

DS 9 : Devoir bilan

Les parties de cet examen sont *très largement* indépendantes. On pourra utiliser les résultats intermédiaires donnés dans le texte pour aborder les parties suivantes. Il sera accordé la plus grande importance au soin apporté à la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute application numérique ou commentaire physique est le bienvenu. Les résultats doivent être *encadrés* et tout résultat numérique doit être accompagné de son *unité*.

La calculatrice est autorisée.

Problème 1 : Étude du moteur à biodiesel

Les carburants biodiesels sont compatibles avec les moteurs diesels des véhicules. L'oléate de méthyle de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ est le carburant biodiesel qui est étudié dans cette partie.

On idéalise le fonctionnement de ce moteur en considérant que le système fermé constitué de n moles de gaz parfait parcourt le cycle réversible schématisé sur le diagramme de Clapeyron Pression-Volume donné à la figure 1. Le cycle est décomposé en plusieurs parties décrites ci-dessous.

- Une compression adiabatique a lieu de A à B.
- La combustion démarre en B et il s'ensuit une première phase isochore de B à C.
- La combustion se poursuit dans une phase isobare de C à D.
- Une détente adiabatique a lieu de D à E.
- Une phase isochore a lieu de E à A.

La combustion est prise en compte de façon abstraite : on ne se préoccupe pas des modifications dans la composition du système dues à la réaction chimique ; on considère que la combustion est équivalente à un apport de chaleur au gaz effectuant le cycle, durant les phases $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow D$.

On adopte les notations suivantes :

$$\alpha = \frac{V_A}{V_B}, \beta = \frac{V_D}{V_C}, \delta = \frac{P_C}{P_B}.$$

On note C_{vm} la capacité thermique molaire à volume constant de l'air, C_{pm} sa capacité thermique molaire à pression constante et on définit le rapport $\gamma = C_{pm}/C_{vm}$. On prend pour γ la valeur de 1,35.

Les différents symboles des pressions et des volumes sont indiqués sur le schéma de la figure 1. On note de même T_A , T_B , T_C , T_D et T_E les températures respectives aux points A, B, C, D et E.

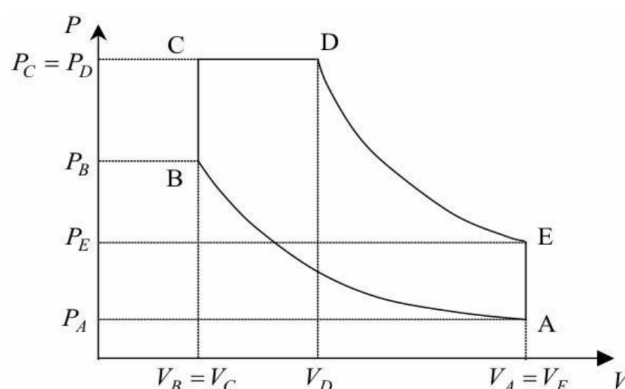


FIGURE 1 – Cycle théorique d'un moteur diesel actuel appelé cycle de Sabathé où la combustion s'effectue en deux étapes

1. Écrire la relation entre P_A , P_B , V_A , V_B et γ .
2. Exprimer le transfert thermique Q_{AB} et le transfert de travail W_{AB} reçus par le gaz pendant la transformation $A \rightarrow B$. On exprimera le résultat en fonction de P_A , V_A , V_B et γ .
3. Exprimer le transfert thermique Q_{BC} et le transfert de travail W_{BC} reçus par le gaz pendant la transformation $B \rightarrow C$. On exprimera le résultat en fonction de n , C_{vm} , T_B et T_C .
4. Exprimer le transfert thermique Q_{CD} reçu par le gaz pendant la transformation $C \rightarrow D$. On exprimera le résultat en fonction de n , C_{pm} , T_C et T_D .
5. Exprimer les transferts thermiques Q_{DE} et Q_{EA} reçus par le gaz pendant les transformations $D \rightarrow E$ et $E \rightarrow A$. Exprimer le résultat en fonction des températures des points extrêmes de chaque transformation étudiée, de n et des capacités thermiques molaires.
6. Donner la valeur de la variation d'énergie interne ΔU sur un cycle complet (ABCDEA).
7. En déduire le transfert de travail total W reçu par le gaz au cours d'un cycle en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes.
8. Définir le rendement η de ce cycle. L'exprimer ensuite uniquement en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes.
9. Exprimer T_B en fonction de T_A , γ et α .
10. Exprimer T_C en fonction de T_A , γ , α et δ .
11. Exprimer T_D en fonction de T_A , γ , α , β et δ .
12. Exprimer T_E en fonction de T_A , γ , β et δ .
13. Montrer alors que le rendement peut s'écrire :

$$\eta = 1 - \frac{\delta\beta^\gamma - 1}{\alpha^{\gamma-1}(\delta - 1 + \gamma\delta(\beta - 1))}.$$

14. Le rapport de compression volumétrique α étant supposé égal à 18, déterminer la température T_B en fin de compression si T_A prend la valeur de 300 K.
15. Le rapport de détente δ étant supposé égal à 2,5 déterminer la température T_C en fin de compression si T_A prend la valeur de 300 K.
16. Supposons qu'une automobile à moteur Diesel roule à la vitesse constante de $100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, avec une consommation constante de 8 litres de biodiesel par 100 km parcourus. Le moteur tourne à la vitesse angulaire, elle aussi constante, de 2000 tours par minute. On précise qu'il y a deux tours de moteur lorsque le cycle thermodynamique est décrit une fois. Déterminer la masse m_c de carburant injectée à chaque cycle dans le moteur.
17. Le pouvoir calorifique inférieur, noté P , est défini comme étant l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse de combustible ayant réagi. On prend pour P la valeur de $38 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. La réaction de combustion étant totale, en déduire le transfert thermique fourni, durant la phase de combustion, au gaz parcourant le cycle.
18. Écrire la réaction de combustion de l'oléate de méthyle de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$.
19. En déduire que la masse d'air nécessaire pour cette combustion vaut 13 fois la masse de carburant injecté.
20. La masse d'air reçoit le transfert thermique calculé à la question 17. On ne compte pas le carburant ni les produits de la réaction dans les n moles du système fermé. Dans ces conditions calculer la température T_D en fin de combustion.
21. En déduire la valeur du rapport β puis du rendement théorique η de ce moteur.

Données :

- Capacité thermique molaire de l'air à pression constante : $C_{pm} = 32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Capacité thermique molaire de l'air à volume constante : $C_{vm} = 24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse volumique du biodiesel : $\mu = 874 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Élément ou espèce	H	C	N	O	Air	Oléate de méthyle
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	16,0	29,0	296

Problème 2 : Piézoélectrique et capteur de force

On se propose dans cette partie d'analyser le principe de détection d'un choc, conduisant au gonflage d'un airbag, à l'aide d'un matériau piézoélectrique.

Principe d'un accéléromètre

On considère une masse m susceptible de se déplacer par rapport à une voiture ; lors d'une phase de freinage, le référentiel lié à la voiture est non galiléen. L'ensemble est modélisé en

figure 2.

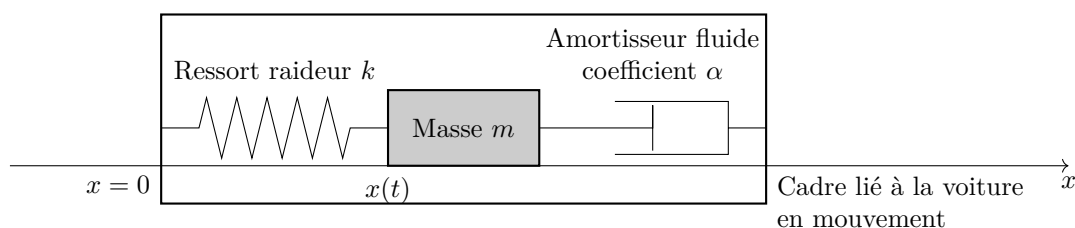


FIGURE 2

La masse m se déplace horizontalement et sans frottement solide sur un support lié à la voiture. Le ressort a pour constante de raideur k et pour longueur à vide L_0 . L'amortisseur exerce une force de frottement fluide sur la masse, son expression étant $\vec{f} = -\alpha \vec{V}$ où \vec{V} représente la vitesse de la masse dans le référentiel lié à la voiture.

Le vecteur unitaire de l'axe des x , orienté dans le sens des x positifs, est noté \vec{u}_x . Le référentiel lié à la voiture est animé de l'accélération $\vec{a} = -a\vec{u}_x$ avec $a > 0$ par rapport au référentiel terrestre considéré quant à lui comme galiléen.

1. Effectuer le bilan des différentes forces s'exerçant sur la masse m . Pour tenir compte du caractère non galiléen du référentiel lié à la voiture, on admet que, dans l'application du principe fondamental de la dynamique dans le référentiel lié à la voiture, il est nécessaire d'introduire une force supplémentaire, nommée force d'inertie d'entraînement, d'expression $ma\vec{u}_x$.

2. En appliquant le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel lié à la voiture, montrer que l'équation différentielle du mouvement en $X(t) = x(t) - L_0$ peut être mise sous la forme

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dX}{dt} + \omega_0^2 X = a$$

en exprimant Q et ω_0 en fonction de m , k et α .

Résolution

On suppose que la phase de freinage commence à $t = 0$ et on note t_0 l'instant correspondant à l'arrêt complet de la voiture. On suppose qu'avant la phase de freinage, le ressort a une longueur égale à L_0 . On s'intéresse au cas où le facteur de qualité Q est égal à $1/2$.

3. Quelle est l'expression de $X(t)$ pour $t < 0$?

4. Représenter l'allure des variations de $X(t)$ pour tout t , en supposant que le régime permanent a le temps de s'établir entre $t = 0$ et t_0 . On précisera en particulier l'expression approchée de $X(t)$ à $t = t_0$ ainsi que sa valeur si t tend vers l'infini mais le calcul complet n'est en aucun cas demandé.

Utilisation du matériau piézoélectrique

L'idée générale est que le matériau doit permettre la mesure de l'accélération d'une voiture qui va, au cours d'un choc, varier brutalement. On ne considèrera dans cette partie qu'un mouvement de translation rectiligne de la voiture.

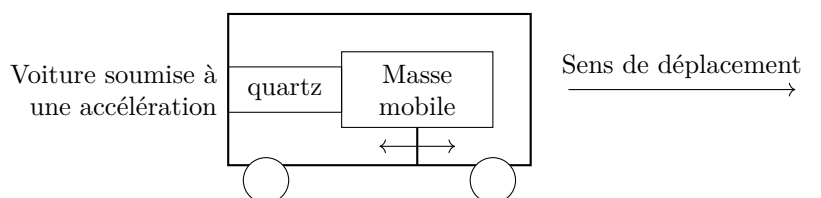


FIGURE 3

Lors d'une variation de vitesse de la voiture, la masse mobile, soumise à la force d'inertie d'entraînement, va plus ou moins comprimer le cristal entraînant l'apparition d'une différence de potentiel entre ses deux faces.

Le problème est de différencier un freinage brutal d'un choc. On va considérer deux cas avec l'hypothèse simplificatrice consistant à considérer que l'accélération de la voiture reste constante jusqu'à son arrêt complet.

Cas numéro 1 : Freinage brutal

La voiture roule à vitesse constante $V = 90 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ soit $25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. On suppose que la voiture s'arrête totalement après $\Delta t = 2,5 \text{ s}$.

5. Calculer la valeur numérique de l'accélération moyenne durant la phase d'arrêt de la voiture.

Cas numéro 2 : Arrêt suite à un choc

On néglige la déformation de la voiture de sorte que l'ensemble de celui-ci est animé de la même vitesse par rapport au sol à un instant donné. La voiture roule à la vitesse constante $V = 90 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ et on suppose qu'elle s'arrête totalement en $\Delta t = 0,15 \text{ s}$.

6. Calculer la valeur numérique de l'accélération moyenne durant la phase d'arrêt de la voiture.

Le cristal de quartz utilisé a pour masse $m = 2,81 \text{ g}$. Il est caractérisé par la quantité χ correspondant au rapport entre la tension apparaissant à ses bornes et l'intensité de la force à laquelle il est soumis. On donne ici : $\chi = 6,0 \text{ V} \cdot \text{N}^{-1}$.

7. Déterminer, dans les deux cas précédents, la valeur numérique de l'intensité de la force d'inertie d'entraînement.

8. Déterminer, dans les deux cas précédents, la valeur numérique de la différence de potentiel qui apparaît aux bornes du cristal de quartz. La différence vous semble-t-elle décelable ?

9. Les variations de la tension aux bornes de la lame sont analogues à celles de $X(t)$ obtenues à la question 4, le facteur de qualité étant égal à $1/2$. Justifier le choix de ce coefficient et préciser quel serait le problème si le régime permanent n'était pas atteint entre $t = 0$ et t_0 .

10. Déterminer l'expression complète de $X(t)$ pour les instants positifs. Les airbags doivent se déclencher pour des chocs d'une vitesse minimale de $15 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ et d'une durée minimale de 100 ms. En déduire le paramètre ω_0 minimal que doit avoir l'oscillateur pour être efficace.

Problème 3 : Halogènes et dérivés

Des matières plastiques (PVC) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane CH_2Cl_2 , chloroforme CHCl_3) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent dans des corps simples sous forme d'ions halogénure (ions chlorure Cl^- dans le sel de table, ions fluorure F^- dans le dentifrice) ou de dihalogènes.

Quelques aspects de la chimie des halogènes

Le brome Br est situé dans la 4^e période de la classification périodique des éléments, dans la 17^e colonne, au-dessous du chlore Cl et au-dessus de l'iode I.

1. Écrire la configuration électronique fondamentale de l'iode et identifier ses électrons de valence.
2. À partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes Cl_2 , Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
3. À l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Br}_2(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{aq})$
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun	Incolore	Incolore	Incolore

4. Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 ; acide hypochloreux HClO ; ion triiodure I_3^- .

À 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.

5. Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.

Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K. On donne : $E^\circ(\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 0,89 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,54 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,08 \text{ V}$.

Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$)(aq) dans une fiole jaugée de volume $V_F = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

À un volume $V_E = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)(aq) à 15 % en masse et 5,0 mL d'acide éthanoïque CH_3COOH (aq) à $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)(aq) de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

6. Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

7. Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

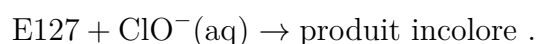
8. Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution	1	2	3	4
Solution commerciale	3,0 mL	6,0 mL	9,0 mL	12,0 mL
Eau distillée	17,0 mL	14,0 mL	11,0 mL	8,0 mL

À chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :



Connaissant le coefficient d'absorption molaire ε de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ($\varepsilon = 8,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

9. En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.

10. Dans l'hypothèse où α est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

11. Dans l'hypothèse où α est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

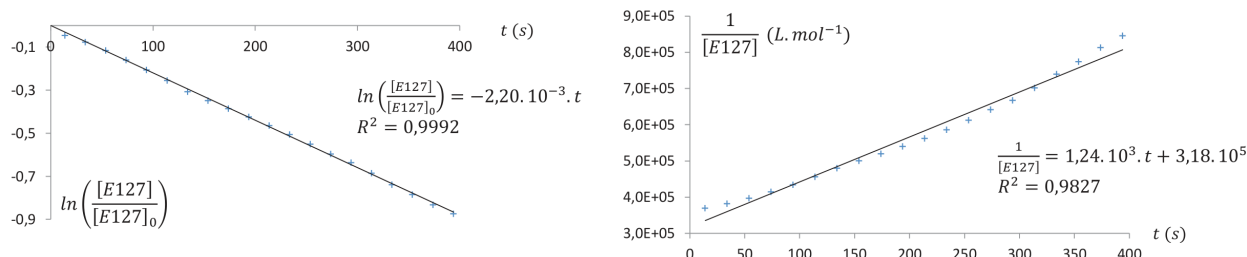


FIGURE 4 – Propositions de modèles

12. À partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution 1, déterminer la valeur probable de α . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations 1, 2, 3 et 4.

Solution	1	2	3	4
$[\text{ClO}^-]_0$ (mol · L ⁻¹)	0,0800	0,160	0,240	0,320
k_{app} (SI)	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0$ égale à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante de vitesse apparente k_{app} serait égale à $2,275 \cdot 10^{-3} \text{ SI}$.

13. Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K, en précisant l'unité choisie.