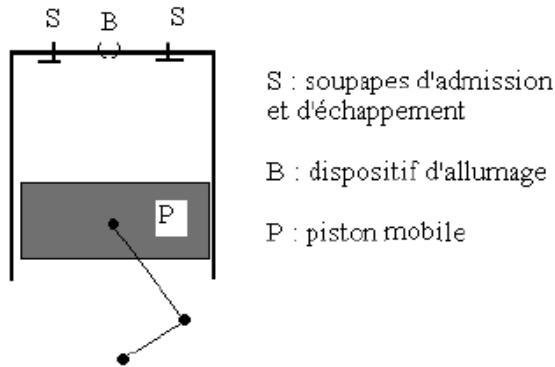


Problème N°1 : Etude d'un moteur à essence (Petites Mines 200_)

Afin de simplifier le problème, on suppose que le moteur est constitué d'un seul cylindre dont le schéma en coupe est représenté ci-dessous. Les contraintes de fabrication et d'utilisation imposent de ne pas dépasser une pression de 50 bars dans le cylindre. Dans tout le problème, les gaz, quels qu'ils soient, sont assimilés à des gaz parfaits de rapport $\gamma = 1,4$ et on rappelle $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Toutes les transformations seront considérées comme mécaniquement réversibles.



A- Quelques questions préliminaires sur les moteurs thermiques

En 1824, Carnot postulait le principe suivant « Pour qu'un système décrive un cycle moteur, il doit nécessairement échanger de l'énergie avec au moins deux sources à des températures différentes... »

A-1 Justifier le fait qu'un cycle monotherme ne puisse être moteur.

A-2 On considère un système décrivant un cycle moteur ditherme. La machine reçoit de la source chaude S_1 , à la température T_1 , le transfert thermique Q_1 , et de la source froide S_2 , de température T_2 , le transfert thermique Q_2 .

A-2-a A quelle condition le rendement d'un tel moteur est-il maximal ? Le définir et l'exprimer en fonction de T_1 et T_2 .

A-2-b Dans quels sens s'effectuent les transferts thermiques ? Quels sont les signes de Q_1 et Q_2 ? Justifier. (Pour cette justification on pourra se placer dans le cas du A-2-a)

A-3 Dans le cas où le cycle décrit n'est pas réversible :

A-3-a Exprimer la création d'entropie $S_{\text{créée}}$ sur un cycle en fonction de Q_1 , Q_2 , T_1 et T_2 .

A-3-b Déterminer alors le rendement du moteur en fonction de T_1 , T_2 , Q_1 et $S_{\text{créée}}$.

B- Le moteur à explosion

Le principe de fonctionnement est le suivant :

- [O→A] : Phase d'admission. Le mélange gazeux est constitué d'air et de $n = 2.10^{-4}$ mol d'essence. Il est admis de façon isobare à la pression P_A dans le cylindre. La soupape d'admission est refermée. Le mélange air-carburant se trouve alors dans les conditions $V_1 = 1\text{L}$, $P_A = 1$ bar, $T_1 = 293\text{K} = 20^\circ\text{C}$.

Le gaz subit alors la suite de transformations suivantes :

- [A→B] : compression adiabatique réversible. $V_B = V_A/8$.
- [B→C] : une étincelle provoque la combustion isochore, instantanée, de toute l'essence.
- [C→D] : détente adiabatique réversible ; on donne $V_D = V_A$;
- [D→A] : refroidissement isochore. (La pression chute à cause de l'ouverture du cylindre vers l'extérieur)
- [A→O] : refoulement isobare des gaz vers l'extérieur à la pression P_A . C'est l'échappement.

Dans toute l'étude de ce modèle de moteur à explosion, on suppose constant le nombre total de moles gazeuses.

B-1 Représenter l'ensemble des transformations sur un diagramme (P, V). Indiquer le sens de parcours. Commenter.

B-2 Pourquoi parle-t-on de moteur à combustion interne ?

B-3 Pourquoi parle-t-on de moteur à 4 temps ? Préciser les 4 temps.

Les étapes d'admission et de refoulement se compensent et on raisonnera donc sur le système fermé effectuant le « cycle » ABCD

B-4 Calculer n_A , le nombre de moles de gaz initialement admis dans le cylindre.

Le mélange gazeux est assimilé à un gaz parfait de rapport $\gamma = 1,4$

B-5

B-5-a Déterminer la pression du mélange dans l'état B.

B-5-b Déterminer la température du mélange dans l'état B.

B-5-c On devrait en réalité prendre $\gamma = 1,34$. Suggérer une justification.

B-5-d Le mélange air-essence s'enflamme spontanément à 330°C, ce que l'on souhaite éviter... Calculer le taux de compression $\tau = V_A/V_B$ maximal permettant d'éviter cet « autoallumage » entre A et B. Pour l'application numérique de cette question - uniquement - on prendra $\gamma = 1,34$.

B-6 L'étude détaillée de la combustion sera faite dans la partie chimie de l'épreuve. On supposera ici $T_C=2100K$. Calculer P_C . Respecte-t-on la contrainte de pression mentionnée en introduction ? En réalité la pression maximale est légèrement inférieure. Proposer une justification.

B-7 Calculer la température en D.

B-8

B-8-a Exprimer, en fonction de C_{vm} , n et des températures puis en fonction de n , R , γ et des températures, le travail *fourni* par le gaz au système mécanique au cours d'un cycle. Le calculer. C_{vm} représente la capacité thermique molaire à volume constant du mélange gazeux.

B-8-b Définir le rendement du cycle, l'exprimer en fonction des différentes températures, le calculer.

B-9 Le moteur effectue 2500 cycles par minute. Quelle est sa puissance ? La calculer. Combien le piston effectue-t-il d'allers-retours par minute ?

C- Bilan entropique

C-1 Le refroidissement isochore DA s'effectue au contact de l'atmosphère, à la température T_A .

C-1-a Exprimer la variation d'entropie ΔS du gaz lors de cette transformation en fonction des différentes températures.

C-1-b Exprimer l'entropie échangée.

C-1-c En déduire l'entropie créée au sein du mélange gazeux, la calculer.

C-1-d Commenter le résultat : quelle est la cause d'irréversibilité ?

C-2 Y a-t-il eu création d'entropie au sein du gaz lors des évolutions : AB, BC et CD ? Dans l'affirmative, quel type d'irréversibilité en est la cause ?

Problème 2 : Quelques expériences à l'aide d'un baromètre

Nous allons dans la première partie de ce problème envisager différentes expériences réalisables (ou pas !) à l'aide d'un baromètre. Les différentes parties sont indépendantes et certaines questions intermédiaires aussi.

ATTENTION : → Pour les applications numériques, on n'exprimera qu'un ordre de grandeur.
→ Les réponses aux questions doivent être concises.

A- PREMIERE PARTIE : Mesure de la hauteur d'un building à l'aide d'un baromètre

On se propose de déterminer la hauteur du building 'Yi-Ling-Yi' situé à Taïpeh, capitale de Taïwan, de différentes façons :

A-I : Première méthode : Utilisation directe du baromètre

Le fluide étudié ici est l'atmosphère terrestre. Le principe fondamental de la statique des fluides s'écrit ici : $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ (si l'axe Oz est dirigé verticalement vers le haut, où P est la pression, ρ la masse volumique du fluide et g la norme du champ de pesanteur terrestre).

Données numériques : $g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et $T_0 = 300 \text{ K}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$, constante universelle de gravitation $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2\text{.kg}^{-2}$, rayon de la terre $R_T = 6400 \text{ km}$.

A-I-1 : On assimile localement l'air à un gaz parfait isotherme à la température T_0 . Quelle est l'expression de la masse volumique ρ en fonction de la masse molaire de l'air M, de la pression P, de la constante des gaz parfaits R et de la température T_0 ?

A-I-2 : La masse molaire de l'air est $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$. Justifier ce nombre.

A-I-3 :

A-I-3-a : Dédurre, des questions précédentes, l'expression littérale de la pression en fonction de l'altitude z, de M, g, R, T_0 et P_0 (pression atmosphérique au sol), en admettant que g reste constant dans l'atmosphère.

A-I-3-b : Justifier l'hypothèse 'g constant' (on donnera un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche atmosphérique).

A-I-4 : Le baromètre indique une pression de $P_0 = 1010 \text{ mbar}$ au niveau du sol et $P = 950 \text{ mbar}$ en haut de la tour.

A-I-4-a : En déduire que la hauteur H de celle-ci peut s'écrire sous la forme approchée : $H = k \cdot \frac{P_0 - P}{P_0}$, où k

est une constante dont on définira l'unité, la valeur approximative et la signification. (on rappelle que $e^x \approx 1 + x$ pour x proche de 0)

A-I-4-b : Donner l'ordre de grandeur de H.

A-II : Deuxième méthode : Utilisation indirecte du baromètre

SUPPRIME...

B- DEUXIEME PARTIE : THERMODYNAMIQUE DU BAROMETRE

B-I : Capacités thermiques

On définit une capacité calorifique à volume constant C_V , et une capacité calorifique à pression constante C_P .

B-I-1 : Rappeler les définitions de C_V et C_P .

B-I-2 : Proposer en quelques lignes une méthode simple pour mesurer C_P .

B-I-3 : Pour un solide, ces deux capacités sont considérées comme identiques. Pour quelle raison ?

Peut-on identifier C_P et C_V pour un gaz ? Pourquoi ?

Quelle relation relie C_P et C_V pour un gaz parfait ? (à redémontrer)

B-II : Calorimétrie

Le baromètre, assimilé à un corps solide de capacité calorifique C , est initialement à une température T_1 . On le plonge dans un lac dont la température T_0 est constante et on attend l'équilibre thermique. On définit la variable x

par : $x = \frac{T_1}{T_0}$.

B-II-1 : Exprimer la variation d'entropie du baromètre ΔS_B en fonction de C et de x ($C = C_P = C_V$).

B-II-2 : Exprimer la variation d'entropie du lac ΔS_L en fonction de C et de x .

B-II-3 : En déduire que la variation d'entropie de l'ensemble « baromètre + lac » est : $\Delta S_{B+L} = C \left[(x-1) - \ln x \right]$.

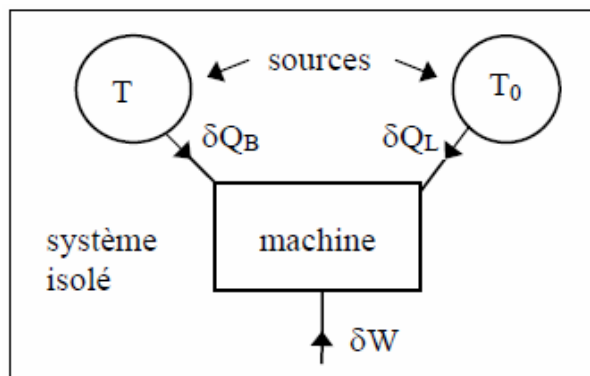
B-II-4 : Montrer graphiquement que ΔS_{B+L} est toujours positive.

B-II-5 : Quelle est l'entropie créée lors de cet échange de chaleur ?

B-III : Machine thermique avec pseudo-source

Le baromètre est initialement à une température T_1 . On dispose d'un lac dont la température T_0 est constante, avec $T_1 > T_0$. A l'aide de ces deux sources, on fabrique un moteur dont la machine effectue des cycles réversibles. Le schéma classique de ce moteur figure ci-dessous. Soient δQ_B et δQ_L les transferts thermiques échangés par la machine avec le baromètre et avec le lac, et δW le travail du moteur fourni au cours d'un cycle.

Au cours d'un cycle, la température du baromètre passe de la valeur T (comprise entre T_1 et T_0) à $T + dT$.



B-III-1 : Quelle relation a-t-on entre δW , δQ_B et δQ_L ?

B-III-2 : Quelle relation a-t-on entre δQ_B , δQ_L , T et T_0 ?

B-III-3 : Le moteur s'arrête de fonctionner lorsque la température du baromètre atteint la valeur T_0 .

Exprimer alors les valeurs de Q_B et Q_L en fonction de T_1 et T_0 .

B-III-4 : Définir le rendement de ce moteur en fonction de W et Q_B , puis en fonction de C , T_1 et T_0 .

Problème 3 : CHIMIE : Le fer et ses ions (Petites Mines)

Les valeurs données sont à 25°C, température de travail.

D- Données structurales

Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Premiers éléments chimiques (par Z croissant) : H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...

- D.1) La masse molaire du fer est $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa masse volumique est $\mu \approx 7,9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ en phase solide ; sans préjuger de la structure réelle du cristal, en déduire un ordre de grandeur de la distance entre les noyaux.
- D.2) Le fer est un métal de transition de numéro atomique $Z = 26$. Déterminer sa configuration électronique puis sa position dans la classification périodique des éléments.
- D.3) Par analyse du spectre d'émission, on détecte dans la couronne solaire des ions Fe^{13+} (oui, 13, ce qui témoigne d'une température de l'ordre de 10^6 K !) ; quel est l'élément dont l'atome est isoélectronique de cet ion exotique ? Entre cet atome et l'ion Fe^{13+} , lequel présente le plus grand rayon (à justifier) ?
- D.4) Lorsqu'on compare les potentiels rédox standards des couples du type X^{2+}/X dans la ligne du fer, on constate que celui du manganèse est anormalement bas, ce qui signifie que Mn se transforme plus facilement en X^{2+} que ses voisins (... ^{24}Cr , ^{25}Mn , ^{26}Fe ...) ; interpréter ce fait en relation avec les structures électroniques de valence des cations obtenus.

E- Analyse d'une méthode de dosage

Données : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$; $E_1^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$; $E_2^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

- E.1) On envisage le dosage potentiométrique des ions fer(II) par des ions cérium(IV) (ions ferreux et ions cériques) : écrire la réaction de dosage. Quelle est la quantité d'électricité échangée pour un avancement de 1 mole ?
- E.2) On prépare un mélange initialement équimolaire (de même concentration) en ions fer(II) et cérium(IV).
- E.2.1) Faire un tableau d'avancement de la réaction, en notant C_0 la concentration initiale et ξ_V l'avancement volumique.
- E.2.2) Exprimer les potentiels E_1 du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, et E_2 du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en fonction des concentrations.
- E.2.3) Quelles relations simples aura-t-on entre les concentrations à l'équilibre des ions fer(II) et cérium(IV) d'une part, fer(III) et cérium(III) d'autre part ? Quelle relation a-t-on entre $E_{1\text{eq}}$ et $E_{2\text{eq}}$ à l'équilibre de la réaction ?
- E.2.4) En calculant $E_{1\text{eq}} + E_{2\text{eq}}$, en déduire la valeur du potentiel d'équilibre E_{eq} de cette solution, en fonction de E_1^0 et E_2^0 .
- E.3) Exprimer (en justifiant) la constante d'équilibre de la réaction de dosage : $K = f(E_1^0, E_2^0)$. Faire l'application numérique. Conclure.
- E.4) On dose une solution ferreuse contenant initialement a mol d'ions fer(II) dans un volume V_0 , par une solution d'ions cérium(IV) de même concentration ; la quantité d'ions cériques apportés à un stade donné du dosage est $y \cdot a$, avec $y \in [0, 2]$. Tout au long du dosage, on mesure la différence de potentiel E' entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode de référence au calomel saturée (E.C.S.). En représentant $E' = f(y)$, on obtient une courbe dont l'allure est figurée ci-contre. On rappelle qu'à 25 °C **le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'électrode normale à hydrogène vaut 0,25 V**.
- E.4.1) Schématiser le dispositif décrit en identifiant clairement les électrodes et la tension mesurée (on ne demande pas de détailler la structure de l'E.C.S.).
- E.4.2) D'après la question 2, donner la valeur du potentiel E' pour $y = 1$. En déduire la proportion d'ions ferreux résiduels (non dosés) lorsque $y = 1$, sous la forme $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Fe}^{2+}]_0$; conclure.
- E.4.3) Comparer les concentrations à l'équilibre des espèces du cérium lorsque $y = 2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 2$. En raisonnant de façon analogue sur les espèces du fer lorsque $y = 1/2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 1/2$.
- E.4.4) Compte tenu des questions précédentes, la courbe obtenue permettra-t-elle ou non un dosage précis (à justifier) ?
- E.4.5) Tracer l'évolution des quantités de tous les ions en fonction de y .

