

DS 7 : Mécanique - Thermodynamique - Chimie des solutions

Samedi 2 mai

PTSI La Martinière Monplaisir

Durée : 4 heures

⇒ Les calculatrices sont interdites ⇐

Veiller à la clarté de la rédaction et à l'homogénéité des équations. Présenter les résultats sous forme littérale avant de faire les applications numériques. Mettre en évidence (encadrer, souligner...) les résultats. La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.

Le barème est donné à titre indicatif et pourra être légèrement ajusté au moment de la correction.

Les différentes parties sont indépendantes et peuvent être abordées dans l'ordre de votre choix.

I Diagramme de Clapeyron (environ 17% des points)

On considère une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'argon enfermée dans une enceinte indéformable de volume $V_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, à la température $T_i = 90 \text{ K}$. La figure I.1 ci-dessous montre le diagramme de Clapeyron de l'argon, de masse molaire $M_{Ar} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

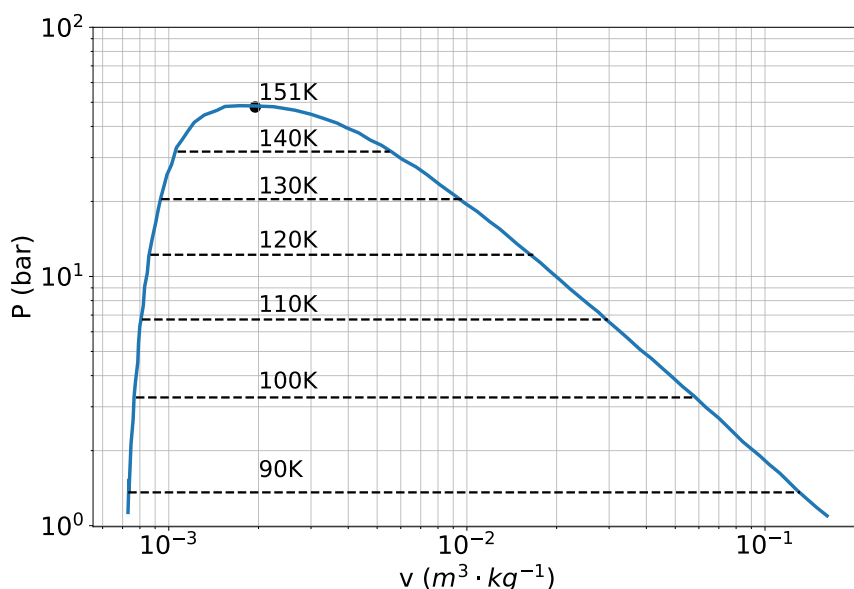


FIGURE I.1 – Diagramme de Clapeyron de l'argon.

Pour répondre aux questions, utiliser le diagramme en annexe, à rendre avec la copie.

1. Indiquer sur ce diagramme les zones correspondant à l'argon liquide, gazeux, et diphasé.
2. Compléter ce diagramme en traçant l'allure des isothermes $T = 90 \text{ K}$ et $T = 120 \text{ K}$. Expliquer pourquoi ces isothermes sont horizontales sous la courbe en traits pleins.
3. Placer sur le graphe le point I correspondant aux conditions de température et de volume données ci-dessus. En déduire la fraction massique $x_{I,L}$ en argon liquide présent initialement dans l'enceinte, ainsi que la pression de vapeur saturante de l'argon à 90 K .

4. On chauffe à présent l'enceinte jusqu'à la température de 120 K . Indiquer sur le graphe la position du point final F , et le chemin suivi pour aller de I à F . Déterminer la fraction massique $x_{F,L}$ en argon liquide présent dans l'enceinte dans l'état final, ainsi que la valeur de la pression de vapeur saturante de l'argon à 120 K . Le mélange s'est-il appauvri ou enrichi en liquide ?

5. Dédurre du graphe la température minimale à imposer à l'enceinte pour que l'argon soit entièrement sous forme gazeuse. À quelle pression correspond-elle ?

II Cylindre horizontal (environ 16% des points)

Un cylindre, d'axe horizontal, est muni d'un piston idéal (sans frottements). Le récipient contient un gaz parfait diatomique dans l'état E_0 (pression P_0 , volume V_0 , température T_0). Le fluide est thermiquement isolé : les parois, cylindre et piston, sont athermanes (adiabatiques) et de capacité thermique négligeable. Soit $\gamma = \frac{C_{PM}}{C_{VM}}$, le rapport, supposé constant, des coefficients thermiques molaires du gaz, respectivement isobare et isochore. La pression extérieure (atmosphérique) vaut P_0 (constante).

II.1 Détente adiabatique quasi-statique

Un dispositif, non précisé ici, permet de déplacer le piston et de détendre le gaz, de manière quasi-statique. Lorsque le volume du gaz atteint la valeur $V_1 = 5V_0$, le piston est immobilisé. Soit E_1 (P_1 , V_1 , T_1), l'état d'équilibre du gaz obtenu à la fin de cette transformation (1).

1. Comment sont reliés la pression et le volume dans cette détente adiabatique très lente ?
2. Exprimer, en fonction de P_0 et γ , la pression P_1 .
3. Calculer T_1 .
4. Déterminer la variation d'énergie interne du gaz. Exprimer ΔU_1 en fonction de P_0 , V_0 et γ .
5. Déterminer l'expression littérale du travail W_1 mis en jeu par le gaz. Exprimer W_1 en fonction de P_0 , V_0 et γ .

II.2 Compression adiabatique brutale

Le gaz est dans l'état E_1 . Le piston est alors libéré, et le gaz est comprimé brutalement sous l'unique action de l'atmosphère. On suppose que le piston s'immobilise assez rapidement. Soit l'état E_2 (P_2 , V_2 , T_2), l'état d'équilibre du gaz obtenu à la fin de la transformation (2)

6. Déterminer l'expression littérale du travail W_2 mis en jeu par le gaz au cours de la compression. On exprimera le résultat en fonction de T_2 , T_1 et γ .
7. Déterminer la variation d'énergie interne du gaz.
8. Exprimer, en fonction de T_1 et γ , la température T_2 .

III Moteur à essence turbocompressé (environ 21% des points)

Le moteur qui équipe les automobiles thermiques peut être décrit comme une machine ditherme à air (on néglige la quantité de carburant et les gaz brûlés devant l'air au niveau des pistons) fonctionnant de manière pseudo-cyclique (l'air rejeté par la ligne d'échappement n'est évidemment pas le même que celui qui est admis dans le filtre à air, mais il est en même quantité). On caractérise un tel moteur par les températures de la « source froide » T_f (en pratique c'est celle de l'air ambiant et on prendra $T_f = 27^\circ\text{C}$) et de la « source chaude » T_c (au moins égale à celle du point le plus chaud du cycle, après la combustion du carburant).

III.1 Rendement du moteur

1. Définir le rendement η d'un tel moteur thermique ditherme. Énoncer et démontrer avec soin le théorème de Carnot.

Certains véhicules sont mus par un moteur à essence à quatre temps; le carburant utilisé est de l'Eurosper 95 produisant, par combustion totale, une énergie $W_v = 3,6 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ (joules produits par litre de carburant consommé). En circulant à la vitesse stabilisée $v = 100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ sur route horizontale, le moteur du véhicule étudié ici développe la puissance $P = 18 \text{ kW}$ (pour vaincre essentiellement les frottements aérodynamiques) et consomme une quantité q égale à 5,4 litres de carburant pour parcourir 100 km.

2. Dédire des données ci-dessus le rendement réel η_r du moteur. Quelle inégalité concernant T_c peut-on déduire du théorème de Carnot? Cette inégalité est-elle vérifiée en pratique, sachant que dans le moteur étudié la température est $T_c = 2000 \text{ K}$?

III.2 Thermodynamique des gaz

Une quantité donnée de gaz est caractérisé par ses fonctions d'état énergie interne U et enthalpie H et par C_V et C_P , qui sont les capacités thermiques du gaz. On définit le rapport adiabatique $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$; dans ce qui suit ce rapport est supposé constant.

3. De quel(s) paramètre(s) thermodynamique(s) dépendent les fonctions U et H dans le cadre du modèle du gaz parfait? En déduire les expressions de C_P et C_V en fonction de la quantité de matière n , du rapport adiabatique γ et d'une constante fondamentale.

On admettra l'expression de l'entropie molaire $S_m(T, V)$ d'un gaz parfait de température T et de volume V :

$$S_m(T, V) = S_m(T_0, V_0) + \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right).$$

4. En déduire la relation de Laplace qui relie les variations de pression P et de volume V d'un gaz parfait évoluant de manière isentropique depuis un état initial (P_0, V_0) .

III.3 Le cycle moteur à quatre temps

Le moteur à quatre temps a été décrit pour la première fois en 1862 par l'ingénieur Alphonse Beau. Ce cycle est décrit par l'air (pris à l'extérieur à la pression atmosphérique P_0), assimilé à un gaz parfait diatomique, qui évolue entre un volume minimal V_1 et un volume maximal.

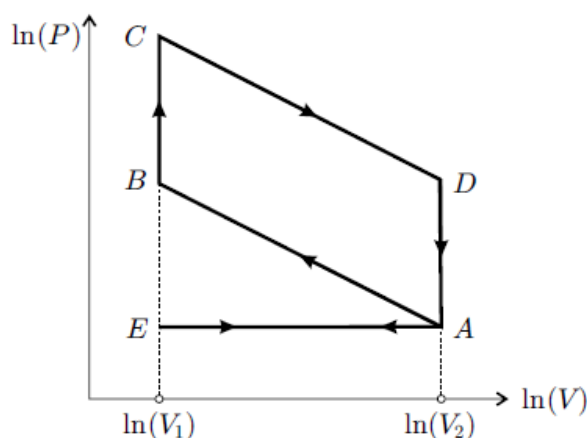


FIGURE III.1 – Cycle moteur de Beau à quatre temps en échelle logarithmique

$V_2 = \alpha V_1$ avec $\alpha > 1$ le taux de compression. Il est représenté sur la figure III.1 en échelle doublement logarithmique dans le diagramme de Clapeyron.

Ce cycle comporte :

- Une phase d'admission EA de l'air extérieur dans les cylindres du moteur ;
- Une phase de compression adiabatique AB de l'air enfermé dans le piston (mélangé avec un peu d'essence) suivie de la combustion BC quasiment instantanée provoquée par une étincelle produite par le système électrique d'allumage ;
- Une phase motrice de détente adiabatique CD de l'air (et du combustible brûlé) jusqu'à l'ouverture en D des soupapes d'échappement avec chute brutale DA de la pression ;
- Une phase d'échappement AE évacuant les gaz brûlés avant la reprise du cycle.

Dans toute la suite de l'étude les phases d'échappement AE et d'admission EA ne jouent aucun rôle et on pourra donc les ignorer.

5. On considère d'abord que toutes les évolutions au sein du cycle ABCDAEA sont réversibles. Montrer que les transformations AB et CD sont décrites par deux droites parallèles et déterminer leur pente commune $p_{rv} < 0$.

6. Reproduire sur votre copie le diagramme de la figure III.1 en y ajoutant les isothermes de températures T_f (température minimale du cycle) et T_c (température maximale du cycle).

7. Exprimer les transferts thermiques sur les phases AB, BC, CD et DA en fonction des températures T_A , T_B , T_C et T_D aux divers points du cycle. En déduire l'expression η_{rv} du rendement du cycle moteur de la figure III.1 en fonction des températures puis en déduire que $\eta_{rv} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$.

8. Pour le moteur étudié ici $\alpha = 9$ et on prendra pour l'air $\gamma = 1,4$. Calculer η_{rv} et commenter.

IV Mécanique - Modèle de trou noir (environ 24% des points)

En 1783, le physicien britannique John Michell eut pour la première fois l'idée de l'existence d'astres dont la gravitation serait si forte que même la lumière ne pourrait s'en échapper. L'idée fut reprise par Pierre-Simon Laplace en 1796, puis oubliée car elle semblait trop abstraite. Elle ressurgit en 1916 dans le cadre de la relativité générale lorsque Karl Schwarzschild vit apparaître un tel objet dans les solutions des équations d'Einstein, que l'on peut voir comme l'analogue relativiste du principe fondamental de la dynamique. Ce concept fut développé par la suite, et la dénomination de trou noir s'est imposé dans les années 1960.

On pense aujourd'hui en avoir détecté plus d'une centaine, mais comme rien ne peut s'échapper d'un trou noir la détection ne peut être qu'indirecte. Cette partie propose de calculer l'ordre de grandeur de la taille et de la densité d'un trou noir dans un modèle heuristique de physique newtonienne.

Considérons pour cela un point matériel M de masse m à proximité d'un astre sphérique de masse m_0 , de rayon R et de centre O. Cet astre est supposé suffisamment massif pour que l'on puisse considérer que M n'est soumis qu'à la force gravitationnelle due à l'astre.

On étudie le mouvement de M dans le référentiel astrocentrique, que l'on suppose galiléen.

1. Exprimer la force gravitationnelle ressentie par M ainsi que l'énergie potentielle dont elle dérive en la supposant nulle à l'infini.

2. Exprimer l'énergie mécanique de M. Celle-ci se conserve-t-elle ?

3. Montrer que le mouvement de M est nécessairement plan. M étant alors repéré par ses coordonnées polaires, montrer que $C = r^2 \cdot \dot{\theta}$ est une constante du mouvement.

4. Montrer que l'énergie mécanique peut se mettre sous la forme

$$E_m = \frac{1}{2} m(\dot{r})^2 + E_{p,eff}(r)$$

avec $E_{p,eff}(r)$ l'énergie potentielle effective dont on précisera l'expression en fonction de r .

5. Tracer l'allure de la courbe représentative de $E_{p,eff}(r)$. À l'aide d'un raisonnement graphique, déterminer pour quelles valeurs de E_m le point M peut échapper à l'attraction de l'astre, c'est-à-dire se trouver dans un état de diffusion.

6. En déduire la vitesse de libération v_{lib} à la surface de cet astre.

7. Dans la conception classique de Michell, un trou noir est un astre dont la vitesse de libération est supérieure à $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Calculer le rayon de Schwarzschild R_S de l'astre, c'est-à-dire le rayon maximal qu'il doit avoir pour être un trou noir.

8. Calculer numériquement R_S pour le Soleil ($M_S = 2,0 \cdot 10^{30} \text{ kg}$) et pour la Terre ($M_T = 6,0 \cdot 10^{24} \text{ kg}$). En déduire la densité minimale d'un trou de noir de cette masse.

9. Quelles sont les deux contradictions internes à cette approche?

Notons toutefois que malgré les deux limites évoquées, le rayon de Schwarzschild donne le bon ordre de grandeur de la taille d'un trou noir de masse m .

V Chimie - Précipitation sélective à l'aide du sulfure d'hydrogène (environ 22% des points)

Données

- Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$
- Masses molaires (en g/mol) :

H	C	N	O	P	S	Cl	Mn	Ni	Br
1	12	14	16	31	32	35,5	56	60	80

- Électronégativité (échelle de Pauling) : $\chi(\text{C}) = 2,5$; $\chi(\text{S}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$, $\chi(\text{H}) = 2,2$.
- Produits de solubilité à 25°C : $K_s(\text{MnS}) = 10^{-9,6}$, $K_s(\text{NiS}) = 10^{-20,5}$
- Constantes d'acidité à 25°C : $K_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 1,0 \cdot 10^{-7}$ et $K_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-13}$

V.1 Questions préliminaires

1. Le chromate de diargent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ est un corps peu soluble. Définir son produit de solubilité K_s et donner son expression.

2. Définir la solubilité de ce corps dans l'eau pure, s_0 , et déterminer son expression en fonction de K_s .

3. Déterminer l'expression de la solubilité de ce corps, s , dans une solution contenant déjà une concentration C (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'ion dichromate CrO_4^{2-} .

Le sulfure d'hydrogène H_2S est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'œuf pourri.

V.2 Structure de la molécule H_2S

4. Donner la configuration électronique du soufre dans son état fondamental. Citer un autre élément de la même famille.

5. Donner la formule de Lewis et la structure spatiale de la molécule de H_2S . Cette molécule est-elle polaire? Si oui représenter son moment dipolaire.

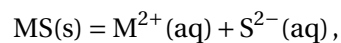
V.3 Mise en solution de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$

On fait buller du sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée en $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ La concentration molaire de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ dans l'eau est alors constante et vaut $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ et 0,92 g de nitrate de nickel (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$.

On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ indépendamment du pH obtenu.

L'équation de la réaction de dissolution du sulfure métallique est :



avec M le manganèse Mn ou le nickel Ni .

6. Exprimer la concentration en ions sulfure S^{2-} en fonction de la concentration C de H_2S , de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes d'acidité $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$ des couples $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

7. Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. *On ne fera pas l'application numérique.*

8. Déterminer le pH de fin de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé. *On ne fera pas l'application numérique.*

Document réponse pour la partie I

NOM :

Prénom :

Cette annexe est à rendre avec la copie, même si vous ne l'avez pas complétée

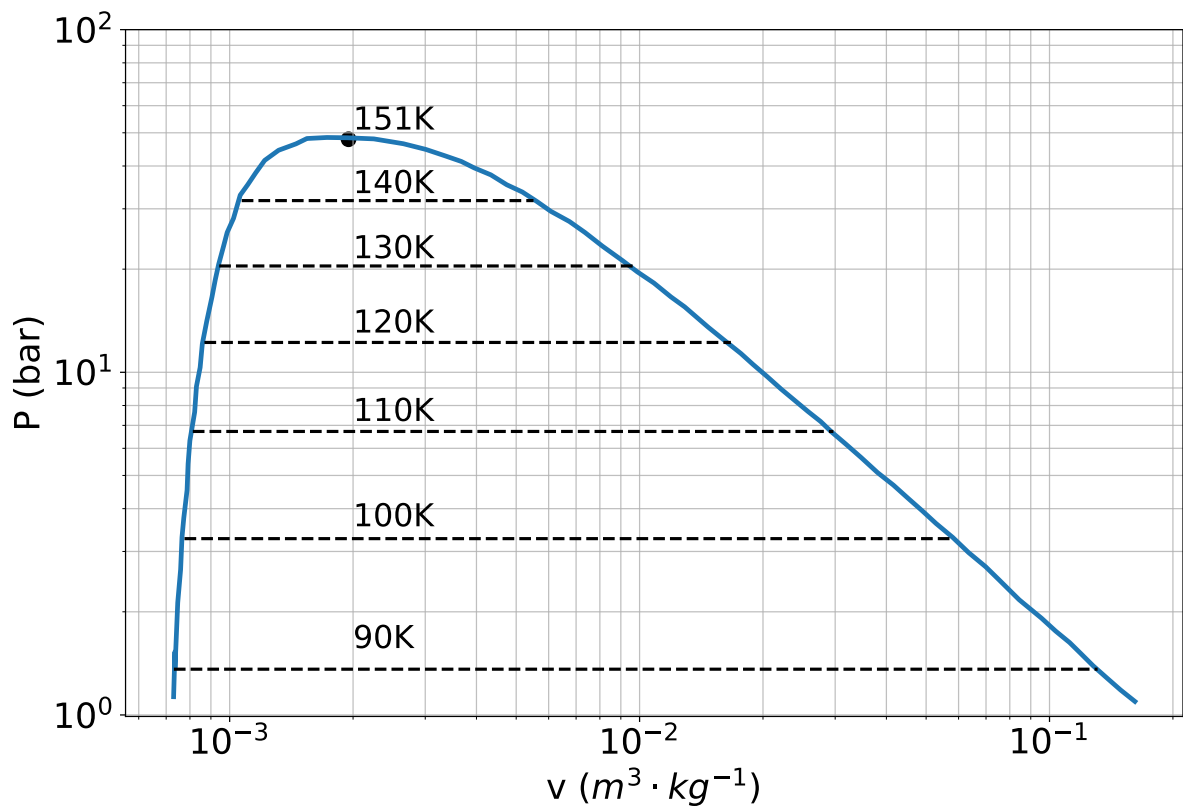


FIGURE V.1 – Diagramme de Clapeyron de l'argon.