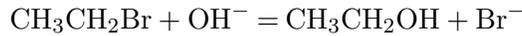


DM 2

Thermodynamique, Chimie

Exercice 1 : Cinétique de substitution sur le bromoéthane

On étudie l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane. La réaction totale a pour équation :



On utilise dans un premier temps des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde et on note C_0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de C_0 à 25 °C. On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C_0 (mmol · L ⁻¹)	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1100	445	220	150	110

- Q.1** À l'aide d'une régression linéaire, démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs puis déterminer la constante de vitesse k de la réaction.
- Q.2** L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire la valeur littérale puis numérique du temps de demi-réaction à 40 °C lors d'une expérience où C_0 vaut $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Q.3** On réalise à présent une expérience à 25 °C où les concentrations initiales des deux réactifs sont différentes : $[\text{EtBr}]_0 = a$ et $[\text{OH}^-]_0 = b$.
- Établir l'équation différentielle reliant l'avancement volumique de la réaction x au temps t .
 - En utilisant l'identité :

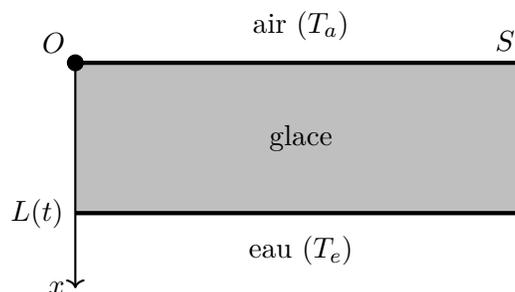
$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

établir la relation entre a , b , x et t .

- Exprimer littéralement le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ de ce système puis faire l'application numérique avec $a = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $b = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 2 : Congélation d'un lac

L'eau liquide d'un lac est à la température de congélation constante $T_e = 273 \text{ K}$, sous 1 bar. L'air au dessus du lac est à la température constante $T_a = 263 \text{ K}$. Libre de glace à l'instant initial $t = 0$, le lac se couvre progressivement d'une couche de glace dont l'épaisseur à l'instant t est notée $L(t)$. On suppose la température continue en $L(t)$



La glace a une masse volumique ρ constante, une conductivité thermique λ , une chaleur latente massique de fusion ℓ_f et une capacité thermique massique que l'on négligera : $c \simeq 0$. La puissance thermique échangée à l'interface glace-air pour une surface S de glace est donnée par :

$$\mathcal{P} = h(T_0(t) - T_a)S$$

avec h un coefficient constant et $T_0(t)$ la température de la glace en $x = 0$ à l'instant t : $T_a < T_0(t) < T_e$.

Données : $\rho = 9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\lambda = 20,9 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\ell_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $h = 4,18 \times 10^{-2} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Q.1** On raisonne dans un premier temps sur le seul système couche de glace, de section $S = 1 \text{ m}^2$ et d'épaisseur $L(t)$ à l'instant t . Ce système constitue un conducteur thermique dont les extrémités sont à des températures distinctes : $T_0(t)$ en $x = 0$ et T_e pour $x = L(t)$.
- Établir l'équation locale vérifiée par la température $T(x, t)$. Comment appelle-t-on cette équation ?
 - Déterminer alors l'expression de $T(x, t)$.
 - Déterminer la densité de courant thermique $\vec{j}_Q(x, t)$.

Entre les instants t et $t + dt$, l'épaisseur de glace s'accroît d'une quantité dL .

- Q.2** Quelle est la quantité de chaleur élémentaire libérée pour une surface S par la congélation de cette épaisseur ?
- Q.3** Cette chaleur est évacuée à travers la glace, par conduction, vers la surface air – glace où elle se dissipe dans l'atmosphère. En exprimant le flux thermique dans la glace de deux manières, en déduire l'expression de $L(t)dL$.
- Q.4** En traduisant la continuité du flux thermique à l'interface air – glace, déterminer la loi $T_0(t)$ en fonction de T_e , T_a , h , $L(t)$ et λ .
- Q.5** Déduire des deux questions précédentes, l'épaisseur de la glace $L(t)$ formée à l'instant t , ainsi que la différence $T_0(t) - T_a$. On notera : $L_0 = \frac{\lambda}{h}$ et $\tau = \frac{\lambda \ell_f \rho}{2h^2(T_e - T_a)}$.
- Q.6** Tracer le graphe $L(t)$. On exprimera L en cm et t en heures, après avoir calculé L_0 et τ .

Exercice 3 : Cycle de Brayton

Cet exercice concerne le cycle moteur de Brayton ainsi qu'une amélioration possible pour augmenter son efficacité. Le gaz utilisé dans la centrale est l'hélium, dont les caractéristiques sont :

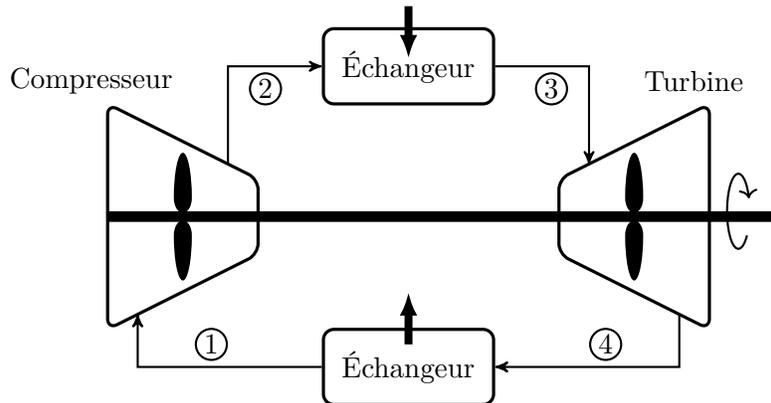
$c_v = \frac{3R}{2}$, $c_p = \frac{5R}{2}$ avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{He} = 4,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'ensemble du problème, le gaz est supposé parfait.

I – Cycle de Brayton

Le gaz parfait circule dans une installation en échangeant 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. 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 $p_1 = 20 \times 10^5 \text{ Pa}$ vers le point 2 à la pression $p_2 = 80 \times 10^5 \text{ Pa}$,
- 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.



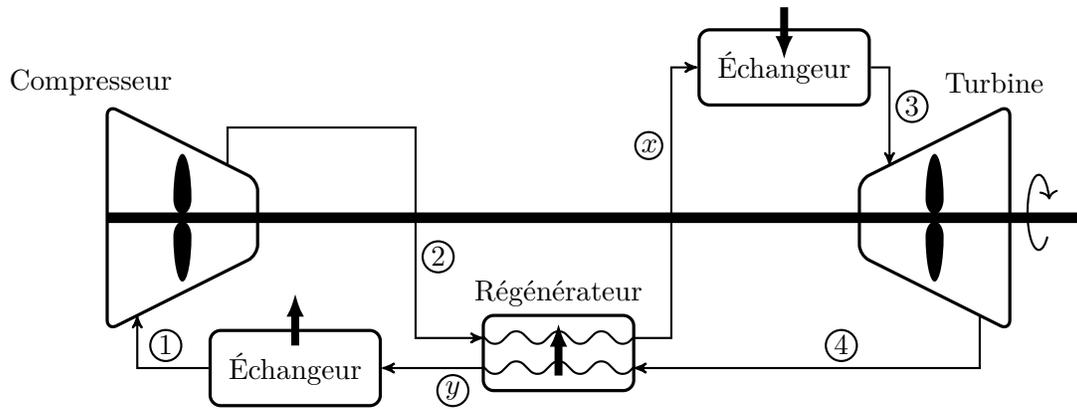
- Q.1** Pour une transformation isentropique, justifier que la relation entre T et p peut se mettre sous la forme : $\frac{T}{p^\beta} = \text{cste}$. On exprimera β en fonction de γ (avec $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$).
- Q.2** Déterminer les températures T_2 et T_4 . Effectuer l'application numérique.
- Q.3** Tracer le cycle de Brayton sur un diagramme $p = f(v)$.
- Q.4** Calculer les travaux W_{12} et W_{34} échangés avec l'extérieur (travaux utiles reçus) lors des transformations isentropiques 12 et 34. Effectuer l'application numérique pour une mole d'hélium.
- Q.5** Exprimer les transferts thermiques reçus Q_{23} et Q_{41} . Effectuer l'application numérique pour une mole d'hélium.
- Q.6** Montrer que l'efficacité se met sous la forme : $e = 1 - r_p^{-\beta}$ avec $r_p = \frac{p_2}{p_1}$.
- Q.7** Calculer numériquement cette efficacité et comparer à l'efficacité de Carnot obtenue en utilisant les deux températures extrêmes du cycle.
- Q.8** Exprimer le travail 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 .
- Q.9** Montrer que la valeur absolue du travail passe par une valeur maximale en fonction du rapport des pressions pour :

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

Calculer numériquement r_{pm} puis l'efficacité dans ce cas.

II – Cycle de Brayton avec régénérateur

L'utilisation d'un régénérateur (ou récupérateur de chaleur) pendant les deux transformations isobares peut se révéler judicieux dans certaines conditions que nous allons déterminer. Si la température à la sortie de la turbine est plus élevée que la température du gaz comprimé à la sortie du compresseur, une partie de l'énergie du gaz sortant de la turbine peut être cédée (en recourant à un régénérateur) au gaz allant vers l'échangeur chaud et ainsi améliorer l'efficacité du cycle de Brayton. On suppose que les transferts thermiques associés au régénérateur sont internes (les parois sont adiabatiques).



Dans le cycle, nous rajoutons deux lettres x et y afin d'isoler la partie échangée dans le régénérateur. Le cycle est donc composé comme indiqué sur la figure ci-dessus :

- compression adiabatique réversible du point 1 vers le point 2,
- détente isobare du point 2 vers le point x dans le régénérateur puis du point x au point 3 en contact avec le thermostat chaud,
- détente adiabatique réversible du point 3 vers le point 4,
- compression isobare du point 4 vers le point y dans le régénérateur puis du point y au point 1 en contact avec le thermostat froid.

En supposant un régénérateur parfait, on a : $T_x = T_4$ et $T_y = T_2$.

Q.10 Calculer algébriquement les transferts thermiques molaires Q_{x3} et Q_{y1} provenant des thermostats (l'application numérique n'est pas demandée).

Q.11 En déduire l'efficacité et la mettre sous la forme : $e = 1 - \left(\frac{T_1}{T_3}\right) r_p^\beta$. Effectuer l'application numérique avec $p_1 = 20 \times 10^5$ Pa et $p_2 = 80 \times 10^5$ Pa.

Q.12 Pour quelle valeur de r_{pe} l'efficacité avec régénérateur est égale à l'efficacité sans régénérateur ? Vérifier alors que $T_2 = T_4$, ce qui veut dire que le régénérateur ne joue plus aucun rôle.

Q.13 Calculer numériquement r_{pe} dans ce cas et expliquer vers quelle valeur devrait tendre r_p pour atteindre l'efficacité de Carnot. Pour y parvenir, les industriels utilisent un étagement de la compression et de la détente ce qui conduit à un autre cycle nommé cycle d'Ericsson.