



DS9 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

20.04.2019

Problème 1 – Cycle de fonctionnement d'une centrale nucléaire du futur

1.

$$\begin{cases} +C_{P,m} = C_{V,m} + R \\ \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \end{cases} \Rightarrow C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

2. Pour une transformation isentropique :

$$\Delta S_m = C_{P,m} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - R \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - \beta \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{T_B P_A^\beta}{T_A P_B^\beta} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_A^\beta T_B}{P_B^\beta T_A} = 1$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{T_A}{p_A^\beta} = \frac{T_B}{p_B^\beta}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

A.N. : $\gamma = 1,67$ et $\beta = 0,40$.

3. 1 \rightarrow 2 : compression adiabatique réversible du gaz parfait donc isentropique. La loi précédente est valable soit :

$$\frac{T_1}{p_1^\beta} = \frac{T_2}{p_2^\beta}$$

$$\boxed{T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^\beta}$$

A.N. : $T_1 = 300$ K, $p_1 = 20$ bar, $p_2 = 80$ bar donne $T_2 = 522$ K. $T_2 > T_1$ ce qui est cohérent car au cours de la compression adiabatique l'enthalpie du gaz augmente et donc sa température également.

3 \rightarrow 4 : détente adiabatique réversible du gaz parfait donc isentropique. La loi précédente est valable soit :

$$\frac{T_3}{p_3^\beta} = \frac{T_4}{p_4^\beta}$$

$$\Leftrightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^\beta$$

avec $p_4 = p_1$ et $p_3 = p_2$:

$$\Leftrightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^\beta$$

A.N. : $T_3 = 1300 \text{ K}$, $p_1 = 20 \text{ bar}$, $p_2 = 80 \text{ bar}$ donne $T_4 = 747 \text{ K}$. $T_4 < T_3$ ce qui est cohérent car au cours de la détente adiabatique l’enthalpie du gaz diminue et donc sa température également.

4. Cycle de Brayton sur un diagramme $p = f(V_m)$: fig.1.

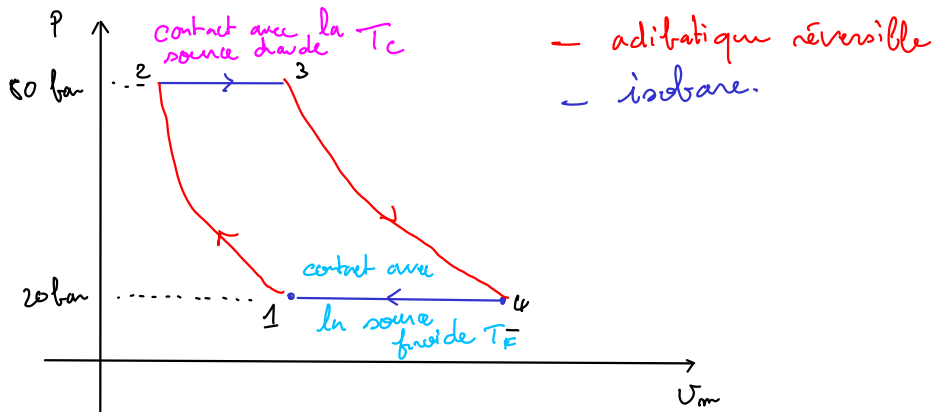


FIGURE 1 – Cycle de Brayton

5. Le fluide est en contact avec la source chaude le long de l’échangeur 2 – 3 car il s’échauffe, passant de la température $T_2 = 446 \text{ K}$ à la température $T_3 = 1300 \text{ K}$, en l’absence de travail. La température de la source chaude vaut 1300 K .

Le fluide est contact avec la source froide le long de l’échangeur 4 – 1 car il se refroidit passant, de la température $T_4 = 875 \text{ K}$ à la température $T_1 = 300 \text{ K}$, en l’absence de travail. La température de la source froide vaut 300 K .

6. Travail molaire $W_{12,m}$ échangés avec l’extérieur lors de la transformation $1 \rightarrow 2$.

D’après le premier principe :

$$\Delta H_{12,m} = Q_{12,m} + W_{12,m}$$

La transformation est adiabatique donc $Q_{12,m} = 0$.

$$\text{Pour le gaz parfait : } \Delta H_{12,m} = C_p, m(T_2 - T_1) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

Finalement :

$$W_{12,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

A.N. : $W_{12,m} = 4,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Positif : cohérent avec une compression.

Travail molaire $W_{34,m}$ échangés avec l’extérieur lors des transformations $3 \rightarrow 4$.

D’après le premier principe :

$$\Delta H_{34,m} = Q_{34,m} + W_{34,m}$$

La transformation est adiabatique donc $Q_{34,m} = 0$.

$$\text{Pour le gaz parfait : } \Delta H_{34,m} = C_p, m(T_4 - T_3) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_3)$$

Finalement :

$$W_{34,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_3)$$

A.N. : $W_{34,m} = -11,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Négatif : cohérent avec une détente.

7. Transfert thermique molaire reçus $Q_{23,m}$:

D'après le premier principe :

$$\Delta H_{23,m} = Q_{23,m} + W_{23,m}$$

Aucun travail utile dans l'échangeur $W_{23,m} = 0$.

Pour le gaz parfait : $\Delta H_{23,m} = C_p, m(T_3 - T_2) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$

Finalement :

$$Q_{23,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$$

A.N. : $Q_{23,m} = 16,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Positif : le fluide reçoit de l'énergie de la source chaude par transfert thermique .

Transfert thermique molaire reçus $Q_{41,m}$:

D'après le premier principe :

$$\Delta H_{41,m} = Q_{41,m} + W_{41,m}$$

Aucun travail utile dans l'échangeur $W_{41,m} = 0$.

Pour le gaz parfait : $\Delta H_{41,m} = C_p, m(T_1 - T_4) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_1)$

Finalement :

$$Q_{41,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4)$$

A.N. : $Q_{41,m} = -9,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Négatif : le fluide cède de l'énergie à la source froide par transfert thermique .

8. Efficacité du moteur :

$$e = \left| \frac{W_{34,m} + W_{12,m}}{Q_{23}} \right|$$

A.N. : $e = 42,5 \%$

9. Travail reçu au cours d'un cycle :

$$W_m = W_{12,m} + W_{34,m} = C_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$$

avec $T_2 = T_1 r_p^\beta$ et $T_4 = T_3 r_p^{-\beta}$:

$$W_m = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_1 (1 - r_p^\beta) + T_3 (r_p^{-\beta} - 1))$$

10. Montrons que la valeur absolue du travail passe par une valeur maximale pour un rapport des pressions r_p à déterminer. On résout :

$$\left(\frac{\partial W_m}{\partial r_p} \right)_{T_1, T_3} = 0$$

Après calcul, on trouve que W_m est maximal pour :

$$r_{pm} = \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{1}{2\beta}}$$

A.N. : $r_{pm} = 6,25$.

11. On montre que l’efficacité peut s’écrire :

$$e_m = 1 - \frac{1}{r_p^\beta}$$

A.N. : $e_m = 52\%$. C’est plus que calculé pour $r_p = 4$ bar (42,5 %) ce qui est cohérent.

12. Efficacité maximale de Carnot :

$$e_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

A.N. : $e_{rev} = 77\%$. $e_m < e_{rev}$ ce qui est cohérent puisque le cycle de Brayton n’est pas réversible (irréversibilité des transferts thermiques entre le système et les sources froides et chaudes).

Problème 2 – Étude sommaire d’une pompe à chaleur

12.1 Graphiquement, la transformation 1 – 2 suit une isentropique. On sait qu’elle est adiabatique, on en déduit donc qu’elle est réversible.

12.2 D’après le 1er principe :

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

Or il n’y a ni travail, ni transfert thermique au cours de la détente 3 – 4. Donc :

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

La détente est isenthalpique.

12.3 Par lecture graphique :

	$h(kJ.kg^{-1})$	$p(bar)$	$\theta(^{\circ}C)$	Etat
1	402	3	5	G
2	425	10	50	G
3	255	10	40	L
4	255	3	0	L+G

12.4 Efficacité de la pompe à chaleur :

$$e = \left| \frac{q_{23}}{w} \right| = -\frac{q_{23}}{w}$$

12.5 Avec, d’après le 1er principe :

$$- q_{23} = h_3 - h_2,$$

$$- w = h_2 - h_1.$$

D’où :

$$e = \left| \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \right|$$

A.N. : $e = 7,4$

12.6 Sur un cycle :

$$- \text{1er principe : } w + q_{23} + q_{41} = 0,$$

$$- \text{2ème principe : } \frac{q_{23}}{T_3} + \frac{q_{41}}{T_1} \leq 0.$$

12.7 Efficacité de Carnot d’une pompe à chaleur.

$$e = \left| \frac{q_{23}}{w} \right| = -\frac{q_{23}}{w} = \frac{q_{23}}{q_{23} + q_{41}} = \frac{1}{1 + \frac{q_{41}}{q_{23}}}$$

La pompe à chaleur fonctionne de façon réversible donc $\frac{q_{23}}{T_3} + \frac{q_{41}}{T_1} = 0$ soit :

$$\frac{q_{41}}{q_{23}} = \frac{T_1}{T_3}$$

D’où

$$e_{rev} = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_3}}$$

A.N. $e_{rev} = 8,9$ supérieur au rendement déterminé précédemment sur un cycle irréversible.

12.8 Débit massique du fluide permettant d’assurer une puissance de chauffage de 4 kW.

On veut $P_{23} = -4 \text{ kW}$. Or $P_{23} = D_m q_{23} = D_m (h_3 - h_2)$ d’où :

$$D_m = \frac{P_{23}}{h_3 - h_2}$$

A.N. : $D_m = 23,5 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$

Puissance électrique P_e de l’alimentation la pompe à chaleur.

En supposant une conversion électromécanique de rendement 1 au niveau du compresseur : $P_e = P_m$ où P_m est la puissance mécanique du compresseur.

Or par définition du rendement thermodynamique $P_{23} = e P_m$ d’où :

$$P_e = \frac{P_{23}}{e}$$

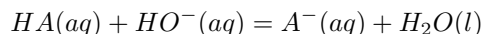
A.N. : $P_e = 520 \text{ W}$.

Problème 3 – Analyse physico-chimique d’un vin

1. Acidité totale du vin.

1.1 Les pKa des différents acides sont voisins donc tous les acides sont titrés en même temps. La courbe présente donc un seul saut de pH.

1.2 Réaction de titrage :



Constante d’équilibre : $K = \frac{K_a}{K_e} = 1 \times 10^{10}$. La réaction est donc quantitative.

1.3 Volume équivalent : $v_E = 10,5 \text{ mL}$. A l’équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques soit :

$$n_{HA, \text{initiale}} = n_{HO^-, \text{versée}}$$

avec $n_{HO^-, \text{versée}} = C_0 v_E$ d’où :

$$n_{HA, \text{initiale}} = C_0 v_E$$

Comme $HA(aq) + H_2O = A^-(aq) + H_3O^+$, la quantité de matière d’ions H_3O^+ libérable par litre vaut :

$$n = \frac{n_{HA, \text{initiale}}}{V}$$

soit :

$$n = \frac{C_0 v_E}{V}$$

A.N. : $n = 105 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le vin est donc commercialisable.

2. Fermentation malolactique.

2.1 Fermentation malolactique et acidité.

2.1.1 Diagrammes de prédominance : fig.2.

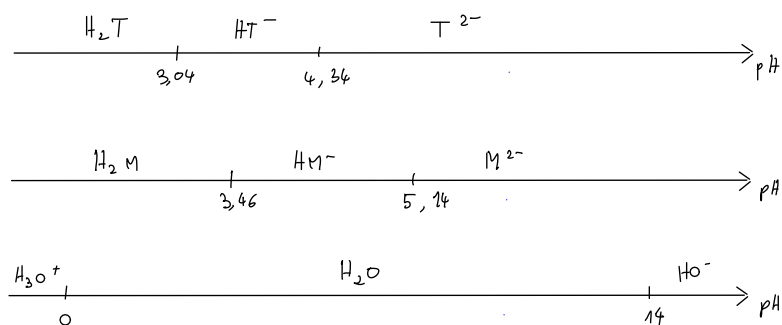


FIGURE 2 – Diagrammes de prédominance

2.1.2 A $pH = 3$:

— $pH \approx pKa(H_2T/HT^-) \ll pKa(HT^-/T^{2-})$ donc on peut supposer que $[H_2T] = [HT^-] = \frac{C_1}{2} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $C_1 = \frac{2,26}{M_{H_2T}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[T^{2-}] \approx 0$.

— $pH \ll pKa(HM^-/H_2M)$ donc $[H_2M] \approx 0$. On calcule ensuite $[H_2M]$ et $[HM^-]$ par conservation de la matière et la loi d’action de masse appliquée à l’équilibre $H_2M + H_2O = HM^- + H_3O^+$:

— $[H_2M] + [HM^-] = C_2$ avec $C_2 = \frac{3,10}{134} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

— $Ka(H_2M/HM^-) = \frac{[HM^-][H_3O^+]}{[H_2M]c^0}$

— $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

Après résolution, on trouve : $[H_2M] = 2,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HM^-] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.1.3 Equation-bilan correspondant à la fermentation malolactique. D’après les formules brutes de H_2T et H_2M , une mole de CO_2 formé par mole de H_2M consommée :



2.1.4 $pKa(HL/L^-) < pKa(H_2M/HM^-)$ donc la fermentation malo-lactique substitue un acide par un acide plus faible. On en déduit que le pH augmente au cours de la fermentation. (En fait, il faudrait prendre en compte l’acidité du CO_2 dissous également).

2.1.5 Le pétilllement du vin provient d’un dégagement de CO_2 formé au cours de la fermentation.

2.1.6 $[H_2M]_f = 5,0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \ll 3,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ donc on peut considérer que la fermentation est terminée.

2.2 Durée de la fermentation

2.2.1 Cinétique de la fermentation :

$$v = k[H_2M] = -\frac{d[H_2M]}{dt}$$

d’où :

$$\frac{d[H_2M]}{dt} + k[H_2M] = 0$$

Solution : $[H_2M](t) = [H_2M]_0 e^{-k \cdot t}$

2.2.2 Au bout de $t_{1/2}$, l'avancement de la réaction est égal à la moitié de sa valeur finale soit :

$$[H_2M](t_{1/2}) = [H_2M]/2$$

Donne :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

A.N. : $t_{1/2} = 12$ jours

Estimation de la durée de la fermentation malolactique $\tau \approx 5\tau \approx 2$ mois.

2.2.3 Durée T la fermentation malolactique du vin étudié.

$[H_2M]_0 = 3,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H_2M]_f = 0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Or :

$$[H_2M](T) = [H_2M]_f = [H_2M]_0 e^{-k \cdot T}$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{[H_2M]_0}{[H_2M]_f} \right)$$

A.N. : $T \approx 35$ jours