DM n°3 (pour le vendredi 3 octobre 2025)

1 Cinétique chimique. Substitution sur le bromoéthane

On étudie, à 25°C, l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :

$$CH_3CH_2Br + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Br^-$$

On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit 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.

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

1. a) 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.

b) Déterminer la constante de vitesse k de la réaction.

2. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 89$ kJ.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 mmol.L^{-1}. On donne $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{1}.

3. On réalise à présent une expérience à 25°C où les concentrations initiales des deux réactifs sont différentes :

$$[\mathrm{EtBr}] = a\,;\ [\mathrm{OH}^-] = b$$

a) Établir l'équation différentielle reliant l'avancement volumique de la réaction x au temps t.

b) 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.

c) Exprimer littéralement le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ de ce système. Application numérique : $[\mathrm{EtBr}] = a = 25$ mmol.L^{-1} ; $[\mathrm{OH}^-] = b = 100$ mmol.L^{1}. Calculer $\tau_{1/2}$.

2 Un moteur à essence turbocompressé

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Pour les applications numériques demandées on se contentera de 2 chiffres significatifs.

Le moteur qui équipe les automobiles thermiques peut être décrit comme une machine ditherme à air (on néglige la quantité de carburant et les gaz brûlés devant l'air au niveau des pistons) fonctionnant de manière pseudo-cyclique (l'air rejeté par la ligne d'échappement n'est évidemment pas le même que celui qui est admis dans le filtre à air, mais il est en même quantité). On caractérise un tel moteur par les températures de la "source froide" T_f (en pratique c'est celle de l'air ambiant et on prendra $T_\mathrm{f} = 27$°C) et de la "source chaude" T_c (au moins égale à celle du point le plus chaud du cycle, après la combustion du carburant).

A Rendement du moteur

1. Définir le rendement η d'un tel moteur thermique ditherme.
Énoncer et démontrer avec soin le théorème de Carnot.

Certains véhicules sont mus par un moteur à essence à quatre temps ; le carburant utilisé est de l'Eurosuper 95 produisant, par combustion totale, une énergie $W_v = 3{,}6.10^7$ J.L^{-1} (joules produits par litre de carburant consommé). En circulant à la vitesse stabilisée $v = 100$ km.h^{-1} sur route horizontale, le moteur du véhicule étudié ici développe la puissance $\mathcal{P} = 18$ kW (pour vaincre essentiellement les frottements aérodynamiques) et consomme une quantité q égale à 5,4 litres de carburant pour parcourir 100 km .

2. Déduire des données ci-dessus le rendement réel η_r du moteur.
Quelle inégalité concernant T_c peut-on déduire du théorème de Carnot ?

Cette inégalité est-elle vérifiée en pratique, sachant que dans le moteur étudié la température est $T_\mathrm{c} \approx 2000$ K ?

B Thermodynamique des gaz

Une quantité donnée de gaz est caractérisé par ses fonctions d'état énergie interne U et enthalpie H et par leurs dérivées $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $C_P = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ qui sont les capacités thermiques du gaz. On définit le rapport adiabatique $\gamma = C_P/C_V$; dans ce qui suit ce rapport γ est supposé constant.

3. De quel(s) paramètre(s) thermodynamique(s) dépendent les fonctions U et H dans le cadre du modèle du gaz parfait ?

En déduire les expressions de C_P et C_V en fonction de la quantité de matière n, du rapport adiabatique γ et d'une constante fondamentale.

On admettra l'expression de l'entropie molaire $s_m(T,V)$ d'un gaz parfait de température T et de volume V :

$$s_m(T,V) = s_m(T_0,V_0) + \frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0} \tag{1}$$

4. En déduire la relation de Laplace qui relie les variations de pression P et de volume V d'un gaz parfait évoluant de manière isentropique depuis un état initial (P_0, V_0).

C Le cycle moteur à quatre temps

Le moteur à quatre temps a été décrit pour la première fois en 1862 par l'ingénieur Alphonse Beau. Ce cycle est décrit par l'air (pris à l'extérieur à la pression atmosphérique p_0), assimilé à un gaz parfait diatomique, qui évolue entre un volume minimal V_1 et un volume maximal $V_2 = \alpha V_1$ avec le taux de compression $\alpha > 1$. Il est représenté sur la figure 1 en échelle doublement logarithmique dans le diagramme de Clapeyron.

Ce cycle comporte :

— Une phase d'admission EA de l'air extérieur dans les cylindres du moteur ;

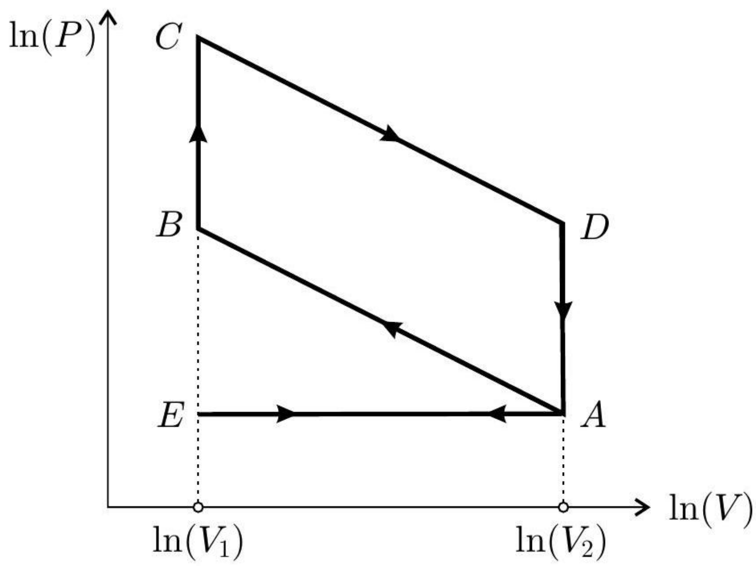

FIGURE 1 – Cycle moteur de Beau à quatre temps en échelle logarithmique

- Une phase de compression adiabatique AB de l'air enfermé dans le piston (mélangé avec un peu d'essence) suivie de la combustion BC quasiment instantanée provoquée par une étincelle produite par le système électrique d'allumage ;
- Une phase motrice de détente adiabatique CD de l'air (et du combustible brûlé) jusqu'à l'ouverture en D des soupapes d'échappement avec chute brutale DA de la pression ;
- Une phase d'échappement AE évacuant les gaz brûlés avant la reprise du cycle.

Dans toute la suite de l'étude les phases d'échappement AE et d'admission EA ne jouent aucun rôle et on pourra donc les ignorer.

5. On considère d'abord que toutes les évolutions au sein du cycle $ABCDA$ sont réversibles. Montrer que les transformations AB et CD sont décrites par deux droites parallèles et déterminer leur pente commune $p_{\text{rv}} < 0$.

6. Reproduire sur votre copie le diagramme de la figure 1 en y ajoutant les isothermes de températures T_{f} (température minimale du cycle) et T_{c} (température maximale du cycle).

7. Exprimer les transferts thermiques sur les phases AB, BC, CD et DA en fonction des températures T_A, T_B, T_C et T_D aux divers points du cycle.

En déduire l'expression η_{rv} du rendement du cycle moteur de la figure 1 en fonction des températures puis en déduire que $\eta_{\text{rv}} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$.

8. Pour le moteur étudié ici $\alpha = 9$ et on prendra pour l'air $\gamma = 1{,}4$. Calculer η_{rv} et commenter.

En réalité l'hypothèse de réversibilité des transformations adiabatiques AB et CD n'est pas réaliste ; pour s'approcher du rendement réel on la remplace par un modèle amélioré, toujours adiabatique mais non réversible, dans lequel le cycle devient $AB'C'D'A$, mais on suppose toujours que AB' et $C'D'$ sont des droites de pentes (négatives) respectives p'_{comp} et p'_{det} pour la compression AB' et la détente $D'A$.

9. En application du second principe montrer que $p'_{\text{comp}} < p_{\text{rv}} < p'_{\text{det}}$.