MPSI 2024/2025 | DS n°7 (2h)

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.

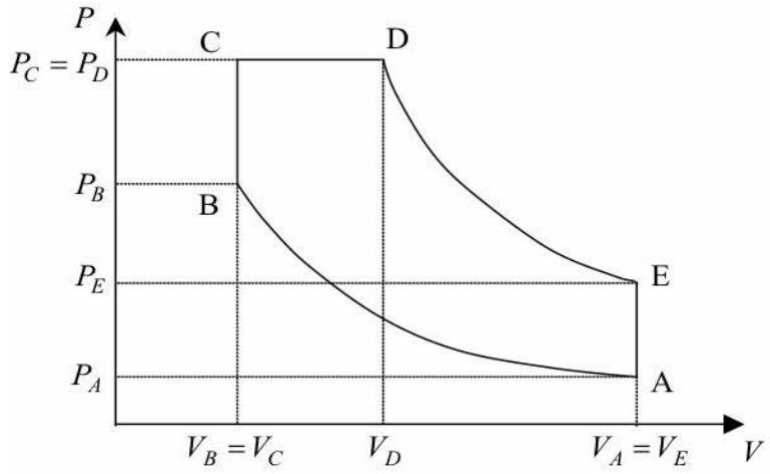
La calculatrice est autorisée

Consignes à suivre :

- Numéroter les pages. Numéroter les questions (inutile d'écrire les titres).
- Soigner la rédaction & soigner la présentation : aérer la copie, encadrer ou souligner les résultats.
- Lire rapidement l'ensemble du sujet en début d'épreuve : les exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre de votre choix.
- Pour un exercice donné, traiter et rendre les questions dans l'ordre.
- Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne sera pas prise en compte.

I - Étude du moteur à biodiesel

Les carburants biodiesels (dénomination commerciale, ces carburants n'ayant rien de bio) sont compatibles avec les moteurs diesels des véhicules. L'oléate de méthyle de formule brute $C_{19}H_{36}O_2$ est le carburant biodiesel qui est étudié dans cette partie.



On idéalise le fonctionnement de ce moteur en considérant que le système ferme constitue de n moles de gaz parfait parcourt le cycle réversible schématise sur le diagramme de Clapeyron donné ci-dessus. Le cycle est décomposé en plusieurs parties :

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

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

En A, le gaz est en contact avec l'atmosphère : $P_\mathsf{A} = 1$ bar et $T_\mathsf{A} = 300$ K.

On note $C_{V,m}$ la capacité thermique molaire à volume constant de l'air, $C_{P,m}$ sa capacité thermique molaire à pression constante. On note P_i, V_i et T_i respectivement les pressions, volumes et températures des points $i =$ A, B, C, D ou E. On note Q_{ij} le transfert thermique et W_{ij} le transfert de travail reçus par le gaz pendant la transformation $i \to j$.

On adopte les notations suivantes :

$$\alpha = \frac{V_\mathsf{A}}{V_\mathsf{B}} \qquad \beta = \frac{V_\mathsf{D}}{V_\mathsf{C}} \qquad \delta = \frac{P_\mathsf{C}}{P_\mathsf{B}} \qquad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

Données :

Capacités thermiques molaires de l'air : $C_{P,m} = 32\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ $C_{V,m} = 24\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$

Propriétés du moteur : $\alpha = 18$ $\delta = 2,5$

Masse volumique du "bio"-diesel : $\rho = 874\,\text{kg·m}^{-3}$

Masses molaires : $M\,(\text{air}) = 29,0\,\text{g·mol}^{-1}$ $M\,(\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2) = 296\,\text{g·mol}^{-1}$

1) Écrire la relation entre P_A, P_B, V_A, V_B et γ.

2) Exprimer Q_AB et W_AB en fonction de P_A, V_A, V_B et γ.

3) Exprimer Q_BC et W_BC en fonction de n, $C_{V,m}$, T_B et T_C.

4) Exprimer Q_CD en fonction de n, $C_{P,m}$, T_C et T_D.

5) Exprimer Q_DE et Q_EA en fonction des températures des points extrêmes de chaque transformation étudiée, de n et des capacités thermiques molaires.

6) Donner, en justifiant, la valeur de la variation d'énergie interne ΔU sur un cycle complet.

7) En déduire le transfert de travail total W reçu par le gaz au cours d'un cycle en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes.

8) Définir le rendement η de ce cycle. L'exprimer ensuite uniquement en fonction des transferts thermiques Q_{ij}.

9) Exprimer T_B, T_C, T_D et T_E en fonction de T_A, γ, α, β et δ. Faire les applications numériques pour T_B et T_C.

10) Montrer alors que le rendement peut s'écrire :

$$\eta = 1 - \frac{\delta\beta^\gamma - 1}{\alpha^{\gamma-1}\Big[\delta - 1 + \gamma\delta\,(\beta - 1)\Big]}$$

11) Exprimer le rendement de Carnot η_c en fonction des mêmes paramètres.

12) Supposons qu'une automobile à moteur Diesel roule à la vitesse constante de 100 km/h, avec une consommation constante de 8 litres de biodiesel par 100 km parcourus. Le moteur tourne à la vitesse angulaire (constante) de 2000 tours par minute. On précise qu'il y a deux tours de moteur lorsque le cycle thermodynamique est décrit une fois. Déterminer la masse m_c de carburant injectée à chaque cycle dans le moteur.

13) Le pouvoir calorifique inférieur, noté $h_\text{comb} = 38\,\text{MJ·kg}^{-1}$, est défini comme étant l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse de combustible ayant réagi. La réaction de combustion étant totale, en déduire le transfert thermique fourni, durant la phase de combustion, au gaz parcourant le cycle.

14) Écrire la réaction de combustion de l'oléate de méthyle (rappel : O_2 est le comburant ; CO_2 et H_2O sont les produits). En déduire que la masse d'air nécessaire pour cette combustion vaut 13 fois la masse de carburant injecté.

15) La masse d'air reçoit le transfert thermique calculé question 13. On ne compte pas le carburant ni les produits de la réaction dans les n moles du système fermé. Dans ces conditions calculer la température T_D en fin de combustion.

16) En déduire la valeur du rapport γ puis du rendement théorique η de ce moteur, ainsi que celui de Carnot η_c.

---------- Fin de la partie I ----------

II - La préparation du pastis landais

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») est une pâtisserie traditionnelle née au XIX$^\text{e}$ siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé. En patois gascon, « pastis » signifie « gâteau » ou « pâte » et « pastis bourrit » veut dire « gâteau à pâte levée ». Cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée !

Dans sa recette moderne, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :

- 4 g d'amidon ;
- m_d g de diphosphate disodique $Na_2H_2P_2O_7$ (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
- m_b g de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Données :

- Masses molaire en $\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$:

$$M_{\mathrm{H}} = 1 \qquad M_{\mathrm{C}} = 12 \qquad M_{\mathrm{O}} = 16 \qquad M_{\mathrm{Na}} = 23 \qquad M_{\mathrm{O}} = 31$$

- Noms des ions diphosphates et carbonates :

Dihydrogénodiphosphate : $\mathrm{H_2P_2O_7^{2-}}$ Monohydrogénodiphosphate : $\mathrm{HP_2O_7^{3-}}$ Diphosphate : $\mathrm{P_2O_7^{4-}}$
Hydrogénocarbonate : $\mathrm{HCO_3^-}$ Carbonate : $\mathrm{CO_3^{2-}}$

- Couples acido-basiques et leur pK_a à 25 °C :

$$pK_{a1} = pK_a\left(\mathrm{H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}}\right) = 6,7 \qquad pK_{a2} = pK_a\left(\mathrm{HP_2O_7^{3-}/P_2O_7^{4-}}\right) = 9,3$$
$$pK_{a3} = pK_a\left(\mathrm{CO_{2(aq)}/HCO_3^-}\right) = 6,3 \qquad pK_{a4} = pK_a\left(\mathrm{HCO_3^-/CO_3^{2-}}\right) = 10,3$$

- Équilibre de solubilité du $\mathrm{CO_2}$ dans l'eau et sa constante d'équilibre :

$$\mathrm{CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}} \qquad K_s = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

On note (1) la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate et l'ion dihydrogénodiphosphate :

$$\mathrm{H_2P_2O_7^{2-} + HCO_3^- = CO_{2(g)} + H_2O + HP_2O_7^{3-}} \qquad (1)$$

17) En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer K_1 en fonction de K_{a1}, K_{a3} et de K_s, la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

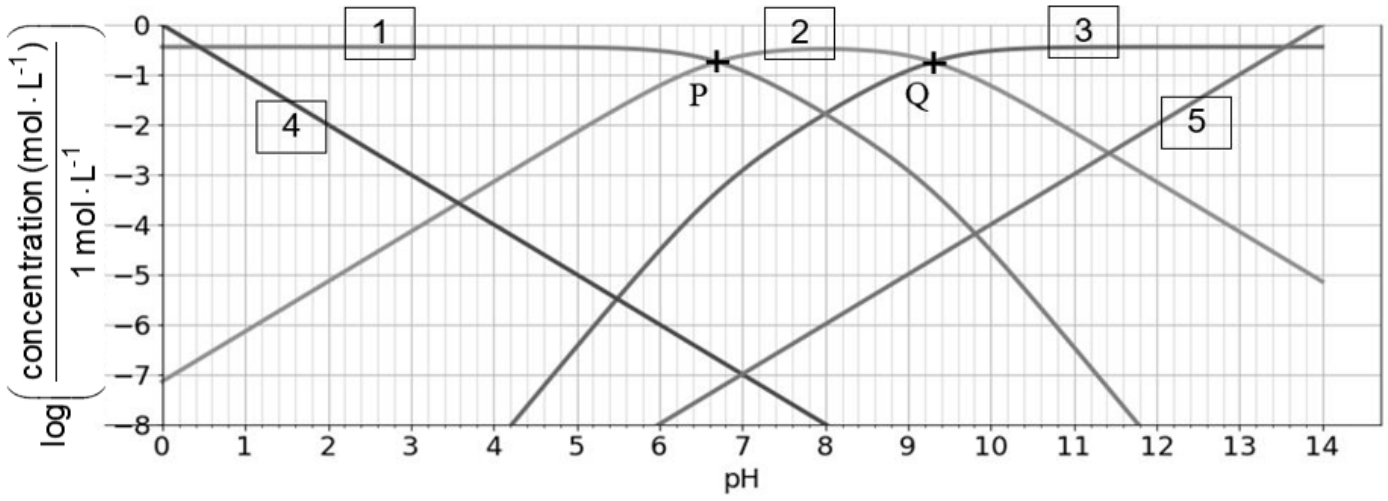
Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de $\mathrm{CO_2}$. Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure aérienne et dilatée : c'est la levée.

18) On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_d et m_b contenues dans le sachet pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1).

19) Quel volume de $\mathrm{CO_2}$ un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtissiers que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme ci-dessous représente le logarithme décimal des concentrations des espèces $\mathrm{H_3O^+}$, $\mathrm{OH^-}$, $\mathrm{H_2P_2O_7^{2-}}$, $\mathrm{HP_2O_7^{3-}}$ et $\mathrm{P_2O_7^{4-}}$ en fonction du pH, dans une solution de concentration totale C_p en espèces phosphorées.



20) Pour chaque numéro de courbe de la figure précédente, attribuer en justifiant l'espèce correspondante.

21) Déterminer C_p par lecture sur le diagramme.

22) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

23) On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture du diagramme, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (2) suivante :

$$2\ HP_2O_7^{3-} = H_2P_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-} \qquad (2)$$

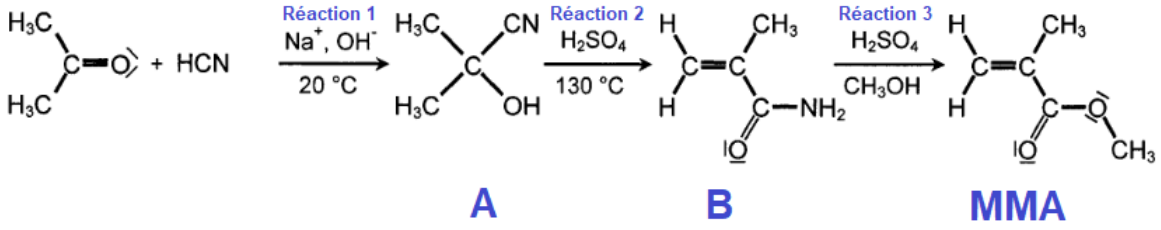
---------- Fin de la partie II ----------

III - Synthèse du matériau servant de support à la clarinette

En novembre 2007, le laboratoire d'acoustique musicale de l'Université de Nouvelle-Galles du Sud (University of New South Wales, UNSW) situé à Sydney, s'est associé avec NICTA, un institut de recherche en télécommunication, pour construire un robot clarinettiste.

Plusieurs éléments du robot ont été réalisés en plexiglass : le support de la clarinette, l'enceinte de la « bouche » ainsi qu'une boîte pour isoler phoniquement les solénoïdes. Nous allons nous intéresser à la synthèse de ce matériau.

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). La marque Plexiglass a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm. Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois « verre acrylique ». Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu.



24) Donner le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H_2O, sans oublier de faire figurer les doublets d'électrons non liants.

25) Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison CN sachant que les numéros atomiques du carbone et de l'azote sont respectivement de 6 et 7.

26) Justifier que la molécule HCN est polaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.

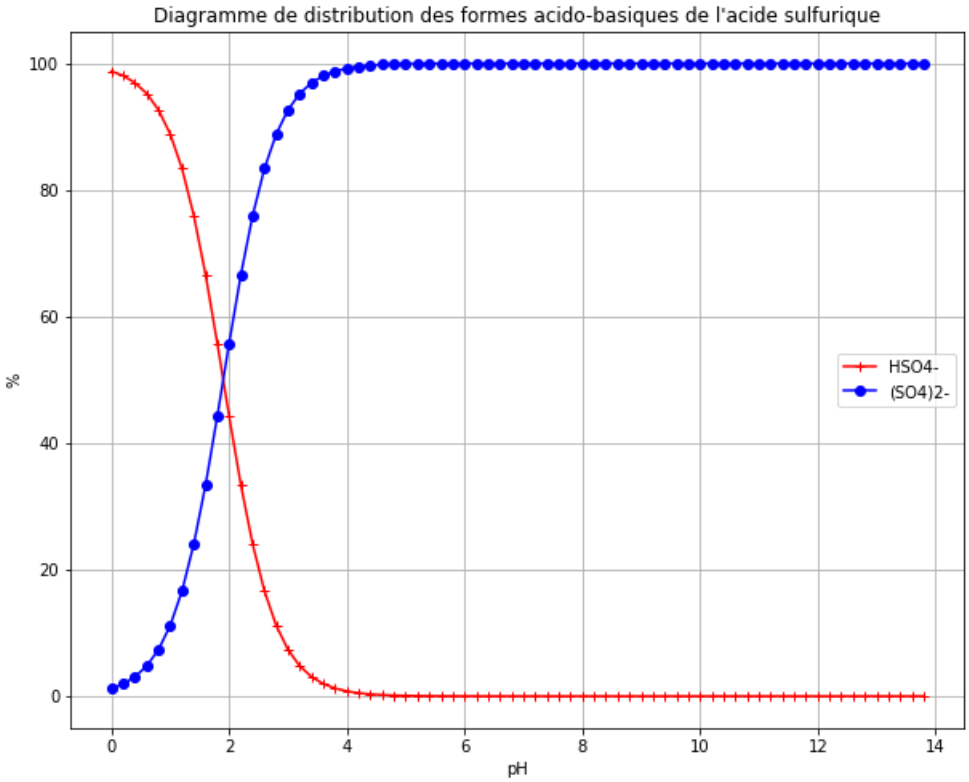
27) On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

Au cours de la réaction 1 il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na^+ et HO^-.

28) Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).

29) Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau. On donne : $M_{Na(OH)} = 40,0$ g·mol^{-1}.

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acido-basiques ci-dessous.



30) Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.

31) Déduire de ce diagramme le pKa du couple HSO_4^-/SO_4^{2-}. Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.

32) On indique que la réaction 2 est exothermique (dans le sens direct). En déduire s'il faut chauffer ou refroidir le milieu réactionnel pour maintenir une température de 130 °C.

33) Écrire le bilan de la réaction 3 sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule $(NH_4)_2SO_4$.

À l'issue de la réaction 3, on souhaite séparer les différents constituants obtenus, dont le sulfate d'ammonium que l'on cherche à faire précipiter. Nous allons nous intéresser à la solubilité de sulfate d'ammonium.

34) Justifier que le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_{4(s)}$ est très soluble dans l'eau.

35) Sachant que $(NH_4)_2SO_4$ se dissout dans l'eau sous la forme d'ions NH_4^+ et SO_4^{2-}, déterminer sa solubilité molaire à 25 °C dans de l'eau pure. On donne la constante de solubilité à 25 °C : $K_s = 773$.

36) Le milieu réactionnel de la réaction 3 présente une concentration initiale élevée en ions sulfate SO_4^{2-}. Expliquer comment est modifiée la solubilité de $(NH_4)_2SO_4$ dans une solution contenant déjà initialement des ions sulfate SO_4^{2-} par rapport à celle calculée dans l'eau pure.

37) On indique que la constante d'équilibre K_s de dissolution de $(NH_4)_2SO_4$ est une fonction croissante de la température. Expliquer alors comment évolue la solubilité du sulfate d'ammonium en fonction de la température.

Parmi les multiples applications du sulfate d'ammonium, il y a son utilisation comme engrais pour acidifier des sols alcalins.

38) Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ ? On donne la valeur du pK_a de ce couple : $pK_a = 9,2$. Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

39) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^-. Proposer un adjectif pour qualifier la transformation chimique correspondante.

---------- Fin de la partie III ----------

IV - Obtention du trioxyde d'uranium

L'uranium est un élément chimique découvert en 1789 à partir de roches provenant d'un gisement en République Tchèque. Nommé en l'honneur de la planète Uranus, il fut isolé pour la première fois en 1841 par le chimiste Eugène-Melchior Péligot. L'uranium naturel est composé de trois principaux isotopes : ^{238}U, ^{235}U et ^{234}U. Avec l'essor du nucléaire dans la production d'électricité, l'industrie de l'extraction de l'uranium et du traitement du minerai d'uranium

a connu un développement exceptionnel. Cette activité, qui était pratiquement inexistante jusqu'au début des années 1940 (l'uranium n'était alors qu'un sous-produit des industries du vanadium et du radium), est devenue une grande industrie hydrométallurgique : aucune branche du traitement des minerais n'a connu un développement aussi rapide jusqu'à nos jours.

Le minerai uranifère extrait est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+}. Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minerai.

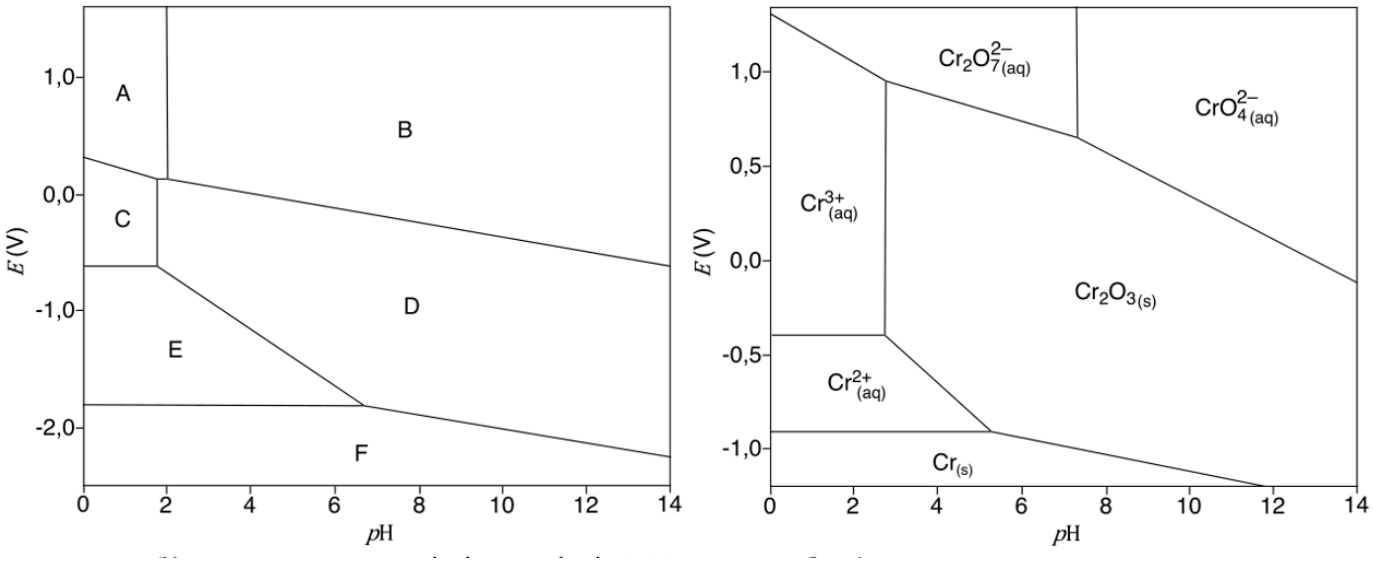
Titrage des ions uranyles UO_2^{2+}

Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à 2 mol·L^{-1}, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à $0,025$ % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à $0,5$ mol·L^{-1} par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à $0,1$ mol·L^{-1}) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté.

Étape 2. Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.

Étape 3. Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes $E-pH$ de l'uranium (diagramme de gauche) et du chrome (diagramme de droite). Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 1 mol·L^{-1} et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : $U_{(s)}$, $U^{3+}_{(aq)}$, $U^{4+}_{(aq)}$, $UO_2^{2+}{}_{(aq)}$, $U(OH)_{3(s)}$, $U(OH)_{4(s)}$ et $UO_2(OH)_{2(s)}$.



Données :

- Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C.

$$E^\circ_{U^{3+}/U} = -1,8 \text{ V} \qquad E^\circ_{U^{4+}/U^{3+}} = -0,6 \text{ V} \qquad E^\circ_{UO_2^{2+}/U^{4+}} = 0,3 \text{ V} \qquad E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,5 \text{ V}$$

- Produits de solubilité à 25 °C.

$$pK_s(U(OH)_3) = 19 \qquad pK_s(U(OH)_4) = 49 \qquad pK_s(UO_2(OH)_2) = 24$$

40) Pour le diagramme $E-pH$ de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F) parmi les différentes espèces considérées.Justifier l'ensemble du raisonnement.

41) À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.

42) Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.

43) À la lecture des deux diagrammes $E-pH$, quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle

et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage ? Aucune équation de réaction n'est demandée en guise de justification.

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air.

44) Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?

45) Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3, en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.

46) Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K de cette réaction à 25 °C.

Une fois le dosage réalisé, des étapes de purification peuvent avoir lieu : une extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, concentration puis précipitation du diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ par addition d'ammoniac NH_3. La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

47) Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

---------- Fin de la partie IV ----------