

DS8 : Mécanique et Thermodynamique

- Durée : 3h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : DÉTENTE ISOTHERME D'UN MÉLANGE DE CORPS PURS

Un système fermé de volume V variable subit une transformation isotherme très lente au contact d'un thermostat de température constante $T_0 = 333\text{ K}$. Le système est constitué d'un mélange de deux corps purs : diazote N_2 et eau H_2O . On fera les hypothèses suivantes :

- le diazote N_2 demeure à l'état gazeux ;
- la phase gaz, constituée de diazote et de vapeur d'eau, se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits ayant pour pression totale : $p_{\text{tot}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ où p_{N_2} et $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les pressions partielles de diazote et de vapeur d'eau ;
- le volume de la phase liquide (seulement composée d'eau) est négligé devant le volume de la phase vapeur.

On donne $p_{\text{sat}}(T_0 = 333\text{ K}) = 2,00 \times 10^4\text{ Pa}$ la pression de vapeur saturante de l'eau à T_0 et $R = 8,31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

I – Corps pur (eau) sans diazote

Une quantité $n_E = 3,00 \times 10^{-1}\text{ mol}$ d'eau pure (sans diazote) est envisagée, à $T_0 = 333\text{ K}$, à l'état de vapeur saturante : état (0).

1. Donner la pression $p_{E,0}$ de l'eau correspondant à cet état d'équilibre.
2. En déduire la valeur numérique en litres du volume V_0 occupé par l'eau dans ces conditions.
3. Donner l'allure générale des diagrammes pression-température et de Clapeyron de l'eau. Positionner le point représentatif du corps pur, dans l'état (0), sur chacun des deux diagrammes.

Le volume du système est, depuis l'état (0), réduit de moitié (état (1) de volume $V_1 = V_0/2$) à température $T_0 = 333\text{ K}$ constante et de manière très lente (équilibre entre le système et le milieu extérieur à tout instant).

4. Calculer la valeur du titre massique x_1 en vapeur d'eau à l'état final. Positionner le point représentatif du corps pur, dans cet état final, sur chacun des deux diagrammes de la question précédente.
5. Exprimer le travail W reçu par le corps pur eau au cours de cette transformation en fonction de $p_{\text{sat}}(T_0)$ et V_0 . Faire l'application numérique.

II – Transformation d'un mélange diazote/eau

À la quantité $n_E = 3,00 \times 10^{-1}\text{ mol}$ d'eau dans l'état (1) est ajoutée $n_N = 1,00 \times 10^{-1}\text{ mol}$ de diazote N_2 . La pression totale initiale du mélange est $p_{\text{tot},2} = 3,00 \times 10^4\text{ Pa}$ pour un nouveau volume V_2 : état (2).

6. Quelle inégalité devrait vérifier la pression partielle p_E de l'eau si celle-ci était sous forme de vapeur sèche ? Montrer que, dans l'état (2), la vapeur d'eau est sous forme de vapeur saturante (on pourra admettre ce résultat pour continuer l'exercice)
7. Déterminer la valeur de la pression partielle p_N du diazote N_2 dans cet état initial.
8. En déduire la valeur en litres du volume initial V_2 du mélange.
9. Calculer les valeurs des quantités de matière $n_{E,\text{liq},2}$ et $n_{E,\text{vap},2}$ de l'eau sous forme liquide et vapeur dans l'état (2).

Le mélange subit une détente isotherme et très lente (équilibre entre le système et le milieu extérieur à tout instant) jusqu'à l'état (3) pour lequel la pression totale est $p_{\text{tot},3} = 2,00 \times 10^4\text{ Pa}$.

10. Déterminer si, dans l'état (3), l'eau est sous forme de vapeur sèche ou de vapeur saturante

Exercice 2 : MOXIE (D'APRÈS CCINP TSI 2023)

Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement “expérience d'utilisation *in situ* des ressources en oxygène de Mars”, ou MOXIE, est un instrument du rover Perseverance. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène sur Mars par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95 % de l'atmosphère martienne. Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide.

Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide, appelée SOFC. Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

La pile classique considérée est constituée de demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

Données :

| | | |
|----------------------|--|---|
| Potentiel standards | $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$ | $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$ |
| | $E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$ | |
| Constante de Faraday | $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ | |
| Masses molaires | $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$ | |

1. Réaliser un schéma de la pile électrochimique précédente.
2. Écrire les demi-équations se produisant à l'anode et à la cathode en précisant à chaque fois s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
3. Indiquer le sens de circulation et la nature des porteurs de charge dans les fils électriques.
4. Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin, préciser le rôle de ce pont.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $\text{H}_2(\text{g})$ et dioxygène gazeux $\text{O}_2(\text{g})$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte.

5. Le réactif oxydé est appelé combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
6. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.
7. Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera le fonctionnement à température ambiante de 298 K).
8. Déterminer l'expression de la force électromotrice de cette pile.

Une variante de la pile à combustible étudiée ci-dessus est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite. Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ion zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2 .

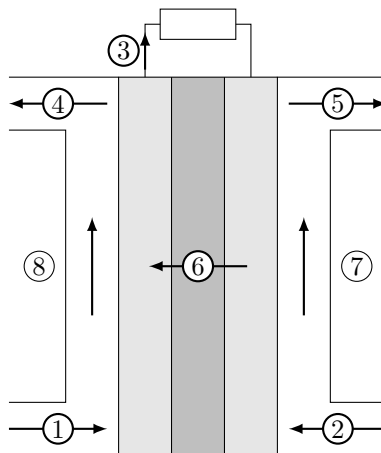


FIGURE 1 – Schéma de la pile à combustible SOFC.

9. Établir la correspondance entre les huit numéros du schéma de la figure 1 et la liste suivante : $\text{H}_2(\text{g})$, air (dont $\text{O}_2(\text{g})$), O^{2-} , électrons, anode, cathode, $\text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{H}_2(\text{g})$, air appauvri.

Il est à noter qu'aucune connaissance sur l'électrolyse n'est nécessaire pour répondre aux questions suivantes.

On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique d' $\text{H}_2(\text{g})$, ainsi que d' $\text{O}_2(\text{g})$, par l'application d'un courant.

10. Donner l'équation d'électrolyse de l'eau.

11. À partir de la figure 2, écrire l'équation bilan de la réaction de l'électrolyseur, utilisant le CO_2 de l'atmosphère martienne.

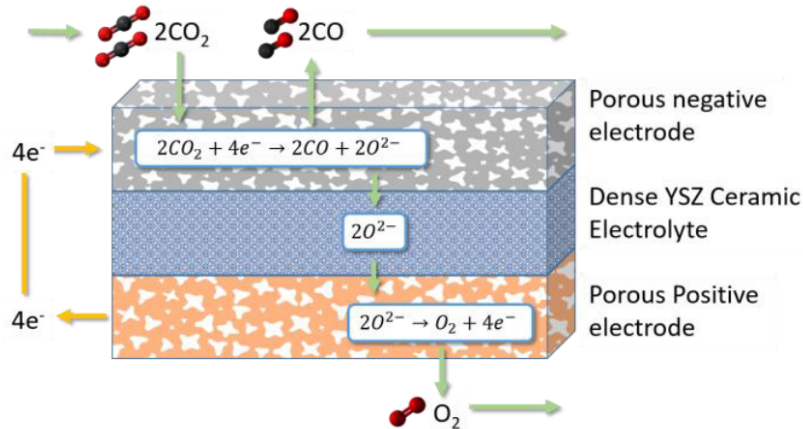


FIGURE 2 – Schéma de fonctionnement de l'électrolyseur MOXIE. YSZ désigne l'oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium.

12. Déterminer la masse de CO_2 consommée par ce système pour produire 1,0 g de O_2 .
13. En utilisant les données de l'énoncé, déterminer l'intensité du courant qui a circulé dans l'électrolyseur MOXIE le 20 avril 2021.

Exercice 3 : MOUVEMENT D'UNE GOUTTE AUTOUR D'UNE AIGUILLE

En 2012, l'astronaute américain Don Pettit réalise à bord de l'ISS l'expérience suivante : il frotte une aiguille à tricoter en nylon avec une feuille de papier, ce qui a pour effet de charger l'aiguille supposée infiniment fine avec une densité linéique de charge $\lambda < 0$ (en C m^{-1}) considérée constante et uniforme. Dans le même temps, il crée au voisinage de l'aiguille une goutte d'eau de masse m et de rayon $R \approx 2 \text{ mm}$ à laquelle il donne une charge $q > 0$. Il constate que la goutte se met en orbite autour de l'aiguille, avec une pseudo-période de l'ordre de 3 s à une distance de l'aiguille de l'ordre de 1 cm. Le mouvement dure jusqu'à ce que la goutte s'écrase sur l'aiguille.

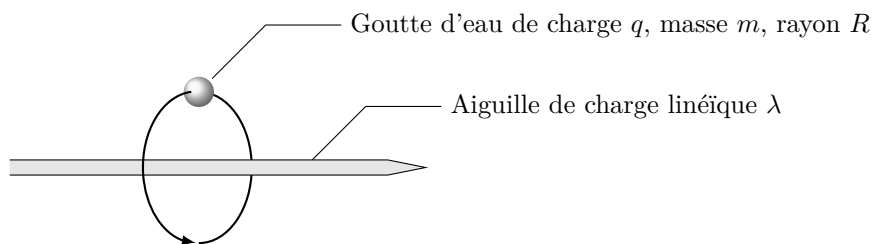


FIGURE 1 – Schéma de l'expérience

Pour décrire cette situation, on se place dans un repère orthonormé muni des coordonnées cylindriques $(O, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$, l'axe Oz étant confondu avec l'axe de l'aiguille. La position de la goutte, supposée ponctuelle, est repérée à tout instant par le point $M(r, \theta, z)$.

On donne le champ électrostatique produit par l'aiguille supposée infinie au point $M(r, \theta, z)$:

$$\vec{E}(r, \theta, z) = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0 r} \vec{e}_r \quad (1)$$

On suppose que le mouvement de la goutte ne se fait que dans le plan $(O, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$.

I – Force et énergie potentielle

1. Donner l'expression de la force électrostatique \vec{F} exercée par l'aiguille sur la goutte.
2. Montrer que l'énergie potentielle électrostatique de la goutte peut s'écrire :

$$E_p(r) = -\frac{\lambda q}{2\pi\epsilon_0} \ln(r) \quad (2)$$

II – Mouvement sans frottements

Dans un premier temps, on néglige les frottements de l'air sur la goutte, supposée de masse constante. Initialement $r(0) = r_0$, $z(0) = 0$ et $\vec{v}(0) = v_0 \vec{e}_\theta$.

3. En utilisant le théorème du moment cinétique, déterminer l'expression de $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$ en fonction de r , r_0 et v_0 .
4. Montrer que l'énergie mécanique de la goutte peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$E_m = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + E_{p,\text{eff}} \quad \text{avec} \quad E_{p,\text{eff}}(r) = \frac{\alpha}{r^2} + \beta \ln(r) \quad (3)$$

On donnera les expressions de α et β en fonction de $\epsilon_0, m, r_0, v_0, q$ et λ .

5. Tracer, en la justifiant, l'allure de l'énergie potentielle effective $r \mapsto E_{p,\text{eff}}(r)$. Conclure sur la nature des mouvements possibles de la goutte et sur l'existence d'états de diffusion.
6. On s'intéresse au cas d'un mouvement circulaire de rayon r_0 . Établir l'expression de la vitesse de la goutte autour de l'aiguille en fonction de q, λ, m et ϵ_0 .

III – Prise en compte des frottements de l'air

Du fait des frottements de l'air sur la goutte, on observe que celle-ci finit par s'écraser sur l'aiguille au bout de plusieurs dizaines de secondes, après avoir effectué un certain nombre de tours. Pour simplifier, on suppose que la trajectoire de la goutte reste quasi-circulaire à tout instant, $r(0) = r_0$ et $\dot{z}(0) = 0$. On modélise l'influence des frottements sur le mouvement de la goutte par la force \vec{f} :

$$\vec{f} = -k\vec{v} \quad (4)$$

7. On réalise l'approximation suivante : la trajectoire est considérée comme localement circulaire, c'est-à-dire que sur un tour, $r(t) \approx \text{cste}$. Donc même si le rayon varie au cours du temps, la trajectoire sera toujours considérée comme circulaire. En déduire que v est une constante et donner son expression en fonction de q, λ, ϵ_0 et m . Que peut-on dire de l'énergie cinétique E_c de la goutte au cours de son mouvement ?
8. La goutte tend tout de même à s'écraser sur l'aiguille à cause de la force de frottement. Exprimer la puissance instantanée, notée P , de la force \vec{f} . Montrer à l'aide du théorème de la puissance mécanique que le rayon de la trajectoire obéit à l'équation différentielle

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{\tau} \quad (5)$$

où τ est une grandeur à exprimer en fonction de k et m .

9. En déduire la loi d'évolution $r(t)$. Évaluer un ordre de grandeur de la valeur de τ à partir des données de l'énoncé.
10. Calculer la variation relative de rayon au début de la trajectoire lorsque la goutte a effectué un tour autour de l'aiguille. Commenter la validité de l'approximation réalisée à la question 7.
11. On examine dans cette question la faisabilité de cette expérience sur Terre. Dans le cas du mouvement circulaire étudié précédemment, comparer en norme la force exercée par l'aiguille sur la goutte au poids que subirait la goutte sur Terre. Conclure quant à la faisabilité de cette expérience sur Terre.