

* Banque filière PT *

Epreuve de Physique II-B

Durée 4 h

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie.

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de thermodynamique et au problème de chimie, les barèmes des deux problèmes étant identiques.

La composition doit **impérativement** être faite sur **deux copies séparées et numérotées séparément**. Chaque copie et chaque page intercalaire doit porter l'indication "Thermodynamique" ou "Chimie".

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

*Chaque candidat reçoit deux feuilles de papier millimétré,
à utiliser pour la résolution du problème de chimie et à rendre avec la copie de chimie.*

THERMODYNAMIQUE

Ce problème aborde différents aspects de l'étude d'un moteur thermique.

On suppose, pour simplifier, que le moteur est constitué d'un cylindre unique de volume égal à un litre.

Les contraintes de fabrication et d'utilisation imposent de ne pas dépasser une pression de 50 bars dans le cylindre. On rappelle que $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Dans tout le problème les gaz, quels qu'ils soient, sont assimilés à des gaz parfaits de rapport $\gamma = 1,4$. Le piston est couplé à un système mécanique de sorte que les transformations seront considérées comme **mécaniquement réversibles**.

La constante molaire des gaz parfaits vaut : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

I. Moteur de Carnot

L'air enfermé dans un cylindre subit la suite de transformations réversibles suivantes :

- $A \rightarrow B$: isotherme
- $B \rightarrow C$: adiabatique
- $C \rightarrow D$: isotherme
- $D \rightarrow A$: adiabatique.

Les coordonnées de l'état A sont : $P_A = 1 \text{ bar}$, $V_A = 1 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$.

Dans l'état B, $V_B = V_A/8$ et, dans l'état C, $P_C = 50 \text{ bars}$.

I.1 Représenter, sur la copie, l'allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron

- I.2**
- a. Déterminer et calculer la valeur de la pression en B
 - b. Déterminer et calculer la valeur de la température en C.
 - c. Etablir la relation $P_A \cdot P_C = P_B \cdot P_D$.
 - d. Calculer la valeur de la pression en D.

I.3 Calculer le travail fourni par le gaz au système mécanique sur un cycle.

I.4 Calculer la chaleur fournie par la source chaude au gaz sur un cycle.

- I.5**
- a. Calculer le rendement.
 - b. Retrouver ce résultat après avoir rappelé l'expression du rendement d'un moteur cyclique de Carnot (moteur cyclique ditherme réversible).

I.6 Calculer la puissance du moteur, sachant que le fluide effectue 5000 cycles par minute. Exprimer cette puissance en chevaux-vapeur ($1 \text{ Ch} = 735 \text{ W}$).

I.7 Que pensez vous des performances de ce moteur de Carnot ?

II . Moteur à explosion.

Au point A le cylindre contient maintenant un **mélange** supposé homogène gazeux d'air et de $n' = 2 \cdot 10^{-4}$ mol d'essence .

On a toujours , en A : $P_A = 1 \text{ bar}$, $V_A = 1 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$; en B , $V_B = V_A / 8$.

Le mélange gazeux subit la suite de transformations suivantes :

- $A \rightarrow B$: compression adiabatique réversible ;
- $B \rightarrow C$: combustion isochore de toute l'essence ; cette évolution est également adiabatique pour l'ensemble du système réactif ;
- $C \rightarrow D$: détente adiabatique réversible ; on donne $V_D = V_A$;
- $D \rightarrow A'$: refroidissement isochore ; on donne $T_{A'} = T_A$.

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

- II.1** a. Déterminer la pression du mélange dans l'état B .
b. Déterminer la température du mélange dans l'état B .

- II.2** Le "pouvoir calorifique" de l'essence est $\Pi' = 5910 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
a. Calculer la température en fin de combustion au point C .
b. Calculer la pression P_C .
c. Respecte-t-on les contraintes mentionnées en introduction ?

Dans la réalité, la combustion n'est pas instantanée, d'où une valeur moins élevée de la pression maximale.

Dans la suite de l'étude de notre modèle, on supposera la combustion $B \rightarrow C$ isochore , et on prendra $T_C = 2100 \text{ K}$.

- II.3** Calculer la température en D

- II.4** a. Calculer le travail fourni par le gaz au système mécanique sur un "cycle" .
b. Calculer la chaleur algébrique Q_{DA} fournie sur un "cycle" par la source froide.

- II.5** a. Sur un aller-retour du piston, calculer la variation d'énergie interne ΔU du mélange gazeux .
b. A-t-on $\Delta U = 0$? Pourquoi ?

- II.6** a. Comment définir le rendement ?
b. Le calculer.

II.7 Le piston effectue $N = 5000$ aller-retours par minute, mais la moitié de ces aller-retours correspond aux phases de remplissage en gaz frais et de refoulement des gaz d'échappement (sans explosion!); ces phases de remplissage et de refoulement, supposées isobares à la pression P_A , se compensent.

Quelle est la puissance du moteur, exprimée en chevaux-vapeur ? (1 Ch = 735 W)

III . Bilan entropique

III.1 On considère maintenant un fluide décrivant un **cycle ditherme moteur** (la source chaude est de température T_2 , et la source froide de température T_1).

- Exprimer la création d'entropie $S_{créée}$ au sein du fluide, **sur un cycle**, en fonction notamment des chaleurs reçues par le fluide, en provenance des deux sources.
- En déduire l'expression du rendement en fonction de T_1 , T_2 , Q_2 (chaleur fournie au fluide par la source chaude) et de la création d'entropie $S_{créée}$.
- Quels enseignements peut-on en déduire, quant à l'optimisation du rendement du moteur ditherme, à valeurs données de T_2 et Q_2 ?

III.2 On suppose que le refroidissement isochore DA évoqué dans la partie II est effectué au contact thermique d'une source froide de température T_1 égale à T_A .

- Exprimer et calculer la création d'entropie $S_{créée}$ au sein des n moles de gaz parfait.
- Commenter le résultat: quelle est la cause d'irréversibilité?

III.3 Indiquer, sans calcul, s'il y a création d'entropie au sein du gaz lors de l'évolution BC du cycle évoqué dans la partie II et, dans l'affirmative, quel type d'irréversibilité peut en être la cause.

IV . Vaporisation

A $T = T_A = 300 K$, la pression de vapeur saturante de l'essence est $P_{sat}(T_A) = 0,15 \text{ bar}$.

IV.1 Montrer que l'essence est sous forme de vapeur sèche non-saturante, au point A de la partie II (moteur à explosion); on rappelle que la quantité totale de matière gazeuse dans le cylindre vaut sensiblement $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

IV.2 On cherche à déterminer l'état de l'essence au point B.

On donne la chaleur latente molaire de vaporisation de l'essence en fonction de la température: $L = A_l - B_l \cdot T$, avec $A_l = 54,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $B_l = 77,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- En utilisant la relation de Clapeyron relative à la vaporisation, déterminer la loi $P_{sat}(T)$ en fonction de $P_{sat}(T_A)$, A_l , B_l , T_A , R et de la température T ; on négligera le volume molaire du liquide devant celui de la vapeur, assimilée à un gaz parfait.
- En déduire la valeur, en bar, de $P_{sat}(T_B)$ à la température $T_B = 690 K$ (température supposée inférieure à la température critique).
- Quel est l'état de l'essence au point B du "cycle" étudié dans la partie II ?

IV.3 En s'appuyant sur l'allure du diagramme entropique molaire de l'essence, pouvait-on prévoir le résultat trouvé ci-dessus au 2.c, sachant qu'au point A l'essence est sous forme de vapeur sèche non-saturante.

V. Echanges thermiques dans le moteur à explosion

Dans la réalité, le brutal abaissement de la pression, lors de l'étape DA du "cycle" du moteur à explosion évoqué dans la partie II, est dû à l'ouverture de la soupape d'échappement.

En revanche, des échanges thermiques ont lieu, à travers les parois du cylindre, pendant toute la durée du "cycle", entre le mélange gazeux situé dans le cylindre et l'eau de refroidissement du moteur. Il est en effet nécessaire de maintenir le moteur et l'huile à des températures raisonnables, la température moyenne des gaz dans le cylindre étant élevée.

L'objet de la fin de cette étude est l'obtention de l'**ordre de grandeur** de cette fuite thermique.

Le matériau constituant le cylindre, homogène isotrope, est de masse volumique μ , de capacité thermique massique c et de conductivité thermique λ . On **modélise** la paroi du cylindre par une paroi **plane** d'épaisseur d et de surface S . On considère que la température ne dépend que d'une dimension cartésienne et du temps : $T = T(x,t)$, où Ox est l'axe orthogonal à la paroi ; $x = 0$ correspond au point intérieur de la paroi (côté gaz, donc), et $x = d$ correspond à l'interface cylindre-eau de refroidissement.

V.1 a. Rappeler l'expression de la loi de Fourier, dans ce cas de conduction unidimensionnelle.

b. Etablir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $T(x,t)$: $\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

V.2 Dans le cadre précédent, on se place **maintenant en régime permanent**.

a. Montrer que $T(x)$ est une fonction affine, et préciser son expression littérale, sachant qu'en $x = 0$ $T = T'$, et que $T = T''$ en $x = d$.

b. La résistance thermique R_{th1} est définie par la relation $R_{th1} = \frac{T' - T''}{P_{th}}$, relation dans laquelle P_{th} désigne la puissance thermique passant des gaz à l'eau de refroidissement, à travers la paroi du cylindre. Déterminer l'expression de R_{th1} en fonction de d , λ et S .

c. Application numérique : on donne $S = 0.01 \text{ m}^2$, $d = 0.5 \text{ cm}$; calculer la résistance thermique R_{th1} , sachant que $\lambda = 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

En pratique, on considère que la puissance thermique P_{th} évacuée des gaz vers le circuit de refroidissement a pour valeur $P_{th} = \frac{T_G - T_R}{R_{th}}$ (T_G et T_R étant les valeurs respectives de la température moyenne des gaz dans le cylindre et de celle du circuit de refroidissement), la résistance thermique ayant pour valeur effective $R_{th} = 27 \cdot 10^{-3} \text{ KW}^{-1}$, du fait de phénomènes conducto-convectifs.

V.3 On donne : $T_G = 670 \text{ K}$ et $T_R = 330 \text{ K}$;

- a. Calculer la puissance thermique P_{th} évacuée vers le circuit de refroidissement
- b. En déduire la valeur de la chaleur (ou transfert thermique) Q_{refr} évacuée vers le circuit de refroidissement pendant deux aller-retours du piston (on rappelle que celui-ci effectue 5000 aller-retours par minute).
- c. On affirme souvent que, dans un moteur à explosion, les pertes thermiques dues au refroidissement sont du même ordre de grandeur que les pertes d'énergie dues à l'échappement des gaz. Les résultats trouvés aux questions II.4 et V.4.b vous semblent-ils en accord avec cette affirmation ?

CHIMIE

A PROPOS DU FER

Ce problème comporte quatre parties indépendantes.

Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

I. ETUDE STRUCTURALE DU FER ET DE SES IONS

I.1. Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'élément fer ainsi que des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . On rappelle que, pour le fer, $Z = 26$.

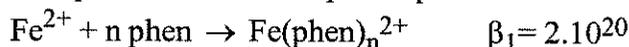
I.2. Le fer existe à l'état solide sous plusieurs variétés allotropiques dont le fer γ qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées (paramètre a).

Dans toute cette question I.2, on exposera en détail les différentes étapes de la démarche utilisée.

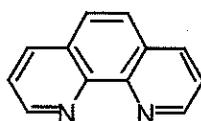
- Représenter la maille du réseau cubique à faces centrées. Localiser et dénombrer les différents sites interstitiels.
- Déterminer le rayon atomique R du fer γ , sachant que sa densité vaut $d = 7,87$.
- La fonte est un alliage fer-carbone, contenant de 2 à 5 % en masse de carbone. Est-il possible d'insérer, sans distorsion, un atome de carbone de rayon atomique $r = 0,091 \text{ nm}$ dans la maille du fer γ ?

II. DETERMINATION DE LA STOECHIOMETRIE DU COMPLEXE FER (II) - ORTHOPHENANTROLINE

La (1,10)-phénantroline donne avec les ions Fe^{2+} un complexe très stable d'une couleur rouge très intense, qui est utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction. L'équation de la réaction de formation du complexe en solution aqueuse peut s'écrire :



n est un entier et le symbole phen représente la molécule de (1,10)-phénantroline, de formule semi-développée :



On admet qu'il existe un seul complexe, c'est-à-dire **une seule valeur du nombre entier n** .

La méthode utilisée, pour déterminer n , consiste à mesurer l'absorbance A , à différentes longueurs d'onde, de mélanges ayant tous la même concentration totale $c_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{phen}]_0$, les notations c_0 , $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{phen}]_0$ représentant les concentrations initiales, c'est à dire avant toute réaction. On notera R le rapport $[\text{phen}]_0/c_0$.

II.1. On rappelle que lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée λ , l'absorbance A s'exprime de façon additive, d'après la loi de Beer-Lambert, en fonction des coefficients d'extinction molaire ϵ_i et des concentrations c_i des espèces absorbantes :

$$A = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i \quad , \quad l \text{ étant la longueur de la cuve .}$$

On admet que seuls les ions Fe^{2+} et le complexe absorbent aux longueurs d'onde considérées. En notant ϵ_1 et ϵ_2 les coefficients d'extinction molaires respectifs de Fe^{2+} et du complexe à la longueur d'onde λ (on suppose $\epsilon_2 > \epsilon_1$), exprimer l'absorbance A d'un des mélanges, en fonction des valeurs, **à l'équilibre**, des concentrations $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}]$.

II.2. Exprimer $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{phen}]_0$ en fonction de R et de c_0 .

II.3. a. Soit R_S la valeur de R lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques. Exprimer R_S en fonction de n .

b. L'étude expérimentale est réalisée dans les deux cas suivants : $R < R_S$ et $R > R_S$. Dans chacun de ces cas, déterminer le réactif limitant.

II.4. On cherche à établir l'expression de $\Delta A = A - A_0$ en fonction de R , où A représente l'absorbance du mélange et A_0 l'absorbance qu'aurait le mélange s'il n'y avait pas réaction. On distinguera deux cas : R inférieur à R_S et R supérieur à R_S .

a. Montrer que $\Delta A = c_0 \cdot l \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot R/n$ si $R < R_S$.

b. Montrer que $\Delta A = c_0 \cdot l \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot (1-R)$ si $R > R_S$.

c. Quelle est l'expression de ΔA pour $R = R_S$?

II.5. Comment peut-on obtenir la valeur de n à partir de la courbe $\Delta A = f(R)$?

II.6. Les valeurs de ΔA ont été déterminées expérimentalement à 500 nm, pour une concentration $c_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

R	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔA	0,20	0,46	0,72	0,98	1,20	1,46	1,73	1,44	0,72

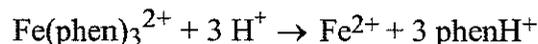
a. Déterminer graphiquement, sur papier millimétré, la valeur de R_S .

b. En déduire la valeur de n .

III. ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOCIATION DU COMPLEXE $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

III.1. Expliquer l'origine des propriétés acido-basiques de la (1,10)-phénantroline. Pourquoi un milieu acide favorise-t-il la dissociation du complexe ?

III.2. On étudie la décomposition du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, en milieu acide selon la réaction d'équation bilan :



On suppose, dans cette question, que l'addition d'acide se fait instantanément, à la date $t = 0$. Dans l'hypothèse d'une réaction totale d'ordre 1 par rapport au complexe, établir l'expression de la variation de la concentration en complexe en fonction du temps. La constante de vitesse sera notée k .

III.3. Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance d'une solution de complexe à une longueur d'onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentration $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en complexe, et $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique à l'instant $t = 0$.

On mesure l'absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26°C .

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t(min)	0	20	35	48	66	85
A	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640

- Vérifier graphiquement, sur papier millimétré, que la réaction est bien d'ordre 1.
- Déterminer la valeur de k à 26°C .

III.4. A des températures plus élevées, on peut utiliser la méthode des temps de demi-réaction. Donner la relation entre k et $t_{1/2}$ et déterminer l'énergie d'activation sachant que les mesures donnent la relation :

$$\ln t_{1/2} = -44,80 + 14900/T \quad (t_{1/2} \text{ étant exprimé en minutes et } T \text{ en Kelvin}).$$

IV. PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES DU COUPLE $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

Les valeurs des constantes globales de formation de ces deux complexes sont fournies en fin d'énoncé. Les deux espèces de ce couple oxydant/réducteur sont de couleurs très différentes : rouge intense pour $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ et bleu pâle pour $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. Cette propriété est utilisée dans les dosages d'oxydo-réduction, où une solution de complexe ferreux $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, appelée ferroïne, joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.

IV.1. Déterminer le potentiel standard à 25°C du couple $\text{Fe(phen)}_3^{3+}/\text{Fe(phen)}_3^{2+}$.

Dans toute la suite, on admet qu'en pratique ce potentiel standard a pour valeur $E_1^0 = 1,06 \text{ V}$.

IV.2. Le changement de couleur de l'indicateur se produit à un potentiel rédox de 1,12 V.

- A quel rapport de concentrations $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}] / [\text{Fe(phen)}_3^{3+}]$ correspond cette valeur ?
- Pourquoi le virage ne se fait-il pas pour un rapport égal à 1 ?
- Quelle couleur observe-t-on si la valeur du potentiel rédox est inférieure à 1,12 V ?

IV.3. La ferroïne est un indicateur très utilisé dans le dosage rédox des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} . On étudie le dosage de 100 mL d'une solution acidifiée de sulfate ferreux FeSO_4 (totalement dissous sous forme d'ions sulfate et d'ions ferreux) de concentration c inconnue par une solution de sulfate cérique (totalement dissous), de concentration $c' = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ce^{4+} .

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- Rappeler la définition générale du volume équivalent d'un dosage
- On constate expérimentalement que le volume équivalent de ce dosage a pour valeur : $v_e = 15,0 \text{ mL}$. En déduire la valeur de la concentration c .

- IV.4.**
- Tracer, sur la copie, l'allure de la courbe de variation du potentiel rédox de la solution en fonction du volume de solution de sulfate cérique ajouté.
 - Les valeurs des deux potentiels rédox standard apparents dans les conditions de ce dosage sont données en bas de la page de données. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de dosage. Commenter le résultat.
 - Calculer la valeur du potentiel rédox pour les volumes $0,5 v_e$, v_e et $1,5 v_e$.

IV.5. Utiliser ce qui précède pour justifier l'emploi de la ferroïne comme indicateur coloré dans ce dosage.

IV.6. Quel serait le matériel nécessaire pour réaliser le suivi potentiométrique de ce dosage ?

DONNEES :

- Numéro atomique du fer : $Z = 26$.
- Masse molaire atomique du fer : $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- pKa du couple acide-base ($\text{phenH}^+/\text{phen}$) dans lequel intervient la (1,10)-phénantroline : 5
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constantes globales de formation des complexes :
 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} : \beta_1 = 2.10^{20} ; \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} : \beta_2 = 10^{14}$.
- $\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K , F étant le symbole du Faraday .
- Potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_1^0 = 0,77 \text{ V}$ à 25°C .
- Valeurs, dans les conditions expérimentales du dosage de la question IV.4 , des potentiels standard apparents :

