Problème n°1 :

4 PH_3 (gaz)	= P_4 (solide)	+ 6 H_2 (gaz)	$n_{tot\ gaz}$
n_0	0	0	n_0
$n_0 - 4\xi$	ξ	6ξ	$n_0 + 2\xi$

1- $\boxed{p(t) = (n_0 - 4\xi)\frac{RT}{V}}$.

2- Nombre total de moles de gaz à l'instant t : $\boxed{n_0 \quad + 2\xi}$.

3- On a $P(0) = n_0\frac{RT}{V}$ et $P(t) = (n_0 + 2\xi)\frac{RT}{V}$, donc $3P(0) - 2P(t) = (3n_0 - 2n_0 - 4\xi)\frac{RT}{V}$, ce qui donne bien p(t).

4- Réaction du premier ordre : $\boxed{-\frac{1}{4}\frac{d[PH_3]}{dt} = k[PH_3]}$. Or, $[PH_3] = \frac{p(t)}{RT}$, d'où $\boxed{-\frac{1}{4}\frac{dp}{dt}(t) = kp(t)}$.

5- On intègre l'équation différentielle : $p(t) = p(0)\exp(-4kt)$. Et d'après la question 3, p(0)=P(0).
Il vient $\boxed{p(t) = P(0)\exp(-4kt)}$.

6- Difficile de faire une régression linéaire ici, n'ayant pas un tableau de valeurs mais seulement des points sur un graphe. On trace la droite qui semble passer le plus près possible des points et elle coupe l'ordonnée $-0{,}18$ pour une abscisse de 1950 minutes.
D'après la question 5, $\ln\left(\frac{p(t)}{P(0)}\right) = -4kt$. Le coefficient directeur de la droite est donc $-4k$.
On en déduit $\boxed{k = \frac{0{,}18}{4\times1950} = 2{,}3\cdot10^{-5}\mathrm{min}^{-1}}$ou encore $3{,}9\cdot10^{-7}\mathrm{s}^{-1}$.

7- $[PH_3] = \frac{p(t)}{RT} = [PH_3]_0\exp(-4kt)$. $[PH_3] = \frac{[PH_3]_0}{2}$ à $t_{1/2}$, avec $\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{4k} = 7{,}5\cdot10^3\ \mathrm{min}.}$ ou 125h ou $4{,}5\cdot10^5$s.

8- Á cet instant, la pression à l'intérieur de l'enceinte est $P(t_{1/2}) = \frac{3}{2}P(0) - \frac{1}{2}p(t_{1/2}) = \frac{3}{2}P(0) - \frac{1}{4}P(0)$,
d'où $\boxed{P(t_{1/2}) = \frac{5}{4}P(0) = 1{,}17\ \mathrm{bar}}$.

Thermochimie

9- Réaction de formation de $SO_2(g)$: $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$: (R)
Or (R) = $\frac{-(1)+2.(2)+2.(3)}{3} \Rightarrow \Delta_fH^0 = \frac{-\Delta_rH_1^0+2.\Delta_rH_2^0+2.\Delta_rH_3^0}{3}$ AN : $\Delta_fH^0 = \boxed{\mathbf{-\ 296{,}81\ kJ.mol^{-1}}}$
On pouvait aussi utiliser la loi de Hess pour chacune des 3 réactions puis éliminer les inconnues que constituaient les enthalpies standard de formation de $H_2S(g)$, $H_2O(g)$ et $H_2O(liq)$.

10- Quand la réaction avance vers la droite, il y a diminution du nombre total de moles de gaz, donc diminution du désordre $\Rightarrow \boxed{\mathbf{\Delta_rS^0 < 0}}$

11- $\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T\Delta_rS^0 \Rightarrow \boxed{\Delta_rG^0(300K) = -141{,}4\ kJ.mol^{-1}}$; $\boxed{\Delta_rG^0(1600K) = 103{,}0\ kJ.mol^{-1}}$;

12- $K^0=\exp\left(-\frac{\Delta_rG^0}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{K^0(300K) = 4{,}2.10^{24}}$ $\boxed{K^0(1600K) = 4{,}3.10^{-4}}$

13- La réaction est $\boxed{\text{plus favorisée à 300 K, car K°(300) > K°(1600)}}$.

14- Loi de $\boxed{\text{Van't Hoff}}$ $\boxed{\frac{d(\ln(K^\circ))}{dT} = \frac{\Delta_rH^\circ}{RT^2}}$.

15- $\boxed{\text{Puisque } \Delta_rH^\circ < 0}$, et puisque ln est une fonction croissante, $\boxed{\text{K° est une fonction décroissante}}$ de la température, ce qui est bien en accord avec la question 13.

Problème n°2 :

1°) Relation fondamentale de la statique des fluides, dans un référentiel galiléen, la seule force de volume étant celle de pesanteur : $\boxed{\overrightarrow{grad}P = \mu\,\vec{g}}$.

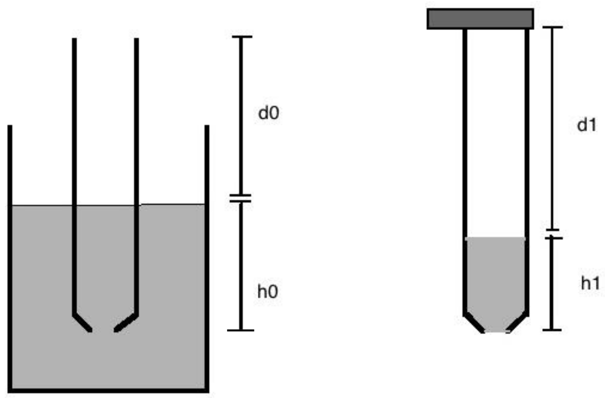
2°) On projette la relation précédente sur les 3 axes des coordonnées cartésiennes. Les deux premières projections montrent que la pression ne dépend pas de x ni de y. Donc elle ne dépend que de z. Et la troisième projection donne $\frac{dP}{dz} = -\mu g$. Et en utilisant l'équation d'état du gaz parfait, $\frac{dP}{dz} = -\frac{PMg}{RT_0}$, d'où $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0}dz$.
On pose $\boxed{H = \frac{RT_0}{Mg}}$. On a donc $\frac{dP}{P} = -\frac{dz}{H}$, qui s'intègre en $\boxed{P(z) = P(0)\exp\left(-\frac{z}{H}\right)}$.

Le facteur d'échelle H est bien homogène à une longueur. En effet, l'argument de l'exponentielle doit être sans dimension, donc H et z doivent être de même dimension. $\boxed{H = 8{,}18 \text{ km}}$.
Autre façon de justifier : RT_0 est en J/mol, et Mg en J/(mol.m)
3°) D'après l'équation d'état des gaz parfaits, $\mu = \frac{PM}{RT_0}$, d'où $\boxed{\mu(z) = \mu(0)\exp\left(-\frac{z}{H}\right)}$, avec $\mu(0) = \frac{MP(0)}{RT_0}$.
4°) On isole le ballon sonde. Il est soumis à son poids et à la résultante des forces de pression de l'air, c'est-à-dire à la poussée d'Archimède. Et d'après le théorème d'Archimède, la poussée d'Archimède est l'opposé du poids du volume d'air déplacé par le ballon. Dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, le principe fondamental de la statique s'écrit :
$-m_b g\,\vec{u}_z + \mu(z) g V_b \vec{u}_z = \vec{0}$. En projetant sur l'axe (Oz), on obtient $m_b = V_b \frac{MP(0)}{RT_0}\exp\left(-\frac{z}{H}\right)$,
d'où $z_{eq} = H\ln\left(\frac{MP(0)V_b}{m_b RT_0}\right) = \boxed{\frac{RT_0}{Mg}\ln\left(\frac{MP(0)V_b}{m_b RT_0}\right)}$.
Numériquement, $z_{eq} = \frac{8{,}31\times 280}{29{,}0.10^{-3}\times 9{,}81}\ln\left(\frac{29{,}0.10^{-3}\times 1{,}00.10^{5}\times 0{,}500}{0{,}500\times 8{,}31\times 280}\right)$ $\boxed{z_{eq} = 1{,}80 \text{ km}}$.

5°) Qualitativement : on part d'une situation d'équilibre, donc la somme des forces sur le ballon est nulle.
Si le ballon monte un peu en raison d'une perturbation, son poids ne va pas changer, son volume non plus (il est indéformable) mais la masse volumique de l'air va diminuer, donc la poussée d'Archimède aussi. Donc la somme des forces sera verticale descendante, et le ballon redescendra.
Si le ballon descend un peu en raison d'une perturbation, son poids ne va pas changer, son volume non plus mais la masse volumique de l'air va augmenter, donc la poussée d'Archimède aussi. Donc la somme des forces sera verticale ascendante, et le ballon remontera.
Conclusion : $\boxed{\text{équilibre stable}}$.

6°) La hauteur d'échelle H vue à la question 2°) est en pratique de l'ordre de 8 km.
La $\boxed{\text{hauteur de la pipette étant très inférieure à la hauteur d'échelle}}$, les variations de pression dans le gaz y sont négligeables.
Une autre façon de justifier est la suivante : en présence de liquide et de gaz, on peut négliger la masse volumique du gaz devant celle du liquide. Donc négliger les variations de la pression avec l'altitude dans la zone gazeuse.

On note P_0 la pression et T_0 la température dans le laboratoire de chimie. Elles sont indépendantes du temps.



7°) Comme au 1°), on applique la relation fondamentale de la statique des fluides, puis on la projette, et enfin on l'intègre par rapport à z. Mais pour un liquide, la masse volumique est une constante, donc l'intégration est plus simple :
$\boxed{P(z) = -\mu' g\, z + P(0)}$. .
8°) En bas de la colonne de liquide, on retrouve la pression de l'air libre, P_0. Donc d'après la formule de la question précédente, à l'interface air-liquide, dans le schéma de droite, $\boxed{P_{air-liq} = P_0 - \mu' g h_1}$.
9°) D'après le 6°), la pression dans l'air au-dessus du liquide est uniforme. Elle est donc, par continuité, égale à $P_{air-liq}$.
D'où $\boxed{P_1 = P_0 - \mu' g h_1}$.
10°) Entre la situation de gauche et celle de droite, l'air enfermé se trouve à la même température, T_0. Et le nombre de moles d'air enfermées ne change pas. L'équation d'état du gaz parfait permet donc d'écrire $P_0 S_0 d_0 = P_1 S_0 d_1$, d'où $\boxed{P_1 d_1 = P_0 d_0}$.
11°) En utilisant les résultats précédents, on a une première équation :
$\boxed{(P_0 - \mu' g h_1) d_1 = P_0 d_0}$.
La seconde équation provient de la conservation du volume total de la pipette : $\boxed{h_0 + d_0 = h_1 + d_1}$.
On a bien un système de deux équations à deux inconnues.

Objet solide à l'interface de deux liquides.
12°) Le liquide 1 se plaçant à l'équilibre au-dessus du liquide 2, on a $\boxed{\mu_2 > \mu_1}$. En effet, si une goutte (volume V_g) du liquide 2 venait à se trouver au milieu du liquide 1, elle serait soumise à son poids $-\mu_2 V_g g\,\vec{u}_z$ et à la poussée d'Archimède $+\mu_1 V_g g\,\vec{u}_z$. La résultante serait verticale descendante et elle descendrait.
Le même type de raisonnement établirait qu'une goutte du liquide 1, entourée de liquide 2, monterait.

13°) On isole le solide. Il est soumis à son poids $-\mu_3 \pi R^2 h_3 g\, \vec{u}_z$ et à la poussée d'Archimède. Pour calculer celle-ci, on peut imaginer les deux fluides remis à la place du solide. D'où $\overrightarrow{\pi_A} = +(\mu_1 \pi R^2 a + \mu_2 \pi R^2 b) g\, \vec{u}_z$.
À l'équilibre dans le référentiel terrestre supposé galiléen, le principe fondamental de la statique donne $-\mu_3 \pi R^2 h_3 g\, \vec{u}_z + (\mu_1 \pi R^2 a + \mu_2 \pi R^2 b) g\, \vec{u}_z = \vec{0}$, d'où $\boxed{\mu_3 = \frac{\mu_1 a + \mu_2 b}{h_3}}$.

14°) Puisque $\mu_2 > \mu_1$, $\mu_3 > \frac{\mu_1 a + \mu_1 b}{h_3} = \mu_1 \frac{a+b}{h_3} = \mu_1$, donc $\boxed{\mu_3 > \mu_1}$.
De même, puisque $\mu_2 > \mu_1$, $\mu_3 < \frac{\mu_2 a + \mu_2 b}{h_3} = \mu_2 \frac{a+b}{h_3} = \mu_2$, donc $\boxed{\mu_3 < \mu_2}$.

Problème n°3 :

I Conduite forcée :

1. Les conditions d'application de la relation de Bernoulli sont réunies (écoulement parfait, quasi-stationnaire, homogène, incompressible). Entre un point M de la canalisation situé à l'altitude z et A on peut écrire :

$$P_A + \mu \frac{v_A^2}{2} + \mu g.z_A = P_M + \mu \frac{v_M^2}{2} + \mu g.z_M$$

Or la section de la canalisation est constante le long de celle-ci, et le débit volumique est conservé le long de la canalisation, puisque le fluide est incompressible, donc en écoulement incompressible, donc il y a conservation du débit volumique. Et comme l'écoulement est parfait, cela se traduit par $v_A S_A = v_M S_M$. Et puisque $S_A = S_M$, $\boxed{v_A = v_M}$, car $D_v = v\, S$ et $S_A = S_M$.

D'où $P_M = P_1(z) = P_A - \mu.g.z$ soit $P_1(z) = P_0\left(1 - \frac{\mu.g.z}{P_0}\right)$ $\boxed{\text{conforme à l'énoncé}}$ en posant $z_0 = P_0/\mu g$.

AN : $\boxed{z_0 = 10\text{ m}}$

A l'altitude z_1 telle que la pression soit égale à la pression de vapeur saturante de l'eau apparaît le phénomène de cavitation, et donc de gaz. Le modèle précédent n'est plus valide : $\boxed{z_1 = z_0.\left(1 - \frac{P_{sat}}{P_0}\right)}$ l'AN donne $\boxed{z_1 = 9{,}7\text{ m}}$.

2. Appliquons la relation de Bernoulli entre un point B situé à la surface de la retenue d'eau et un point S situé à la sortie de l'injecteur : $P_B + \mu \frac{v_B^2}{2} + \mu g.z_B = P_S + \mu \frac{v_S^2}{2} + \mu g.z_S$

$z_B - z_S = H$, $v_B \ll v_S$ car le débit volumique est le même en S et B, mais la section de la retenue est très supérieure à celle de la sortie. De plus $P_B = P_S = P_0$, car B et S sont à l'air libre. Alors : $v_S = c = \sqrt{2.g.H}$ $\boxed{c = 77\text{ m/s}}$.

Egalité du débit volumique (car écoulement incompressible) en A et S : $v_S.\pi \frac{d^2}{4} = v_A \pi \frac{D^2}{4}$ D'où : $\boxed{V = c\frac{d^2}{D^2}}$ soit la formule donnée : $V = \sqrt{2.g.H}\frac{d^2}{D^2}$

3. Appliquons à nouveau la relation de Bernoulli entre un point M de la canalisation situé à l'altitude z et le point S.

$$P_0 + \mu \frac{c^2}{2} + \mu g.z_S = P_2(z) + \mu \frac{v_M^2}{2} + \mu g.z$$

Avec $z_s = 0$, $c = \sqrt{2.g.H}$ et $v_M = V = \sqrt{2.g.H}\,\frac{d^2}{D^2}$ on déduit : $\boxed{P_2(z) = P_0 + \mu.g.H.(1 - \frac{d^4}{D^4}) - \mu.g.z}$

$\boxed{P_2(z) = P_0 + \frac{\mu}{2}(c^2 - V^2) - \mu.g.z}$.

Le phénomène de cavitation disparaît de la canalisation s'il ne se produit pas en z=H, point le plus haut de la canalisation. (Normalement c'est z=H-h, mais on nous dit que h<<H).

Soit $P_2(H) = P_{sat}$ la condition qui permet de déduire d_0. $\boxed{d_0 = D.\left(\frac{(P_0 - P_{sat})}{\mu.g.H}\right)^{(1/4)}}$ AN. $\boxed{d_0 = 25{,}4\text{ cm}}$.

4. Avec d=12 cm , une vitesse en sortie c'=74 m.s^{-1} est obtenue pour (du fait que $c' = \sqrt{2.g.H'}$) : $\boxed{H' = \frac{c'^2}{2.g} = 0{,}27\text{km}}$

D'où le coefficient de contraction : $\boxed{C_C = \frac{c'^2}{2.g.H} = \left(\frac{c'}{c}\right)^2}$ AN : $\boxed{C_c = 0{,}91}$

Le coefficient obtenu est inférieur à 1 car la vitesse réelle en sortie de l'injecteur est inférieure à celle que l'on attend dans l'hypothèse du fluide parfait, en raison des pertes d'énergie par frottements visqueux : l'énergie potentielle du fluide situé initialement à l'altitude H n'est pas entièrement convertie en énergie cinétique.

5. Par définition du débit volumique, si on note S la section de sortie : $q = S.c$, d'où $\boxed{q = c.\pi\frac{d^2}{4}}$

Et le débit massique : $\boxed{D_m = \mu.c.\pi\frac{d^2}{4}}$. Les AN donnent : $\boxed{q=0{,}87\ m^3.s^{-1}}$ et $\boxed{Dm= 8{,}7.10^2\ kg.s^{-1}}$

La puissance cinétique réelle est $\boxed{P_c = \mu.q'.\frac{c'^2}{2} = \frac{\mu\pi d^2 c'^3}{8}}$ soit $\boxed{P_c= 2{,}3\ M\ W}$.

6. La densité volumique d'énergie mécanique est $P + \mu\frac{v_M^{\ 2}}{2} + \mu gz$, mais comme la pression est la même (P_0) au-dessus de la retenue et à la sortie, le seul terme d'énergie potentielle récupérable est celui de pesanteur. On se limite donc à $\mu\frac{v_M^{\ 2}}{2} + \mu gz$, qui doit se conserver entre l'entrée et la sortie si on néglige les pertes de charges. Sa valeur, calculée par exemple à l'entrée, est donc $0 + \mu gH$.

La puissance potentielle est le produit de cette énergie mécanique volumique effective par le débit volumique : $P_{pot} = \mu qgH$.

$\eta = \frac{P_c}{P_{pot}} = \frac{q'c'^2}{2qgH}$. $c' = \sqrt{2.g.H'}$ donne $\eta = \frac{q'H'}{q\,H} = \frac{q'}{q}C_c$. Et $q' = c'.\pi\frac{d^2}{4}$ conduit à $\eta = \frac{c'}{c}C_c = \sqrt{\frac{H'}{H}}\frac{H'}{H}$

$\boxed{\eta = C_c^{\ 3/2} = \left(\frac{c'}{c}\right)^3}$ L'AN donne : $\boxed{\eta=87\ \%}$.

II Etude de la turbine Pelton :

7. Dédoubler le jet permet de rendre l'effort symétrique par rapport au milieu de l'auget, et évite ainsi une usure au niveau de l'axe de rotation de la turbine.

8. L'eau arrive sur l'auget avec une vitesse et un débit indépendants du temps. Dans {L'}, l'écoulement est donc stationnaire (comme dit dans l'énoncé) car la roue tourne à vitesse constante.

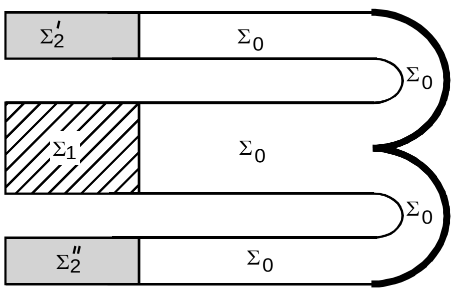
La loi de composition des vitesses permet d'écrire : $\vec{c} = \vec{c}'_{inc} + \vec{u}$ avec {L} référentiel absolu et {L'} référentiel relatif. Soit :

$\boxed{\vec{c'}_{inc} = (c-u)\vec{u}_x}$.

On peut alors appliquer la relation de Bernoulli dans le référentiel {L'}, (écoulement parfait, stationnaire et incompressible). Comme la pression et l'altitude sont identiques dans le jet incident et dans les jets déviés, on en déduit que $c'^2_d = c'^2_{inc}$. soit

$\boxed{\vec{c'}_d = (u-c)\vec{u}_x}$.

$D'_m = \mu s(c-u)$ est le $\boxed{\text{débit massique}}$ du fluide à travers une section droite du tube de courant $\boxed{\text{dans le référentiel \{L'\}}}$.



9. Vue la question posée, je préfère considérer le système fermé <u>contenant l'auget en plus du fluide</u> :

Σ^* est formé à t de $\Sigma_0 \cup \Sigma_1 \cup auget$ et à t+dt de $\Sigma_0 \cup \Sigma'_2 \cup \Sigma''_2 \cup auget$

En régime stationnaire, $\vec{p}_{\Sigma_0}(t+dt) = \vec{p}_{\Sigma_0}(t)$.

Le bilan de quantité de mouvement sur Σ^* conduit à :

$\boxed{\vec{p^*}(t+dt) - \vec{p^*}(t) = d\vec{p'} = D'_m dt(u-c)\vec{u_x} - D'_m dt(c-u)\vec{u_x}}$

D'où $\boxed{d\vec{p'} = 2D'_m dt(u-c)\vec{u_x} = -2\mu s(c-u)^2\vec{u_x}dt}$

Appliquons à Σ^* le théorème de la résultante dynamique dans le référentiel galiléen {L'} (sachant que la pression qui règne tout autour est P_0), en notant $\vec{F}_b$ la force exercée par le bâti sur l'auget : $\boxed{\frac{d\vec{p'}}{dt} = \vec{F}_b + M\vec{g}}$. D'où $\boxed{\vec{F}_b.\vec{u}_x = -2.s.\mu.(c-u)^2}$

Ou encore, en faisant intervenir $Q' = c'_{inc}\,s = (c-u)s$: $\boxed{\vec{F}_b = -2.\mu.Q'(c-u)\vec{u}_x}$.

NB : on pouvait ne pas faire apparaître $M\vec{g}$ puisque l'énoncé dit qu'on néglige la pesanteur.

10. En considérant que la distance de l'auget à l'axe est R, le moment du couple est $\boxed{\Gamma = -F_b.R.Q/Q' = 2.R.\mu.Q.(c-u)}$
Mais Q est en fait le q' de la question 5.