



DS8 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2019-2020 – Lycée Jeanne d'Albret

02.05.2020

Problème 1 – Oeuf dur en rotation

1. Lorsque l'oeuf est vertical, sa masse est répartie plus à proximité de l'axe de rotation que lorsqu'il est horizontal donc $J_H < J_V$.

2. Énergie mécanique totale de l'oeuf dans les positions horizontale et verticale :

$$E_{mH} = \frac{1}{2}J_H\Omega^2 + mga$$

$$E_{mV} = \frac{1}{2}J_V\Omega^2 + mgb$$

3. Pulsation limite, Ω_C pour laquelle la position verticale est d'énergie inférieure à la position horizontale.

$$\begin{aligned}
E_{mH} &> E_{mV} \\
\Leftrightarrow \frac{1}{2}J_H\Omega^2 + mga &> \frac{1}{2}J_V\Omega^2 + mgb \\
\Leftrightarrow \frac{1}{2}(J_H - J_V)\Omega^2 &> mg(b - a) \\
\Leftrightarrow \Omega > \Omega_C &\quad \text{avec} \quad \Omega_C = \sqrt{\frac{2mg(b - a)}{J_H - J_V}}
\end{aligned}$$

Avec les expressions de J_V et J_H :

$$\Omega_C = \sqrt{\frac{10g}{b + a}}$$

4. $\Omega_C \approx 44 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \approx 7 \text{ tr/s}$, valeur cohérente avec la dizaine de tours par seconde évoqué dans la description de l'expérience.
5. Énergies mécaniques initiale E_{mH} et finale E_{mV} au premier ordre en ε/Ω_C sachant que $\Omega_0 = \Omega_C + \varepsilon$ et $\Omega_f = \Omega_C + r\varepsilon$.

$$\begin{aligned}
E_{mH} &= \frac{1}{2}J_H\Omega_0^2 + mga \\
&= \frac{1}{2}J_H(\Omega_C + \varepsilon)^2 + mga \\
&= \frac{1}{2}J_H\Omega_C^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{\Omega_C}\right)^2 + mga
\end{aligned}$$

Développement limité à l'ordre 1 en $\frac{\varepsilon}{\Omega_C}$:

$$E_{mH} = \frac{1}{2}J_H\Omega_C^2 + J_H\varepsilon\Omega_C + mga$$

De même pour E_{mV} , on trouve :

$$E_{mV} = \frac{1}{2}J_V\Omega_C^2 + J_V r \varepsilon \Omega_C + mgb$$

6. Conservation de l’énergie :

$$\begin{aligned} E_{mV} &= E_{mH} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2}J_V\Omega_C^2 + J_V r \varepsilon \Omega_C + mgb &= \frac{1}{2}J_H\Omega_C^2 + J_H\varepsilon\Omega_C + mga \end{aligned}$$

Par définition de Ω_C :

$$\frac{1}{2}J_V\Omega_C^2 + mgb = \frac{1}{2}J_H\Omega_C^2 + mga$$

Donc :

$$\begin{aligned} E_{mV} &= E_{mH} \\ \Leftrightarrow J_V r &= J_H \\ \Leftrightarrow r &= \frac{J_H}{J_V} \end{aligned}$$

Avec les expressions de J_H et J_V :

$$r = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b^2}{a^2} \right)$$

Plus b est grand devant a , i.e. plus l’œuf est allongé, plus r qui mesure l’augmentation de la vitesse de rotation de l’œuf, pour compenser la réduction du moment d’inertie, est grande ce qui est cohérent.

Si $a \approx b$ alors l’œuf a une forme sphérique, les positions horizontale et verticale sont alors indifférenciées. On trouve numériquement $r \approx 1$ qui correspond à $\Omega_f \approx \Omega_0$. Cohérent.

7. Moments cinétiques L_H et L_V de l’œuf par rapport à l’axe Oz avant et après son redressement.

$$L_H = J_H\Omega_0 = J_H(\Omega_C + \varepsilon)$$

$$L_V = J_V\Omega_f = J_V(\Omega_C + r\varepsilon)$$

Variation du moment cinétique :

$$\Delta L = J_V(\Omega_C + r\varepsilon) - J_H(\Omega_C + \varepsilon) = (J_V - J_H)\Omega_C + \underbrace{(rJ_V - J_H)}_{0 \text{ car } r = \frac{J_H}{J_V}}\varepsilon = \frac{1}{5}m(a^2 - b^2)\Omega_C$$

Donc :

$$\Delta L = \frac{1}{5}m(a^2 - b^2)\Omega_C$$

Pour faire le lien avec le couple subi, on applique le théorème du moment cinétique à l’œuf par rapport à l’axe Oz :

$$\frac{dL}{dt} = C_z$$

On suppose $C_z \approx \text{cste}$ pendant la durée Δt du redressement, alors :

$$\Delta L \approx C_z \Delta t$$

Soit :

$$\begin{aligned} C_z &= \frac{\Delta L}{\Delta t} \\ &= \frac{m(a^2 - b^2)\Omega_C}{5\Delta t} \\ &= \frac{m(a^2 - b^2)\Omega_C^2}{5\Omega_C \Delta t} \end{aligned}$$

Or $\Omega_C^2 = \frac{10g}{b+a}$ d'où :

$$C_z \approx \frac{2mg(a-b)}{\Omega_C \Delta t}$$

8. Les droites d'action du poids et de la réaction normale du support coupe l'axe de rotation de l'œuf donc leurs moments par rapport à cet axe sont nuls. Il faut alors postuler l'existence d'une réaction tangentielle (frottement solide) à l'origine de la variation de moment cinétique de l'œuf. Cette hypothèse serait conforme à la dépendance du phénomène à la rugosité de la surface observée expérimentalement.

Problème 2 – Consommation d'une voiture thermique

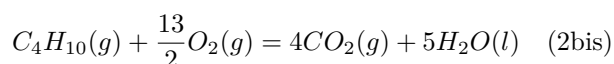
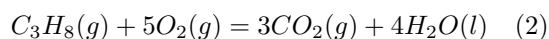
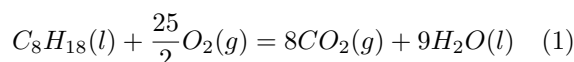
Toutes les données nécessaires aux traitements des questions sont fournies dans l'annexe.

1. Étude comparative des différents carburants

Les principaux combustibles automobiles sont :

- l'essence SP98 dont l'octane C_8H_{18} est le principal constituant ;
- le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) constitué en proportion molaire d'environ 50 % de propane C_3H_8 et 50 % de butane C_4H_{10} . Une mole de GPL se compose ainsi de 0,5 mole de propane et de 0,5 mole de butane ;
- le GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) essentiellement constitué de méthane CH_4 .

1.1 Équations de la réaction de combustion



1.2 Enthalpie standard de combustion du méthane. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(CH_4) - 3\Delta_f H^\circ(O_2)$$

A.N. : $\Delta_r H_1^\circ = -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Étude thermodynamique du moteur PSA EB2

2.1 Volumes V_1 et V_2 correspondant respectivement au point mort haut et au point mort bas du piston d’un cylindre d’un moteur.

$$\begin{cases} 3(V_2 - V_1) = V_c \\ \frac{V_2}{V_1} = \delta \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_1 = \frac{V_c}{3\delta - 1} \\ V_2 = \frac{\delta V_c}{3\delta - 1} \end{cases}$$

D’après la documentation, la cylindrée vaut $V_C = 1199 \text{ cm}^3$ et le taux de compression vaut $\delta = 11$ ce qui donne :

$$\boxed{V_1 = 40 \text{ cm}^3} \quad \boxed{V_2 = 440 \text{ cm}^3}$$

2.2 Diagramme de Watt du cycle de Beau de Rochas : fig.1.

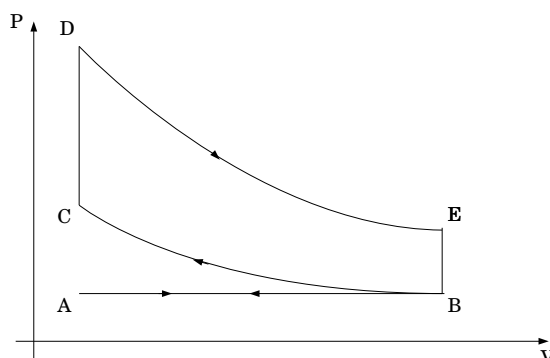


FIGURE 1 – Cycle idéalisé de Beau de Rochas

2.3 Différence essentielles entre le cycle réel et le cycle modèle :

- les compressions et détente ne sont pas réversibles,
- l’échauffement n’est pas rigoureusement isochore,
- le travail d’admission et d’échappement n’est pas rigoureusement nulle.

Dans la suite du problème, le modèle adopté est celui du cycle idéal décrit à pleine puissance par le moteur EB2 et synthétisé dans le tableau fig.2.

Point	A	B	C	D	E
P (bar)	1	1	P_C	P_D	4
V (cm ³)	40	440	40	40	440
T (K)	300	300	T_C	2820	1193

FIGURE 2 – Cycle thermique du moteur EB2

2.4 Déterminer les valeurs manquantes : P_C , P_D , T_C .

BC : compression adiabatique réversible du gaz parfait donc on peut appliquer la loi de Laplace :

$$\boxed{P_C = P_B \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^\gamma}$$

A.N. : $P_C = 28,7 \text{ bar}$

$$\boxed{T_C = T_B \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1}}$$

A.N. : $T_C = 782 \text{ K}$

DE : détente adiabatique réversible du gaz parfait donc on peut appliquer la loi de Laplace :

$$P_D = P_E \left(\frac{V_E}{V_D} \right)^\gamma$$

A.N. : $P_C = 114,8$ bar

- 2.5 Travail W_{BC} reçu par le gaz au cours de la compression BC . La compression est adiabatique donc d’après le 1er principe :

$$W_{BC} = \Delta_{BC}U$$

Or le système est modélisé par le gaz parfait donc : $\Delta_{BC}U = C_V(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B)$, d’où :

$$W_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B)$$

A.N. : $n = \frac{P_B V_B}{RT_B} = 1,76 \times 10^{-2}$ mol donne $W_{BC} = 176$ J.

- 2.6 Transfert thermique Q_{CD} reçu par le gaz au cours de l’explosion CD . LA transformation est isochore donc :

$$Q_{CD} = \Delta_{CD}U$$

Or le système est modélisé par le gaz parfait donc : $\Delta_{CD}U = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_C)$, d’où :

$$Q_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_C)$$

A.N. : $Q_{CD} = 745$ J

- 2.7 Rendement.

- 2.7.1 On donne : $W_{DE} = 596$ J et $Q_{EB} = 328$ J. Déterminons la valeur numérique du rendement R_{dt} du cycle.

D’abord, on remarque que : $W_{DE} + W_{BC} + Q_{CD} + Q_{BE} \approx 0$. La variation d’énergie est bien nulle sur un cycle.

Rendement :

$$R_{dt} = -\frac{W}{Q_C} = -\frac{W_{BC} + W_{DE}}{Q_{CD}}$$

A.N. : $R_{dt} = 56,4\%$

- 2.7.2 Rendement R_C d’un cycle de Carnot dont les températures extrémales sont : pour la source froide et T_{ch} pour la source chaude.

$$R_C = -\frac{W}{Q_C}$$

Or sur un cycle :

— $W = -Q_C - Q_F$ (1er principe)

— $\frac{Q_C}{T_{ch}} + \frac{Q_F}{T_{fr}} = 0$ (2ème principe pour une transformation réversible)

D’où :

$$R_C = 1 - \frac{T_{fr}}{T_{ch}}$$

2.7.3 D’après notre modèle, à la fin du contact avec la source chaude, le système prend la température de cette source donc :

$$T_{\text{ch}} = T_D = 2820 \text{ K}$$

D’après notre modèle, à la fin du contact avec la source froide, le système prend la température de cette source donc :

$$T_{\text{fr}} = T_B = 300 \text{ K}$$

A.N. $R_C = 89,3\%$ très éloigné de R_{dt} : le cycle est loin d’être réversible !

2.8 Le cycle est-il compatible avec la puissance maximale de 82 ch à 5750 tr/min annoncée par le constructeur ? Calculons la puissance théorique du cycle et comparons à la valeur annoncée par le constructeur.

$$P_{R \text{ exp}} = 82 \text{ ch} = 60,3 \text{ kW}$$

$$P_{R \text{ th}} = -\frac{3W}{T_{\text{th}}}$$

avec $W = W_{BC} + W_{DE} = 420 \text{ J}$ le travail reçu par l’agent thermique du moteur sur un cycle et T_{th} la période d’un cycle. Le facteur 3 provient du fait qu’il y a 3 pistons dans le moteur. $T_{\text{th}} = 2T_m$ où T_m est la période du moteur.

$$T_m = \frac{2\pi}{\omega_m}$$

avec $\omega_m = 5750 \text{ tr/min} = 602,1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$

D’où :

$$P_{\text{th}} = -\frac{3W\omega_m}{4\pi}$$

A.N. : $P_{\text{th}} = 60,4 \text{ kW}$

Le modèle rend très bien compte de la puissance réelle du moteur.

2.9 Consommation en carburant et émission du dioxyde de carbone. On suppose que le cycle modélisé correspond aussi à celui décrit par une Peugeot 108 lors d’une utilisation autoroutière effectuée à la vitesse stabilisée de 130 km/h, le moteur tournant alors au régime de 3600 tr/min.

2.9.1 L’enthalpie de combustion de l’octane $\Delta_r H_2^\circ$ est reliée au transfert thermique Q_{CD} par :

$$Q_{CD} = -\Delta_r H_2^\circ \xi_e$$

L’énergie thermique fournie par la source chaude provient en fait de la conversion de l’énergie chimique du carburant en énergie thermique.

2.9.2 Déterminons la quantité d’octane n_c consommée au bout de 100 km.

$$n_c = 3N\xi_e$$

le facteur 3 est toujours le nombre de piston et N est le nombre de cycles thermodynamiques accomplis le moteur sur une distance $D = 100 \text{ km}$.

$$N = \frac{\tau}{T_{\text{th}}}$$

avec $T_{\text{th}} = \frac{4\pi}{\omega_m}$ avec τ la durée du trajet sur la distance L :

$$\tau = \frac{L}{v}$$

En recombinaison toutes ces équations, il vient :

$$n_c = -\frac{3Q_{CD}L\omega_m}{4\pi v\Delta_r H_2^\circ}$$

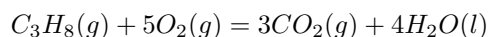
A.N. : $n_c = 79,0$ mol.

2.9.3 Pour comparer à la valeur constructeur, il faut exprimer n_c en L/100km :

$$n'_c = n_c \frac{M_{C_3H_8}}{\rho_{C_3H_8}}$$

A.N. : $n'_c = 4,8$ L/100km assez proche de la valeur annoncée par le constructeur. On devrait trouver moins donc on peut s’interroger sur la valeur fournie dans la documentation. Il vaut mieux comparer à la valeur mesurée par le magazine.

2.9.4 Masse de dioxyde de carbone émise en $g \cdot km^{-1}$.



L’équation de combustion montre que chaque mole d’octane brûlé produit 3 moles de CO_2 donc :

$$n_{CO_2} = \frac{3n_c}{100}$$

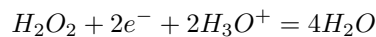
Or $m_{CO_2} = n_{CO_2}M_{CO_2}$ d’où :

$$m_{CO_2} = \frac{3n_c M_{CO_2}}{100}$$

A.N. : $m_{CO_2} = 105 g \cdot km^{-1}$ encore une fois assez proche de la valeur constructeur.

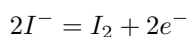
Problème 3 – Dosage d’une solution de peroxyde d’hydrogène (eau oxygénée)

1. Demi-équation électronique du couple H_2O_2/H_2O .



2. Potentiel du couple diiode / iodure.

2.1 Demi-équation électronique du couple I_2/I^- :



2.2 Calculons le potentiel du couple I_2/I^- pour une solution aqueuse ayant pour concentrations molaires $[I^-] = 0,030 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[I_2] = 0,0010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

$$E(I_2/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]c^\circ}{[I^-]^2} \right)$$

A.N. : $E(I_2/I^-) \approx 0,62$ V

3. Potentiel du couple peroxyde d’hydrogène / eau.

$$E(H_2O_2/H_2O) = E^\circ(H_2O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H_2O_2][H_3O^+]^2}{(c^\circ)^3} \right)$$

$$E(H_2O_2/H_2O) = E^\circ(H_2O_2/H_2O) - 0,03pH + 0,06 \log \left(\frac{C_B}{c^\circ} \right)$$

4. La réduction du peroxyde d’oxygène sera d’autant plus aisée que les domaines de prédominance de H_2O_2 et I^- sont disjoints. Il faut donc que $E(H_2O_2/H_2O)$ soit le plus haut possible et, par là, que le pH soit le plus faible possible. On opérera donc préférentiellement en milieu acide.

5. Complexation du diiode par les ions iodures.

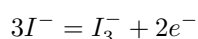
5.1 Calculons la concentration molaire $[I_3^-]$ de la solution aqueuse.

K° est la constante de l'équilibre $I_{2(aq)} + I_{(aq)}^- = I_{3(aq)}^-$. A l'équilibre, le système vérifie la loi d'action de masses :

$$\frac{[I_3^-]c^\circ}{[I_2][I^-]} = K^\circ$$

$$[I_3^-] = \frac{K^\circ}{c^\circ} [I_2][I^-]$$

A.N. : $[I_3^-] = 2,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5.2 Demi-équation électronique du couple I_3^-/I^- :5.3 Calculons le potentiel standard du couple I_3^-/I^- .

Dans le milieu réactionnel coexistent les espèces iodées I^- , I_2 et I_3^- . Nous utilisons l'unicité du potentiel E du milieu à l'équilibre. D'une part, à l'équilibre, on peut écrire relativement au couple I_2/I^- :

$$E = E(I_2/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]c^\circ}{[I^-]^2} \right)$$

D'autre part, à l'équilibre, on peut écrire relativement au couple I_3^-/I^- :

$$E = E(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_3^-/I^-) + 0,03 \log \left(\frac{[I_3^-](c^\circ)^2}{[I^-]^3} \right)$$

On en déduit :

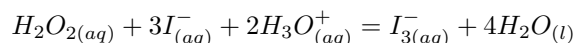
$$E^\circ(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]c^\circ}{[I^-]^2} \right) - 0,03 \log \left(\frac{[I_3^-](c^\circ)^2}{[I^-]^3} \right)$$

$$E^\circ(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log \left(\frac{[I_2][I^-]}{[I_3^-]c^\circ} \right)$$

$$E^\circ(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) - 0,03 \log K^\circ$$

A.N. : $E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,53 \text{ V}$

La complexation du diiode par les ions iodure diminue sa force oxydante.

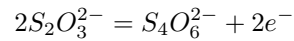
5.4 En combinant les demi-équations électroniques relatives à chacun des couples mis en jeu, on obtient l'équation bilan traduisant l'oxydation des ions I^- en I_3^- par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide.5.5 Constante d'équilibre K_3° de la réaction ci-dessus :

$$K_3^\circ = 10 \left(\frac{E^\circ(H_2O_2/H_2O) - E^\circ(I_3^-/I^-)}{0,03} \right)$$

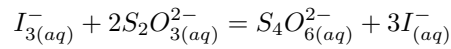
A.N. : $K_3^\circ = 2,15 \times 10^{41}$

6. Dosage par le thiosulfate de sodium

6.1 Demi-équation électronique du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.



6.2 Équation bilan traduisant la réduction des ions I_3^- par le thiosulfate.



6.3 Volume de solution de thiosulfate V_T qu'il faut verser pour réduire tous les ions I_3^- en I^- .

À l'équivalence, les réactifs ont été introduit dans les proportions dans les quantités stœchiométriques donc :

$$\frac{n_{I_3^-}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

avec $n_{S_2O_3^{2-}} = C_T V_T$ et $n_{I_3^-} = C_B V_B$ d'après les équations chimiques de réduction de l'eau oxygénée par I^- puis de complexation du I_2 en I_3^- (une mole donne une mole dans les deux cas).

Finalement :

$$C_B = \frac{C_T V_T}{2V_B}$$

A.N. : $C_B = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$