
DST N°1
Révisions de PTSI

Lycée ANGEVIN - WALLON

4 septembre 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 8 pages numérotées 1/8, 2/8, ... 8/8.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Tout résultat non encadré ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le sujet comporte :

- un extrait d'annales de physique ;
- trois extraits indépendants d'annales de chimie.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

L'EMPLOI DE SA PROPRE CALCULATRICE EST AUTORISE.
L'ÉCHANGE DE CALCULATRICE EST INTERDIT.
L'EMPLOI DE TOUTE AUTRE AIDE, NOTAMMENT UN TÉLÉPHONE OU LA
CALCULATRICE D'UN CAMARADE, EST INTERDIT.

1.1 Étude préliminaire

On considère un système décrivant un cycle thermodynamique durant lequel il est susceptible d'échanger de la chaleur avec une ou deux sources thermiques ainsi qu'un travail avec le milieu extérieur.

On note :

- U et S respectivement l'énergie interne et l'entropie du système ;
- S_c l'entropie créée par le système durant le cycle complet ;
- W le travail reçu algébriquement par le système durant le cycle complet.

1. Quelles sont les valeurs particulières des variations d'énergie interne ΔU et d'entropie ΔS du système lorsque celui-ci décrit un cycle complet ?

On commence par traiter le cas particulier d'une machine monotherme échangeant de la chaleur avec une source à la température T_1 . On note Q_1 la chaleur reçue algébriquement par le système en provenance de la source.

2. En utilisant les deux premiers principes de la thermodynamique, montrer que dans ce cas le système peut uniquement recevoir du travail et fournir de la chaleur.
Quel est l'intérêt d'une telle machine ?
3. Quelles sont les valeurs de S_c , W et Q_1 lorsque l'évolution thermodynamique du système est réversible ?

On s'intéresse maintenant au cas d'une machine ditherme. On note Q_1 et Q_2 les chaleurs reçues algébriquement par le système durant le cycle complet en provenance respectivement des sources thermiques de température T_1 et T_2 . On supposera $T_1 < T_2$.

4. Montrer que Q_2 peut s'exprimer de deux façons différentes en fonction de Q_1 :
 - $Q_2 = \alpha_1 Q_1 - W$
 - $Q_2 = \alpha_2 Q_1 + \alpha_3 S_c$
 où α_1 est une constante, α_2 et α_3 deux expressions faisant intervenir T_1 et T_2 .

On se place par la suite dans le cas particulier où $\alpha_2 = -2$, $\alpha_3 S_c = -1 \text{ J}$ et $W = -0,5 \text{ J}$.

5. Quel est le type de machine thermique considéré ?
6. Déterminer les valeurs numériques respectives de Q_1 et Q_2 . Interpréter les signes de Q_1 et Q_2 .
7. Définir et calculer numériquement le rendement η de ce type de machine.
8. Déterminer l'expression de η en fonction de T_1 , T_2 , Q_2 et S_c . Interpréter l'expression de η lorsque l'évolution du système est réversible.

1.2 Moteur à explosion

Le moteur à explosion fonctionne sur le principe du cycle illustré par le diagramme de CLAPEYRON (P, V) de la figure 1.1. Ce cycle peut se décomposer en quatre transformations thermodynamiques consécutives subies par un mélange air-carburant initialement admis dans une chambre de combustion via une soupape d'admission :

- une compression isentropique (adiabatique réversible) du mélange (portion $1 \rightarrow 2$) ;
- une explosion du mélange à volume constant (portion $2 \rightarrow 3$) ;
- une détente isentropique du mélange (portion $3 \rightarrow 4$) ;
- une chute de pression du mélange à volume constant due à l'ouverture d'une soupape d'échappement (portion $4 \rightarrow 1$).

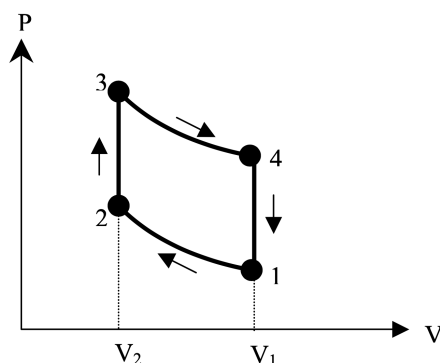


Fig. 1.1

On note :

- P_i , V_i et T_i , respectivement la pression, le volume et la température du mélange aux points i variant de 1 à 4 de la figure 1.1 (en remarquant que $V_3 = V_2$ et $V_4 = V_1$) ;
- Q_{23} , la chaleur algébrique reçue par le mélange lors de l'explosion ($2 \rightarrow 3$) ;
- Q_{41} , la chaleur algébrique reçue par le mélange lors de la chute de pression ($4 \rightarrow 1$) ;
- W , le travail algébrique reçu par le mélange lors du cycle complet ;
- C_v et C_p , respectivement les capacités calorifiques molaires isochore et isobare du mélange ;
- η_m le rendement du moteur ;
- $\gamma = C_p/C_v$.

On considérera le mélange air-carburant comme un système thermodynamique fermé assimilable à une mole de gaz parfait.

9. Déterminer les expressions de ΔU_{23} et ΔU_{41} , variations de l'énergie interne du mélange sur les portions respectives $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ du cycle.
10. En déduire les expressions de Q_{23} et Q_{41} . Déterminer et interpréter les signes de Q_{23} et Q_{41} .
11. Exprimer η_m en fonction de T_1 , T_2 , T_3 et T_4 .
12. Déterminer les expressions des rapports T_2/T_1 et T_3/T_4 en fonction de $K = V_1/V_2$ et γ .
13. En déduire l'expression de η_m en fonction de K et γ .
14. Application numérique : $\gamma = 1,5$ et $K = 9$. Calculer la valeur numérique de η_m .

1.3 Moteur de Stirling

On considère un fluide enfermé dans une enceinte close comportant deux pistons, un piston de déplacement P_d et un piston de travail P_t . Cette enceinte est constituée d'un cylindre creux ainsi que d'une zone de récupération de chaleur (cf. figure ci-dessous).

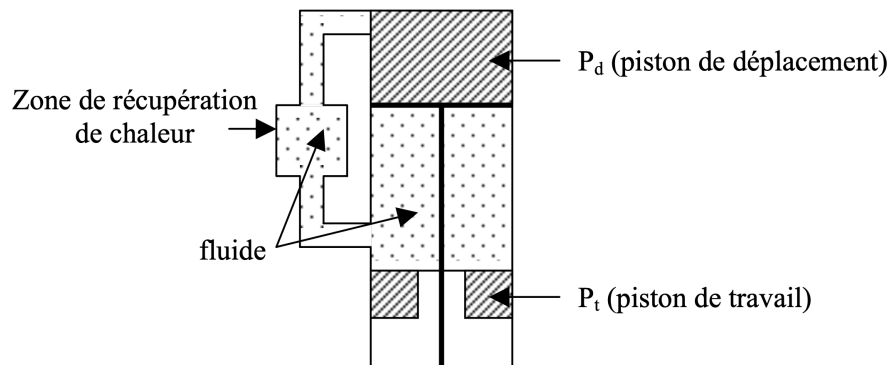


Fig. 1.2

Le moteur de STIRLING repose sur le cycle comportant les 4 étapes représentées sur les figures 1.3 à 1.4 décrites ci-dessous :

1. Compression isotherme (figure 1.3) : le fluide est comprimé de façon isotherme par le piston P_t à la température T_1 . On note V_1 le volume initial du fluide et V_2 son volume final ;
2. Chauffage à volume constant (figure 1.4) : le piston P_d descend et impose au fluide de traverser la zone de récupération de chaleur qui chauffe le fluide à volume constant. On note Q_2 la chaleur algébrique reçue par le fluide lors de cette étape ;
3. Détente isotherme (figure 1.5) : les deux pistons descendent ensemble ce qui permet au fluide de se détendre de façon isotherme à la température T_2 jusqu'au volume V_1 . On note respectivement W_3 et Q_3 le travail et la chaleur algébrique reçue par le fluide durant cette étape ;
4. Refroidissement à volume constant (figure 1.6) : le piston P_d remonte seul et le fluide traverse de nouveau la zone de récupération en lui cédant de la chaleur. On note Q_4 la chaleur algébrique reçue par le fluide lors de cette étape.

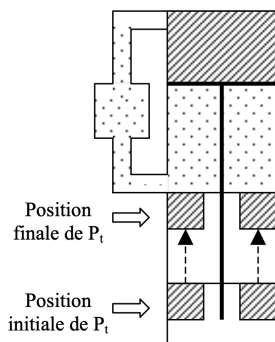


Fig. 1.3

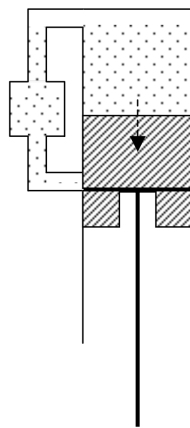


Fig. 1.4

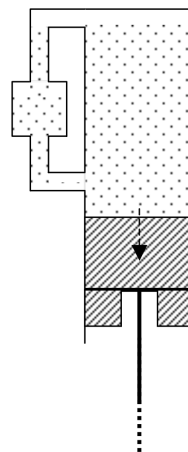


Fig. 1.5

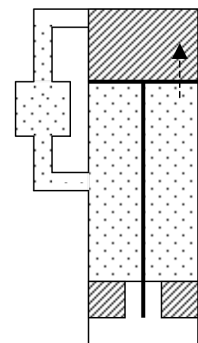


Fig. 1.6

On assimilera le fluide à un gaz parfait. On note R la constante des gaz parfait et n le nombre de moles du fluide. On supposera que la chaleur récupérée par la zone de récupération lors de l'étape de refroidissement du fluide est égale à celle fournie au fluide lors de l'étape de chauffage.

15. En déduire la relation entre Q_2 et Q_4 .
16. Déterminer l'expression de W_3 en fonction des données du problème. Déterminer et interpréter le signe de W_3 .
17. Déterminer l'expression de Q_3 .
18. Déterminer l'expression algébrique de W , travail reçu par le système lors d'un cycle complet.
19. En déduire le rendement η_m de ce moteur. Commenter ce résultat.

2 Chimie – 2019 E3A MP

2.1 Chimie du supraconducteur

Depuis la découverte du phénomène de supraconductivité, une partie de la recherche dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. En effet, les matériaux actuels nécessitent d'utiliser un système de refroidissement pour obtenir ces températures critiques au maximum de l'ordre de 130 K (-140°C). Une partie de la recherche sur ces matériaux consiste à en découvrir de nouveaux qui deviennent supraconducteurs à de hautes températures proches de la température ambiante (matériaux dit à « haute » température critique). En 2008, des chercheurs ont synthétisé des supraconducteurs contenant des atomes de fer ce qui a permis de mieux comprendre ce phénomène et constitue un pas vers la découverte de matériaux hautes températures.

2.1.1 Stabilité du fer en solution aqueuse

Les espèces prises en compte sont : $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donné figure 2.1. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^{\circ} = 1 \text{ bar}$.

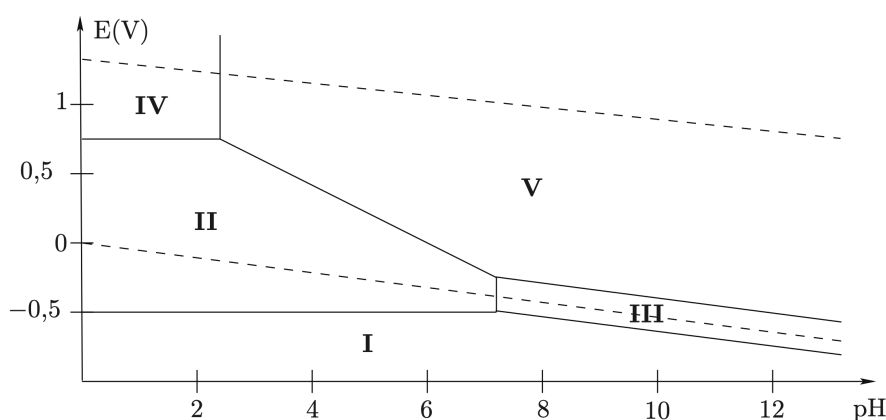


Fig. 2.1 – Diagramme E-pH du fer

1. Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure 2.1 de l'énoncé.
2. Reproduire la figure 2.1 et y placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), ainsi que l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.
3. Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.
4. Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure 2.1.

Données :

- Nombre d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 9,7 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Produits de solubilité à 298 K :

- $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 7,9 \times 10^{-15}$;
- $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 6,3 \times 10^{-38}$;
- Potentiels rédox standards à 298 K :
 - $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$;
 - à 25 °C, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) = 0,06 \log(x)$;
- Masses molaires :
 - Baryum : $136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - Arsenic : $75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 Chimie – 2020 E3A MP

3.1 Autour de la chimie du titane

Le titane a été découvert en 1971, en Cornouailles, par un pasteur anglican, GRÉGOR, dans un minéral (FeTiO_3) nommé, par la suite, ilménite. Le titane est un métal relativement présent sur Terre et principalement sous la forme d'oxydes : rutil (TiO_2) et ilménite (FeTiO_3). Le titane et ses alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, anti-corrosives et catalytiques particulièrement intéressantes, comme le prouvent les nombreuses applications dans l'industrie.

3.1.1 Applications des alliages du titane dans l'industrie

Étude cristallographique du nitrure de titane NTi

Le nitrure de titane, par ses propriétés anti-corrosives, permet d'améliorer l'état de surface de certains métaux. Il est également utilisé pour ses propriétés mécaniques et électriques dans le domaine médical. Le nitrure de titane présente une structure analogue à celle du chlorure de sodium. Les atomes de titane constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent les sites octaédriques.

On donne :

- Masse molaire : $M(\text{NTi}) = 61,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Rayon de l'atome d'azote : $R(\text{N}) = 56 \text{ pm}$.

5. Représenter la maille élémentaire de NTi en perspective puis en projection cotée sur un plan de face.
 6. Déterminer la population de chaque motif en explicitant le calcul et vérifier la stoechiométrie du nitrure de titane.
 7. La masse volumique du nitrure de titane est $\rho = 5,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Exprimer puis calculer le paramètre de la maille a .
 8. Exprimer le rayon de l'atome de titane en fonction du paramètre de maille. Faire l'application numérique.
 9. Exprimer le rayon R_0 d'un site octaédrique en fonction du paramètre de maille. Vérifier l'habitabilité pour l'atome d'azote.
-

4 Chimie – 2018 CCS MP

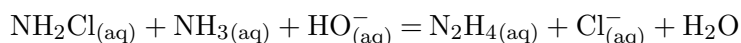
4.1 Correction de trajectoire

Au cours de la mission de *Parker Solar Probe*, il peut être nécessaire d'effectuer des corrections de trajectoire. Dans ce but, la sonde est équipée de douze propulseurs à hydrazine (N_2H_4) qui permettent de modifier sa vitesse.

4.1.1 Synthèse de l'hydrazine

Pour des moteurs à propulsion, il est nécessaire d'utiliser de l'hydrazine de haute pureté (teneur massique supérieure à 99,5 %). Une des méthodes utilisées est le procédé RASCHIG qui se décompose en deux étapes de synthèse suivies d'étapes de concentration et de purification pour obtenir l'hydrazine anhydre.

La seconde étape de la synthèse est la formation de l'hydrazine par réaction entre la monochloramine et l'ammoniac, sous forte pression et en présence d'un large excès d'ammoniac :



Plusieurs études cinétiques ont été menées en laboratoire sur ces réactions dans le but d'optimiser les conditions de synthèse. Nous proposons ici d'étudier un modèle simplifié pour la seconde réaction. Les recherches ont établi que, sous certaines conditions, sa loi de vitesse peut s'écrire sous la forme $v = k [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha [\text{NH}_3]$. L'énergie d'activation est estimée à $74,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un suivi cinétique par spectroscopie à $27,3^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 11,85$ a permis de déterminer la concentration en monochloramine au cours du temps à partir d'une solution de concentration initiale $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en monochloramine et $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ammoniac. Les données sont regroupées dans le tableau ??.

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	50	70	90
$[\text{NH}_2\text{Cl}] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-3}$

- Montrer que ces valeurs permettent de valider l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$ par rapport à la monochloramine.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse k .
- Comment peut-on déterminer expérimentalement une énergie d'activation ?
- Proposer une estimation du temps de demi-réaction dans les conditions réelles de synthèse :

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{NH}_3]_0 = 30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad T = 130^\circ\text{C}$$

- La cinétique réelle est plus complexe et la constante de vitesse est dépendante du pH selon l'équation $k = k_1 + k_2 \times 10^{\text{pH}}$. Justifier que cette expression de la constante de vitesse peut se traduire par l'existence de deux chemins réactionnels dont l'un correspond à une catalyse par les ions HO^- .