



DS10 – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

15.06.2018

Problème 1 – Moteur Diesel

1. Cycle thermodynamique : fig.1.

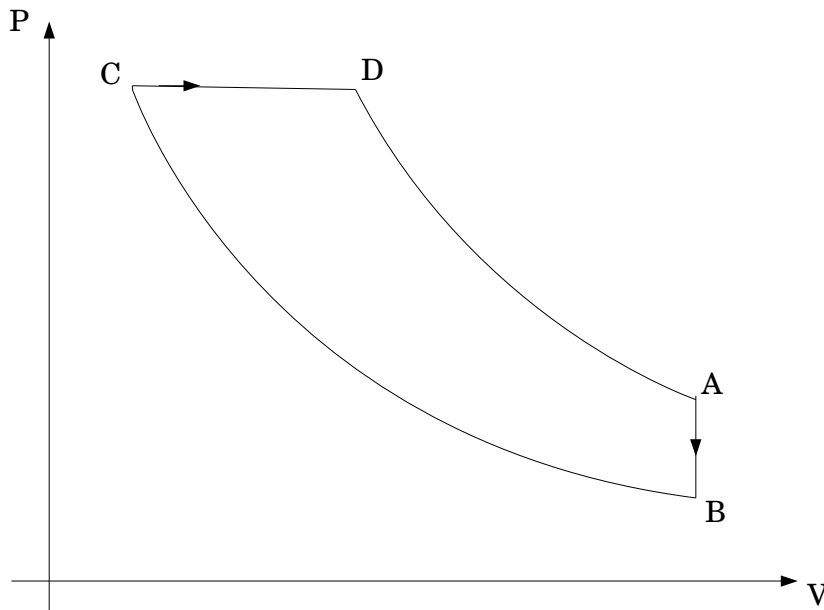


FIGURE 1 – Cycle Diesel

2. AB adiabatique réversible du gaz parfait donc $P_B = a^\gamma P_A$.

BC isobare donc $P_C = P_B = a^\gamma P_A$.

CD adiabatique réversible du gaz parfait donc $P_D = (1/b)^\gamma P_C \Leftrightarrow P_D = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma P_A$.

3. $V_B = \frac{V_A}{a}$, $V_D = V_A$ et $V_C = \frac{V_A}{b}$.

4. Transferts thermiques :

— AB adiabatique donc $Q_{AB} = 0$

— BC isobare donc $Q_{BC} = \Delta_{BC}H = \frac{\gamma}{\gamma-1} nR(T_C - T_B)$ avec $nRT_C = P_C V_C = \frac{a^\gamma}{b} P_A V_A$ et $nRT_B =$

$$P_B V_B = a^{\gamma-1} P_A V_A \text{ d'où : } Q_{BC} = \frac{\gamma P_A V_A}{\gamma-1} \left(\frac{a^\gamma}{b} - a^{\gamma-1} \right)$$

— CD adiabatique donc $Q_{CD} = 0$

— DA isobare donc $Q_{DA} = \Delta_{DA}U = \frac{\gamma}{\gamma-1}nR(T_A - T_D)$ avec $nRT_D = P_D V_D = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma P_A V_A$ et

$$nRT_A = P_A V_A \text{ d'où : } Q_{DA} = \frac{P_A V_A}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma\right)$$

5. Températures T_C et T_A .

$$T_A = \frac{P_A V_A}{nR}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} \Leftrightarrow T_C = \left(\frac{a^\gamma}{b}\right) T_A$$

6. Rendement r .

$$r = \frac{-W}{Q_{BC}}$$

avec $W = -Q_{BC} - Q_{DA}$ d'où :

$$r = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

7. En remplacement dans le rendement Q_{BC} et Q_{DA} par leurs expressions :

$$r = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{b^{-\gamma} - a^{-\gamma}}{b^{-1} - a^{-1}}$$

A.N. : $r = 68\%$

8. Ordre de grandeurs au rendement moyen d'un moteur à essence $\sim 30\%$. Le rendement calculé à la question précédente est exagérément optimiste. Cela provient de l'idéalisation du cycle.

9. Rendement r_C du moteur théorique de Carnot :

$$r_C = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

Soit avec les expressions de T_A et T_C :

$$r_C = 1 - \frac{b}{a^\gamma}$$

A.N. : $r_C = 77\%$

$r < r_C$ puisque r_C n'est atteint que si le moteur fonctionne réversiblement ce qui n'est pas le cas du cycle étudié : les transferts thermiques entre l'agent thermique et respectivement la source chaude puis la source froide pendant les transformations BC et DA sont irréversibles.

Problème 2 – Étude d'une pompe à chaleur

1. COP D'UNE POMPE A CHALEUR

1.1 Schéma de principe d'une PAC : fig.2.

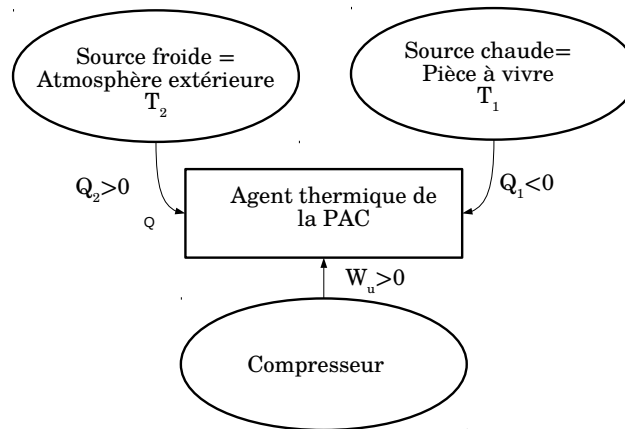


FIGURE 2 – Principe d'une pompe à chaleur

1.2 Inégalité de Clausius.

— Sur un cycle : $\Delta S = 0$.

— D'après le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ et $S_c \geq 0$.

— On en déduit :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

1.3 Une PAC idéale fonctionnerait de manière réversible. Le COP s'écrit :

$$COP = -\frac{Q_1}{W_u}$$

D'après le 1er principe : $W = -Q_1 - Q_2$. On en déduit :

$$COP = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

le fonctionnement réversible impose : $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$ d'où

$$COP_{rev} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Une PAC réelle fonctionne de manière irréversible donc $COP_{réel} < COP_{réversible}$.

1.4 D'après l'expression du COP réversible, on peut supposer le COP réel d'une PAC augmente lorsque le rapport entre les température extérieure et intérieur diminue. C'est cohérent on tend vers un transfert thermique entre deux sources aux mêmes températures.

1.5 Au niveau du condenseur, l'agent thermique se liquéfie et donc perd de l'énergie par transfert thermique. Il faut donc le mettre en contact de la source chaude afin de la réchauffer.

2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

2.1 PAC : fig.3.

2.2 1er principe appliqué à l'agent thermique passant à travers le détendeur :

$$\Delta_{34}h = w_{34,u} + q_{34}$$

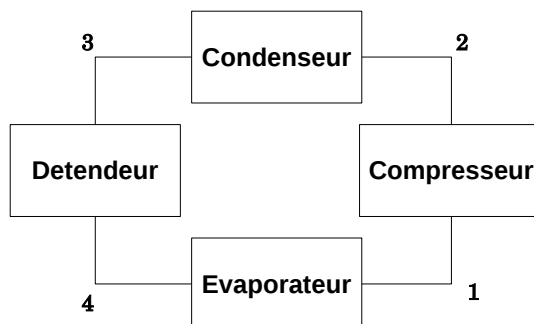


FIGURE 3 – Pompe à chaleur

Or $w_{34,u} = 0$ car il n'y a aucune pièce mobile ou déformable dans le détendeur et $q_{34} = 0$ car la détente est adiabatique. Donc :

$$\Delta_{34}h = 0$$

2.3 Le fluide échange du travail avec le compresseur de façon adiabatique :

$$w_u = \Delta_{12}h = h_2 - h_1$$

A.N. : sur le diagramme enthalpique (p, h) , on lit $h_1 = 425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $h_2 = 465 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'où $w_u = 40 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.4 Le fluide cède de l'énergie par transfert thermique au niveau du condenseur. D'après le premier principe :

$$q_1 = h_3 - h_2$$

A.N. : sur le diagramme enthalpique (p, h) , on lit $h_3 = 270 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $h_2 = 465 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'où $q_1 = -195 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.5 Le fluide reçoit de l'énergie par transfert thermique au niveau de l'évaporateur. D'après le premier principe :

$$q_2 = h_1 - h_4$$

A.N. : sur le diagramme enthalpique (p, h) , on lit $h_4 = 425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $h_1 = 270 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'où $q_2 = 155 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.6 Quel doit être le débit massique du fluide D_m de la PAC pour assurer une puissance de chauffage de 8 kW ? Quel doit être celui de l'eau du circuit de chauffage ? Quel est alors son débit volumique en ? Puissance de chauffage :

$$P_1 = \left| \frac{dQ_1}{dt} \right| = |D_m q_1|$$

A.N. : on veut $P_1 = 8 \text{ kW}$ avec $q_1 = -195 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'où $D_m = 41 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.7 COP et puissance consommée.

$$COP = \left| \frac{q_1}{w_u} \right|$$

A.N. : $COP = 4,9$

$$P_u = \frac{P_1}{COP}$$

A.N. : $P_1 = 1,63 \text{ kW}$

3. ETUDE DU CYCLE THERMODYNAMIQUE

3.1 D'après le diagramme enthalpique, le fluide est gazeux en sortie du compresseur. C'est donc de la vapeur sèche : l'équation d'état du gaz parfait est valable. La transformation du G.P. étant adiabatique réversible, la lois de Laplace s'applique :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

Il vient :

$$\gamma = \frac{1}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{1}{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}}$$

A.N. : $\gamma = 1,25$.

3.2 D'après le diagramme enthalpique à la sortie du condenseur : $\theta_3 = 40^\circ\text{C}$ soit $T_3 = 313 \text{ K}$.

3.3 D'après le diagramme enthalpique à la sortie du détendeur, la fraction massique de vapeur vaut $x = 36 \%$.

Sa température vaut -9°C .

3.4 La surchauffe permet d'avoir de la vapeur sèche dans le compresseur et donc évite sa dégradation.

3.5 Du point de vue de la source froide, la machine thermique est un climatiseur.

3.6 Pour une température extérieure inférieure à -9°C , le fluide ne peut pas s'évaporer. La chaudière annexe sert à assurer cette évaporation dans ces conditions.

Problème 3 – L'hydrazine

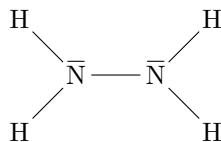
L'hydrazine est la molécule de formule brute de N_2H_4 .

Potentiels standard (extrapolés à $pH = 0$) :

$$\begin{aligned} - E_{N_2/N_2H_5^+}^\circ &= -0,20 \text{ V.} \\ - E_{Ni^{2+}/Ni}^\circ &= -0,257 \text{ V.} \end{aligned}$$

1. $N(Z = 7) : 1s^2 2s^2 2p^3$.

2. Nombre d'électrons de valence de l'hydrazine : $n_{e^-} = 2 \times 5 + 4 = 14$ donc 7 doublets à passer. Schéma de Lewis :



3. Écrire les réactions d'équilibre acido-basiques entre l'hydrazine N_2H_4 et l'ion $N_2H_5^+$ d'une part, et entre $N_2H_5^+$ et $N_2H_6^{2+}$ d'autre part. Placer les domaines de prédominance des trois espèces sur une échelle de pH . Comment peut-on qualifier l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$?

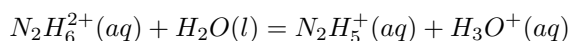
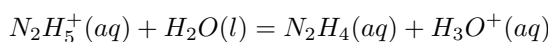


Diagramme de prédominance :

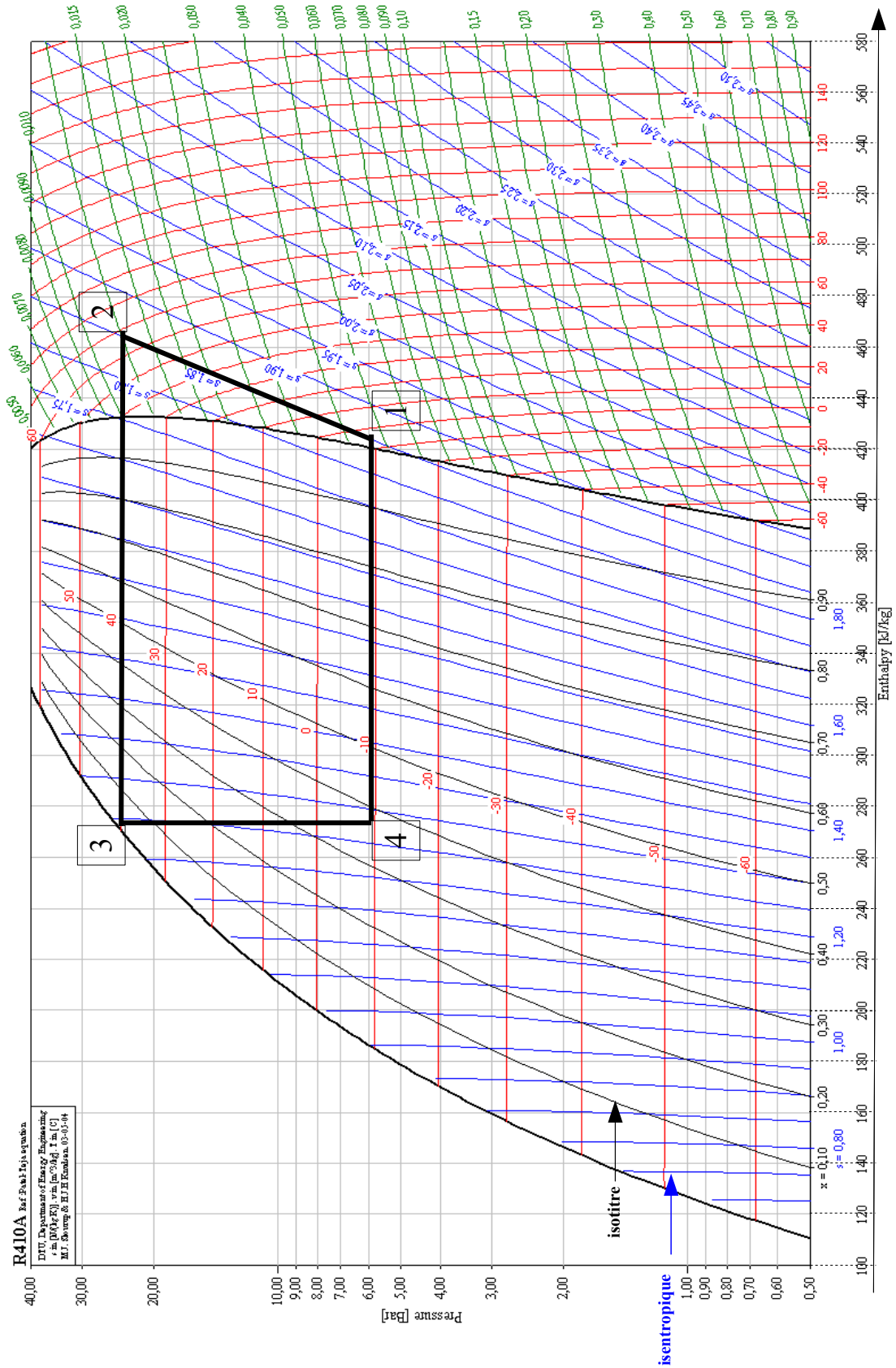
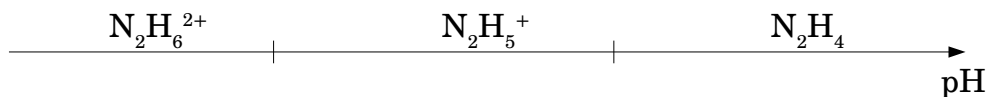


FIGURE 4 – Diagramme enthalpique du fluide R410a



$\text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$ est un ampholyte.

- Le degré d'oxydation de N vaut $-II$ dans les espèces N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ et vaut 0 dans N_2 . Il peut s'établir un équilibre d'oxydoréduction entre N_2H_4 , N_2H_5^+ ou $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ d'une part et N_2 d'autre part. N_2 joue le rôle d'oxydant.
- Diagramme E-pH de l'hydrazine : fig.6

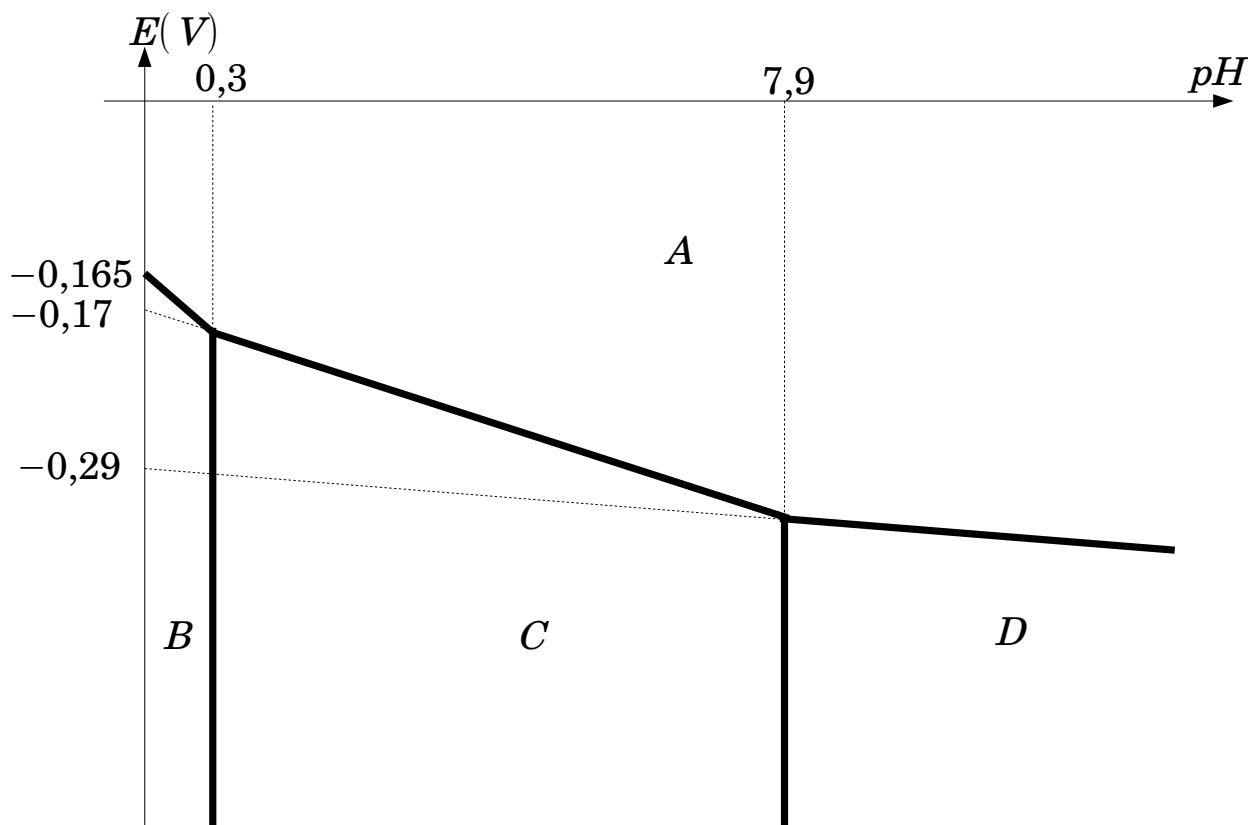


FIGURE 5 – Diagramme potentiel-pH de l'hydrazine à $T = 298$ K. A : N_2 , B : $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, C : N_2H_5^+ , D : N_2H_4 .

- Frontières des domaines de prédominance de N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$: pK_a des couples acido-basiques. On lit les valeurs des constantes d'acidité $pK_{a1} = 0,3$ et $pK_{a2} = 7,9$.
- Demi-équations électroniques des couples :
 - $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4$: $\text{N}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ = \text{N}_2\text{H}_4$
 - $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$: $\text{N}_2 + 4e^- + 5\text{H}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+$
 - $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$: $\text{N}_2 + 4e^- + 6\text{H}^+ = \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
- Pente de la frontière entre les espèces N_2 et N_2H_4 . Relation de Nernst :

$$E(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4 P_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_4] p^\circ (c^\circ)^3} \right)$$

$$E(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{N}_2} c^\circ}{[\text{N}_2\text{H}_4] p^\circ} \right)$$

De même :

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) - 0,075\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{N_2} c^\circ}{[N_2H_5^+] p^\circ} \right)$$

De même :

$$E(N_2/N_2H_6^{2+}) = E^\circ(N_2/N_2H_6^{2+}) - 0,09\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{N_2} c^\circ}{[N_2H_6^{2+}] p^\circ} \right)$$

9. Convention retenue pour la concentration des espèces en solution.

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) - 0,075\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{N_2}}{[N_2H_5^+] p^\circ} \right)$$

A la frontière : $P_{N_2} = p^\circ$, $[N_2/N_2H_5^+] = c_{tr}$ et en $pH = 0$,

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) - 0,075\text{pH} + 0,015 \log \left(\frac{P_{N_2}}{[N_2/N_2H_5^+] p^\circ} \right)$$

avec $E^\circ(N_2/N_2H_5^+) = 0,20$ et $E(N_2/N_2H_5^+) = 0,17$.

Après calcul, on trouve $c_{tr} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10. Potentiel standard du couple N_2/N_2H_4 ? La relation de Nernst en $pH = 0$ donne $E^\circ(N_2/N_2H_4) = 0,153 \text{ V}$.
11. Au dessus de pH_1 pour lequel $E(Ni^{2+}/Ni) = E(N_2/N_2H_5^+)$, l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$ peut réduire l'ion Ni^{2+} en métal nickel Ni (domaines de prédominance disjoints).

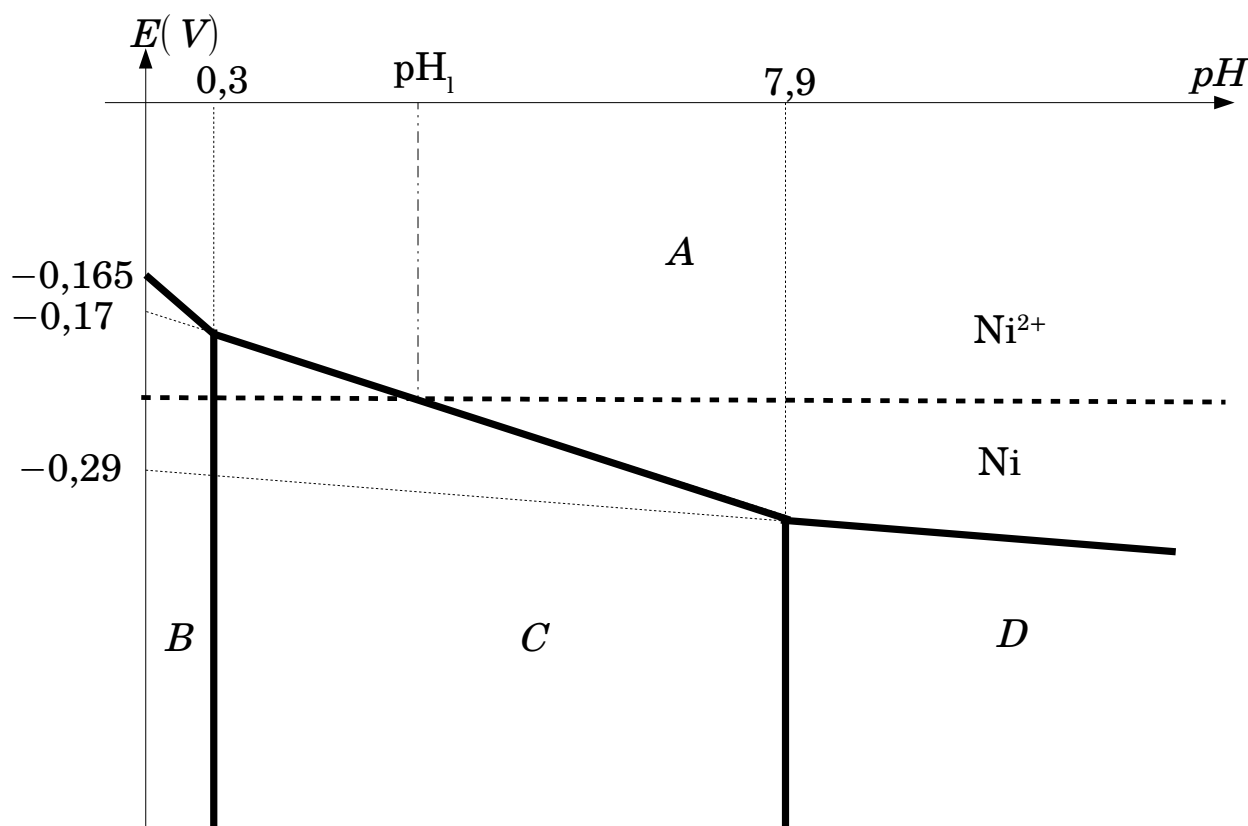
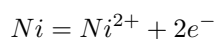


FIGURE 6 – Diagramme potentiel-pH de l'hydrazine à $T = 298 \text{ K}$.



$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + 0,03 \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^\circ}$$

En prenant comme concentration de tracé pour le Nickel $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$$

Alors :

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+)$$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) - 0,075 pH + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{N}_2} c^\circ}{[\text{N}_2\text{H}_5^+] p^\circ} \right)$$

$$pH > \frac{1}{0,075} \left(E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) - E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{N}_2} c^\circ}{[\text{N}_2\text{H}_5^+] p^\circ} \right) \right)$$

A.N. : $P_{\text{N}_2} = p^\circ$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH > 1,2$