Banque PT, France

Session 2007, filière PT

Physique C

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Chimie, partie I : le nickel
- Chimie, partie II : décomposition thermique du nickel carbonyle
- Chimie, partie III : dosage conductimétrique d'un mélange soude et sulfate de nickel
- Thermodynamique, première partie : définition des différentes masses
- Thermodynamique, deuxième partie : étude du cycle
- Thermodynamique, troisième partie : étude du turbocompresseur
- Thermodynamique, quatrième partie : balayage et rendement du moteur
- Thermodynamique, cinquième partie : bilan global
- Thermodynamique, sixième partie : échangeur air-air

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2007/physique-c

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

✵ Banque filière PT ✵

Epreuve de Physique C

Durée 4 h

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

L'usage de la calculatrice est autorisé

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de chimie et un problème de thermodynamique.

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de chimie et au problème de thermodynamique, **les barèmes des deux problèmes étant identiques**.

La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément.

Chaque copie (et chaque page intercalaire) doit porter l'indication "Thermodynamique" ou l'indication "Chimie".

CHIMIE

Toutes les données numériques nécessaires à la résolution du problème sont regroupées en fin de ce sujet de chimie.
Barème du sujet de chimie : partie I (27%) ; partie II (46%) ; partie III (27%) .

I – Le nickel

I-1. L' élément nickel

I-1-a. Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'élément nickel. Le nickel est un élément de transition. Justifier cette affirmation.

I-1-b. La masse molaire atomique du nickel figurant dans la littérature est : $M = 58,7\ g.mol^{-1}$. En admettant qu'à l'état naturel le nickel est un mélange de trois isotopes : ^{58}Ni, ^{60}Ni et ^{62}Ni, dont 68% (pourcentage molaire) de ^{58}Ni, calculer approximativement les pourcentages molaires des deux autres isotopes.

I-2. Le corps pur simple nickel.
Le nickel impur a une structure hexagonale ; **une fois purifié**, le nickel possède une **structure cubique à faces centrées. Dans la suite de cette étude, on ne s'intéresse qu'à cette structure cubique à faces centrées.**

I-2-a. Représenter une maille conventionnelle du nickel pur. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure ?

I-2-b. Le paramètre de la maille est a = 352 pm. En déduire le rayon atomique du nickel.

I-2-c. Calculer la masse volumique ρ puis la densité d du nickel.

I-2-d. Qu'appelle-t-on site octaédrique, site tétraédrique ?
Vérifier que dans la structure cubique à faces centrées, le nombre de sites octaédriques est la moitié du nombre de sites tétraédriques.

II- Décomposition thermique du nickel carbonyle.

En aéronautique, on envisage de fabriquer les ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute détérioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation :

$$(1) \qquad Ni(CO)_{4\ gaz} = Ni_{\ solide} + 4\ CO_{gaz}$$

II-1. Préliminaire : On considère tout d'abord le nickel carbonyle $Ni(CO)_4$ pur sous deux phases en équilibre suivant :

$$(2) \qquad Ni(CO)_{4\ liquide} = Ni(CO)_{4\ gaz}$$

La pression de vapeur saturante P_2 du liquide, entre -35°C et 45°C, suit la loi ci-dessous:

$Ln\frac{P_2}{P^0} = 11,0537 - \frac{3493}{T}$ où T est la température en kelvin.

Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de vaporisation du nickel carbonyle (supposées indépendantes de la température), puis sa température standard d'ébullition (sous P = 1 bar, donc).

Dans toute la suite, on suppose T supérieure à cette température standard d'ébullition.

II-2. Etude thermodynamique de la réaction (1).

II-2-a. A l'aide des données numériques fournies, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S_1^0$ de la réaction (1) à 298K.
En déduire, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0(T)$, exprimée en J.mol^{-1} , à la température T , exprimée en kelvin .

II-2-b. On appelle α le coefficient de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre ; α est aussi le taux d'avancement de la réaction (1) de décomposition thermique de $Ni(CO)_{4\ gaz}$ à l'équilibre si, dans l'état initial, on part uniquement de $Ni(CO)_{4\ gaz}$.
Montrer que α dépend de la pression totale P à l'équilibre et de la température T à laquelle on travaille ; expliciter la relation entre α, P et la constante d'équilibre K_1^0 de la réaction (1).

II-2-c. A quelle température T_1 , α = 5% de $Ni(CO)_{4\ gazeux}$ sont-ils décomposés sous la pression totale constante P = 1 bar ? A quelle température T_2 , α = 95% de $Ni(CO)_{4\ gazeux}$ sont-ils décomposés sous la pression totale constante P = 1 bar ?
En déduire le domaine de température dans lequel doit s'effectuer la décomposition du nickel carbonyle sous P = 1 bar.
Aurait-on pu, sans calcul, prévoir le sens du déplacement de l'équilibre (1), lors d'une augmentation isobare de la température ? Justifier.

II-3. Etude cinétique de la réaction (1).
La dissociation de $Ni(CO)_{4\ gazeux}$ (symbolisé, dans la suite, par la notation A) obéit à une cinétique du 1er ordre avec une constante de vitesse k.
Dans un réacteur de volume donné, maintenu à température constante (et suffisante, pour qu'il soit licite de négliger la réaction inverse) sont introduits n_0 mol de A sous la pression initiale P_0. Au temps t_1 = 8 min , la pression totale est $P_1 = 2{,}5\ P_0$.

II-3-a. Rappeler l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration molaire de A, notée [A] et de k.

II-3-b. P_A étant la pression partielle de A à l'instant t, établir la relation :

$$\frac{dP_A}{dt} = -k.P_A$$

II-3-c. Par intégration de l'équation différentielle précédente, établir les expressions, en fonction du temps, de P_A puis de la pression totale P.

II-3-d. Que représente le temps t_1 = 8 min ?

Quelle est la valeur numérique de la constante de vitesse k ?
Quelle est la valeur de P_∞ (pression totale correspondant à une dissociation totale) ?
Cette valeur ne pouvait-elle pas être atteinte directement ?

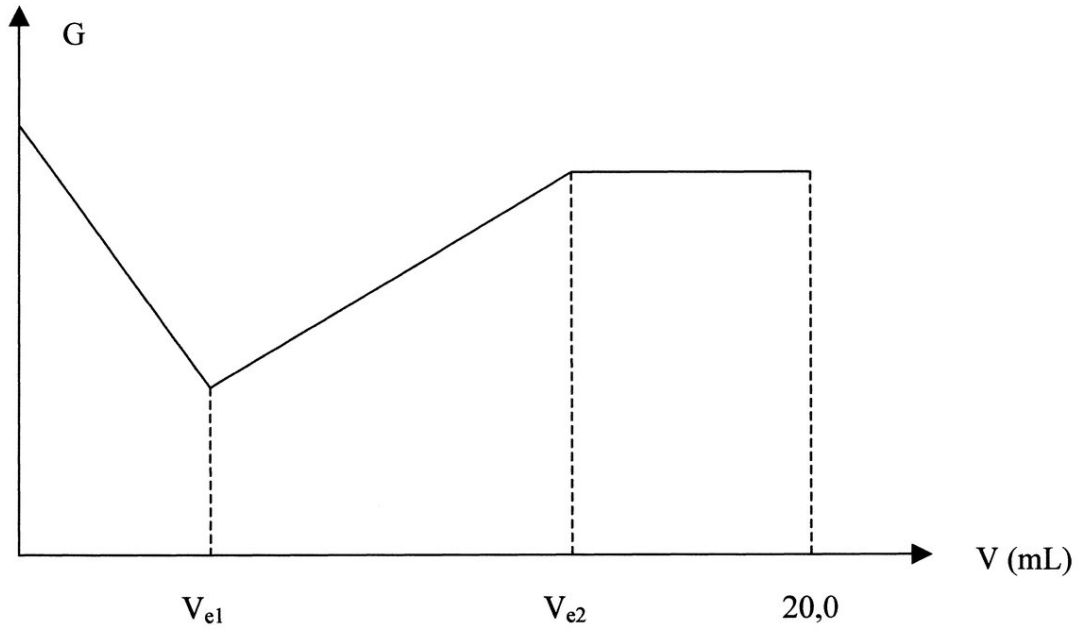
III – Etude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanoïque CH_3COOH.

Processus opératoire.
Prélever V_1=10,0 mL de la solution de soude (Na^+, HO^-) à doser (concentration molaire c_1).

Ajouter V_2=20,0 mL de la solution de sulfate de nickel (Ni^{2+}, SO_4^{2-}) à doser (concentration molaire c_2). Ajouter enfin 50 mL d'eau déminéralisée. Après agitation, on obtient ainsi le mélange M (volume V_0).

Tremper la cellule conductimétrique dans le mélange M et ajouter progressivement la solution titrante d'acide éthanoïque, symbolisé par AcOH (volume V, concentration c=0,50 $mol.L^{-1}$) par fraction de 0,5 mL, en relevant la conductance G jusqu'à V= 20 mL.

Résultats
L'allure de la courbe de la conductance G en fonction du volume V d'acide éthanoïque versé, est donnée ci-dessous. On y repère 2 volumes équivalents V_{e1} = 6,0 mL et V_{e2} = 14,0 mL.



Observations expérimentales.

On observe que le mélange M à doser renferme un précipité vert pâle d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ (espèce très peu soluble dans les conditions initiales du dosage). Celui-ci se dissout progressivement lors de l'addition de l'acide éthanoïque. Pour la valeur V_{e2} du volume versé, le mélange est limpide.

Dans toute la suite, on suppose que les ions en solution SO_4^{2-} et Ni^{2+} sont indifférents sur le plan acido-basique.

Questionnaire

III-1. Justifier que la simple observation de la courbe conductimétrique permet d'affirmer (connaissant les valeurs des conductivités équivalentes limites, données en fin de cet énoncé) que le mélange M contient, initialement, un excès de soude.

III-2-a. Ecrire l'équation de titrage pour $0 < V < V_{e1}$.
Justifier qualitativement mais précisément le signe de la pente de la « droite » correspondante (l'effet de dilution étant faible).

III-2-b. Ecrire l'équation de la réaction de titrage pour $V_{e1} < V < V_{e2}$.
Justifier comme précédemment le signe de la pente de la « droite » correspondante, puis la pente du tracé pour $V > V_{e2}$.

III-3. Les deux réactions de titrage étant supposées quantitatives, établir les expressions littérales de c_1 et c_2, en fonction de c, V_1, V_2 , V_{e1} et V_{e2} .
Calculer numériquement c_1 et c_2 .

III-4. Calculer la concentration molaire en ion nickel Ni^{2+} lorsque V=12,0 mL.
L'étude pH-métrique montre qu'en ce point le pH est égal à 7,90 .
En déduire le produit de solubilité K_s de $Ni(OH)_2$. Commenter le résultat.

III-5. Lorsque V = 20 mL, on mesure pH = 5,10. En déduire le pKa du couple $AcOH/AcO^-$.

III-6. Déduire des résultats précédents les valeurs numériques des constantes d'équilibre des deux réactions de titrage. Conclure.

Toutes les données numériques sont fournies à la page suivante.

DONNEES NUMERIQUES

Numéro atomique du nickel : $Z = 28$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide: $\rho_{eau} = 1{,}00.10^{3}\ kg.m^{-3}$

Tous les gaz sont supposés parfaits $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

Pression standard $P^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa$

On supposera les entropies standard de réaction et les enthalpies standard de réaction constantes dans le domaine de température considéré.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ et entropies molaires standard S^0 à 298 K :

	$Ni(CO)_{4\ (gaz)}$	$Ni_{\ (solide)}$	$CO_{\ (gaz)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	- 602	0	- 111
S^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})	409	30	198

Conductivités équivalentes limites λ_{lim} (en S.cm^2.mol^{-1})

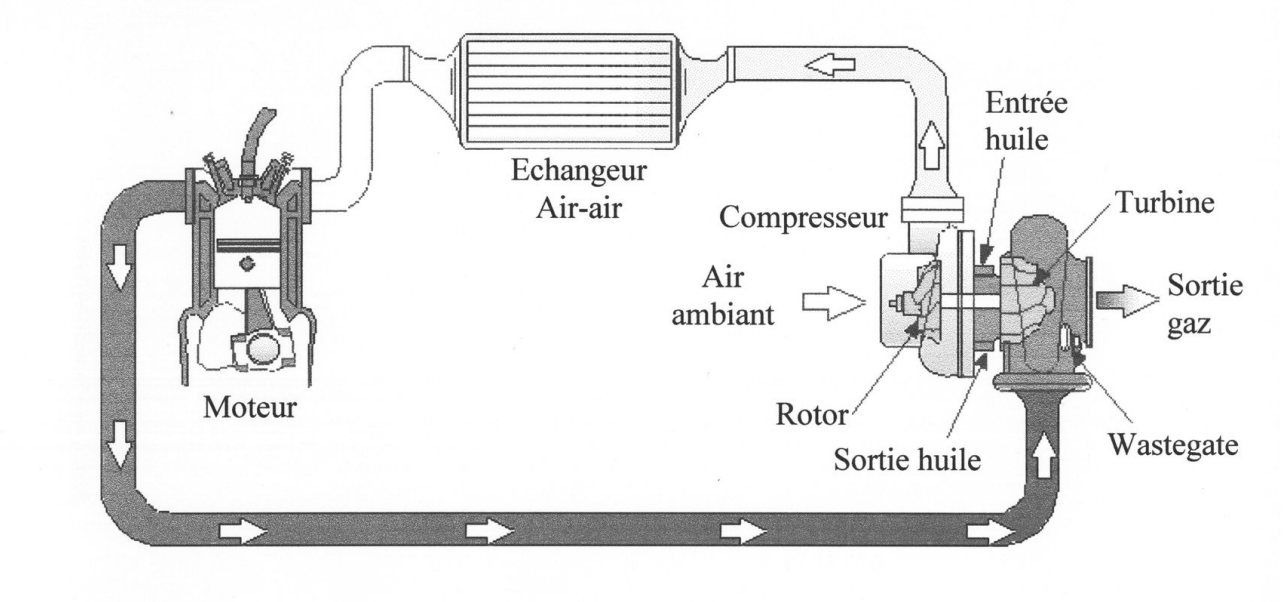
Na^+: 50 Ni^{2+} : 44 HO^- : 198 SO_4^{2-} : 80 $CH_3CO_2^-$: 40

THERMODYNAMIQUE

Barème du sujet de thermodynamique : partie I (15%) ; partie II (40%) ; partie III (10%) ; partie IV (15%) ; partie V (10%) ; partie VI (10%).

ETUDE D'UN MOTEUR DIESEL SURALIMENTE, QUATRE TEMPS

Présentation générale : l'air extérieur est aspiré par le compresseur centrifuge, puis refroidi dans l'échangeur air-air. Le moteur est ainsi alimenté en air comprimé. Les gaz d'échappement de ce moteur sont ensuite dirigés dans la turbine centripète dont le seul rôle est d'entraîner le compresseur centrifuge. Ces gaz d'échappement sont ensuite dirigés vers la ligne d'échappement.



Présentation du moteur :

Dans un moteur thermique, un piston se déplace dans un cylindre entre deux positions extrêmes : le point mort haut (noté PMH) et le point mort bas (noté PMB). Le volume balayé s'appelle la cylindrée (notée C_y). Ainsi pour un moteur classique, le volume varie donc entre une valeur maximale V_1 et une valeur minimale V_2 ; on a donc : $V_1 - V_2 = C_y$.

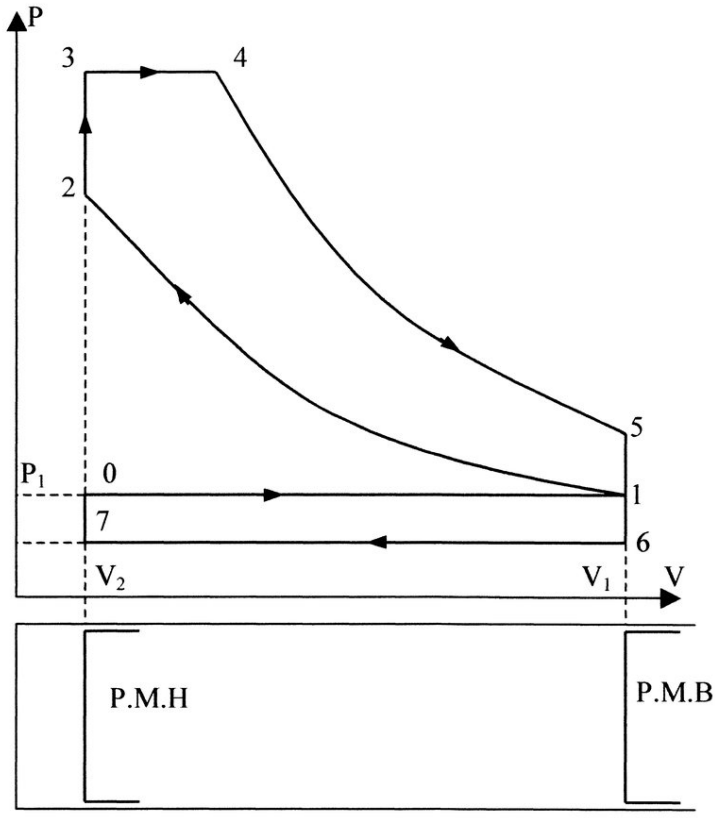
Le fonctionnement d'un moteur est défini par son rapport volumétrique de compression, noté δ, et ainsi défini : $\delta = V_1 / V_2$.

Pour un moteur Diesel, le piston comprime simplement l'air aspiré : le carburant n'est alors injecté qu'en fin de compression. La température de l'air en fin de compression étant élevée, il y a auto-combustion du carburant. Pour un moteur Diesel rapide, on suppose que la quantité

de chaleur « dégagée par la combustion » est reçue par les gaz en partie à volume constant, et en partie à pression constante.

Le moteur étudié fonctionne suivant le cycle mixte ou « de Sabathé », suralimenté, représenté ci-dessous dans le diagramme de Watt, et ainsi défini :

0-1 : admission *isobare* de l'air
1 : fermeture soupape d'admission.
1-2 : compression *adiabatique*
2 : injection de carburant : combustion
2-3 : apport de chaleur *isochore* puis
3-4 : apport de chaleur *isobare*
4-5 : détente *adiabatique*
5 : ouverture soupape d'échappement
5-6 : échappement
6-7 : balayage *isobare* (refoulement)
7 : fermeture soupape d'échappement
et ouverture soupape d'admission.
7-0 : augmentation instantanée de pression (évolution *isochore*).



Hypothèses générales :

- Le fluide gazeux (air, puis produits de combustion) en évolution dans le moteur est assimilé à un même *gaz parfait* défini par sa capacité thermique massique à volume constant, notée c_v, et par son exposant isentropique γ. On donne $c_v = 760\ J.kg^{-1}.K^{-1}$ et $\gamma = 1{,}38$.
- Toutes les évolutions sont supposées *réversibles.*
- Les énergies cinétique et potentielle seront négligées.
- On supposera la combustion 2-3-4 stoechiométrique et que, durant cette phase, les variations de T sont les mêmes que si, en l'absence de réaction chimique, le fluide (gaz parfait) contenu dans le cylindre recevait, en partie à volume constant (évolution 2-3), puis en partie à pression constante (évolution 3-4), une chaleur égale à la « chaleur dégagée » par la combustion.

Notations :

M_a : masse d'air « frais » aspirée dans le cylindre durant la phase d'admission.

M_c : masse de carburant injectée lors de la combustion 2-3-4.

M_t : masse totale de gaz comprimé dans le cylindre au cours de l'évolution 1-2, et occupant en 1, le volume V_1, à la température T_1, sous la pression P_1 .

Définitions :

- *Pouvoir comburivore du carburant*, noté P_{co} : c'est le rapport entre la masse d'air et celle de carburant lorsque la combustion est stœchiométrique.
- *Pouvoir calorifique inférieur du carburant,* noté P_{ci} : c'est la quantité de chaleur « libérée » par la combustion stœchiométrique, par kilogramme de carburant.

Données :

- Cylindrée du moteur : $C_y = 2$ litres
- Rapport volumétrique de compression : $\delta = 14$.
- $P_{ci} = 41\ 500\ kJ.kg^{-1}$
- Formule brute du carburant : $C_{7,1}H_{14,8}$ (ne pas s'inquiéter des valeurs décimales de ces indices) .
- Composition chimique de l'air ambiant : 1mol de O_2 pour 3,76 mol de N_2.
- Conditions d'admission dans le cylindre : $P_1 = 2{,}00$ bars et $T_1 = 340$ K.
- Masses molaires (en $g.mol^{-1}$) H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 .

PREMIERE PARTIE : définition des différentes masses

Question 1 : calculer, à partir des données, les valeurs de V_1 et V_2. Exprimer littéralement la valeur de la masse totale M_t de gaz comprimé en fonction de P_1, T_1, V_1, c_v et γ. En déduire la valeur numérique de M_t.

Question 2 : Ecrire l'équation chimique de la combustion stoechiométrique d'une mole de carburant dans l'air (les produits obtenus sont l'eau et le dioxyde de carbone $C0_2$) .
En déduire le pouvoir comburivore de ce carburant.
On donne $\mathbf{M_a = 4{,}1\ g}$; calculer la valeur de la masse de carburant M_c injectée.

Important : pour toute la suite de ce problème, on prendra : $M_a = 4{,}1$ g, $M_t = 4{,}4$ g et $M_c = 0{,}28$ g.

En déduire la quantité de chaleur « dégagée » lors de la combustion (notée $Q_{combustion}$).

SECONDE PARTIE : étude du cycle

Hypothèses :

- on suppose que 30% de la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion sont reçus par les gaz lors de l'évolution isochore ($Q_{2\text{-}3}=0,3.Q_{combustion}$) et que le reste est reçu lors de l'évolution isobare ($Q_{3\text{-}4}=0,7.Q_{combustion}$) ;
- on négligera l'enthalpie massique du carburant injecté lors de la combustion.

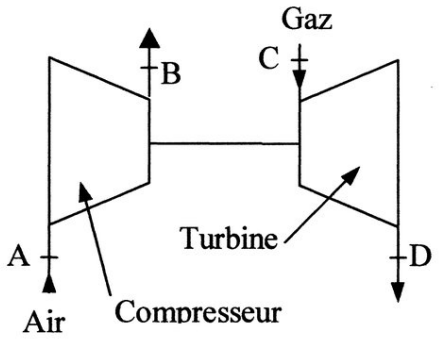
Question 3 : calculer la pression et la température du point 2 (P_2 et T_2).

Question 4 : Préciser les quantités de chaleur fournies lors des évolutions 2-3 et 3-4. En déduire la pression et la température des points 3 et 4. On précisera la valeur de V_4.

Question 5 : calculer la pression et la température du point 5 (P_5 et T_5).

Question 6 : calculer les travaux échangés par le fluide gazeux avec le piston lors des évolutions 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 et 5-1 (notés $W_{1\text{-}2}$, $W_{2\text{-}3}$, $W_{3\text{-}4}$, $W_{4\text{-}5}$ et $W_{5\text{-}1}$).

TROISIEME PARTIE : étude du turbocompresseur, que l'on peut ainsi schématiser



Hypothèses :

- on suppose que la compression et la détente sont adiabatiques réversibles.
- On négligera les pertes mécaniques au niveau des turbomachines.
- Le compresseur aspire le débit massique d'air alimentant le moteur.
- La turbine est alimentée par le débit massique de gaz de combustion (air aspiré + carburant) rejeté par le moteur.
- La turbine entraîne le compresseur.

Données :

- admission du compresseur (air ambiant) : $P_A = 1$ bar et $T_A = 293$ K
- Refoulement du compresseur : $P_B = 2{,}4$ bars (P_B est supérieure à P_1, du fait des pertes de charge dans l'échangeur air-air).
- Admission de la turbine : $T_C = 1100$ K.
- Refoulement de la turbine : $P_D = 1$ bar.

Question 7 :

- Calculer la température de l'air en sortie de compresseur (T_B).
- Calculer la température des gaz en sortie de turbine (T_D). En déduire la pression à l'entrée de la turbine (P_C).

QUATRIEME PARTIE : **étude du balayage et du rendement du moteur**

Hypothèse : on supposera que $P_C = P_6$.

Question 8 : calculer les travaux échangés par le fluide avec le piston lors des évolutions 0-1 et 6-7 (notés $W_{0\text{-}1}$ et $W_{6\text{-}7}$).

Question 9 : calculer le travail utile fourni par ce moteur (noté W_u). En déduire son rendement thermique (noté η_{th}).

CINQUIEME PARTIE : bilan global

On précise qu'un moteur quatre temps aspire la cylindrée du moteur tous les deux tours de vilebrequin et que ce vilebrequin tourne à la vitesse de rotation de 3000 $t.mn^{-1}$ (N=3000 t/mn).

Question 10 : calculer :

- Le débit massique d'air aspiré par le compresseur (noté D_a)
- Le débit massique de carburant consommé par le moteur (noté D_c).

Question 11 : calculer :

- La puissance mécanique fournie par le moteur.
- La puissance mécanique nécessaire au fonctionnement du compresseur.

SIXIEME PARTIE : étude de l'échangeur air-air

L'air comprimé sortant du compresseur à la température T_B est refroidi jusqu'à la température T_1 en utilisant l'air ambiant à la température de 293 K. On suppose que l'air ambiant au passage dans l'échangeur subit une élévation de température limitée à 10°C (ΔT=10°C).

Question 12 : en précisant vos hypothèses, calculer le débit volumique d'air ambiant (noté $D_{v,e}$) nécessaire au bon fonctionnement de cet échangeur.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt