

Concours Blanc

N^o : 2

PHYSIQUE - CHIMIE

Durée 4H 00 mn

- **Les différentes parties de l'épreuve doivent se rédiger sur des feuilles séparées.**
- **Il est strictement interdit de :**
 - ▶ **Quitter la salle pendant le déroulement du CB.**
 - ▶ **D'emprunter des accessoires de votre collègue.**
- **Garder le silence complet dans la salle.**

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.

L'épreuve est constituée de trois problèmes totalement indépendants.

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité dans le système international des unités (SI).

Tout résultat fourni par l'énoncé peut être utilisé ultérieurement sans justification.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

1^{ère} Partie : Physique**Problème 1****1.1 Quelques aspects thermodynamiques de l'atmosphère terrestre**

La densité de l'air atmosphérique décroît fortement avec l'altitude, ce qui fait que l'essentiel de la masse de l'atmosphère est concentrée dans la troposphère. Dans les questions suivantes, nous étudierons uniquement cette région qui s'étend jusqu'à une dizaine de kilomètres d'altitude. Le champ de pesanteur terrestre y est supposé uniforme : $\vec{g} = -g\vec{e}_z$ où le vecteur unitaire \vec{e}_z est orienté selon la verticale ascendante. L'altitude $z = 0$ correspond à la surface des mers et océans. L'étude est menée dans le référentiel terrestre, supposé galiléen.

Données :

- Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- Masse molaire du diazote : $M_{N_2} = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du dioxygène : $M_{O_2} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'air : $M_a = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'air est constitué de dioxygène de fraction molaire $x_{O_2} = 0,2$ et de diazote de fraction molaire $x_{N_2} = 0,8$.
- La masse volumique d'un mélange de gaz est :

$$M = \sum_i x_i M_i$$

- Rapport des capacités thermiques massiques de l'air : $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 1,40$. L'air est assimilé à des gaz parfaits. On note c_P la capacité thermique massique de l'air à pression constante.

1.1.1- Équilibre isotherme de l'atmosphère

On s'intéresse à l'équilibre hydrostatique de l'air dans l'atmosphère terrestre. Les valeurs de référence pour la température et la pression seront prises en $z = 0$ à $P_0 = 1,00 \text{ atm} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T_0 = 300 \text{ K}$.

1.1.1.1- On note μ la masse volumique de l'air.

1.1.1.1.1- En considérant les deux principaux constituants de l'air, justifier la valeur de M_a .

1.1.1.1.2- Définir un gaz parfait.

1.1.1.1.3- Montrer que l'équation d'état des gaz parfaits s'écrit $P = \mu R_a T$, où P et T sont la pression et la température absolue du gaz et R_a est une constante qui dépend du gaz. Calculer cette constante en unités SI.

1.1.1.1.4- Écrire l'équilibre d'un volume infinitesimal dV contenant dN particules d'atmosphère et situé entre les altitudes z et $z + dz$. En déduire que le gradient vertical de pression vaut :

$$\frac{dP}{dz} = -\mu g$$

1.1.1.2- Le modèle le plus simple d'atmosphère (atmosphère isotherme) consiste à supposer que la température est constante et égale à T_0 .

1.1.1.2.1- Déduire $P(z)$ en fonction de z, g, T_0, P_0 et R_a .

1.1.1.2.2- Définir une longueur caractéristique des variations de la pression et la calculer à 300 K.

1.1.1.2.3- Donner aussi l'expression de $\mu(z)$ en fonction de z, g, T_0, μ_0 et R_a .

1.1.1.2.4- Déduire la variation de la densité particulière $n^* = \frac{N}{V}$ en fonction de z, g, T_0, n_0^*, M_a et R .

1.1.1.2.5- Si nous découpons l'atmosphère en couches successives de côte z correspondant chacune à un niveau d'énergie $e_p = mgz$ par particule, montrer que $n^* = n_0^* \exp(-\frac{e_p}{k_B T_0})$. Déduire le facteur de Boltzmann. Qu'ils sont les niveaux les plus peuplés.

1.1.1.2.6- Pourquoi les athlètes s'entraînent-ils en altitude ?

1.1.1.3- Stabilité de l'atmosphère isotherme

On propose maintenant d'étudier la stabilité de l'atmosphère isotherme vis-à-vis des mouvements verticaux de l'air. On considère une parcelle d'air en équilibre mécanique et thermique à l'altitude z_0 . Cette parcelle d'air constitue un système fermé. Sa masse, son volume, sa pression, sa température et sa masse volumique sont notées respectivement m_1, V_1, P_1, T_1 et μ_1 . On envisage un mouvement vertical de cette parcelle d'air qui la fait passer de l'altitude z_0 à l'altitude $z_0 + \varepsilon(t)$, avec $|\varepsilon(t)| \ll z_0$. On fait l'hypothèse que la pression de la parcelle d'air reste égale à la pression environnante à toute altitude et que, vu la faible conductivité thermique de l'air, l'évolution considérée est adiabatique et réversible. Tous les calculs seront limités au premier ordre en $\varepsilon(t)$.

1.1.1.3.1- Rappeler, pour un gaz parfait, les capacités thermiques molaires à volume constant C_{vm} et à pression constante C_{pm} , en fonction de leur rapport γ et de R . En déduire l'expression de la capacité thermique massique de l'air c_p à pression constante en fonction de γ et R . Faire l'application numérique.

1.1.1.3.2- Traduire l'hypothèse d'équilibre thermique et mécanique de la parcelle d'air à l'altitude z_0 , en considérant ses paramètres intensifs P_1 en fonction de $P(z_0)$ et T_1 en fonction de T_0 .

1.1.1.3.3- Exprimer la variation de pression $\delta P_1 = P(z_0 + \varepsilon) - P(z_0)$ de la parcelle d'air lors de son déplacement vertical, en fonction de $\mu(z_0)$, g et $\varepsilon(t)$. Exprimer aussi la variation de masse volumique $\delta\mu$ de l'air environnant en fonction de $\mu(z_0)$, g , R_a , T_0 et $\varepsilon(t)$.

Rappel : $\left(\frac{dP}{dz}\right)_{z_0} = -g\mu(z_0)$

1.1.1.3.4- Définir l'évolution adiabatique-reversible et rappeler la loi de Laplace reliant P_1 , V_1 et γ .

1.1.1.3.5- Établir la relation liant la variation de volume δV_1 de la parcelle d'air à $P(z_0)$, $V_1(z_0)$, δP_1 et γ . En déduire que l'expression de δV_1 en fonction de $V_1(z_0)$, γ , R_a , T_0 , g et $\varepsilon(t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\delta V_1 = \frac{V_1(z_0)g\varepsilon(t)}{\gamma R_a T_0}$$

1.1.1.3.6- Donner l'expression de la poussée d'Archimède qui s'exerce sur la parcelle d'air à l'altitude $z_0 + \varepsilon(t)$ (au premier ordre en $\varepsilon(t)$), puis montrer que l'expression de la résultante des forces est :

$$\vec{F}_A = -\mu(z_0)V_1(z_0)\frac{g^2}{c_p T_0}\varepsilon(t)\vec{u}_z$$

1.1.1.3.7- On suppose que la seule force appliquée est \vec{F}_A . Écrire l'équation du mouvement vertical de la parcelle d'air de masse $m_1 = \mu(z_0)V_1(z_0)$ et montrer que $\varepsilon(t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2\varepsilon(t)}{dt^2} + N^2\varepsilon(t) = 0$$

où l'on exprimera N en fonction de g , c_p et T_0 . Quelle est la dimension de N ? Calculer la valeur numérique de $\frac{2\pi}{N}$.

1.1.1.3.8- L'atmosphère isotherme peut-elle être considérée comme stable? Le modèle de l'atmosphère isotherme vous semble-t-il réaliste?

Problème 2

1.2 Étude d'un moteur thermique

Dans tout le problème, les gaz, quels qu'ils soient, sont assimilés à des gaz parfaits de rapport $\gamma = 1.4$. On prendra pour la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1.2.1- Généralités sur les moteurs thermiques

En 1824, CARNOT postulait le principe suivant : pour qu'un système d'écrive un cycle moteur, il doit nécessairement échanger de l'énergie avec au moins deux sources à des températures différentes.

1.2.1.1- Justifier le fait qu'un cycle monotherme ne puisse être moteur.

1.2.1.2- On considère un système décrivant un cycle moteur ditherme. La machine reçoit de la source chaude S_1 , à la température T_1 , le transfert thermique Q_1 et de la source froide S_2 , de température T_2 , le transfert thermique Q_2 .

1.2.1.2.1- Dans quels sens s'effectuent les transferts thermiques ? Quels sont les signes de Q_1 et Q_2 ? Justifier.

1.2.1.2.2- A quelle condition le rendement d'un tel moteur est-il maximal ? Le définir et exprimer le rendement maximal en fonction de T_1 et T_2 .

1.2.1.3- Dans le cas où le cycle décrit n'est pas réversible :

1.2.1.3.1- Exprimer l'entropie créée S_c sur un cycle en fonction de Q_1 , Q_2 , T_1 et T_2 .

1.2.1.3.2- Déterminer alors le rendement du moteur en fonction de T_1 , T_2 , Q_1 et S_c . Commenter.

1.2.2- Étude d'un moteur à combustion interne à allumage commandé

Pour s'simplifier, on suppose que le moteur est constitué d'un seul cylindre. Les contraintes de fabrication et d'utilisation imposent de ne pas dépasser une pression de 50 bars dans le cylindre.

Le moteur étudié est un moteur à combustion interne à allumage commandé. Le cycle thermodynamique effectué par ce moteur peut être représenté de manière approché par le cycle dit de *BEAU DE ROCHAS*. Ce cycle est formé par l'ensemble des transformations subit par le fluide constitué du mélange d'air et de carburant.

Le mélange gazeux constitué d'air et de $n = 8.10^{-5} \text{ mol}$ de carburant est admis de façon isobare à la pression P_A dans le cylindre à travers la soupape d'admission. Cette soupape est refermée par la suite. Le mélange air-carburant se trouve alors dans les conditions $V_A = 0,5 \text{ L}$, $P_A = 1 \text{ bar}$ et $T_A = 300 \text{ K}$.

Ensuite, ce mélange subit dans le cylindre les transformations suivantes :

- $A \rightarrow B$: compression adiabatique tenant compte des irréversibilité interne du moteur ;
- $B \rightarrow C$: une étincelle provoque la combustion isochore instantanée de tout le mélange air-carburant. Il en résulte une compression à volume constant du fluide ;
- $C \rightarrow D$: détente adiabatique ;
- $D \rightarrow A$: refroidissement à volume constant du fluide, la pression chute à cause de l'ouverture du cylindre vers l'extérieur.

A la fin du cycle, les gaz sont refoulés vers l'extérieur à la pression constante P_A : c'est l'échappement.

Ces transformations sont représentées sur la figure 1 en diagramme (V, P) et sur la figure 2 en diagramme (S, T) . S désigne l'entropie du mélange gazeux.

Les transformations $A \rightarrow B_s$ et $C \rightarrow D_s$ représentent respectivement une compression et détente adiabatiques réversibles. Tandis que $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ représentent respectivement la compression et la détente adiabatiques qui tiennent compte des irréversibilités interne du moteur.

on note n_A la quantité de matière du fluide effectuant le cycle et C_v sa chaleur spécifique molaire à volume constant. Dans toute l'étude de ce modèle de moteur à explosion, on suppose constante la quantité de matière totale du gaz n_A .

on note $r = \frac{V_A}{V_B}$ le taux de compression du gaz dans le cylindre. Pour les deux processus adiabatiques réversibles, on définit les rendements de compression η_c et de détente η_d par les relations :

$$\eta_c = \frac{T_{B_s} - T_A}{T_B - T_A} \quad \text{et} \quad \eta_d = \frac{T_D - T_C}{T_{D_s} - T_C}$$

Ces deux coefficients seront utilisés pour décrire l'irréversibilité des processus. Pour les applications numériques, on prendra $\eta_c = \eta_d = 0,95$.

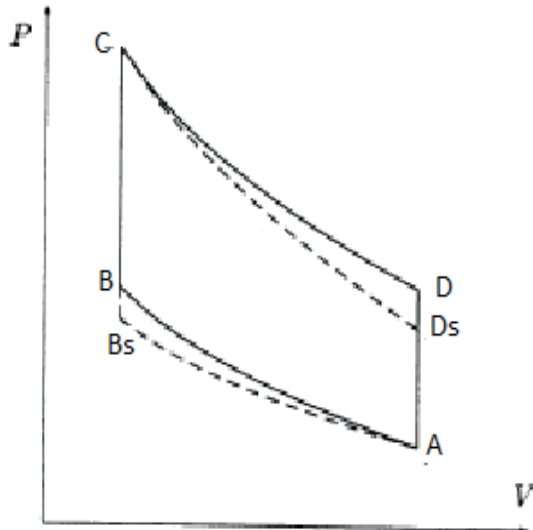


Figure 1 : Diagrammes (V , P) du cycle BEAU DE ROCHAS.

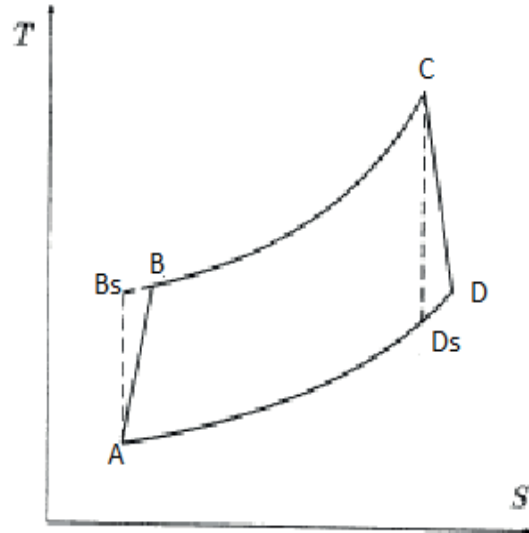


Figure 2 : Diagrammes (S ,T) du cycle BEAU DE ROCHAS.

1.2.2.1- Étude du cycle réversible du moteur à explosion

Dans cette section, les transformations seront considérées comme mécaniquement réversibles. De point de vue énergétique, les étapes d'admission et de refoulement se compensent. On raisonnera donc sur le système fermé effectuant le cycle AB_sCD_s .

1.2.2.1.1- Calculer n_A , Le nombre de moles de gaz (air-carburant) initialement admis dans le cylindre.

1.2.2.1.2- Déterminer la relation entre les températures T_A et T_{B_s} , et les volumes V_A et V_B . En déduire l'expression de la température T_{B_s} du mélange dans l'état B_s .

1.2.2.1.3- Le mélange air-carburant s'enflamme spontanément à 330°C , ce que l'on souhaite éviter.

Calculer le taux de compression $r = \frac{V_A}{V_B}$ maximal permettant d'éviter cet autoallumage entre A et B.

Par la suite, on prendra $r = 5$ et on considérera que le mélange gazeux effectue le cycle $ABCD$.

1.2.2.2- Calcul des températures du cycle réel ABCD

1.2.2.2.1- Montrer que l'on a l'égalité :

$$T_C \cdot T_A = T_{B_s} \cdot T_{D_s}$$

1.2.2.2.2- Montrer que la température T_B est liée à T_A par la relation :

$$T_B = T_A \left(1 + \frac{1}{\eta_c} (r^{(\gamma-1)} - 1) \right)$$

1.2.2.2.3- On note P_{cal} le pouvoir calorifique du carburant utilisé et on néglige les fuites thermiques au niveau du piston. Pour les applications numériques on prendra $P_{cal} = 4200 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1.2.2.2.3.1- Donner l'expression de l'énergie thermique Q_{BC} échangée par le fluide au cours de la transformation $(B-C)$, en fonction de n_A, C_v et des températures T_B et T_C aux points B et C respectivement, en appliquant le premier principe et la première loi de joule.

1.2.2.2.3.2- Les fuites thermiques sont négligeables donc $Q_{BC} = nP_{cal}$.
Montrer que

$$T_C = T_B + \frac{nP_{cal}}{n_A C_v}$$

n est la quantité de matière du carburant admise par cycle.

1.2.2.2.4- Montrer que :

$$T_D = T_C \left(1 + \eta_d \left(\frac{1}{r^{(\gamma-1)}} - 1 \right) \right)$$

1.2.2.2.5- Application numérique : Calculer T_B, T_C et T_D .

1.2.2.2.6- Calculer la pression P_C au point C . Respecte-t-on la contrainte de pression mentionnée en introduction ?

1.2.2.3- Effets des frottements sur le piston du cylindre

Pour tenir compte des effets du frottement sur la puissance mécanique développée par le moteur, nous considérons que le piston est soumis dans son mouvement à une force de frottement visqueux $\vec{f} = -\mu \vec{v}$, où μ désigne le coefficient de frottement et \vec{v} la vitesse de déplacement du piston.

1.2.2.3.1- Écrire l'expression de la puissance mécanique instantanée p_f associée à la force de frottement \vec{f} .

1.2.2.3.2- Le moteur effectue N cycles par seconde, en plus des phases d'admission et d'échappement. Le piston se déplace sur une longueur L à l'intérieur du cylindre. Déterminer l'expression de la vitesse moyenne V_m du piston en fonction de N et L .

1.2.2.3.3- En déduire l'expression de la puissance moyenne P_f de la force de frottement en fonction de μ, N et L .

1.2.2.4- Détermination de la puissance mécanique utile

1.2.2.4.1- Donner l'expression de l'énergie thermique Q_{DA} échangée par le fluide au cours de la transformation $(D-A)$, en fonction de n_A, C_v et des températures T_A et T_D aux points A et D respectivement.

1.2.2.4.2- En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer l'expression du travail W échangé par le fluide au cours d'un cycle.

1.2.2.4.3- Montrer que la Puissance mécanique développée par le moteur a pour expression :

$$P_m = N n_A C_v (T_C - T_B + T_A - T_D) - 16\mu (NL)^2$$

N est le nombre de cycles effectués par le moteur dans une unité de temps.

1.2.2.4.4- Définir le rendement thermique η du moteur et déterminer son expression en fonction des paramètres du problème.

1.2.2.5- Effets de la vitesse de rotation du moteur N

Pour les applications numériques, on prendra : $L = 6 \text{ cm}$ et $\mu = 12 \text{ kg.s}^{-1}$.

1.2.2.5.1- Tracer l'allure de la Puissance mécanique développée par le moteur en fonction du nombre de tours N .

1.2.2.5.2- Pour quelle valeur N_M de N la puissance développée par le moteur est-elle maximale ? Déterminer les valeurs numériques de N_M et de la puissance mécanique P_m correspondante.

1.2.2.5.3- Tracer l'allure des variations du rendement η du moteur avec N . Détermine la valeur numérique de ce rendement pour $N = N_M$. Conclure

2^{ème} Partie : CHIMIE

Problème 3

2.1 Propriétés cristallographiques de l'iodure de thallium

L'iodure de thallium (Tl^+, I^-) est utilisé pour la détection infrarouge et pour la thermographie. Ce composé cristallise dans une structure cubique de type $CsCl$ dans laquelle l'ion Tl^+ occupe le centre du cube et les ions iodure I^- occupent les sommets du même cube de paramètre a .

2.1.1- Faire le schéma de cette structure.

2.1.2- Déterminer la coordinence des ions Tl^+ ainsi que des ions I^- .

2.1.3- Exprimer en fonction des rayons ioniques le paramètre a arête de la maille de l'iodure de thallium. Calculer la valeur de a .

2.1.4- Exprimer la compacité C en fonction des rayons ioniques. Calculer la valeur de C .

2.1.5- Exprimer la masse volumique ρ en fonction de la masse molaire de l'iodure de thallium et du paramètre a . Calculer la valeur de ρ .

Données structurales :

$$R(Tl^+) = 173 \text{ pm} ; R(I^-) = 220 \text{ pm}$$

$$M(TlI) = 331.3 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2.2 Le thallium en solution aqueuse : diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH du thallium en solution aqueuse ; la température est prise égale à 25°C . On se limitera aux espèces suivantes :

- solides : thallium Tl ; hydroxyde $\text{Tl}(\text{OH})_3$;
- ions solubles : Tl^+ ; Tl^{3+} .

Les limites des différents domaines de prédominance des espèces du thallium sont calculées et tracées sur la figure 3 :

- Pour l'égalité des concentrations dans le cas d'une limite entre deux ions en solution ;
- Pour des concentrations de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le cas de la limite entre une espèce soluble en solution et un composé solide.

2.2.1- En le justifiant, donner le domaine de prédominance ou d'existence de chaque espèce. Déterminer par le calcul les ordonnées des points **A** et **B**.

2.2.2- A l'aide du graphe, déterminer la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Tl}(\text{OH})_3$.

2.2.3- Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Tl}^+$.

2.2.4- En déduire la pente de la droite séparant les domaines de prédominance de Tl^+ et $\text{Tl}(\text{OH})_3$. Calculer le potentiel standard de ce couple à $\text{pH} = 0$.

2.2.5- Quels sont les composés du thallium qui sont stables en solution aqueuse (préciser le domaine de pH correspondant) ? Pour ceux qui seraient instables, écrire l'équation-bilan de la réaction à laquelle ils donnent lieu selon la valeur du pH.

Données : potentiel standard (en volt) à $\text{pH} = 0$ et 25°C :

$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	Tl^+/Tl	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$
1,26 V	- 0,340 V	1,23 V	0,00 V

Donnée numérique approchée :

$$\frac{298.R}{F} \ln(10) = 0,06\text{V}$$

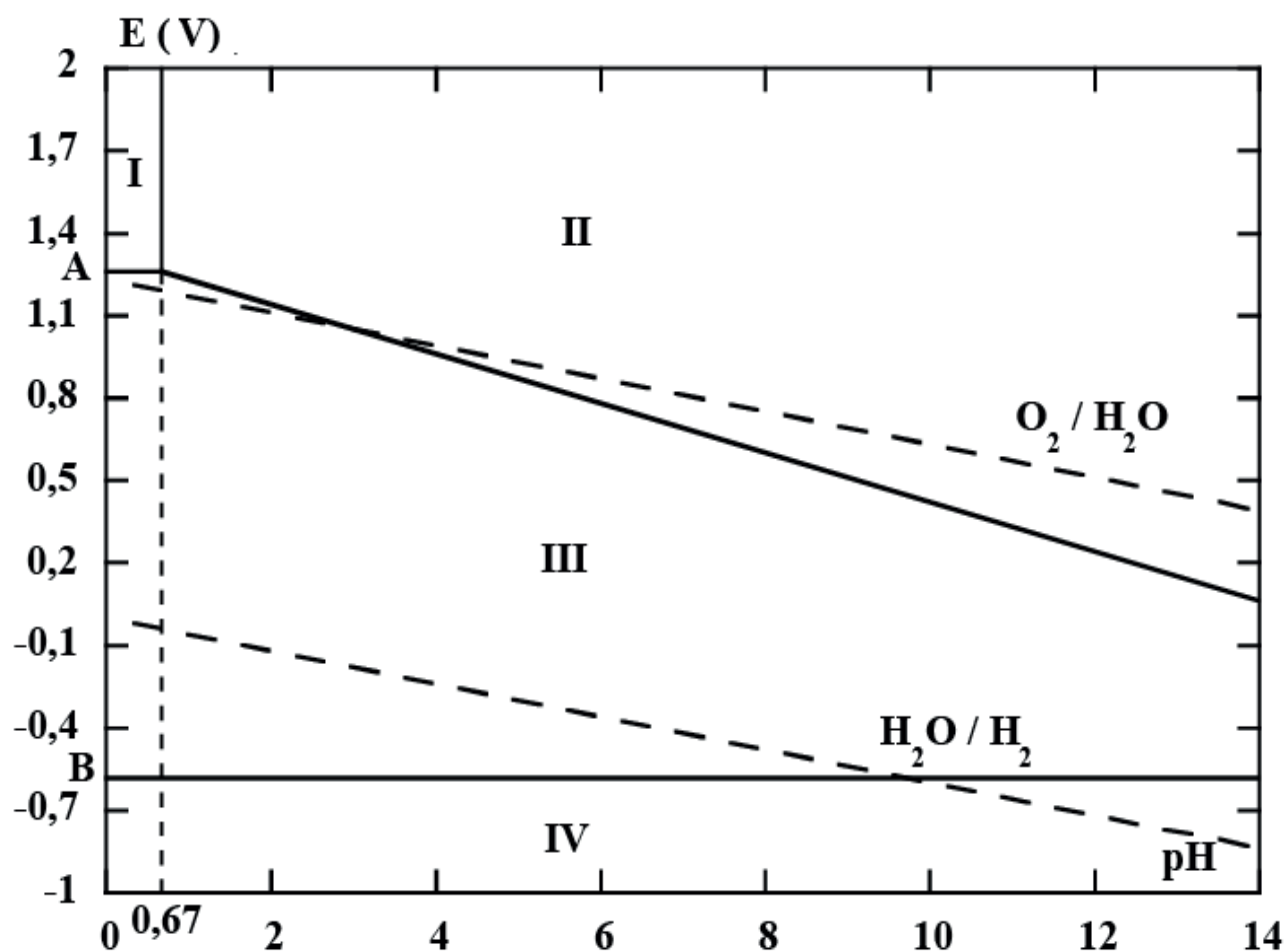


Figure 3

Fin de l'épreuve

Bonne chance