



DEVOIR SURVEILLÉ 9 – PHYSIQUE-CHIMIE

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

20.04.2019

Durée de l'épreuve : 3h00

L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'énoncé de ce devoir comporte 5 pages.

- Si, au cours de l'épreuve, vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez le sur votre copie et poursuivez votre composition en expliquant les raisons des initiatives que vous êtes amené à prendre.
- Il ne faudra pas hésiter à formuler des commentaires. Le barème tiendra compte de ces initiatives ainsi que des qualités de rédaction de la copie.
- La numérotation des exercices doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.
- Les pages doivent être numérotées de la façon suivante : n° page courante/nombre total de pages.

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

Les centrales nucléaires de la génération 6 prévues vers les années 2030 devront être sûres et présenter un rendement important. Une option étudiée parmi 6 grands choix est le réacteur à très haute température refroidi à l'hélium. Ce type de réacteur offrirait l'avantage d'améliorer l'efficacité de la conversion énergétique, compte tenu de la température élevée de la source chaude et de permettre en sus la production d'hydrogène. Dans ces installations de forte puissance, on utilise le cycle de Brayton (ou cycle de Joule) pour extraire le travail et, en fin de compte, produire de l'électricité.

Dans ce problème, on cherche à évaluer l'efficacité du cycle moteur.

Le gaz utilisé dans la centrale est l'hélium, dont les caractéristiques sont :

- $C_{V,m} = 3R/2$, $C_{P,m} = 5R/2$ avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On pose $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$.
- $M_{He} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Dans l'ensemble du problème, le gaz est supposé obéir au modèle du gaz parfait. Le fluide ne subit aucune transition de phase.

Rappel :

- La variation d'entropie molaire du gaz parfait entre deux états A et B s'écrit :

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

- En régime stationnaire, le premier principe appliqué à un fluide en écoulement s'écrit :

$$\Delta H_m = Q_m + W_{u,m}$$

avec Q_m le transfert thermique molaire et $W_{u,m}$ le travail molaire reçu autre que celui des forces pressantes.

Un gaz parfait circule dans une installation. Il échange du travail avec l'extérieur dans le compresseur et la turbine. Le travail fourni par le passage du gaz dans la turbine sert d'une part à faire fonctionner le compresseur (turbine et compresseur montés sur le même axe) et d'autre part à fabriquer de l'électricité. Les transferts thermiques ont lieu dans des échangeurs (fig.1). Le fluide, ici un gaz d'hélium, décrit le cycle de Brayton.

Ce cycle est constitué de deux isobares et de deux isentropiques :

- compression adiabatique réversible du point 1 avec une température $T_1 = 300\text{ K}$ et une pression $p_1 = 20\text{ bar}$ vers le point 2 à la pression $p_2 = 80\text{ bar}$,
- détente isobare du point 2 vers le point 3 à la température $T_3 = 1300\text{ K}$,
- détente adiabatique réversible de 3 vers 4 (de $p_3 = p_2$ à $p_4 = p_1$),
- compression isobare de 4 vers 1.

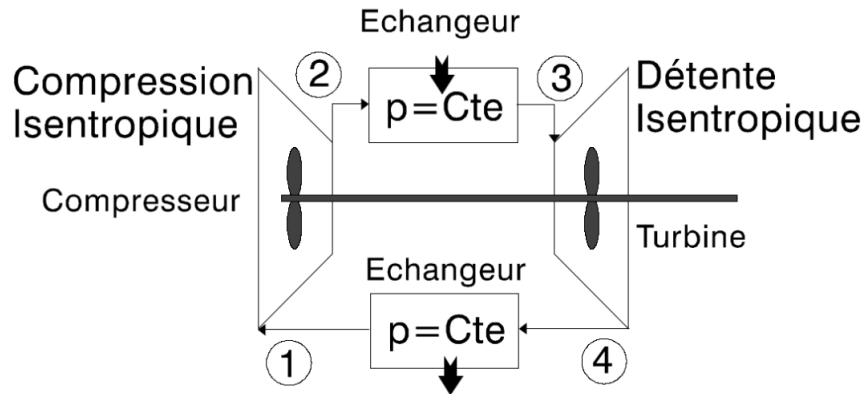


FIGURE 1 – Cycle de Brayton

1. Montrer que :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

2. Pour une transformation $A \rightarrow B$ isentropique, démontrer la relation :

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

Donner la valeur numérique de β .

3. Déterminer les températures T_2 et T_4 . Effectuer l'application numérique.
 4. Tracer le cycle de Brayton sur un diagramme $p = f(V_m)$.
 5. Sur quelles portions du cycle le fluide est-il en contact avec la source chaude ? avec la source froide ? Que vaut la température de la source chaude ? de la source froide ?
 6. Calculer les travaux molaire $W_{12,m}$ et $W_{34,m}$ échangés avec l'extérieur (travaux utiles reçus) lors des transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$. Effectuer l'application numérique pour une mole d'hélium.
 7. Exprimer les transferts thermiques molaires reçus $Q_{23,m}$ et $Q_{41,m}$. Effectuer l'application numérique.
 8. Proposer une expression de l'efficacité du moteur et calculer sa valeur numérique.
- Dans la suite, on s'intéresse à l'influence du rapport de pression $r_p = \frac{p_2}{p_1}$ sur le rendement de la centrale.*
9. Exprimer le travail molaire reçu au cours d'un cycle à partir des températures extrêmes T_3 et T_1 , de R , de β et du rapport des pressions $r_p = \frac{p_2}{p_1}$.
 10. Montrer que la valeur absolue du travail molaire passe par une valeur maximale en fonction du rapport des pressions r_p pour :

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

Calculer numériquement r_{pm} .

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

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

Calculer e pour $r = r_{pm}$. Commenter.

12. Comparer l'efficacité précédente à l'efficacité e_{rev} d'un moteur de Carnot obtenue en utilisant les deux températures extrêmes du cycle. Interpréter.

Problème 2 – Étude sommaire d’une pompe à chaleur

La pompe à chaleur est un dispositif qui, en mode « chauffage » puise l’énergie thermique dans l’air, dans le sol ou dans l’eau des nappes phréatiques, pour la transférer vers le local à réchauffer. Elle est constituée d’un circuit fermé dans lequel circule un fluide caloporteur à l’état liquide, gazeux ou biphasé selon les éléments qu’il traverse. La circulation se fait en régime permanent ; on néglige les variations d’énergies cinétique et de pesanteur.

En régime stationnaire, le premier principe appliqué à un fluide en écoulement s’écrit :

$$\Delta h = q + w$$

avec h l’enthalpie massique du fluide, q le transfert thermique massique reçu et w le travail massique reçu autre que celui des forces de pression.

Le cycle de la pompe à chaleur se compose de quatre étapes (fig.2), en dehors desquelles les échanges thermiques ou mécaniques sont supposés nuls :

- Compression : le gaz subit une compression adiabatique qui l’amène de l’état 1 (p_1, T_1) à l’état 2 (p_2, T_2). On note w le travail massique reçu par le fluide.
- Condensation : le gaz se liquéfie totalement à pression constante p_2 jusqu’à la température T_3 . Il cède de l’énergie à la source chaude, et l’on note $q_{23} < 0$ l’énergie massique échangée.
- Détente : le fluide traverse un tuyau indéformable et ne permettant pas les échanges thermiques. La pression du fluide redescend jusqu’à p_1 et sa température vaut alors T_4 .
- Évaporation : le liquide s’évapore totalement à pression constante p_1 jusqu’à la température T_1 . Il reçoit l’énergie massique $q_{41} > 0$ de la source froide.

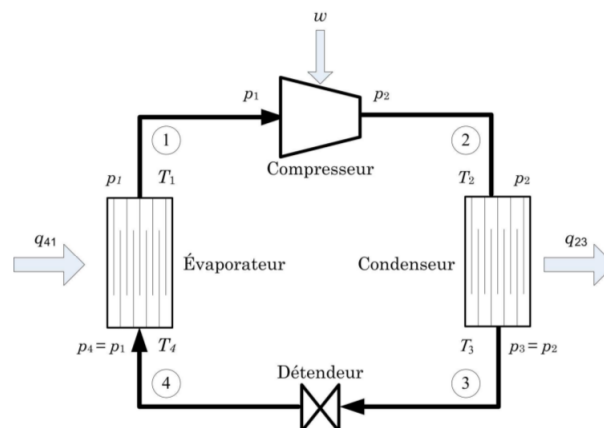


FIGURE 2 – Cycle de la pompe à chaleur

Le cycle parcouru par le fluide caloporteur est représenté dans le diagramme (p, h) fourni en annexe.

1. A l’aide du diagramme (p, h), montrer que la transformation 1 – 2 est réversible.
2. Justifier que la phase de détente est isenthalpique.
3. Pour chacun des points 1 à 4 du cycle, indiquer dans un tableau les valeurs numériques respectives de l’enthalpie massique, la pression et la température ainsi que l’état du fluide.
4. Proposer une expression, en fonction des échanges énergétiques, pour l’efficacité de la pompe à chaleur.
5. Estimer numériquement cette efficacité.
6. Écrire les premier et deuxième principe de la thermodynamique appliqués sur un cycle à une machine ditherme fonctionnant entre une source froide à la température T_F et une source chaude à la température T_C .
7. Exprimer l’efficacité de Carnot d’une pompe à chaleur. Calculer sa valeur pour la pompe à chaleur étudiée. Commenter.
8. Calculer le débit massique du fluide permettant d’assurer une puissance de chauffage de 4 kW. Avec quelle puissance électrique faut-il alors alimenter la pompe à chaleur ?

Problème 3 – Analyse physico-chimique d’un vin

Ce problème s’intéresse à l’acidité d’un vin rouge. Il est constitué de deux parties indépendantes.

Le vin est une boisson acide dont le pH est compris entre 2,70 et 3,70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d’autres apparaissent au cours de l’élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l’acide tartrique $HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COOH$ de pKa 3,04 et 4,34 et de masse molaire $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l’acide malique $HOOC - CH_2 - CH(OH) - COOH$ de pKa 3,46 et 5,14 et de masse molaire $134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l’acide citrique $HOOC - CH_2 - C(OH)(COOH) - CH_2 - COOH$ de pKa 3,15, 4,71 et 6,41 et de masse molaire $192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l’acide lactique $H_3C - CH(OH) - COOH$ de pKa 3,90 et de masse molaire $90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l’acide succinique $HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$ de pKa 4,16 et 5,61 et de masse molaire $118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l’acide acétique $CH_3 - COOH$ de pKa 4,80 et de masse molaire $60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le pH quant à lui agit sur la stabilité du vin. On peut lire dans un traité d’œnologie : « l’acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d’acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre ; alors qu’une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité ».

On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l’analyse fait apparaître les données suivantes :

acide tartrique	$2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide malique	$0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide citrique	$0,08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide lactique	$1,90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide succinique	$0,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide acétique	$0,03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acidité totale	$5,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

On donne la constante d’acidité du couple H_2O/HO^- : $K_e = 1 \times 10^{-14}$.

1. **Acidité totale du vin.** L’acidité totale d’un vin est la quantité n d’ions H_3O^+ libérable par litre de vin que l’on exprime en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de $50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à $pH = 7,00$.

On place un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de vin dans un bécher, le dosage s’effectue par suivi pH-métrique avec une solution de soude de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure le pH en fonction du volume v_s de soude versé et on obtient la courbe de la figure 3.

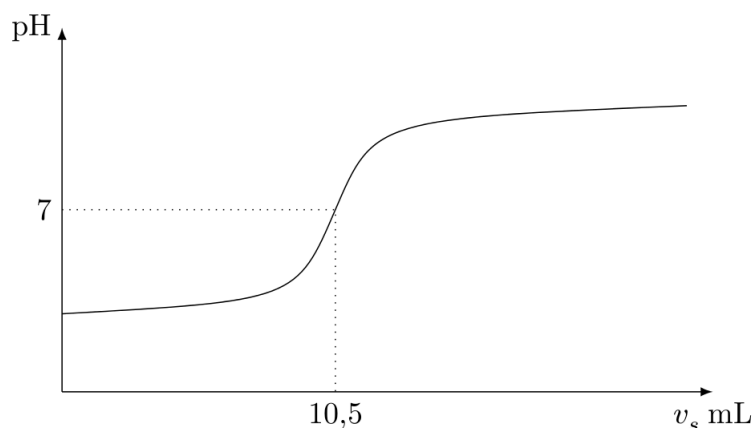


FIGURE 3 – Courbe de titrage

- 1.1 Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH. En comparant les pKa des acides contenues dans le vin, justifier ce fait.

- 1.2 La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution de monoacide faible HA de $pKa = 4,00$. Écrire l’équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d’équilibre K_r de cette réaction. Conclure.
- 1.3 Pour quel volume de soude versé, le dosage est-il terminé? En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible HA de $pKa = 4,00$, calculer n et en déduire le pH du vin étudié. Ce vin est-il commercialisable?

2. Fermentation malolactique

On constate une faible concentration en acide malique alors qu’il est très présent dans le raisin (sa concentration y est supérieure à $3,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), ceci est dû à la fermentation malolactique, découverte dans les années 1960, qui est une transformation quasi-intégrale de l’acide malique $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$ (noté H_2M) en acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$ (noté HL) avec dégagement de dioxyde de carbone CO_2 . Cette fermentation a une influence sur l’acidité du vin et ses qualités gustatives (de nouveaux arômes apparaissent et d’autres s’atténuent); de plus elle renforce sa couleur rouge. Mais si un vin est mis en bouteille alors que la fermentation malolactique n’est pas achevée, on ressent à la dégustation un certain pétilllement et quelques bulles peuvent apparaître dans le verre, peu après l’ouverture de la bouteille. Avant de procéder à la mise en bouteille d’un vin, il est donc nécessaire de connaître le stade de cette fermentation. On s’intéresse à cette réaction chimique ainsi qu’à sa cinétique.

2.1 Fermentation malolactique et acidité.

En regard des pKa des différents acides présents dans le vin (liste non exhaustive) on peut voir que le vin est un système acido-basique complexe qui agit comme un système tampon puisque son pH est voisin des pKa des principaux acides qui le constituent. On se propose d’étudier la variation du pH au cours de la fermentation malolactique; pour ce faire, on modélise le vin comme une solution aqueuse S contenant $2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d’acide tartrique (noté H_2T) et $3,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d’acide malique (noté H_2M), dont le pH a été fixé à la valeur 3 par ajout d’une base forte concentrée.

- 2.1.1 Représenter les diagrammes de prédominances des différentes espèces en solution initialement.
- 2.1.2 Déterminer un ordre de grandeur des concentrations molaires des différentes espèces en solution à $pH = 3$. On précisera les éventuelles approximations effectuées.
- 2.1.3 Écrire l’équation-bilan correspondant à la fermentation malolactique.
- 2.1.4 En déduire qualitativement le sens de variation du pH de la solution S lors de cette fermentation.
- 2.1.5 Quelle peut être la cause chimique des faits observés lors de l’ouverture d’une bouteille contenant un vin dont la fermentation malolactique n’était pas terminée à la mise en bouteille?
- 2.1.6 La fermentation malolactique du vin étudié était-elle terminée lors de la mise en bouteille?

2.2 Durée de la fermentation

On se propose maintenant d’étudier la cinétique de la fermentation malolactique pour savoir combien de temps il faut attendre avant la mise en bouteille à partir du moment où débute cette fermentation. La fermentation malolactique est une réaction d’ordre 1, de constante de vitesse $k_v = 1,34 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

- 2.2.1 Déterminer la loi $[H_2M](t)$.
- 2.2.2 Définir et calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Donner une estimation de la durée de la fermentation malolactique.
- 2.2.3 Combien de temps a duré la fermentation malolactique du vin étudié?

FIN DE L’ENONCE
