question n'est pas indispensable pour la suite.

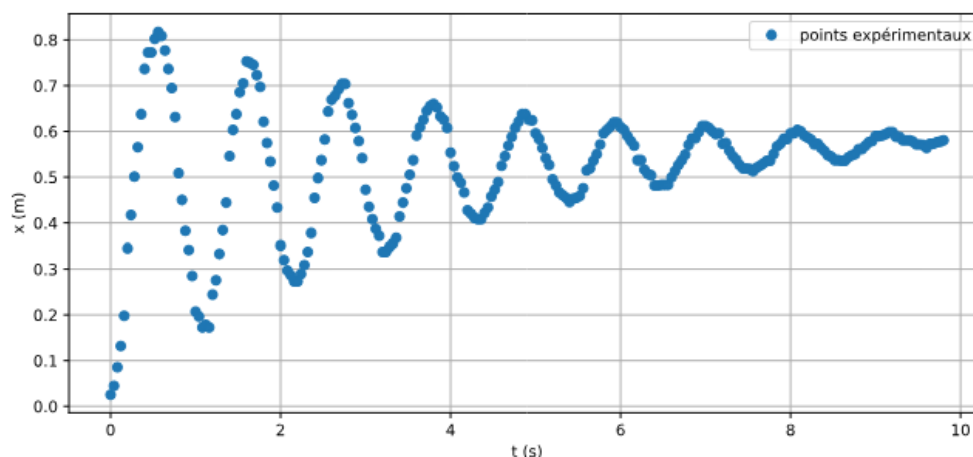


Figure 2 : données issues d'un pointage vidéo. L'échelle des x est approximative, celle des t est précise.

12 - On écrit la forme générale des solutions de l'équation homogène ainsi :

$$x_H(t) = (A \cos \Omega t + B \sin \Omega t) e^{-\mu t}.$$

Établir les expressions de Ω et de μ en fonction de ω_0 et Q .

13 - Donner la forme générale des solutions $x(t)$ de l'équation (2).

14 - On suppose que la masse est lâchée en $x = 0$ sans vitesse initiale. Déterminer alors les expressions des constantes A et B en fonction de Ω , μ , ω_0 et g .

15 - Déterminer l'expression de la position d'équilibre, $x_{\text{éq}}$.

III Étude en régime sinusoïdal forcé

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.

Par rapport à la méthode de Rüchardt, ils procèdent à deux modifications principales :

- Le piston mobile sépare maintenant, de façon étanche, deux compartiments. Son oscillation n'est plus verticale, mais horizontale.
- Un électroaimant exerce une force $\vec{F}_E(t) = F_0 \cos(\omega t) \vec{e}_x$ sur le piston mobile.

On admet que sous certaines hypothèses, tout ceci modifie l'équation du mouvement pour donner :

$$m\ddot{x} = -\gamma k x - \lambda \dot{x} + F_E(t), \quad (3)$$

avec λ un coefficient de frottement, k une constante de raideur qui dépend, comme dans le cas précédent, de la géométrie du système et de la pression du gaz au repos, et $F_E(t) = F_0 \cos(\omega t)$ un forçage à la pulsation ω imposée.

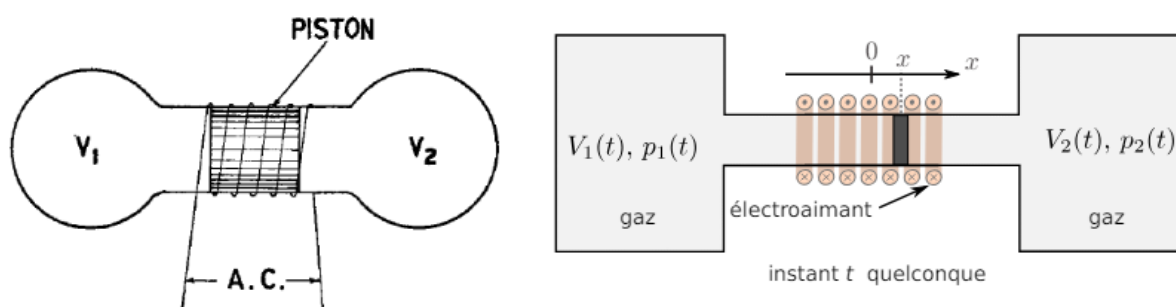


Figure 5 : schéma de la manipulation, à gauche issue de l'article original (source : doi.org/10.1139/cir40a-002) à droite retravaillée

III.1 Mise en équation

Clark et Katz exploitent le phénomène de résonance. Pour le mettre en évidence, nous utilisons la notation complexe (avec j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$) :

- le signal $F_E(t) = F_0 \cos(\omega t)$ est représenté par $\underline{F_E}(t) = F_0 e^{j\omega t}$;
- la position de la masse est du type $x(t) = X_0 \cos(\omega t + \varphi)$, représentée par $\underline{x}(t) = \underline{X_0} e^{j\omega t}$, avec l'amplitude complexe $\underline{X_0} = X_0 e^{j\varphi}$.

- 16 - À partir de l'équation (3), établir une expression de l'amplitude complexe $\underline{X_0}$. L'écrire sous la forme

$$\underline{X_0} = \frac{A}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{j}{Q} \frac{\omega}{\omega_0}}. \quad (4)$$

On donnera les expressions de A , ω_0 et Q en fonction de F_0 , λ , k , γ et m .

Le candidat pourra admettre cette relation (4) pour poursuivre.

- 17 - Donner l'expression de l'amplitude X_0 du signal $x(t)$, en fonction de ω , ω_0 , Q et A .
- 18 - Indiquer vers quoi tend X_0 lorsque la pulsation du forçage ω tend vers 0, puis lorsqu'elle tend vers $+\infty$.
- 19 - On pose $u = \omega/\omega_0$. Expliquer pourquoi la recherche d'un maximum de la fonction $X_0(\omega)$ est équivalente à la recherche d'un minimum pour la fonction $f(u) = (1 - u^2)^2 + u^2/Q^2$.
- 20 - Montrer que $f(u)$ admet un minimum en $u \neq 0$ seulement si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$. Donner alors l'expression de u , noté u_r , pour lequel $f(u)$ est minimale.
- 21 - On note ω_r la pulsation non nulle pour laquelle $X_0(\omega)$ est maximale, lorsque $Q > 1/\sqrt{2}$. Donner l'expression de ω_r en fonction de ω_0 et de Q .
Que dire du rapport ω_r/ω_0 lorsque $Q \approx 10$ comme ici ?
- 22 - En partant de l'expression (4), donner l'expression de $\underline{X_0}$ en $\omega = \omega_0$.
En déduire les valeurs de X_0 et de φ pour la pulsation ω_0 .
- 23 - Tracer l'allure de la courbe $X_0(\omega)$, en précisant les expressions en $\omega = 0$ et $\omega = \omega_0$.
- 24 - Établir l'expression de φ lorsque ω tend vers 0, puis lorsque ω tend vers $+\infty$.
- 25 - Tracer alors l'allure de la courbe $\varphi(\omega)$.

C. Magnétisme

On rappelle l'expression approchée (développement limité à l'ordre 1) au voisinage de x_0 de $f(x)$:

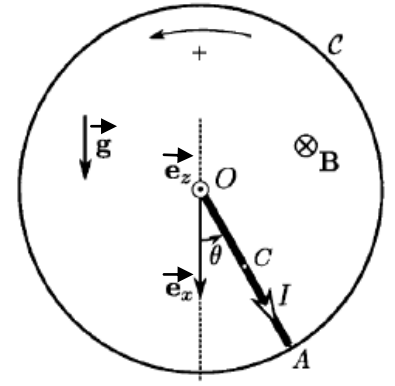
$f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0).f'(x_0)$. On négligera le courant induit.

On étudie, dans le référentiel du laboratoire (R) muni d'un repère cartésien $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ où Ox désigne la verticale descendante, un pendule pesant constitué d'une tige conductrice homogène OA, de longueur $l=OA=15\text{cm}$ et de masse $m=10\text{g}$, fixée en O à une liaison pivot supposée parfaite, d'axe Oz.

On repère la position de la tige par l'angle θ , orienté dans le sens direct, qu'elle forme avec la verticale descendante. La tige est parcourue par un courant d'intensité I réglable, constante au cours du temps, imposée par un générateur de courant non représenté sur le schéma.

La continuité du circuit est assurée par un cerceau (C) conducteur fixe dans (R), orthogonal à Oz et de centre O, en contact avec la tige grâce à un balai situé à son extrémité A. Le balai glisse sans frotter sur le cerceau. Ce pendule est placé dans un champ magnétique uniforme et stationnaire $\vec{B} = -B_0 \vec{e}_z$ où $B_0 > 0$.

On note C le milieu du segment AO (Fig ci-après). Le moment d'inertie de la tige par rapport à l'axe Oz vaut $\frac{1}{3}ml^2$. On note $\vec{g} = g \cdot \vec{e}_x$ le champ de pesanteur terrestre, avec $g \approx 10m \cdot s^{-2}$.



C.1) L'intensité du courant dans la tige étant nulle, démontrer l'expression de la période T_0 des petites oscillations ($\theta(t) \ll 1 \text{ rad}$). La calculer numériquement.

C.2) L'intensité du courant dans la tige étant maintenant non nulle, exprimer la résultante des forces de Laplace sur la tige (appliquée au point C), ainsi que le moment résultant par rapport à l'axe orienté (Oz).

C.3) Déterminer l'équation différentielle du mouvement et la mettre sous la forme $\ddot{\theta} + \omega_0^2 \sin\theta = K \omega_0^2$, où K et ω_0 sont des constantes exprimées en fonction des données de l'énoncé.

C.4) Montrer que la tige ne possède de position d'équilibre que si B_0 est inférieur à une valeur B_M que l'on exprimera en fonction des données de l'énoncé.

C.5) Déterminer le nombre de positions d'équilibre stable et instable.

C.6) Déterminer la période T_1 des petites oscillations autour de la (ou des) position(s) d'équilibre stable.

Deuxième partie. Chimie Les parties A, B, C sont indépendantes

A – L'ammoniac et la phosphine

Tableau périodique des éléments et électronégativités sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																	He ---
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 .

Q1. Déterminer la structure électronique de N. Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , déterminer la structure de Lewis ainsi que la géométrie VSEPR de la molécule en indiquant les polarisations des liaisons. En le justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).

Q2. Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à $-33^\circ C$ et la phosphine bout à $-133^\circ C$.

Q3. Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

B Cinétique chimique

On étudie maintenant la cinétique de la réaction de décomposition thermique de la phosphine PH_3 en présence d'un catalyseur selon la réaction (R1) supposée totale : $4 \text{PH}_3(\text{g}) = \text{P}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2(\text{g})$

A $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800 \text{ K}$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

- Q4.** Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.
- Q5.** Etablir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t , et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t : $P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$
- Q6.** En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0 .

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la Figure 2 et les régressions linéaires associées.

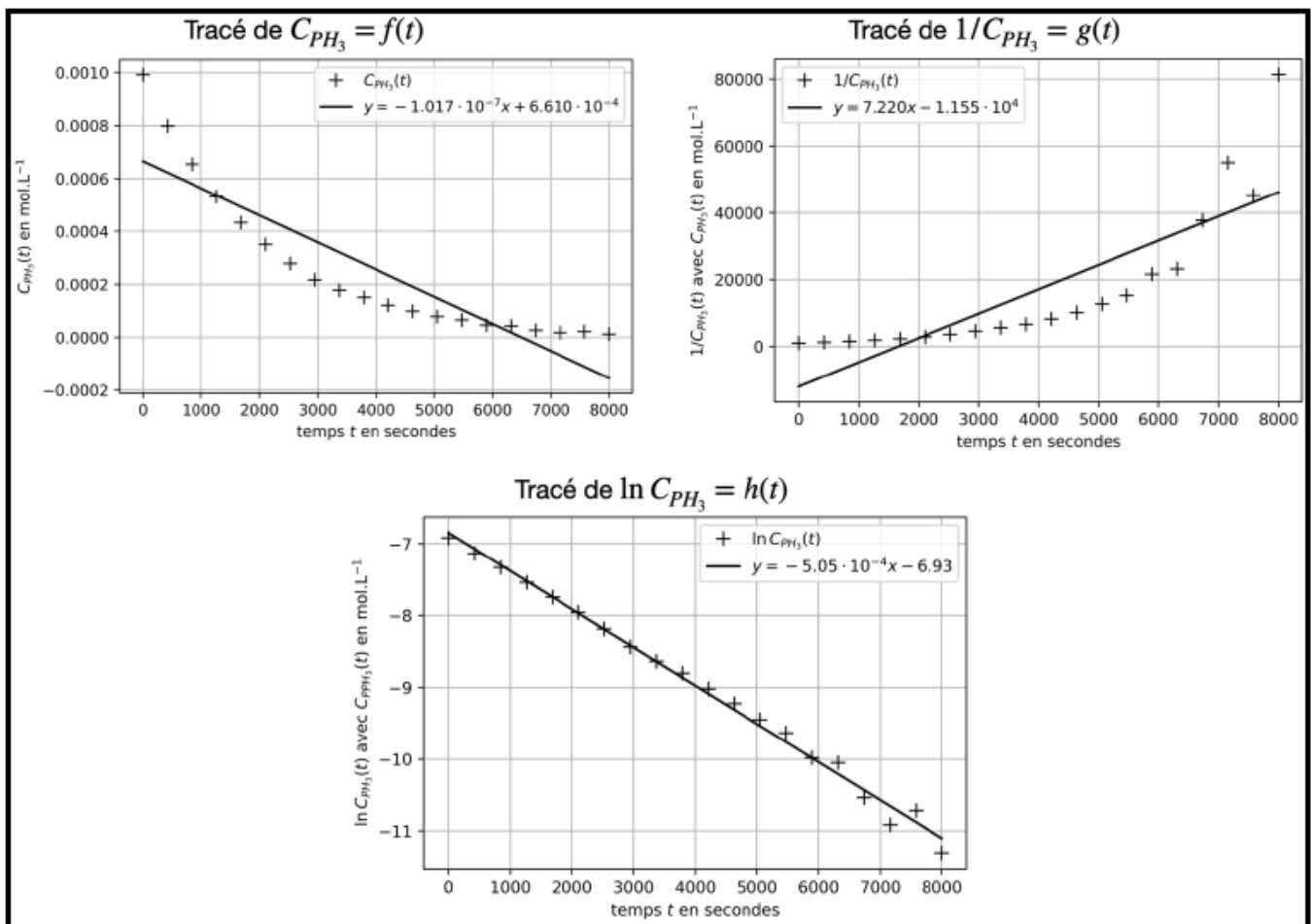


Figure 2

- Q7.** En vous basant sur la Figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{\text{PH}_3}(t)$ et $C_0 = C_{\text{PH}_3}(t = 0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à (R1).
- Q8.** Déterminer la valeur de k .
- Q9.** Etablir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k .
- Q10.** Evaluer τ en secondes.

C Diagramme potentiel-pH:

Données électrochimiques :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Constantes de solubilité : $pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 17$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$:

$$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad K_c = 10^{+16}$$

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans l'eau pure est donné en figure 1. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$. Les espèces solubles sont Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

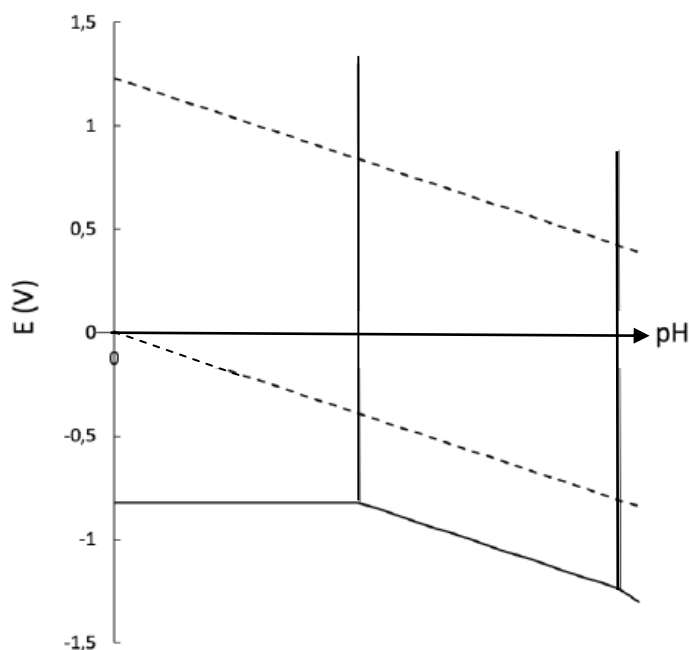


Figure 1 : Superposition du diagramme potentiel E-pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V.

- Q11.** Déterminer le nombre d'oxydation du zinc dans chacune des espèces.
- Q12.** Représenter sur un axe gradué en pH les divers domaines de prédominance ou d'existence du zinc au nombre d'oxydation +II en expliquant votre raisonnement.
- Q13.** Reproduire le diagramme sur la copie et positionner les diverses espèces dans chacun des domaines en expliquant le raisonnement.
- Q14.** Déterminer le pH de précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir d'une solution d'ions Zn^{2+} à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Q15.** Ecrire l'équation de formation de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$.
- Q16.** Déterminer l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_s et de K_c puis la calculer.
- Q17.** En déduire la valeur du pH à la deuxième frontière verticale sur le diagramme.
- Q18.** Déterminer les coefficients directeurs des trois droites frontières séparant les domaines de stabilité des espèces dans lesquelles le nombre d'oxydation du zinc est différent.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

- Q19.** Reproduire sur le diagramme potentiel pH de votre copie les droites en pointillés séparant les domaines de stabilité de l'eau et de ses deux espèces oxydante et réductrice associées.
- Q20.** Ecrire les deux demi-équations électroniques correspondant aux deux couples de l'eau. Déterminer les équations des deux droites frontières et positionner les trois espèces.
- Q21.** En déduire la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH.