

Devoir Surveillé n°8

Consigne de rédaction :

- chaque réponse doit être précédée du raisonnement qui la justifie.
- les résultats devront être encadrés
- les applications numériques sans unités seront considérées fausses.

Physique : Thermodynamique

I Cycle moteur [Véto 2001]

Attention : une grande attention sera portée à la qualité des applications numériques (les donner avec 3 ou 4 chiffres significatifs)

Un moteur ditherme fonctionne entre deux thermostats selon un cycle constitué de deux transformations adiabatiques réversibles et de deux transformations isochores. Les températures des thermostats sont T_{FR} (source froide) et T_{CH} (source chaude) avec $T_{FR} < T_{CH}$. Le cycle est décrit par n moles de gaz supposé parfait de capacité thermique molaire à volume constant C_{Vm} constante. Pour ce gaz, le rapport γ de la capacité thermique molaire à pression constante C_{Pm} et de C_{Vm} est égal à 1,4.

Les différentes transformations du cycle sont :

- $A \rightarrow B$: compression adiabatique réversible de durée Δt ;
- $B \rightarrow C$: compression isochore par contact du gaz avec la source chaude par l'intermédiaire des parois du cylindre qui le contient pendant une durée Δt_1 ;
- $C \rightarrow D$: détente adiabatique réversible de durée Δt ;
- $D \rightarrow A$: détente isochore par contact du gaz avec la source froide par l'intermédiaire des parois du cylindre qui le contient pendant une durée Δt_2 .

On ne tiendra pas compte de la capacité thermique du cylindre contenant le gaz.

Chaque grandeur pression P , volume V et température T du gaz en un point du cycle sera indiquée par la lettre de ce point.

On notera α le rapport volumétrique $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} = \alpha$.

Données : $T_{FR} = 350 \text{ K}$; $T_{CH} = 1100 \text{ K}$; $\alpha = 10$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $n = 0,05 \text{ mol}$.

$\Delta t = 1,00.10^{-2} \text{ s}$; $\Delta t_1 = 4,43.10^{-2} \text{ s}$; $\Delta t_2 = 3,45.10^{-2} \text{ s}$.

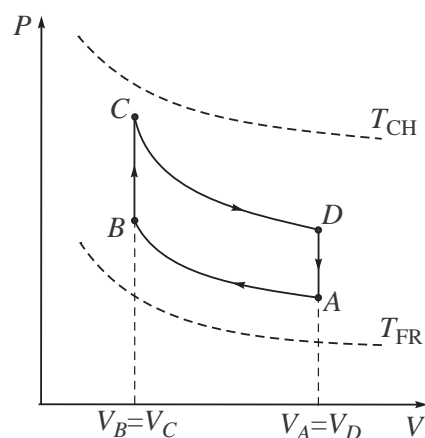
1) Établir la relation de Mayer. En déduire les expressions de C_{Vm} et C_{Pm} en fonction de R et de γ .

A.N. : calculer C_{Pm} et C_{Vm} .

2) Montrer que pour une transformation isentropique réversible d'un gaz parfait de rapport γ constant, on a la relation $PV^\gamma = \text{Cte}$.

En déduire l'expression littérale de T_B en fonction de T_A , α et γ , ainsi que celle de T_D en fonction de T_C , α et γ .

A.N. : calculer T_B et T_D sachant que $T_A = 390 \text{ K}$ et $T_C = 1000 \text{ K}$.

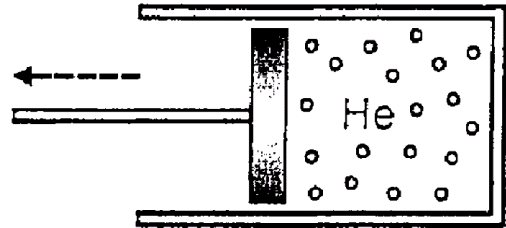


- 3)** Déterminer, en fonction de n , R , T_A , T_C , α et γ , les expressions littérales :
 - du transfert thermique Q_C reçu par le gaz, pendant la durée du cycle, de la part de la source chaude ;
 - du transfert thermique Q_F reçu par le gaz, pendant la durée du cycle, de la part de la source froide.
A.N. : calculer Q_C et Q_F .
- 4)** Déterminer, en fonction de n , R , T_A , T_C , α et γ , l'expression littérale du travail W reçu par le gaz pendant la durée d'un cycle.
 Quelle est la puissance moyenne \mathcal{P} de ce moteur ?
A.N. : calculer W et \mathcal{P} .
- 5)** Définir le rendement η de ce cycle moteur. Déterminer l'expression littérale de η en fonction uniquement de α et de γ .
A.N. : calculer η .
- 6)** Démontrer l'expression littérale de la valeur maximale η_{\max} du rendement prévue par le théorème de Carnot ?
A.N. : calculer η_{\max} . Comparer η et η_{\max} . Que peut-on en conclure ?
- 7)** Déterminer, en fonction de n , R , T_A , T_C , α et γ , les expressions littérales ΔS_{AB} , ΔS_{BC} , ΔS_{CD} et ΔS_{DA} , de la variation d'entropie du gaz pour les quatre transformations du cycle.
A.N. : calculer ΔS_{DA} et ΔS_{BC} .
- 8)** Quelle est la variation d'entropie du gaz au cours d'un cycle ?
- 9)** Déterminer, en fonction de n , R , T_A , T_C , T_{CH} , α et γ , la variation d'entropie ΔS_{CH} de la source chaude.
A.N. : calculer ΔS_{CH} .
- 10)** Déterminer, en fonction de n , R , T_A , T_C , T_{FR} , α et γ , la variation d'entropie ΔS_{FR} de la source froide.
A.N. : calculer ΔS_{FR} .
- 11)** Quelle est la variation d'entropie ΔS_{∞} , au cours d'un cycle, du système constitué de l'ensemble des sources de chaleur et du gaz ?
A.N. : calculer ΔS_{∞} . Commenter le résultat.
- 12)** Que les transferts thermiques aient lieu avec l'une ou l'autre des sources, on suppose que, à partir de l'instant t et pendant une durée infinitésimale dt , ils sont de la forme :
- $$\begin{cases} \delta Q_C = \lambda(T_{CH} - T(t)).dt & \text{au cours de la transformation } B \rightarrow C \\ \delta Q_F = \lambda(T_{FR} - T(t)).dt & \text{au cours de la transformation } D \rightarrow A \end{cases}$$
- $T(t)$ étant la température du gaz, supposée uniforme, à la date t et λ une constante positive. On prendra $\lambda = 4,5 \text{ uSI}$.
- 12.a)** Quelle est l'unité de λ , exprimée en fonction des unités de travail, de température et de temps du système international ?
- 12.b)** Quelle est l'unité de λ , exprimée en fonction des unités fondamentales du système international ?
- 13)** On pose $\tau = \frac{nC_{Vm}}{\lambda}$. Déterminer la relation entre T_{FR} , T_A , T_D , τ et Δt_2 .
 Quelle est l'unité fondamentale de τ ? Que représente τ ?
- 14)** Déterminer la relation entre T_{CH} , T_B , T_C , τ et Δt_1 .
- 15)** Déterminer les valeurs limites $T_{A,\text{lim}}$ et $T_{C,\text{lim}}$ de T_A et T_C lorsque Δt_1 et Δt_2 tendent vers l'infini.

16) Représenter le cycle moteur étudié dans le diagramme entropique en justifiant théoriquement les allures des courbes représentatives de chaque transformation. Y faire également apparaître les isothermes T_{CH} et T_{FR} .

II Détente de l'hélium [ENAC 2006, q. 19-24]

Une enceinte cylindrique fermée par un piston, mobile sans frottement, contient 500 g d'hélium gazeux, monoatomique, de masse molaire $M = 4 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans l'état (1) initial, le volume de l'enceinte est $V_1 = 100 \text{ L}$, et le gaz, supposé parfait, est à la température $T_1 = 600 \text{ K}$.



On rappelle que l'énergie interne de n moles de gaz parfait monoatomique à la température T s'écrit :

$$U = \frac{3}{2}nRT, \text{ où } R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ désigne la constante des gaz parfaits.}$$

1) Calculer la capacité thermique massique à volume constant c_V de l'hélium :

- A) $c_V = 1,38 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ B) $c_V = 2,91 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 C) $c_V = 3,12 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ D) $c_V = 5,19 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

2) Par déplacement du piston, le gaz subit une détente isotherme, supposée réversible, qui le conduit à l'état (2) caractérisé par un volume $V_2 = 250 \text{ L}$.

Calculer la pression P_2 du gaz dans ce nouvel état :

- A) $P_2 = 2,49.10^6 \text{ Pa}$ B) $P_2 = 2,49.10^3 \text{ Pa}$
 C) $P_2 = 9,97.10^6 \text{ Pa}$ D) $P_2 = 9,97.10^3 \text{ Pa}$

3) Quel est le travail W_{12} reçu par le gaz au cours de cette évolution isotherme ?

- A) $W_{12} = -2280 \text{ kJ}$ B) $W_{12} = -571 \text{ kJ}$
 C) $W_{12} = 571 \text{ kJ}$ D) $W_{12} = 2280 \text{ kJ}$

4) On envisage une nouvelle évolution réversible, constituée d'une détente adiabatique entre l'état (1) et un état intermédiaire (3) de volume $V_3 = V_2$, suivie d'un chauffage isochore entre l'état (3) et l'état final (2), défini précédemment. Déterminer la température T_3 de l'état intermédiaire :

- A) $T_3 = 326 \text{ K}$ B) $T_3 = 416 \text{ K}$ C) $T_3 = 866 \text{ K}$ D) $T_3 = 1105 \text{ K}$

5) Calculer le travail W_{132} reçu par le gaz au cours des évolutions successives : (1) \rightarrow (3) \rightarrow (2) :

- A) $W_{132} = -287 \text{ kJ}$ B) $W_{132} = -427 \text{ kJ}$
 C) $W_{132} = 414 \text{ kJ}$ D) $W_{132} = 787 \text{ kJ}$

6) Déterminer la variation d'entropie ΔS du gaz entre l'état (1) et l'état (2) :

- A) $\Delta S = -3807 \text{ J.K}^{-1}$ B) $\Delta S = -952 \text{ J.K}^{-1}$
 C) $\Delta S = 952 \text{ J.K}^{-1}$ D) $\Delta S = 0 \text{ J.K}^{-1}$

7) Représenter dans le diagramme de WATT les trois états thermodynamiques ((1), (2) et (3)) ainsi que les courbes des trois évolutions étudiées ((1) \rightarrow (2), (1) \rightarrow (3) et (3) \rightarrow (2)). On prendra soin de faire apparaître P_1 , P_2 , V_1 et V_2 .

8) Établir, pour un état intermédiaire $\{S, T\}$ de la transformation isochore réversible entre (3) et (2), l'expression donnant la température T en fonction de l'entropie S , de S_1 , de T_3 et de C_V (capacité thermique à volume constant).

9) Représenter dans le diagramme entropique les trois états thermodynamiques ainsi que les courbes des trois évolutions étudiées. On prendra soin de faire apparaître T_1 , T_3 , S_1 et S_2 .

Chimie : Oxydoréduction

III Influence de la complexation

Rq : dans cet exercice, on travaille à 25°C et on écrit $\frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln(X) \simeq 0,06 \cdot \log(X)$

On s'intéresse au couple $(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu})$.

Donnée : $pK_d(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}) = 28,6$.

1) À quel degré d'oxydation est le cuivre dans l'ion complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$?

Écrire la demi-équation redox reliant les deux espèces du couple $(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu})$.

2) On cherche à déterminer le potentiel standard E_2° du couple $(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu})$.

2.a) Établir la relation de Nernst pour le couple (Cu^+/Cu) de potentiel standard $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$.

2.b) Établir la relation de Nernst pour le couple $(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu})$ et en déduire E_2° .

Faire l'application numérique.

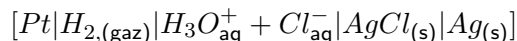
2.c) Quel est l'influence de la complexation sur le pouvoir oxydant de Cu(I) ?

IV Mesure du pK_e de l'eau

Rq : dans cet exercice, on travaille à 25°C et on écrit $\frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln(X) \simeq 0,059 \cdot \log(X)$

1) Rappeler à quel équilibre est associée la constante d'équilibre K_e , ainsi que son expression.

2) On construit une première pile où chaque électrode est en milieu acide (HCl) :



avec $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et $[\text{HCl}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.a) Quelles sont les réactions aux électrodes ? Quel est le pôle positif ?

2.b) Quelle est la force électromotrice e_1 de cette pile sachant que $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ V}$?

3) On réalise une deuxième pile où chaque électrode est en milieu basique :



3.a) Déterminer les potentiels redox des deux électrodes en fonction des potentiels standard, de pK_e et de pC_0 .

3.b) Quel est le pôle positif ? Quelles sont les réactions aux électrodes ?

3.c) Exprimer la force électromotrice e_2 de cette pile en fonction du K_e .

4) Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la force électromotrice de la pile double conduit à $0,472 \text{ V}$ à 25°C . Quelle est la valeur du pK_e de l'eau ?