

PHYSIQUE-CHIMIE. DEVOIR SURVEILLÉ 10

Samedi 30/05/2026. Durée : 4h

CONSIGNES

- ▷ **La calculatrice est autorisée.** Les autres outils électroniques (téléphone, tablette...) et documents papier sont strictement interdits. Un brouillon est autorisé.
- ▷ Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- ▷ Ne pas utiliser de correcteur.
- ▷ Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
- ▷ Numérotter les pages de votre composition.

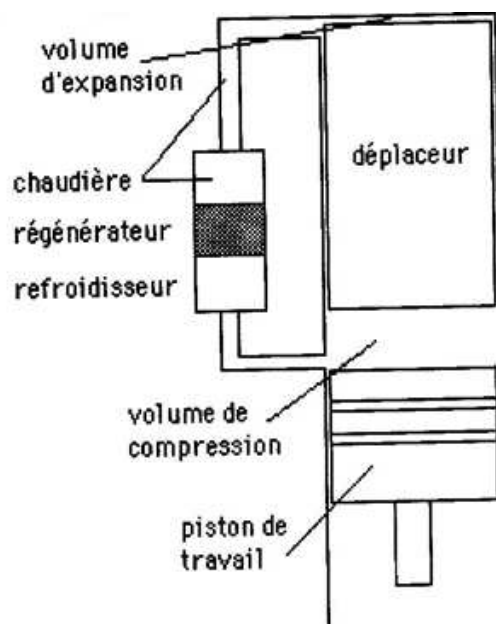
Le sujet se compose de quatre parties complètement indépendantes.

Partie I - Moteur Stirling

Le moteur Stirling a été développé au XIX^e siècle et a rapidement été délaissé au profit des moteurs à combustion interne (à essence et diesel) ; il pourrait cependant connaître un essor significatif dans le futur compte tenu, entre autres, des avantages qu'il présente en matière de protection de l'environnement.

Par exemple, le sous-marin civil SAGA développé dans les années 80 et destiné à l'industrie pétrolière offshore est équipé d'un moteur Stirling.

La structure du moteur est représentée ci-dessous.

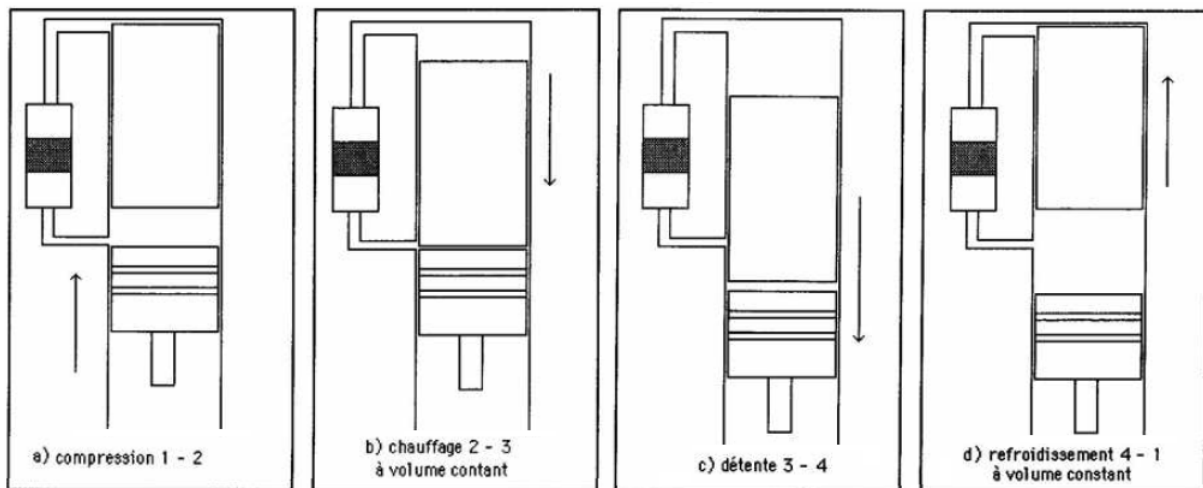


Dans une enceinte principale, peuvent se mouvoir d'une part un piston de travail et d'autre part un déplaceur, dont le rôle est de transvaser le fluide de travail depuis

le volume de compression (zone froide) vers le volume d'expansion (zone chaude) et réciproquement ; lors du transvasement, le fluide parcourt dans un sens ou dans l'autre la chaudière à la température T_3 , le régénérateur et le refroidisseur à la température T_1 .

Le fluide de travail décrit le cycle constitué des 4 phases suivantes :

- Pendant la phase de compression $1 \rightarrow 2$, le déplaceur se trouve en position haute et le fluide, entièrement situé dans la zone froide, est comprimé par le piston de travail dans sa course vers le haut.
- Au point 2, le piston est au point mort haut et le déplaceur est ramené en position basse, ce qui a pour effet de transvaser le fluide comprimé, qui passe pendant la phase $2 \rightarrow 3$ de la zone froide vers la zone chaude, commençant par se réchauffer dans le régénérateur puis recevant un transfert thermique de la chaudière.
- Pendant la phase de détente $3 \rightarrow 4$, le fluide se détend dans le volume d'expansion où il continue d'être chauffé par les tubes de la chaudière. Cette détente a pour effet de repousser le déplaceur et le piston de travail vers le bas.
- Pendant la phase $4 \rightarrow 1$, après que le piston ait atteint le point mort bas, le déplaceur est ramené en position haute, 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 commence par céder un transfert thermique au régénérateur, puis il est refroidi par le refroidisseur. En pratique, le régénérateur est un échangeur de chaleur : il reçoit un transfert thermique du gaz chaud dans un sens de circulation, qu'il restitue dans l'autre sens, lorsque le gaz est froid.



Nous étudierons le cycle de Stirling idéal ; au cours de celui-ci, n mol de gaz parfait de rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ subissent les évolutions suivantes :

- compression $1 \rightarrow 2$ isotherme réversible à la température $T_1 = 30^\circ\text{C}$,
- échauffement $2 \rightarrow 3$ isochore jusqu'à l'état 3 de température $T_3 = 330^\circ\text{C}$,
- détente $3 \rightarrow 4$ isotherme réversible à la température T_3 ,
- refroidissement $4 \rightarrow 1$ isochore jusqu'à l'état 1.

Il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression. On rappelle que $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$.

Q1. Représenter l'allure du cycle dans un diagramme de Watt (P,V). Comment peut-on savoir, sans calcul, si le cycle proposé est celui d'un moteur ou d'un récepteur ?

Q2. Exprimer le travail reçu par le fluide au cours de la compression W_{12} en fonction de n , R , T_1 et du rapport de compression $\rho = \frac{V_1}{V_2}$. En déduire le transfert thermique Q_{12} reçu par le fluide au cours de cette compression en fonction de n , R , T_1 et ρ . Préciser les signes de W_{12} et Q_{12} .

Q3. Exprimer le transfert thermique Q_{23} reçu par le fluide au cours de l'échauffement en fonction de n , R , T_1 , T_3 et γ . Préciser son signe.

Q4. Exprimer le travail reçu par le fluide au cours de la détente W_{34} en fonction de n , R , T_3 et ρ . En déduire le transfert thermique Q_{34} reçu par le fluide au cours de cette détente en fonction de n , R , T_3 et ρ . Préciser les signes de W_{34} et Q_{34} .

Q5. 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.

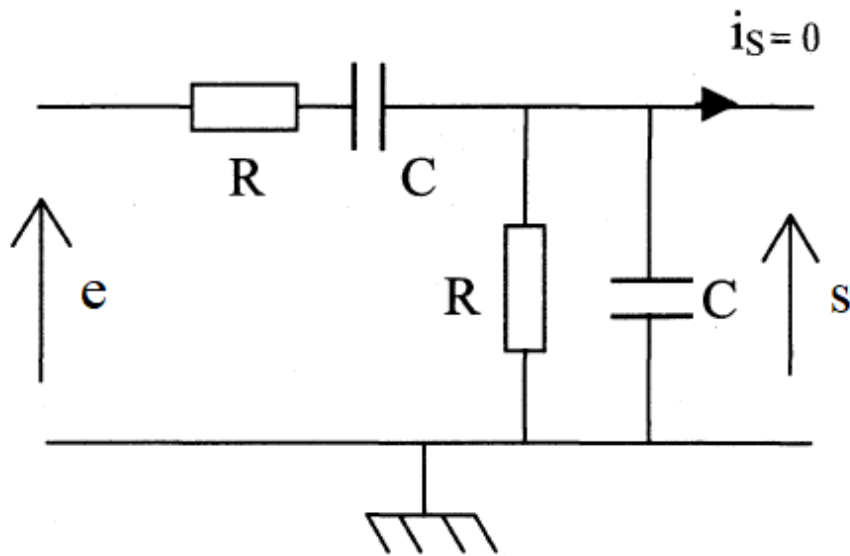
Q6. Le régénérateur étant idéal, on a $Q_{23} + Q_{41} = 0$. Quelle est alors, sur le plan énergétique, la grandeur coûteuse (pour l'utilisateur) de ce système sur un cycle ?

Q7. La grandeur énergétique utile est le travail fourni par le fluide sur le cycle. En déduire que le rendement a pour expression $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_3}$. Commenter.

Q8. Faire l'application numérique. Commenter.

Partie II -Filtre de Wien

Soit le filtre de Wien schématisé ci-dessous, où les résistances R sont identiques ainsi que les capacités C des condensateurs.



Ce filtre est alimenté par une tension d'entrée $e(t) = E \cos(\omega t)$.

En régime sinusoïdal forcé, on a à la sortie une tension $s(t) = S \cos(\omega t + \phi)$.

On associe à ces grandeurs les grandeurs complexes :

$\underline{e} = \underline{E}e^{j\omega t}$ avec $\underline{E} = E$ et $\underline{s} = \underline{S}e^{j\omega t}$ avec $\underline{S} = S e^{j\phi}$.

On posera $\omega_0 = \frac{1}{RC}$ et $x = \frac{\omega}{\omega_0}$.

Q9. Par analyse du comportement asymptotique des dipôles à basse et à haute fréquence, déterminer la nature du filtre réalisé avec le circuit.

Q10. Nommer les grandeurs \underline{E} et \underline{S} et exprimer la fonction de transfert \underline{H} en fonction de ces dernières.

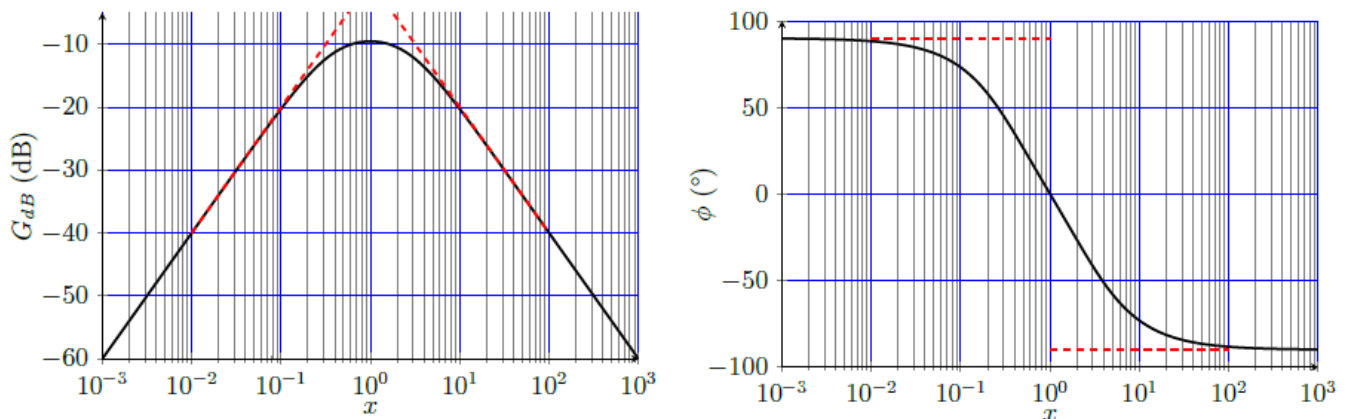
Q11. Déterminer la fonction de transfert \underline{H} du filtre et la mettre sous la forme

$$\underline{H} = \frac{H_0}{1 + jQ\left(x - \frac{1}{x}\right)}$$

Vous préciserez les valeurs de H_0 et Q .

Q12. Pour quelle pulsation le gain G de ce filtre est-il maximal ? Que valent alors le gain en décibel G_{dB} et la phase ϕ ?

On donne ci-dessous les diagrammes de Bode de ce filtre.



Q13. En exploitant la fonction de transfert, retrouver les pentes des asymptotes des diagrammes de Bode en gain et en phase.

Q14. Définir les pulsations de coupure et la bande passante du filtre.

Q15. Mesurer la bande passante en vous appuyant sur les diagrammes de Bode et retrouver la valeur du facteur de qualité.

Q16. Calculer la fréquence propre f_0 pour $R = 1,0 \text{ k}\Omega$ et $C = 500 \text{ nF}$. Déterminer l'expression du signal de sortie du filtre si le signal d'entrée est

$$e(t) = E_0 + E_0 \cos(2\pi f t) + E_0 \cos(10 \cdot 2\pi f t) + E_0 \cos(100 \cdot 2\pi f t),$$

avec $E_0 = 10\text{V}$ et $f = 30\text{Hz}$.

Q17. Représenter les spectres en amplitude des signaux d'entrée et de sortie.

Partie III - Synthèse du plexiglass

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

La marque Plexiglass a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm.

Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois « verre acrylique ».

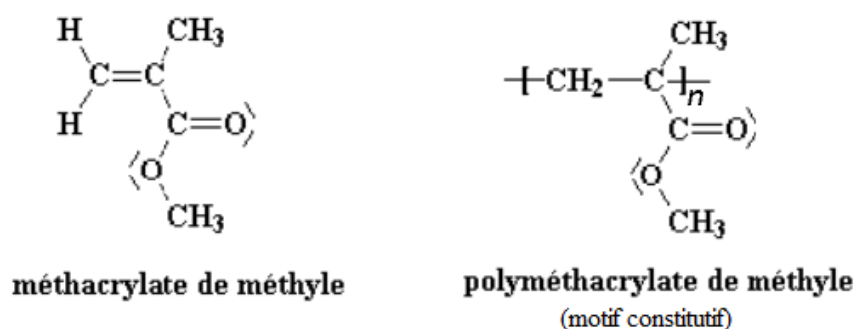


FIGURE 1 – Formules du monomère et d'un motif du polymère constitutif du plexiglass

Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu. La suite de l'étude concerne la cinétique de la polymérisation du PMMA.

III.1) Synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

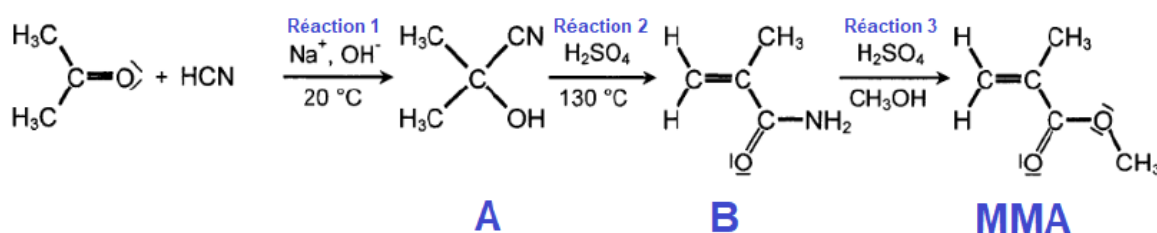


FIGURE 2 – Synthèse du MMA (monomère du PMMA)

Q18. Donner le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H₂O, sans oublier de faire figurer les doublets d'électrons non liants.

Q19. Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison CN sachant que les numéros atomiques du carbone et de l'azote sont respectivement de 12 et 13.

Q20. Justifier que la molécule HCN est polaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.

Q21. On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

Au cours de la réaction 1 (Figure 2) il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na⁺ et OH⁻.

Q22. Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).

Q23. Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse m = 2,0 g de Na(OH) dans un volume V = 3,0 L d'eau.

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acidobasiques en figure 3.

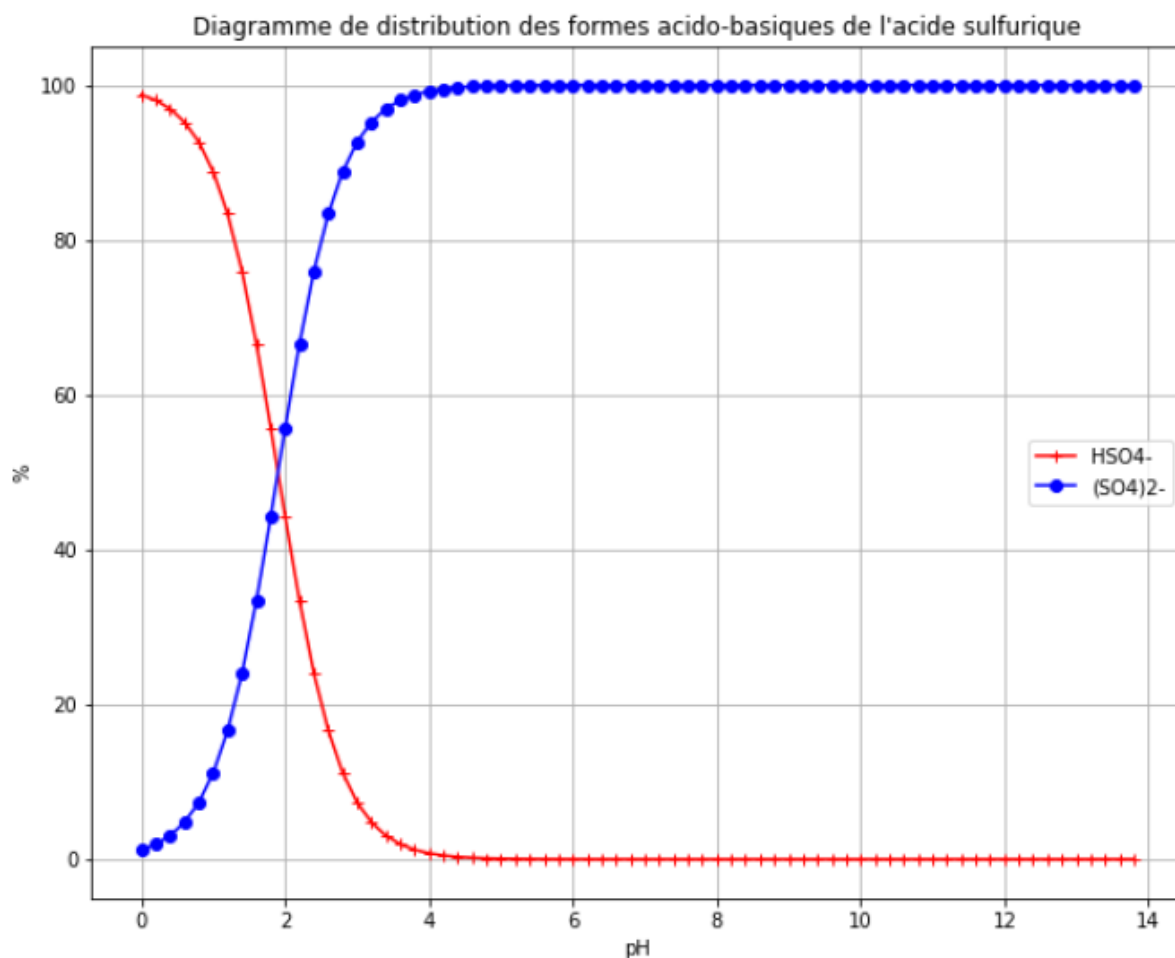


FIGURE 3 – Diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique.

Q24. Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.

Q25. Déduire de ce diagramme le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$. Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.

Q26. Écrire le bilan de la réaction 3 sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le MMA pourra être noté $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

III.2) Étude d'un sous-produit : le sulfate d'ammonium

À l'issue de la réaction 3, on souhaite séparer les différents constituants obtenus, dont le sulfate d'ammonium que l'on cherche à faire précipiter. Nous allons nous intéresser à la solubilité de sulfate d'ammonium.

Q27. Justifier que le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est très soluble dans l'eau.

Q28. Sachant que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se dissout dans l'eau sous la forme d'ions NH_4^+ et SO_4^{2-} , déterminer sa solubilité molaire puis massique à 25°C dans de l'eau pure.

Parmi les multiples applications du sulfate d'ammonium, il y a son utilisation comme engrais pour acidifier des sols alcalins.

Q29. Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ ? Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

Q30. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^- .

III.3) Cinétique de la polymérisation du PMMA

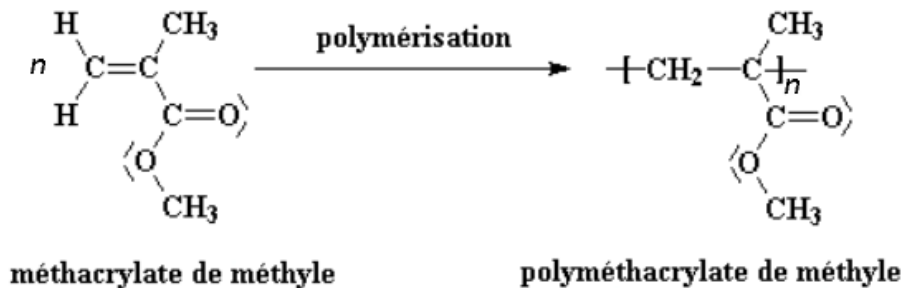


FIGURE 4 – Réaction de polymérisation du MMA en PMMA.

Q31. Dans un modèle simple, la cinétique de réaction de polymérisation est d'ordre 1. Donner la forme de la loi de vitesse de la polymérisation de constante k en fonction de la concentration en monomère $[\text{MMA}]$. Préciser l'unité de k .

Q32. En déduire la loi d'évolution temporelle de la concentration en monomère $[\text{MMA}](t)$. On précise qu'il faut prendre, pour l'espèce MMA, un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour exprimer sa vitesse de disparition.

Q33. Établir la relation entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse k .

Q34. Citer la loi d'Arrhénius. Dans le cas où la température de polymérisation varie de 50°C à 55°C , exprimer puis calculer la variation relative de la vitesse de polymérisation.

Données pour cette partie :

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Masse molaire de $\text{Na}(\text{OH})$: $M_{\text{Na}(\text{OH})} = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Énergie d'activation de la polymérisation du MMA : $E_A = 162 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$;
- $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_a = 9,2$;
- Produit de solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans l'eau à 25°C : $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 773$.

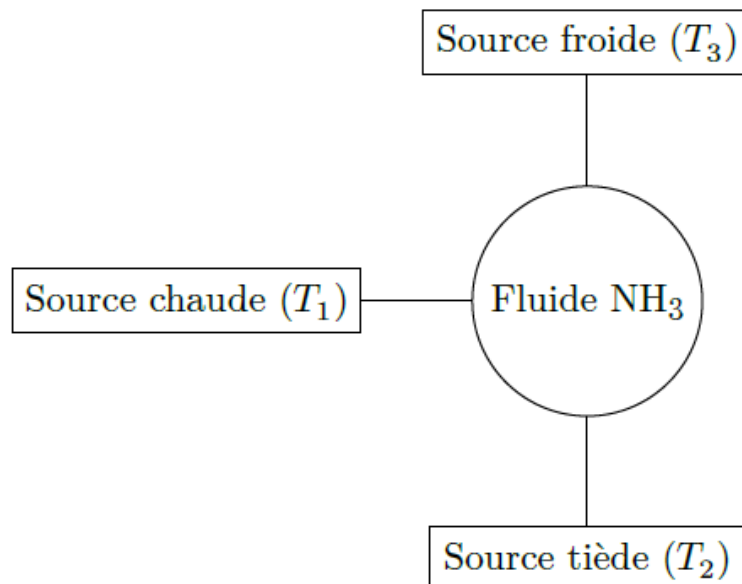
Partie IV - Machines frigorifiques

IV.1) Machine frigorifique à absorption

De l'avis de l'historien Hugo Obermaier (1877–1946), dès le paléolithique inférieur (100 000 ans avant Jésus-Christ), les hommes ont commencé à utiliser le froid existant dans les grottes pour conserver le gibier. Sans comprendre ces phénomènes, ces hommes utilisaient sans doute l'abaissement de température produit en partie par l'évaporation de l'eau, en partie par la détente de l'air dans les crevasses communiquant avec l'extérieur.

Q35. À partir de considérations simples, expliquer ces deux hypothèses. On pourra raisonner sur l'humidité de l'air et préciser le modèle de détente.

Au début du XIX^e siècle, des procédés d'obtention de froid artificiel ont vu le jour. La première machine à atteindre une importance industrielle généralisée fut celle du français Ferdinand Carré qui, en 1859, déposa un brevet pour un réfrigérateur à absorption utilisant l'ammoniac comme fluide frigorigène. Son principe est schématisé ci-dessous.



Une réfrigérateur à absorption est un récepteur thermique fonctionnant par contact avec trois « thermostats », sans recevoir de travail mécanique.

La source chaude à la température T_1 est constituée par le système de chauffage de la machine (un brûleur par exemple). La source tiède à la température T_2 est constituée par la salle dans laquelle se trouve la machine. La source froide à la température T_3 est constituée par l'enceinte à refroidir. On a $T_1 > T_2 > T_3$.

On désigne par Q_1 , Q_2 et Q_3 les transferts thermiques reçus par le fluide au cours d'un cycle de la machine, respectivement lors des contacts avec les sources chaude, tiède et froide.

Q36. Déterminer les signes des transferts thermiques Q_1 , Q_2 et Q_3 .

Q37. Comparer les valeurs absolues $|Q_1|$ et $|Q_2|$. Commenter.

Q38. Définir le coefficient de performance (noté COP) de cette machine et donner son expression littérale.

Q39. En utilisant les deux principes de la thermodynamique sur un cycle, montrer que $COP \leq COP_{max}$. On exprimera COP_{max} en fonction de T_1 , T_2 et T_3 .

Q40. Étudier la limite de COP_{max} lorsque la température T_1 du système de chauffage de la machine devient très grande. Interpréter l'expression obtenue.

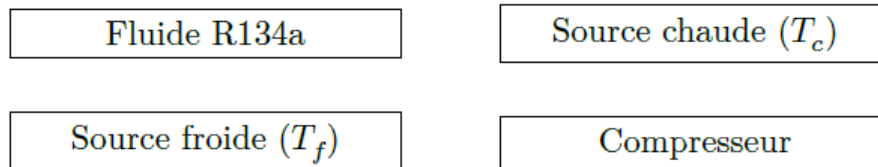
Q41. Quel avantage de ce type de machine peut-on prévoir par rapport à une machine à compression de fluide ?

À partir de 1885, le système à compression de vapeurs liquéfiables commença à prendre le net avantage qui est devenu éclatant au cours du xx^e siècle.

IV.2) Machine frigorifique à compression de vapeur

On considère une machine frigorifique constituée d'un compresseur, d'un condenseur, d'un détendeur et d'un évaporateur, dans lesquels circule un fluide frigorigène R134a.

Q42. Sur un schéma de principe, identifier les différents transferts énergétiques qui interviennent au sein de la machine entre les différents éléments schématisés ci-dessous et donner leur signe.



Q43. Quel est le rôle du condenseur et au contact de quel élément parmi ceux mentionnés ci-dessus doit-il être mis ?

Q44. Quel est le rôle de l'évaporateur et au contact de quel élément parmi ceux mentionnés ci-dessus doit-il être mis ?

Q45. Définir l'efficacité de cette machine puis déterminer l'expression de l'efficacité de la machine de Carnot correspondante.

FIN

