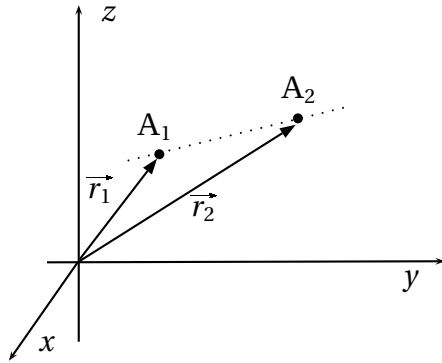


Problème 1

Dans ce problème, on s'intéresse aux mouvements d'une molécule diatomique, notée A_1A_2 . On étudiera le cas où cette molécule est isolée (parties 1 à 3) puis on s'intéressera à une méthode expérimentale permettant de mesurer une grandeur caractéristique de la dynamique de cette molécule (partie 4).

Une molécule diatomique peut être assimilée à un système mécanique constitué de deux points matériels A_1 et A_2 de masses respectives m_1 et m_2 situés dans un référentiel $\mathcal{R}$ galiléen aux positions définies par les vecteurs $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ (cf. figure ci-dessous). Les quantités de mouvement de A_1 et A_2 sont notées respectivement $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$. Ces deux points matériels sont soumis à des forces d'interaction dérivant d'une énergie potentielle $V(r)$, où r est la norme de $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$: la force $\vec{F}_1$ créée par A_2 et s'exerçant sur A_1 s'écrit donc $\vec{F}_1 = -\frac{dV}{dr}\vec{u}_r$ où $\vec{u}_r$ est le vecteur unitaire porté par la droite (A_1A_2) et dirigé de A_2 vers A_1 (de sorte que l'on peut écrire $\vec{r} = r\vec{u}_r$).



Dans les parties 1 à 3, les deux points matériels A_1 et A_2 sont uniquement soumis aux forces d'interaction dérivant de l'énergie potentielle $V(r)$.

1 - Point matériel fictif A

1-1 Donner la définition et un exemple de référentiel approximativement galiléen.

1-2 Donner l'expression de la force $\vec{F}_2$ créée par A_1 et s'exerçant sur A_2 .

1-3 Déterminer l'expression de $\vec{r}_G$, position du centre de masse G du système, en fonction de $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ dans le référentiel $\mathcal{R}$.

1-4 Déterminer la quantité de mouvement $\vec{p}_G$ de G affecté de la masse $m = m_1 + m_2$ en fonction de $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$. Que peut-on dire de $\vec{p}_G$? Conclure sur le mouvement de G dans $\mathcal{R}$.

1-5 Exprimer les vecteurs $\vec{GA}_1$ et $\vec{GA}_2$ en fonction de r .

1-6 Appliquer la relation fondamentale de la dynamique aux points matériels A_1 et A_2 et en combinant ces deux relations, montrer que $\vec{r}$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\mu \ddot{\vec{r}} = -\frac{dV}{dr}\vec{u}_r \quad \text{avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

On définit un point matériel fictif A de position $\vec{GA} = \vec{r}$ et de masse μ . Les trajectoires de A_1 et A_2 autour de G se déduisent de celle de A par partir des résultats établis à la question **1-5**.

On admettra donc que le mouvement de A_1 et A_2 dans le référentiel du centre de masse de masse $\mathcal{R}_G$ se déduit de celui du point matériel A soumis à la force $\vec{F}_1$.

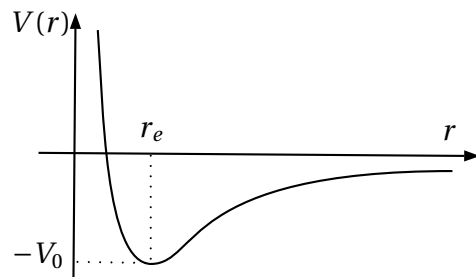
1-7 Montrer que dans le référentiel $\mathcal{R}_G$ du centre de masse, le moment cinétique par rapport à G du système des deux points matériels A_1 et A_2 est égal au moment cinétique par rapport à G du point matériel fictif A.

1-8 Montrer que dans le référentiel $\mathcal{R}_G$, l'énergie cinétique du système des deux points matériels A_1 et A_2 est égale à l'énergie cinétique du point matériel fictif A.

Dans les parties 2 à 4, on se placera dans le référentiel $\mathcal{R}_G$ du centre de masse.

2 - Approximation de l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$

L'énergie potentielle $V(r)$ est représentée graphiquement ci-dessous. On étudie uniquement les mouvements du système lorsque r reste proche de r_e , valeur pour laquelle $V(r)$ est minimum et est égale à $-V_0$.



2-1 Quel est l'état du système lorsque $r = r_e$?

2-2 A partir d'un développement limité au deuxième ordre de $V(r)$ autour du point $(r_e, -V_0)$, déterminer une expression approchée de $V(r)$ pour r proche de r_e . On note $k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)(r = r_e)$ Quelle est l'unité de k ?

2-3 A partir de l'expression précédente de $V(r)$, déterminer l'expression de la force $\vec{F}_1$ à laquelle est soumis le point A en fonction de k , r , r_e et $\vec{u}_r$. On vérifiera que $\vec{F}_1$ est dirigée selon $\vec{u}_r$ lorsque $r < r_e$ et selon $-\vec{u}_r$ lorsque $r > r_e$. Dans toute la suite du problème, on conservera pour $V(r)$ l'expression obtenue à la question 2-2 en supposant que r reste toujours proche de r_e .

3 - Vibration et rotation de la molécule A_1A_2

3-1 Quelles propriétés vérifient l'énergie totale E_T et le moment cinétique $\vec{L}$ par rapport à G du point matériel fictif A dans le référentiel $\mathcal{R}_G$? En déduire que la trajectoire de A est plane.

On notera $\vec{u}_r$ et $\vec{u}_\theta$, les vecteurs unitaires usuels des coordonnées polaires (r, θ) de A dans le plan de sa trajectoire dans le référentiel $\mathcal{R}_G$. On notera $\vec{u}_z$ le vecteur $\vec{u}_r \wedge \vec{u}_\theta$.

3-2 Exprimer le vecteur vitesse $\vec{r}$ du point A en fonction de $\dot{r}$, $\dot{\theta}$ et des vecteurs $\vec{u}_r$ et $\vec{u}_\theta$.

3-3 Exprimer $\vec{L}$ en fonction de r , $\dot{\theta}$, μ et du vecteur $\vec{u}_z$.

3-4 Exprimer E_T en fonction de r , r_e , $\dot{r}$, $\dot{\theta}$, μ , k , et V_0 , puis en fonction de r , r_e , $\dot{r}$, μ , k , et V_0 et L (norme de $\vec{L}$).

3-5 Montrer que lorsque $L = 0$, la trajectoire de A est rectiligne et que l'on peut assimiler le système mécanique à un oscillateur harmonique dont on exprimera la pulsation ω_0 (appelée aussi pulsation de vibration de la molécule) en fonction de k et μ . Déterminer l'expression de la trajectoire $\vec{r}(t)$ du point A avec les conditions initiales suivantes : $\vec{r}(0) = C \cdot \vec{u}_r$ et $\dot{\vec{r}}(0) = \vec{0}$.

3-6 On suppose $L \neq 0$. Montrer que si le mouvement du point A est uniforme alors ce mouvement se fait sur un cercle centré sur G dont on calculera le

rayon, R , en fonction de r_e , ω_0 et Ω , vitesse angulaire de A autour de G (auss appelée pulsation de rotation de la molécule).

3-7 Applications numériques. On considère la molécule A_1A_2 caractérisée par : $r_e = 10^{-10}$ m, $k = 1000$ SI et $\mu = 10^{-26}$ kg.

3-7.1 Justifier rapidement les ordres de grandeur de r_e et μ .

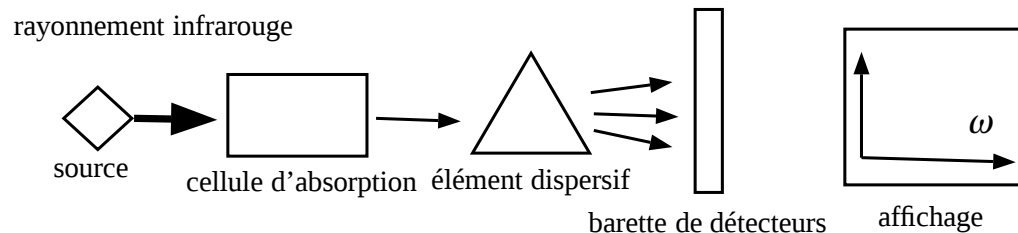
3-7.2 Calculer la valeur de ω_0 .

3-7.3 Calculer la valeur de Ω dans le cas où $L = 10^{-33}$ J.s et en supposant R proche de r_e .

3-7.4 A quel(s) domaine(s) du spectre électromagnétique appartiennent ω_0 et Ω ?

4 - Spectroscopie d'absorption infrarouge

Pour détecter la présence d'une molécule dans un milieu et mesurer sa pulsation caractéristique de vibration ω_0 , on utilise la technique expérimentale de spectroscopie d'absorption. Le principe de cette expérience est représenté schématiquement sur la figure ci-dessous.



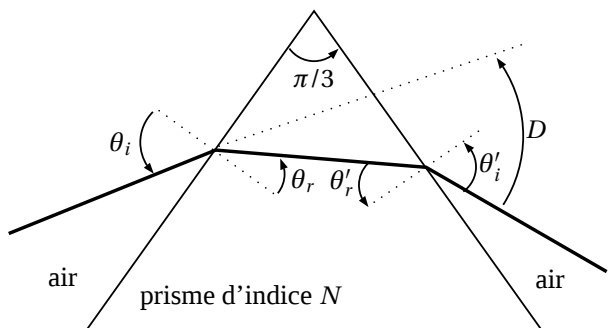
Une source qui rayonne dans l'infrarouge éclaire une cellule d'absorption contenant un gaz des molécules à caractériser. Les différentes pulsations du rayonnement ayant traversé la cellule sont séparées spatialement par un élément de dispersion et sont envoyées sur une barrette de détecteurs sensibles dans l'infrarouge qui délivrent chacun un signal proportionnel à la puissance du rayonnement qu'ils interceptent. On peut de cette façon mesurer la puissance des composantes spectrales de la source ayant traversé la cellule.

4-1 A quelles gammes de pulsations correspondent les rayonnements infrarouges ? Citer un exemple de source de rayonnement infrarouge.

4-2 Représenter l'allure du signal de sortie du détecteur en fonction de ω , en supposant que la puissance de la source infrarouge est constante dans toute la gamme des pulsations infrarouges et que les molécules enfermées dans la cellule n'absorbent que le rayonnement à la pulsation ω_0 .

Dans l'infrarouge, on supposera que l'on peut utiliser comme élément de dispersion un prisme (en fait, on utilise plus fréquemment un réseau ou un interféromètre) dont l'indice N varie avec la pulsation ω .

Le prisme utilisé dans l'expérience est équilatéral. La figure ci-dessous représente schématiquement la propagation d'un rayon infrarouge à travers le prisme. Les angles caractérisant cette propagation, tous orientés *dans le sens trigonométriques*, sont notés : θ_i , l'angle entre la normale à la face d'entrée du prisme et le rayon infrarouge incident ; θ_r , l'angle entre la normale à la face d'entrée du prisme et le rayon réfracté dans le prisme ; θ'_r , l'angle entre le rayon réfracté dans le prisme et la normale à la face de sortie du prisme ; θ'_i , l'angle entre le rayon émergent du prisme et la normale à la face de sortie du prisme.



Enfin on note D la déviation totale du rayon à travers le prisme, c'est-à-dire l'angle entre le rayon émergent et le rayon incident.

4-3 Montrer que $\theta_r + \theta'_r = \frac{\pi}{3}$.

4-4 En appliquant la loi de Snell-Descartes à la réfraction du rayon infrarouge sur la face de sortie du prisme, établir une relation entre θ'_r , θ'_i et N .

4-5 En déduire que si θ'_r est supérieur à un angle limite θ'_1 , que l'on exprimera en fonction de N , le rayon infrarouge subit une réflexion totale dans le prisme sur la face de sortie du prisme.

4-6 Appliquer la loi de Snell-Descartes à la réfraction du rayon sur la face d'entrée du prisme et en déduire que si θ_i est inférieur à une valeur θ_1 que l'on exprimera en fonction de θ'_1 et N , le rayon subit une réflexion totale dans le prisme sur la face de sortie du prisme.

4-7 Montrer que $D = \theta_i + \theta'_i - \frac{\pi}{3}$.

4-8 Montrer que lorsqu'on fait varier θ_i , $D(\theta_i)$ passe par un extremum lorsque $\theta_r = \theta'_r$ et $\theta_i = \theta'_i$. On supposera que cet extremum est un minimum. Quelle est la particularité du minimum de déviation ?

On appelle dispersion angulaire à incidence fixe (θ_i constant), la quantité D_A définie par :

$$D_A = \left(\frac{dD}{d\lambda} \right)_{\theta_i \text{ fixe}}$$

On suppose que l'indice N du prisme varie avec la longueur d'onde du rayon infrarouge selon la loi $N = A + B/\lambda^2$, A et B étant deux constantes dépendant du matériau constituant le prisme.

4-9 Montrer qu'au minimum de déviation, D_A peut se mettre sous la forme :

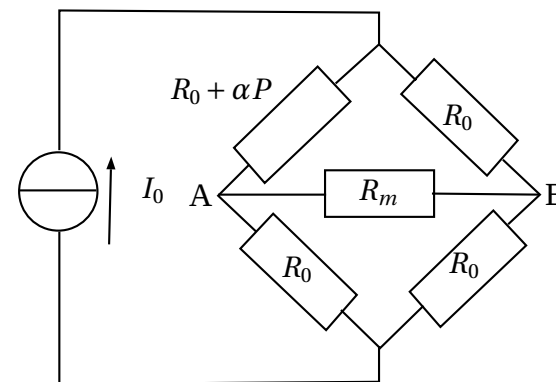
$$D_A = - \frac{2B}{\lambda^3 \cos \theta_i}$$

4-10 Applications numériques. On donne $B = 10^{-14} \text{ m}^2$.

Calculer D_A pour $\lambda = 1 \text{ } \mu\text{m}$ et $\cos \theta_i = 2/3$,

Calculer l'écart angulaire entre deux radiations de longueurs d'onde $0,9 \text{ } \mu\text{m}$ et $1,1 \text{ } \mu\text{m}$.

Les détecteurs sont des résistances photoconductrices dont la caractéristique en fonction de la puissance P du rayonnement qu'elles interceptent est donnée par $R = R_0 + \alpha P$, où α est la sensibilité du détecteur. Chaque détecteur est inséré dans un pont de WHEATSTONE alimenté par une source de courant d'intensité constante I_0 (cf. figure ci-dessous).



4-11 Montrer que si αP reste petit devant R_0 , la chute de tension $V_B - V_A$ est proportionnelle à P et calculer le coefficient de proportionnalité en fonction de R_m , R_0 , α et I_0 .

4-12 Application numérique : avec $\alpha = 1 \text{ } \Omega/\text{W}$, $I_0 = 80 \text{ mA}$ et en prenant $R_m = R_0$, calculer $V_B - V_A$ lorsque $P = 1 \text{ mW}$.

Problème 2

Depuis son invention en 1986 par Binnig, Quate et Gerber, le microscope à force atomique (AFM) est devenu un outil privilégié d'étude des surfaces ; qu'il s'agisse de surfaces dures comme celle que l'on rencontre en métallurgie ou de surfaces molles comme les polymères ou les matériaux biologiques (ADN, protéine...).

L'AFM permet d'étudier la surface de composés chimiques, et d'appréhender les propriétés mécaniques de ces composés à l'échelle pseudo-microscopique (une centaine de molécules par exemple).

Le problème aborde l'étude de divers composés observés ou utilisés en AFM, et comporte quatre parties indépendantes : La partie II porte sur la formation du nitrure de silicium. La partie IV porte sur le sulfure de plomb.

Données :

Toutes les enthalpies de réaction et capacités thermiques standards sont données à 298 K et sont supposées être indépendantes de la température.

Numéro atomique :

N , Z=7 ; Si , Z=14.

Enthalpies standard de formation en kJ.mol^{-1} :

$\text{SiO}_{2(s)}$: -910 ; $\text{CO}_{(g)}$: -110 ; $\text{CaC}_{2(s)}$: -60 ; $\text{SiCl}_{4(g)}$: -605 ; $\text{HCl}_{(g)}$: -92 ; $\text{CaO}_{(s)}$: -635.

Capacités thermiques molaires standards en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$\text{N}_{2(g)}$: 30 ; $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$: 95.

Potentiel d'oxydoréduction :

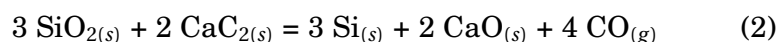
Pb^{2+}/Pb $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

Partie II : Formation du nitrure de silicium.

Le nitrure de silicium peut être formé directement à partir des éléments :

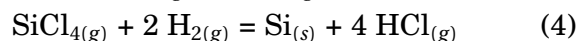
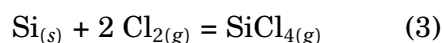


Le silicium est fabriqué à partir de la silice $\text{SiO}_{2(s)}$ selon :



Le silicium obtenu de cette manière contient beaucoup d'impuretés. Il est purifié par voie chimique.

Les réactions de purification sont, entre autres :



II-1 : Calculer les enthalpies standard de réaction des réactions (2), (3), (4).

II-2-1 : On réalise la réaction (1) à pression constante $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Les réactifs sont pris dans les proportions stoechiométriques et la réaction est supposée adiabatique et totale. La température initiale des réactifs est de 300 K. Calculer la température finale du système. Justifier la méthode de calcul. Commenter le résultat.

II-2-2 : La réaction précédente est assez lente du fait de la grande stabilité de l'azote et du silicium. Donner la structure de Lewis de la molécule d'azote N_2 . Justifier qualitativement que cette molécule se décompose difficilement.

II-3 : La réaction est effectuée avec un courant d'azote pur sur du silicium pur et divisé.

La réaction est amorcée au début puis continue, l'azote et le nitrure de silicium atteignant une température finale T_f . Pour simplifier, la température initiale des réactifs est prise à 300 K.

La pression P au cours de l'expérience est constante. Cette pression vaut $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Dans ce système seulement 5% de l'azote est consommé. Calculer la température finale.

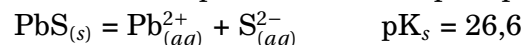
Partie IV : Le sulfure de plomb.

L'AFM permet de réaliser des images de la surface des cristaux. Le sulfure de plomb PbS a été étudié par HEINZELMANN en 1990.

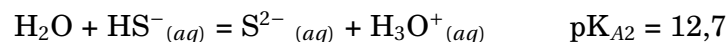
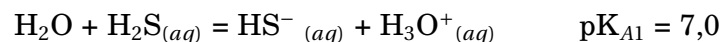
IV-1 : Solubilité.

Dans ce qui suit une espèce est supposée négligeable devant une autre lorsque sa concentration est au moins dix fois inférieure à celle de l'autre espèce.

Le sulfure de plomb est un composé peu soluble :



Les équilibres acido-basiques suivants sont réalisés en solution aqueuse :



Les solubilités sont exprimées en mol.L^{-1} d'espèces dissoutes. Il ne sera pas tenu compte de la précipitation des hydroxydes éventuels.

IV-1-1 : Établir le diagramme de prédominance des espèces provenant du sulfure d'hydrogène (H_2S) en fonction du pH.

IV-1-2 : Calculer la solubilité du sulfure de plomb à $\text{pH} = 14,0$.

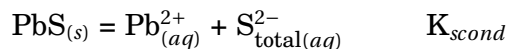
IV-1-3 : Écrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de pH = 9,0.

Calculer alors la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.

IV-1-4 : Écrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de pH = 1,0.

Calculer alors la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.

IV-1-5 : On considère la dissolution du sulfure de plomb de la manière suivante :



K_{scond} est appelée constante de solubilité conditionnelle de cette réaction :

$$K_{\text{scond}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}_{\text{total}}^{2-}]}{C^{\circ 2}}$$

où C° est la concentration standard égale à 1 mol.L^{-1}

et $[\text{S}_{\text{total}}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$.

Déterminer K_{scond} en fonction de K_s , K_{A1} , K_{A2} et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Calculer la solubilité du sulfure de plomb à pH = 7,0.

IV-2 : Oxydoréduction.

On réalise une solution de sulfure de plomb à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH = 0 par dissolution du sulfure de plomb dans de l'acide nitrique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On plonge dans cette solution une lame de plomb, et le potentiel d'oxydoréduction correspondant est mesuré.

IV-2-1 : Comment réalise-t-on la mesure du potentiel d'oxydoréduction ?

IV-2-2 : On augmente progressivement le pH par ajout d'hydroxyde de sodium concentré. Vérifier que le sulfure de plomb commence à précipiter à pH = 0,55.

IV-2-3 : Calculer le potentiel d'oxydoréduction du couple Pb^{2+}/Pb pour $0,00 < \text{pH} < 0,55$.

IV-2-4 : Exprimer le potentiel d'oxydoréduction du couple Pb^{2+}/Pb en fonction de la solubilité du sulfure de plomb, lorsque le précipité de sulfure de plomb coexiste avec la solution.

Dans ces conditions, exprimer le potentiel d'oxydoréduction en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

IV-2-5 : Déterminer le potentiel d'oxydoréduction en fonction du pH dans les conditions de la question **IV-2-4**. Pour simplifier on prendra $[\text{S}_{\text{total}}^{2-}] = [\text{espèce prépondérante}]$.

Problème 3

Dans une pompe à chaleur, on utilise comme fluide caloporteur du fréon. Le tableau suivant donne quelques données thermodynamiques à différentes températures relatives à l'équilibre liquide-vapeur. P_{sat} est la pression de vapeur saturante.

V_{liq} , H_{liq} et S_{liq} représentent respectivement le volume **massique**, l'enthalpie **massique** et l'entropie **massique** du liquide dans les conditions d'équilibre avec sa vapeur. De même V_{vap} , H_{vap} et S_{vap} représentent respectivement le volume **massique**, l'enthalpie **massique** et l'entropie **massique** de la vapeur dans les conditions d'équilibre avec le liquide.

θ (°C)	5	40	60
P_{sat} (bar)	3,6	9,6	15,2
V_{liq} (litre.kg ⁻¹)	0,73	0,80	0,86
V_{vap} (litre.kg ⁻¹)	48,6	13,8	11,7
H_{liq} (kJ.kg ⁻¹)	4,7	39	61
H_{vap} (kJ.kg ⁻¹)	157	171	178
S_{liq} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0,017	0,133	0,198
S_{vap} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0,565	0,554	0,552

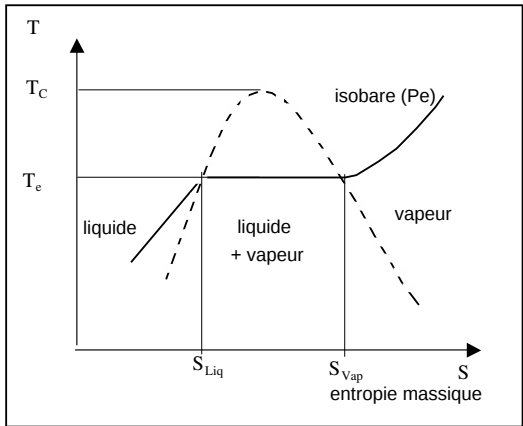
Au voisinage de 60°C, la vapeur est assimilée à un gaz parfait de capacité $c_p = 0,879 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et de constante $r = 53,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

1 . Déterminer les caractéristiques (pression P , volume V , température θ , masse de liquide, entropie S et enthalpie H) de un kg de fréon correspondant à un état :

a) température de 5°C et une enthalpie de 61 kJ

b) pression 15,2 bars et entropie $S = 0,565 \text{ kJ.K}^{-1}$

2. Le diagramme de la figure suivante est le diagramme entropique. Donner l'allure du diagramme de Clapeyron (P en ordonnée et V en abscisse) relatif à un kg de fluide. On représentera sur ce diagramme une isobare et une isotherme.



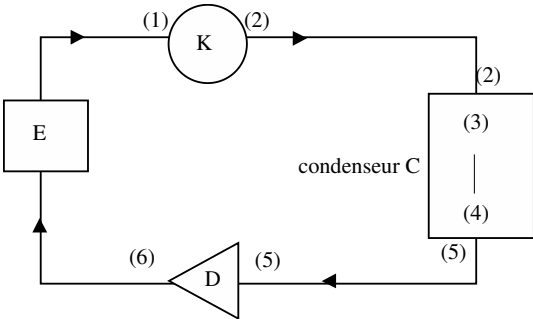
3. La pompe à chaleur sert à chauffer une maison en extrayant de l'énergie à une source froide à la température de 10°C. Le dispositif comprend : Un compresseur K, un détendeur D, un évaporateur E (source froide) et un condenseur C (source chaude). Le fréon subit au cours de sa circulation différentes transformations indiquées dans le tableau ci-après :

	P (bar)	θ (°C)	Etat du fluide
(1)	3,6	5	Vapeur
(2)	15,2		
(3)	15,2	60	Vapeur
(4)	15,2	60	liquide
(5)	15,2		
(6)	3,6		

- (1) → (2) compression adiabatique réversible
- (2) → (5) transformation isobare
- (5) → (6) détente isenthalpique
- (6) → (1) transformation isobare

3.1 Pompe à chaleur sans sous refroidissement :
L'état (4) est identique à l'état (5)

3.1.1 Déterminer les caractéristiques (température, pression, volume, masse de liquide) pour un kg de fréon pour les différents états de (1)à (6).



3.1.2. Représenter approximativement le cycle dans les diagrammes (P, V) et (T, S).

3.1.3 Définir et calculer l'efficacité de la pompe à chaleur.

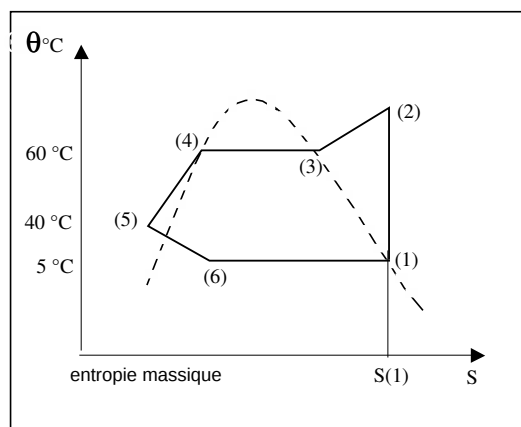
3.2 Pompe à chaleur avec sous refroidissement :

La température θ_5 est égale à 40°C. On admet que le fluide liquide a les mêmes propriétés que celui en équilibre avec sa vapeur. On a tracé l'allure du diagramme dans le plan (θ , S)

3.2.1 Donner l'allure du cycle dans le diagramme (P, V)

3.2.1 Evaluer le titre x en liquide dans l'état (6), le volume V_6 et son entropie S_6

3.2.3 Déterminer l'énergie prélevée par transfert thermique Q à la source chaude. En déduire l'efficacité e' . Conclure



Correction et Commentaires :

Problème 1

Sujet de la série ATS qui prépare aux concours en un an les élèves ayant un DUT ou un BTS. Excellent sujet de révision. Il en ressort :

- que beaucoup d'entre vous ne sont pas assez précis en mécanique. Pour la définition du référentiel galiléen au début par exemple, il est nécessaire de citer le principe d'inertie
- que le cours sur le prisme a été correctement compris
- que vous vous laissez encore surprendre par des calculs sur des montages simples d'électricité. Il n'y avait de diviseur d'intensité dans ce montage où il n'y a rien en parallèle. Il faut attaquer le problème de front ici avec les lois de KIRCHHOFF.

Problème 2

Extrait de l'épreuve des Petites Mines PCSI 1998. La fin du problème de thermochimie n'a pas été cherché par tout le monde et j'y ai vu beaucoup d'erreur. C'est assez classique, on cherche une température de flamme avec un des réactifs en excès. A savoir faire absolument !

La seconde partie sur les précipité et la solubilité d'un composé ionique ayant des propriétés acides a été bien traité. A la fin, on attendait des expressions semi-numériques, il ne fallait pas laisser les relations théoriques brutes sans simplification.

Problème 3

Sujet 2001 MP de l'ESIM, actuellement Centrale Marseille. Bon travail sur le début du problème et sur la représentation des cycles dans les diagrammes Pv et Ts . Le calcul de l'efficacité a été moins bien réussi. Il y avait plusieurs manières d'aboutir au résultat et il ne s'agit pas de mélanger les deux raisonnements.

- **ou bien** on applique le 1er principe sur le cycle entier en écrivant $Q_C + Q_F + W = 0$. Dans ce cas on raisonne sur l'énergie interne du système U , et W représente le travail total appliqué au système (c'est à dire $W = W_p + W'$, où W' représente le travail des forces autres que celui des forces de pression W_p). En réalité quand on considère le cycle entier, en étudiant ce qui se passe à chaque étape, on comprend que $W_p = 0$ car le travail des forces de pression est exercé par une partie du fluide qui subit le cycle sur lui même, et que ce qui est fourni d'un côté est récupéré

de l'autre. On comprend ainsi que $W = W'$ et donc, dans l'efficacité de la pompe à chaleur, on a $\eta = \frac{-Q_C}{W} = \frac{-Q_C}{W'}$.

- **ou bien** on applique le premier principe sur un système ouvert (une partie du système complet) et alors c'est h qui intervient dans le premier principe et le travail utile w' . C'est deux grandeurs sont massiques (même si elles étaient notées avec des majuscules ici. Dans ce cas, on calculera l'efficacité par : $\eta = \frac{-q_C}{w'}$

Dans les deux cas, on obtient bien le même résultat.

Problème 1

1 - Point matériel fictif A

1-1 Un référentiel galiléen est un référentiel dans lequel le principe d'inertie est vérifié.

Le référentiel de COPERNIC avec son origine au barycentre du système solaire et les axes de son repères dirigés vers des étoiles fixes peut être considéré comme galiléen.

1-2 D'après le principe de l'action et de la réaction :

$$\vec{F}_2 = -\vec{F}_1 = + \frac{dV}{dr} \vec{u}_r$$

1-3 Par définition du barycentre :

$$\vec{r}_G = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

1-4 D'après l'énoncé $\vec{p}_G = (m_1 + m_2) \vec{v}_G = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2$, soit

$$\vec{p}_G = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

D'après le théorème de la Résultante Cinétique $\frac{d\vec{p}_G}{dt} = \vec{F}_{\text{ext}} = 0$ car le système est isolé. On en déduit que :

$$\vec{p}_G = C^{\text{te}}$$

G a donc un mouvement rectiligne et uniforme dans $\mathcal{R}$.

1-5 On a les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} m_1 \vec{GA}_1 + m_2 \vec{GA}_2 = 0 \\ \vec{GA}_1 - \vec{GA}_2 = \vec{A}_2 \vec{A}_1 = \vec{r} \end{cases}$$

qui conduit à :

$$\overrightarrow{GA_1} = \frac{m_2 \vec{r}}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{GA_2} = -\frac{m_1 \vec{r}}{m_1 + m_2}$$

1-6 La RFD dans le référentiel barycentrique galiléen appliquée à A_1 s'écrit :

$m_1 \frac{d^2 \overrightarrow{GA_1}}{dt^2} = \vec{F}_1$. En reportant l'expression précédente de $\overrightarrow{GA_1}$, on obtient :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F}_1 = -\frac{dV}{dr} \vec{u}_r$$

1-7 Le moment cinétique du système vaut :

$$\begin{aligned} \vec{L}_G &= \overrightarrow{GA_1} \wedge m_1 \frac{d\overrightarrow{GA_1}}{dt} + \overrightarrow{GA_2} \wedge m_2 \frac{d\overrightarrow{GA_2}}{dt} \\ &= \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 m_1 \vec{r} \wedge \frac{d\vec{r}}{dt} + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 m_2 \vec{r} \wedge \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \vec{r} \wedge \frac{d\vec{r}}{dt} \end{aligned}$$

soit

$$\vec{L}_G = \vec{r} \wedge \mu \frac{d\vec{r}}{dt}$$

On retrouve le moment cinétique du mobile fictif A.

1-8 Pour l'énergie cinétique du système, on a :

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{d\overrightarrow{GA_1}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{d\overrightarrow{GA_2}}{dt} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 \end{aligned}$$

soit

$$E_c = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2$$

On retrouve l'énergie cinétique du mobile fictif A.

2 - Approximation de l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$

2-1 Pour $r = r_e$, on a la position d'équilibre stable du système car il s'agit d'un minimum de l'énergie potentielle.

2-2 Le développement limité de $V(r)$ autour de $r = r_e$ s'écrit :

$$V(r) = V(r_e) + (r - r_e) \frac{dV}{dr}(r_e) + \frac{(r - r_e)^2}{2} \frac{d^2 V}{dr^2}(r_e) = -V_0 + \frac{k}{2} (r - r_e)^2$$

La grandeur k s'exprime en $J.m^{-2}$.

2-3 La force est donnée par :

$$\vec{F}_1 = -\frac{dV}{dr} \vec{u}_r = -k(r - r_e) \vec{u}_r$$

Pour $r < r_e$, $\vec{F}_1$ a le sens de $\vec{u}_r$

Pour $r > r_e$, $\vec{F}_1$ a le sens de $-\vec{u}_r$

3 - Vibration et rotation de la molécule $A_1 A_2$

3-1 $\vec{F}$ dérive d'une énergie potentielle donc l'énergie totale E_T est constante. $\vec{F}$ est une force centrale donc le moment cinétique $\vec{L}$ est constant (d'après le TMC)

Comme $\vec{L} = \vec{r} \wedge \mu \frac{d\vec{r}}{dt}$, $\vec{r}$ est toujours perpendiculaire au vecteur constant $\vec{L}$. Le mouvement de A est donc plan.

3-2 On a $\vec{r} = r \vec{u}_r$ d'où

$$\dot{\vec{r}} = \dot{r} \vec{u}_r + r \dot{\theta} \vec{u}_\theta$$

3-3 On a $\vec{L} = r \vec{u}_r \wedge \mu (\dot{r} \vec{u}_r + r \dot{\theta} \vec{u}_\theta)$, soit :

$$\vec{L} = \mu r^2 \dot{\theta} \vec{u}_z$$

3-4 On a $E_T = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + V(r) = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\theta}^2 + \frac{k}{2} (r - r_e)^2 - V_0$. Avec $\dot{\theta} = \frac{L}{\mu r^2}$, il vient :

$$E_T = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + \frac{k}{2} (r - r_e)^2 - V_0$$

3-5 Pour $L = 0$ $E_T = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{k}{2}(r - r_e)^2 - V_0$ d'où $\frac{dE_T}{dt} = 0 = \mu\dot{r}\ddot{r} + k(r - r_e)\dot{r}$. En cas de mouvement $\dot{r} \neq 0$ et

$$\ddot{r} + \frac{k}{\mu}(r - r_e) = 0$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Avec les conditions initiales $r(0) = C$ et $\dot{r}(0) = 0$ on a $r = r_e + C \cos \omega_0 t$, soit :

$$\vec{r} = (r_e + C \cos \omega_0 t) \vec{u}_r$$

3-6 Pour un mouvement uniforme $E_c = 0$ donc $\frac{k}{2}(r - r_e)^2 - V_0 = C^{\text{te}}$, ce qui fixe la valeur de r . Le mouvement est donc circulaire $r = R$ et $\dot{\theta} = C^{\text{te}} = \Omega$. La RFD projetée sur $\vec{u}_r$ donne alors : $-\mu R \Omega^2 = -k(R - r_e)$ d'où on déduit :

$$R = \frac{r_e}{1 - \frac{\Omega^2}{\omega_0^2}}$$

3-7.1 r_e est de l'ordre des distances entre atomes ($\approx$ dimension d'un atome 10^{-10} m) et μ est environ la masse de 10 nucléons soit 10^{-26} kg.

3-7.2 On a donc $\omega_0 = \sqrt{\frac{1000}{10^{-26}}} = 10^{14,5} \text{ rad.s}^{-1}$.

3-7.3 On a $\Omega = \frac{L}{\mu r_e^2} = \frac{10^{-33}}{10^{-26} 10^{-20}} = 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}$.

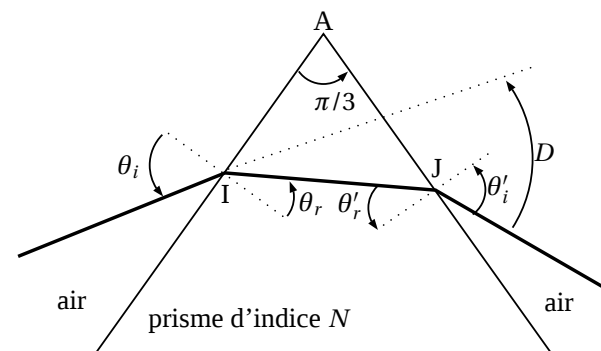
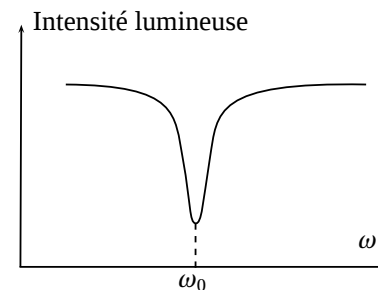
3-7.4 ω_0 est dans le domaine de l'infrarouge et Ω est dans le domaine des ondes radio millimétriques.

4 - Spectroscopie d'absorption infrarouge

4-1 L'infrarouge correspond à des longueurs d'onde entre 10^{-6} et 10^{-3} m, des fréquences ν entre 10^{12} et 10^{15} Hz et des pulsations ω aussi entre 10^{12} et 10^{15} en rad.s^{-1} .

Le corps humain émet dans l'infrarouge.

4-2 Un spectre d'absorption donne l'intensité lumineuse qu'on obtient après traversée de la substance à étudier en fonction de la longueur d'onde, de la longueur d'onde ou de la pulsation. Il a l'allure suivante :



4-3 Dans le triangle AIJ, la somme des angles vaut : $\frac{\pi}{3} + \frac{\pi}{2} - \theta_r + \frac{\pi}{2} - \theta'_r = \pi$, soit :

$$\theta_r + \theta'_r = \frac{\pi}{3}$$

4-4 La loi de DESCARTES donne :

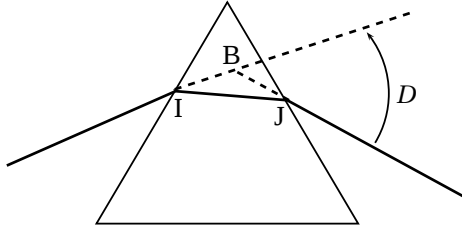
$$\sin \theta_i = N \sin \theta_r \quad \text{et} \quad \sin \theta'_i = N \sin \theta'_r$$

4-5 Il y a réflexion totale en J pour

$$\theta'_r > \arcsin \frac{1}{N}$$

4-6 Il y a donc réflexion totale en J pour $\theta_r < \frac{\pi}{3} - \arcsin \frac{1}{N}$ soit pour :

$$\theta_i < N \sin \left(\frac{\pi}{3} - \arcsin \frac{1}{N} \right)$$



4-7 Dans le triangle BIJ, on a : $\theta_i - \theta_r + \theta'_i - \theta'_r + \pi - D = \pi$, d'où $D = \theta_i + \theta'_i - (\theta_r + \theta'_r)$, soit finalement :

$$D = \theta_i + \theta'_i - \frac{\pi}{3}$$

4-8 On a $\frac{dD}{d\theta_i} = 1 + \frac{d\theta'_i}{d\theta_i}$.

Or $\sin \theta'_i = N \sin \theta'_r$, donc $\frac{d\theta'_i}{d\theta_i} \cos \theta'_i = N \frac{d\theta'_r}{d\theta_i} \cos \theta'_r$

On a donc $\frac{dD}{d\theta_i} = 1 + N \frac{\cos \theta'_r}{\cos \theta'_i} \frac{d\theta'_r}{d\theta_i}$

Comme $\frac{d\theta'_r}{d\theta_i} + \frac{d\theta_r}{d\theta_i} = 0$, on en déduit : $\frac{dD}{d\theta_i} = 1 - N \frac{\cos \theta'_r}{\cos \theta'_i} \frac{d\theta_r}{d\theta_i}$

Enfin $\sin \theta_i = N \sin \theta_r$, donc $\frac{d\theta_i}{d\theta_r} \cos \theta_i = N \frac{d\theta_r}{d\theta_i} \cos \theta_r$ et finalement

$$\frac{dD}{d\theta_i} = 1 - N \frac{\cos \theta'_r}{\cos \theta'_i} \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_r}$$

On en déduit $\frac{dD}{d\theta_i} = 0$ pour $\cos \theta'_r \cos \theta_i = \cos \theta_r \cos \theta'_i$. Ce qu'on obtient pour $\theta_r = \theta'_r$ et $\theta_i = \theta'_i$. Dans ce cas la figure est symétrique par rapport à la bissectrice du prisme.

4-9 On suppose que $\theta_r = \theta'_r = \frac{\pi}{6}$ et $\theta_i = \theta'_i = \arcsin\left(N \sin \frac{\pi}{6}\right)$

La dispersion angulaire vaut :

$$\frac{dD}{d\lambda} = \frac{d\theta_i}{d\lambda} + \frac{d\theta'_i}{d\lambda}$$

En dérivant les lois de DESCARTES par rapport à λ on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i}{d\lambda} \cos \theta_i &= \frac{dN}{d\lambda} \sin \theta_r + N \frac{d\theta_r}{d\lambda} \cos \theta_r \\ \frac{d\theta'_i}{d\lambda} \cos \theta'_i &= \frac{dN}{d\lambda} \sin \theta'_r + N \frac{d\theta'_r}{d\lambda} \cos \theta'_r \end{aligned}$$

En sommant ces deux relations et en exploitant $\frac{d\theta_r}{d\lambda} + \frac{d\theta'_r}{d\lambda} = 0$, on obtient, au minimum de déviation :

$$\left(\frac{d\theta_i}{d\lambda} + \frac{d\theta'_i}{d\lambda} \right) \cos \theta_i = \frac{dN}{d\lambda} 2 \sin \theta_r = -\frac{2B}{\lambda^3} \times 1$$

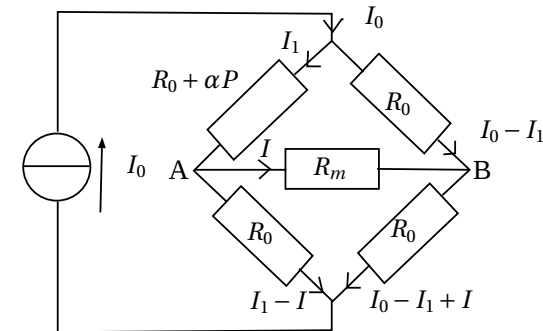
d'où on tire finalement :

$$\frac{dD}{d\lambda} = -\frac{2B}{\lambda^3 \cos \theta_i}$$

4-10 On trouve $\frac{dD}{d\lambda} = -3.10^4 \text{ m}^{-1}$. Pour $d\lambda = 0,2 \mu\text{m}$, on en déduit

$$dD = -6.10^{-3} \text{ rad} = -0,34^\circ,$$

4-11



La loi des mailles conduit aux équations :

$$\begin{cases} (R_0 + \alpha P) I_1 + R_0 (I_1 - I) = R_0 (I_0 - I_1) + R_0 (I_0 - I_1 + I) \\ R_m I = R_0 (I_1 - I) - R_0 (I_0 - I_1 + I) \end{cases}$$

soit encore

$$(4R_0 + \alpha P)I_1 - 2R_0I = 2R_0I_0 \quad (1)$$

$$2R_0I_1 - (R_m + 2R_0)I = R_0I_0 \quad (2)$$

En calculant $2R_0(1) - (4R_0 + \alpha P)(2)$ on obtient :

$$-2R_0I(2R_0) + (4R_0 + \alpha P)(R_m + 2R_0)I = 4R_0^2I_0 - R_0(4R_0 + \alpha P)I_0$$

soit

$$I = \frac{-\alpha PR_0I_0}{(4R_0 + \alpha P)(R_m + 2R_0) - 4R_0^2}$$

Pour $\alpha P \ll R_0$ on a :

$$V_B - V_A = -R_mI = \frac{\alpha PR_0R_m}{4R_0^2 + 4R_0R_m}I_0 = \frac{\alpha R_mPI_0}{4(R_0 + R_m)}$$

4-12 L'application numérique conduit à $V_B - V_A = 10^{-5} \text{ V}$

Problème 2

Partie II : Formation du nitrure de silicium.

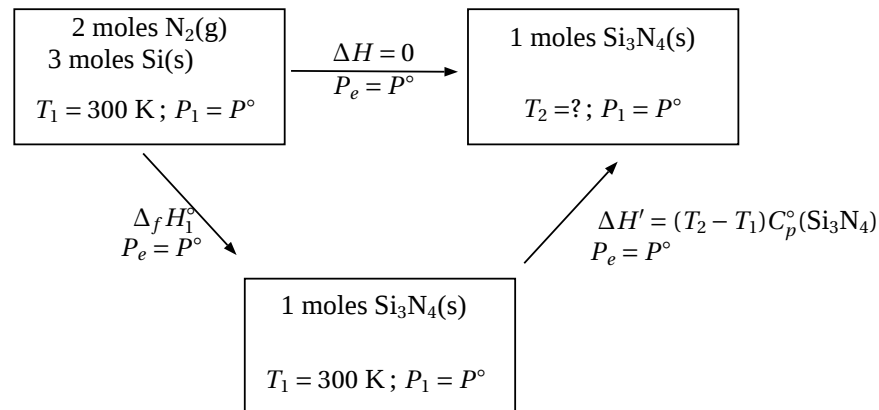
II-1 : Les enthalpies de réaction se calcule à partir de la loi de HESS :

$$\Delta_r H_2^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CaC}_2) = 1140 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiCl}) = -605 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_4^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiCl}_4) = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II-2-1 : Il s'agit de calculer une température de flamme. Pour ce calcul, on imagine un autre chemin le long duquel on sait calculer la variation d'enthalpie. Le diagramme enthalpique de la transformation est donné par :



On en déduit :

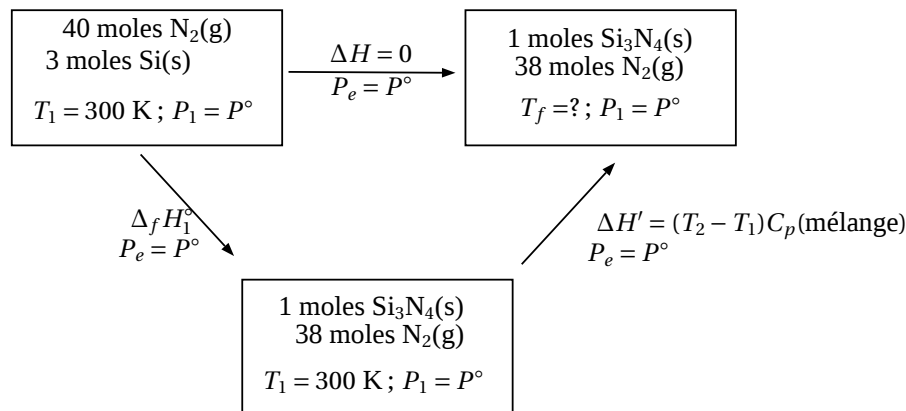
$$\Delta H = \Delta_f H_1^\circ + (T_2 - T_1)C_p^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4) = 0$$

d'où on tire $T_2 = 8,1 \times 10^3 \text{ K}$.

À cette température, les produits sont sans doute liquides et le contenant risque d'avoir fondu !

II-2-2 : L'atome d'azote compte 3 électrons sur sa couche de valence et peut donc engager 3 liaisons covalente. On a donc une liaison triple entre les deux atomes d'azote. Cette liaison triple rend la liaison très stable.

II-3 : Le raisonnement est le même que précédemment, sauf qu'il faut tenir compte de l'élévation de température de l'azote. Seulement 5 % de l'azote réagit. Pour 2 moles de N_2 réagissant cela correspond à 40 moles de N_2 impliquées dans la réaction. On a donc la situation suivante :



On en déduit :

$$\Delta H = \Delta_f H_1^\circ + (T_f - T_1) \left(C_p^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4) + 38 C_p^\circ(\text{N}_2) \right) = 0$$

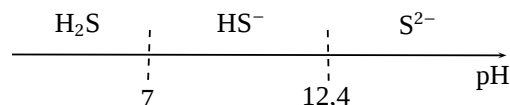
d'où on tire $T_f = 902 \text{ K}$.

Cette valeur semble plus raisonnable.

Partie IV : Le sulfure de plomb.

IV-1 : Solubilité.

IV-1-1 : Le diagramme de prédominance des espèces provenant du sulfure d'hydrogène (H_2S) est représenté ci-dessous :



IV-1-2 : A pH = 14,0, l'espèce prédominante est l'ion sulfure S^{2-} . La solubilité du sulfure de plomb est donc :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = \sqrt{K_s}$$

L'application numérique conduit à $s = 5,0 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$

IV-1-3 : A pH = 9,0, l'espèce prédominante est l'ion hydrogénosulfure HS^- . L'équation de dissolution s'écrit en milieu basique :



La solubilité du sulfure de plomb se calcule en écrivant :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{HS}^-]$$

Par ailleurs, on a :

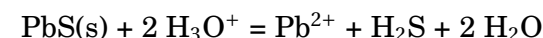
$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{et} \quad K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

On en déduit :

$$s = \sqrt{[\text{Pb}^{2+}][\text{HS}^-]} = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]} \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_2}} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A pH = 9,0, on a numériquement $s = 3,5 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

IV-1-4 : A pH = 1,0, l'espèce prédominante est le sulfure d'hydrogène H_2S . L'équation de dissolution en milieu acide s'écrit :



La solubilité du sulfure de plomb s'obtient alors en écrivant :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}]$$

Par ailleurs, on a :

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad ; \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{et} \quad K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

On en déduit :

$$s = \sqrt{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]} \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_1 K_2}} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A pH = 1,0, on a numériquement $s = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

IV-1-5 : On peut exprimer la concentration totale des espèces sulfureuses en fonction de la concentration en ions sulfures S^{2-} et du pH :

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

La constante de solubilité conditionnelle vaut donc :

$$K_{scond} = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

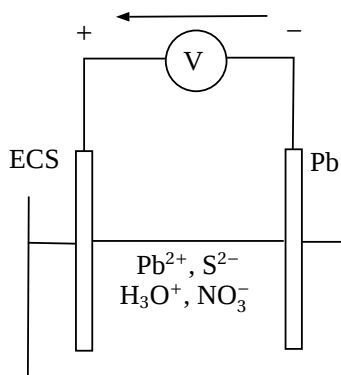
A pH = 7,0, le premier terme de la parenthèse est négligeable devant les autres, d'après le diagramme de prédominance. On a :

$$K_{scond} = K_s \times 2 \frac{10^{-7,0}}{10^{-12,7}} = 10^{-20,6}$$

d'où on déduit : $s = \sqrt{K_{scond}} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

IV-2 : Oxydoréduction.

IV-2-1 : Pour mesurer le potentiel du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$, on plonge une deuxième électrode, par exemple une électrode au calomel saturé (ECS) de potentiel connu E_{ref} . On réalise ainsi une pile. On mesure la tension U de la pile où $U = E - E_{\text{ref}}$, on en déduit alors le potentiel E de la solution à étudier.



On a alors, à 25°C la valeur du potentiel de la solution : $E = 0,244 - V$ en Volt.

IV-2-2 : Quand le sulfure de plomb commence à précipiter, les concentrations en ions libres sont :

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le produit de solubilité conditionnel à pH = 0,55 vaut :

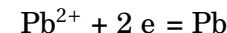
$$K_{scond} = 10^{-26,6} \times \frac{10^{-0,55 \times 2}}{10^{-19,7}} = 10^{-8}$$

On vérifie bien qu'il est atteint et donc

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}]_{\text{tot}} = K_{scond}$$

IV-2-3 :

La demi-équation électronique du couple Pb^{2+}/Pb s'écrit :



D'après la formule de NERNST, le potentiel à l'électrode de plomb vaut :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,03 \log [\text{Pb}^{2+}]$$

Dans le domaine de pH compris entre 0 et 0,55, il n'y a pas de précipitation de sulfure de plomb, donc la concentration en ions Pb^{2+} est $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel vaut alors $E = -0,25 \text{ V}$.

IV-2-4 : En présence du précipité, le potentiel rédox varie suivant la relation :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log s = -0,13 + 0,03 \log s$$

Comme la solubilité dépend du pH, le potentiel aussi. On a d'après les calculs précédents de s :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{K_{scond}} = -0,54 + 0,015 \log \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

IV-2-5 : En présence du précipité, on doit considérer trois domaines de pH qui sont les domaines de prédominance respectifs de H_2S , HS^- et S^{2-} :

• $0,55 < \text{pH} < 7$ domaine de prédominance de H_2S

$$E = -0,54 + 0,015 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} = -0,54 + 0,03 \text{ pH}$$

• $7 < \text{pH} < 12,7$ domaine de prédominance de HS^-

$$E = -0,54 + 0,015 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} = -0,35 + 0,015 \text{ pH}$$

• $12,7 < \text{pH}$ domaine de prédominance de S^{2-}

$$E = -0,54 \text{ V}$$

On peut vérifier que l'expression du potentiel est continu aux frontières des différents domaines.

Problème 3

1. a) L'enthalpie du système étant comprise entre celle du liquide et celle de la vapeur, on suppose qu'on a affaire à un mélange diphasé. Alors $P = P_{sat} = 3,6$ bar. L'enthalpie totale vaut donc :

$$H = mH_{\text{Liq}} + (m_0 - m)H_{\text{Vap}} \quad \text{numériquement} \quad 61 = m \times 4,7 + (1 - m) \times 157$$

où m désigne la masse de liquide et $m_0 = 1$ kg la masse totale. On en déduit $m = 0,630$ kg. Le résultat non absurde ($m < 1$ kg justifie l'hypothèse).

Pour l'entropie : $S = m \times 0,017 + (1 - m) \times 0,565$ soit $S = 0,220 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

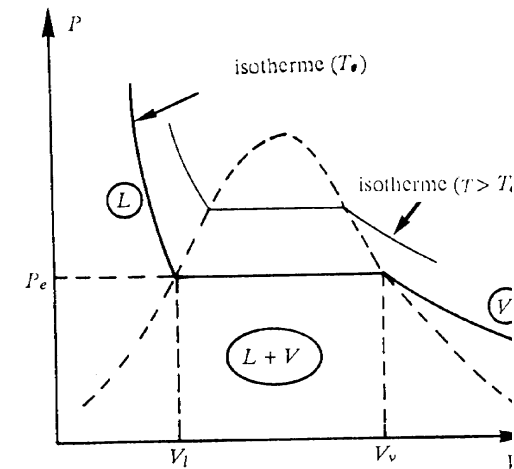
Pour le volume : $V = m \times 0,73 + (1 - m) \times 48,6$ soit $V = 18,4 \text{ L}$.

b) L'hypothèse d'un mélange diphasé, conduit, en raisonnant sur S comme au a) à une valeur de m négative. On suppose alors que le fréon est gazeux puisque l'entropie est élevée. S'agissant d'un gaz parfait, on peut écrire en isolant dS dans l'identité thermodynamique de H et pour une transformation à pression constante $P = 15,2$ bars :

$$S = S^\circ + c_p \ln(T/T^\circ) \text{ soit ici } 0,565 = 0,552 + 0,879 \times \ln(T/333) \text{ d'où } T = 65^\circ\text{C}.$$

On a noté avec $^\circ$ les grandeurs à $T^\circ = 60 + 273 = 333 \text{ K}$. On trouve alors avec l'équation des gaz parfait : $V = \frac{mrT}{P}$ soit $V = 11,8 \text{ L}$ et $H = H^\circ + c_p(T - T^\circ)$ soit $H = 182,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

2. Le diagramme de Clapeyron (P en ordonnée et V en abscisse) relatif à un kg de fluide a l'allure suivante :



3.1 Pompe à chaleur sans sous refroidissement :

3.1.1 Entre les étapes (1) et (2), on a une compression adiabatique réversible : $S_2 = S_1 = 0,565 \text{ kJ.K}^{-1}$. Comme $P_2 = 15,2$ bars on est donc dans l'état b) de la question précédente

(1) $P_1 = 3,6$ bar , 5°C , $V_1 = 48,7 \text{ L}$; on a de la vapeur saturante

(2) $P_2 = 15,2$ bar, 65°C , $V_2 = 11,8 \text{ L}$ vapeur sèche

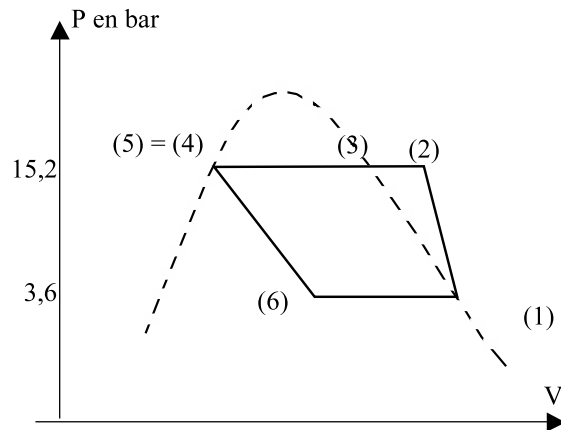
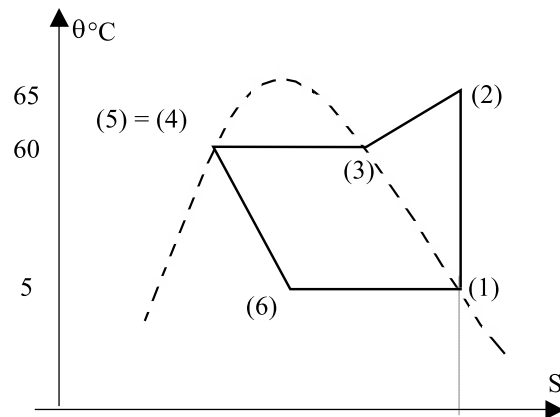
L'étape (2) → (5) est isobare ; entre les étapes (2) et (3) il y a refroidissement isobare de 65°C à 60°C : $P_3 = 15,2$ bar, 60°C , $V_3 = \frac{rT_3}{P_3} = 11,7 \text{ L}$, on a de la vapeur sèche.

Entre les étapes (3) et (4) il y a liquéfaction à pression constante : $P_4 = 15,2$ bar ; 60°C , $V_4 = 0,86 \text{ L}$; on est en présence d'un liquide.

Entre les étapes (5) et (6) on a une isenthalpique ; $H_5 = 61 \text{ kJ} = H_6$ donc l'état (6) correspond à l'état a) avec $0,63 \text{ kg}$ de liquide à 5°C sous $3,6$ bar et $V_6 = xV_{\text{Liq}} + (1 - x)V_{\text{Vap}} = 18,4 \text{ L}$.

Entre les étapes (6) et (1) on a une transformation isobare vers un état de vapeur à $P = 3,6$ bar à température constante 5°C , la masse de liquide passe de $0,63 \text{ kg}$ à 0 kg .

3.1.2. Les cycles dans les diagrammes (P, V) et (T, S) sont donnés ci-dessous :



3.1.3 L'efficacité de la pompe à chaleur est donné $e = \frac{-Q_c}{W}$ où Q_c est la quantité de chaleur cédée à la source chaude (dans le condenseur C) et W le travail fourni au fréon pendant un cycle au niveau du compresseur.

Le travail fourni W est égal à $W = W' + W_p$ où W_p désigne le travail des forces de pression sur un cycle. En pratique, $W_p = 0$ car le travail des forces de pression fourni à une étape du cycle correspond à un travail reçu à l'étape suivante. On en déduit $W = W'$.

Par ailleurs, dans ce sujet, les grandeurs, bien qu'écrites en lettres majus-

cules, correspondent à des grandeurs massiques.

Le premier principe appliqué au système ouvert du condenseur, puis du compresseur donne :

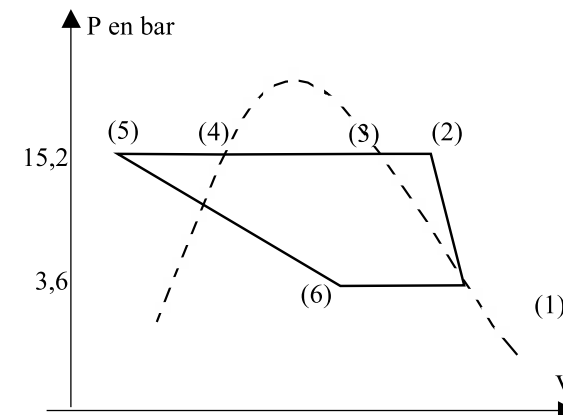
$$Q = H(5) - H(2) = -121 \text{ kJ}$$

$$W' = H(2) - H(1) = 25,4 \text{ kJ}$$

On en déduit $e = 4,8$

3.2 Pompe à chaleur avec sous refroidissement :

3.2.1 Le cycle dans les diagrammes (P, V) est donné maintenant par :



3.2.2 On admet que le fluide liquide dans l'état (5) a les mêmes propriétés que celui en équilibre avec sa vapeur. On a donc $S_5 = 0,133 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et $H_5 = 39 \text{ kJ}^{-1}$ et $V_5 = 0,8 \text{ L}$. La détente (5) → (6) est isenthalpique, donc $H(6) = 39 \text{ kJ}^{-1}$. La valeur de la fraction massique est donnée par la relation :

$$H_6 = xH_{\text{Liq}} + (1-x)H_{\text{Vap}} \Rightarrow x = 0,77$$

On en déduit

$$V_6 = xV_{\text{Liq}} + (1-x)V_{\text{Vap}} = 11,5 \text{ L et } S_6 = xS_{\text{Liq}} + (1-x)S_{\text{Vap}} = 0,140 \text{ kJ.K}^{-1}$$

3.2.3 Le travail W' est le même que précédemment et le transfert thermique vaut maintenant $Q_c = H(5) - H(2) = -143 \text{ kJ}$ soit numériquement $e' = 5,6$. L'efficacité est meilleure.