

Devoir surveillé n°08 (le 23 avril 2016, 4h)

Calculatrice autorisée ; séparer les exercices, mettre en évidence les résultats

1 Bilan thermodynamique d'un gaz

Un récipient à parois adiabatiques, muni d'un piston mobile sans frottement, de masse négligeable et également adiabatique, contient un gaz parfait occupant un volume initial $V_i = 10 \text{ L}$, à une température $T_i = 373 \text{ K}$. La pression totale qui s'exerce au sein du gaz est $P_i = 1,0 \times 10^6 \text{ Pa}$. La pression extérieure vaut $P_{ext} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On rappelle que la variation d'entropie molaire d'un gaz parfait d'un état d'équilibre i à un état d'équilibre f est donnée par :

$$\Delta S_m = \frac{5R}{2} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Calculer le nombre n de moles de gaz parfait contenu dans le compartiment.

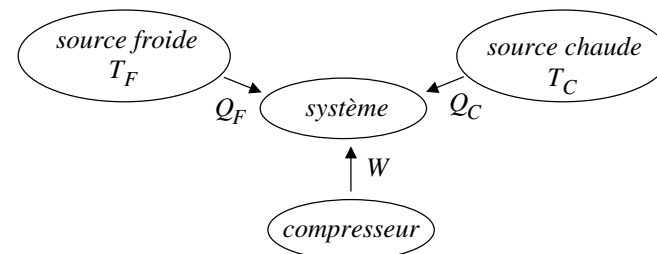
La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée de sorte que la pression qui s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur finale $P_f = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_f et V_f de la température et du volume.

- Calculer T_f sachant que la capacité thermique molaire à volume constant vaut $C_{vm} = 5R/2$.
- Calculer V_f .
- Calculer le travail W échangé avec le milieu extérieur.
- Montrer quantitativement que la transformation est irréversible.

2 Étude d'une machine réfrigérante

Première partie. Généralités sur les machines réfrigérantes dithermes et cycliques.

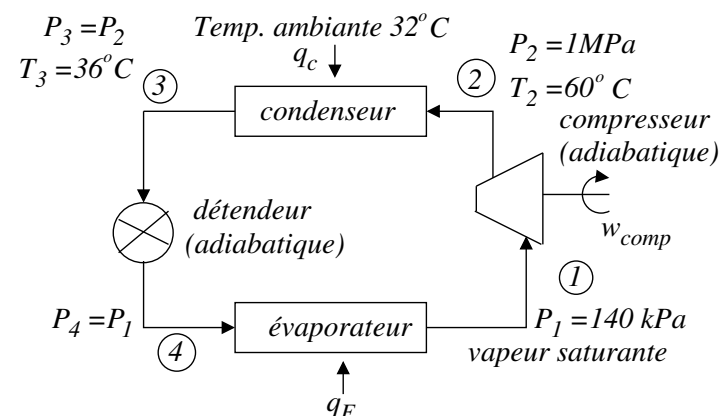
- Dans le cas d'une machine réfrigérante, préciser les signes de Q_C , Q_F et W et indiquer ce que représentent concrètement la source chaude, la source froide et le système.



- Pour une machine ditherme fonctionnant de manière cyclique, exprimer les deux premiers principes de la thermodynamique.
- Donner l'expression générale de l'efficacité d'une machine réfrigérante.
- Dans le cas d'un fonctionnement réversible, simplifier cette expression et exprimer l'efficacité en fonction des températures T_F et T_C .

Deuxième partie. Étude d'un cycle réel.

Le fluide caloporteur R134a parcourt le cycle décrit ci-dessous :



Pour réaliser l'étude thermodynamique, on fournit le diagramme de Mollier représentant la pression P en fonction de l'enthalpie massique pour le fluide R134a. Sur ce diagramme, la courbe de saturation, un réseau d'isothermes, des isentropiques et la fraction massique en vapeur du mélange diphasé sont représentées.

Cf. courbe fournie en annexe à rendre avec la copie.

- Diagramme de Mollier (Cf. courbe fournie en annexe)
 - Identifier l'état du fluide dans chaque zone délimitée par la courbe de saturation.
 - Justifier l'allure des isothermes.

2. Représentation du cycle

- Ajouter sur le diagramme de Mollier, les points associés aux états 2 et 4 sachant que la détente est supposée isenthalpique.
- Tracer le cycle.

3. Étude thermodynamique

Dans le cas d'un **fluide en écoulement** pour lequel on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle, on admet que le premier principe prend la forme :

$$\Delta h = w + q$$

avec h l'enthalpie massique, w le travail massique reçu par le fluide, q le transfert thermique massique reçu par le fluide.

(a) Compression adiabatique

- Comment évolue l'entropie du fluide au cours de la compression ? Justifier ce résultat.
- Calculer le travail massique w_{comp} fourni par le compresseur.

(b) Condensation

- La compression a augmenté la température du fluide. Quelle est l'intérêt d'une telle évolution dans l'optique d'une machine réfrigérante ?
- Déterminer le transfert thermique massique q_C reçu par le fluide lors de cette évolution.

(c) Détente adiabatique

- Justifier le caractère isenthalpique de l'évolution.
- Quelle est la fraction massique en vapeur au point 4 ?

(d) Évaporation

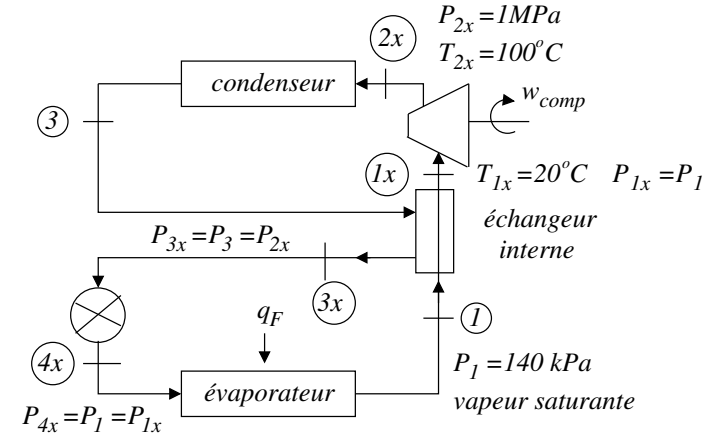
Déterminer le transfert thermique massique q_F reçu par le fluide lors de cette évolution.

- En déduire l'efficacité (ou coefficient de performance COP) de l'installation.
- Comparer à l'efficacité de la machine réversible équivalente.

Troisième partie. Échangeur thermique interne

Afin d'améliorer l'efficacité de l'installation, on ajoute un échangeur thermique interne qui sur-refroidit le fluide à la sortie du condenseur permettant de renforcer le processus d'évaporation.

Le cycle est modifié comme indiqué sur le schéma ci-après, l'échangeur thermique chauffant la vapeur en sortie de l'évaporateur à la température $T_{1x} = 20^\circ\text{C}$. Plus généralement on introduit les points $1x$, $2x$, $3x$ et $4x$.



- Placer les points $1x$ et $2x$ sur le diagramme de Mollier.
- À l'aide d'un bilan thermodynamique, montrer que :

$$h_{3x} = h_3 - (h_{1x} - h_1)$$
- Placer les points $3x$ et $4x$ et en déduire le nouveau cycle.
- Calculer l'efficacité de l'installation en présence de l'échangeur thermique.

3 Architecture moléculaire

- On considère les éléments : H , C et O . Préciser la structure électronique de ces atomes dans leur état fondamental.
- En déduire, en justifiant, les représentations de Lewis et les géométries des molécules de H_2O et CO_2 .
- Ces molécules sont-elles polaires ? Préciser par un schéma le sens et la direction du moment dipolaire éventuel \vec{p} de chaque molécule.

Données : $Z(H) = 1$, $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$.

4 Cinétique chimique

Données :

$$E^\circ(\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-_{(\text{aq})}) = E_1^\circ = 1,08 \text{ V}; E^\circ(\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{Br}_{2(\text{aq})}) = E_2^\circ = 1,50 \text{ V}.$$

- Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément brome au sein de l'ion bromure Br^- , du dibrome Br_2 et de l'ion bromate BrO_3^- .
- Déterminer la demi-équation d'oxydo-réduction associée à chacun des couples.
- En déduire l'équation de la réaction entre les ions bromure Br^- et les ions bromate BrO_3^- avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour les ions bromate (équation (I)).
Comment s'appelle ce type de réaction d'oxydoréduction ?

- Déterminer la constante d'équilibre associée à cette réaction. Justifier le caractère total de la réaction.

On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction associés à la réaction (I). On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ et H^+ , et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

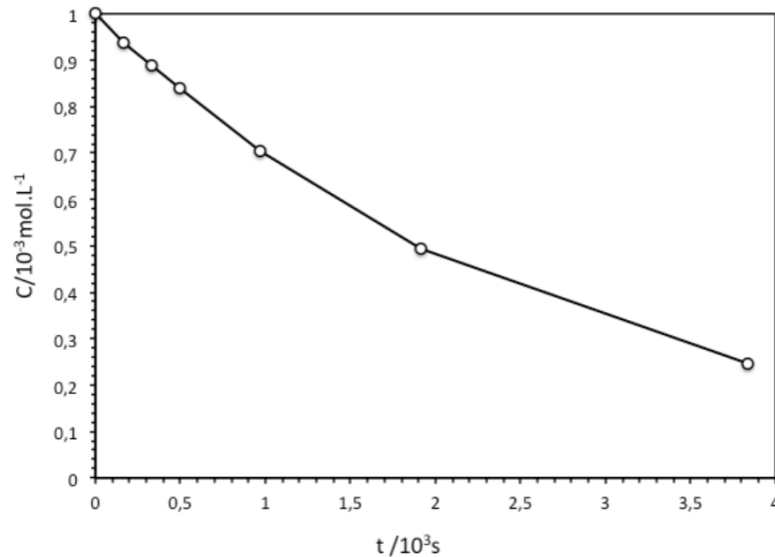


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3 s)

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. L'évolution de la concentration en BrO_3^- en fonction du temps est représentée sur la figure (3) ci-contre.

- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?
- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.
- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.
- En vous servant des figures (4) et (5) ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

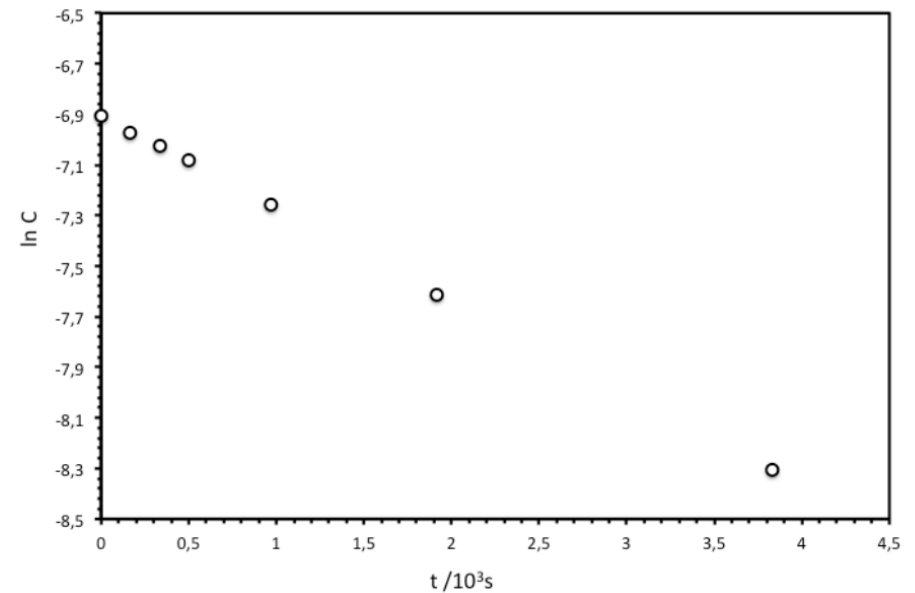


Figure 4 : Évolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

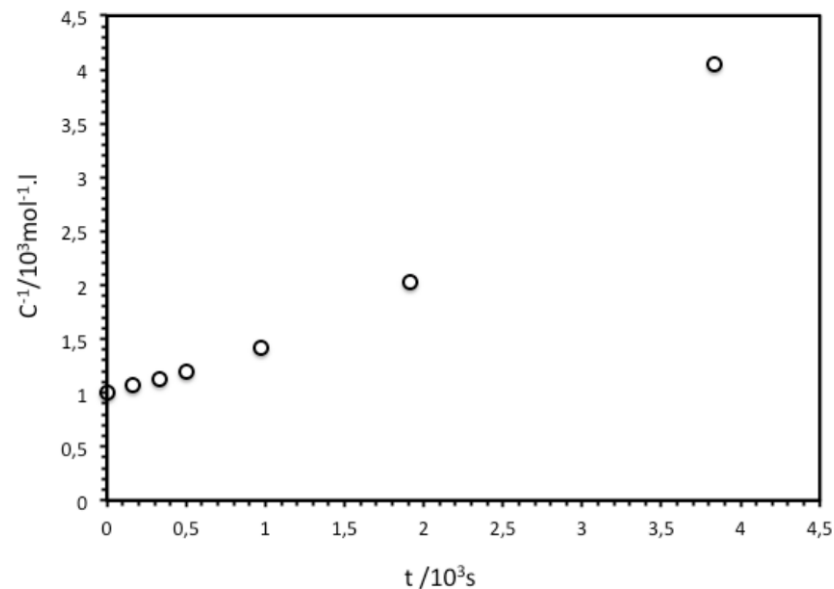


Figure 5 : Évolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3 s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0$ (mol/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L/s)
N°1	0,10	0,10	$4,1 \times 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \times 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \times 10^{-5}$

10. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromure et l'ordre partiel par rapport aux ions H^+ .
11. Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.