

PROBLÈME I

Étude d'un moteur Diesel

L'ingénieur allemand Rudolf Diesel (1858-1913) inventa un moteur à combustion interne par auto-allumage en 1893, à la différence du moteur à allumage commandé (moteur à essence) décrit par le français Beau de Rochas en 1862.

Partie A. Modèle de Carnot

On modélise un moteur thermique par une machine de Carnot ditherme dans laquelle un fluide effectue des cycles au cours desquels il reçoit le transfert thermique Q_f de la part de la source froide (à la température T_f), le transfert thermique Q_c de la part de la source chaude (à la température T_c) et le travail W de la part du système mécanique.

I.1) Définir une machine de Carnot.

I.2) Donner, en le justifiant, le signe des grandeurs Q_f , Q_c et W pour un moteur.

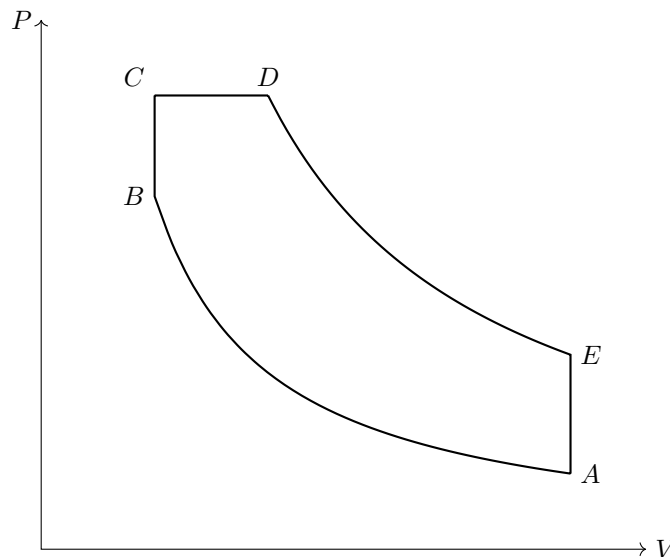
I.3) Définir le rendement d'un moteur ditherme et établir son expression en fonction de T_f et T_c pour une machine de Carnot.

Partie B. Cycle de Sabathé

Dans le moteur inventé par Diesel, la combustion se produisait à pression constante. Dans les moteurs actuels, dits rapides, la combustion commence à volume constant pour se terminer à pression constante.

Le cycle correspondant (cycle de Sabathé) est représenté dans le diagramme de Watt $P = f(V)$ ci-dessous. Les étapes successives du cycle sont :

- en A , l'air frais aspiré remplit le cylindre ;
- il est comprimé de A à B de manière adiabatique ;
- en B , le combustible est pulvérisé dans l'air comprimé et s'enflamme spontanément : il brûle à volume constant de B à C , puis à pression constante de C à D ;
- les gaz brûlés et l'air en excès se détendent de D à E de manière adiabatique ;
- pour finir, l'ouverture de la soupape de refoulement fait chuter la pression à volume constant pour revenir au point A .



On admettra que le gaz est constitué essentiellement d'air et on pourra négliger la masse de carburant devant celle de l'air sur un cycle. L'air sera assimilé à un gaz parfait.

On raisonnera sur un cycle fictif fermé : les étapes consistant à évacuer les gaz issus de la combustion (échappement) pour les remplacer par de l'air frais (admission) sont modélisées par l'évolution isochore $E \rightarrow A$ d'un système supposé fermé. On supposera toutes les transformations réversibles.

Une automobile à moteur Diesel roule à la vitesse constante de $100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, avec une consommation constante de 6 litres de gazole par 100 km parcourus. Le moteur tourne à la vitesse angulaire, elle aussi constante, de 2000 tours par minute. On précise qu'il y a deux tours de moteur lorsque le cycle thermodynamique est décrit une fois.

Le cylindre de ce moteur (en fait, l'ensemble des cylindres) a pour volume $V_A = 2,0\text{L}$ et pour rapport de compression $\alpha = \frac{V_A}{V_B} = 16$.

L'air aspiré dans le cylindre a pour pression $p_A = 1,00\text{bar}$ et pour température $T_A = 323\text{K}$.

On donne :

- constante des gaz parfaits : $R = 8,314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- masse molaire de l'air : $M = 29,0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- indice adiabatique de l'air : $\gamma = 1,39$;
- capacité thermique massique de l'air à pression constante : $c_p = 1,02\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- masse volumique du carburant : $\mu = 850\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

I.4) Calculer la masse d'air m aspiré dans le cylindre.

I.5) Déterminer le volume, la température et la pression au point B .

I.6) Montrer que la masse de carburant m' injectée par cycle est 25 fois plus faible que la masse d'air m .

I.7) L'énergie libérée par la réaction de combustion d'une unité de masse de carburant est nommé pouvoir calorifique. Sa valeur est $q_c = 44,8\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour le gazole. En déduire l'énergie produite par la combustion lors d'un cycle.

I.8) L'injection est telle que 20 % de cette énergie est produite pendant la phase $B \rightarrow C$, et 80 % dans la phase $C \rightarrow D$. En déduire la température, le volume et la pression en C et D .

I.9) Montrer que la température au point E vaut $T_E = 1243\text{K}$. En déduire le transfert thermique Q_{EA} reçu par l'air à l'ouverture de la soupape.

I.10) Calculer le travail reçu par l'air sur un cycle.

I.11) En déduire la puissance mécanique générée par le moteur.

I.12) Calculer le rendement r du moteur.

I.13) Comparer à celui de la machine de Carnot fonctionnant entre les deux températures extrêmes atteintes pendant le cycle de Sabathé. Commenter.

PROBLÈME II

L'air humide

Partie A. Grandeurs caractérisant un air humide

L'air renferme toujours une proportion d'eau sous forme vapeur. On le qualifie d'air humide et on le caractérise par :

- son *humidité absolue* $x = m_v/m_{as}$ où m_v et m_{as} sont respectivement les masses de vapeur d'eau et d'air sec dans un volume V quelconque d'air humide ;
- son *humidité relative* HR (ou *degré hygrométrique*) à la température T : $HR = \frac{p_v(T)}{p_{sat}(T)}$ où p_v est la pression partielle en vapeur d'eau et p_{sat} la pression de vapeur saturante dont la dépendance avec la température est donnée par la figure 1.

Dans la suite, l'air humide sera étudié comme un mélange de deux gaz parfaits : l'air sec (indice as) et la vapeur d'eau (indice v). La pression totale p de l'air humide sera considérée constante et égale à $p = 1,013$ bar.

On note respectivement M_{as} et M_e les masses molaires de l'air sec et de l'eau.

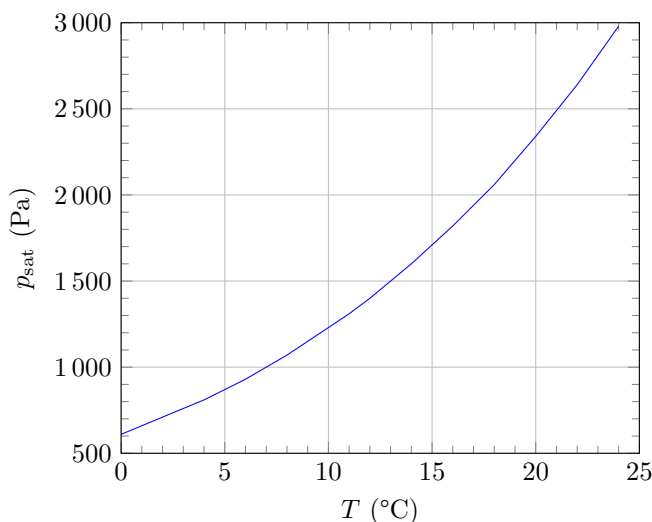


FIGURE 1 – Pression de vapeur saturante en fonction de la température

Données :

- constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- capacité thermique massique de l'eau liquide $c_e = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- masse molaire de l'air sec $M_{as} = 29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- masse molaire de l'eau $M_e = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

II.1) Montrer que $x = \delta \frac{p_v}{p - p_v}$ où on exprimera δ en fonction de M_e et M_{as} .

II.2) Calculer la valeur maximale de l'humidité absolue x_{sat} de l'air humide à la température $T_0 = 15^\circ\text{C}$.

On considère une chambre hermétiquement fermée de volume $V = 40 \text{ m}^3$ occupée par une personne qui se couche à 22 h. La température de la pièce est de 18°C et l'humidité relative est de 50 %. La chambre n'est pas chauffée et la température au lever à 8 h le lendemain matin est de 16°C . Lorsqu'il dort, un être humain produit environ $30 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ de vapeur d'eau.

II.3) Déterminer l'humidité relative dans la chambre au lever de l'occupant de la chambre. Constate-t-il une condensation de l'eau ?

Le problème de la condensation peut être résolu en aérant les pièces du logement suffisamment et régulièrement. Certaines personnes sont réticentes à aérer lors des journées humides où l'air extérieur est froid et saturé en vapeur d'eau.

Considérons une pièce initialement à la température $T_i = 20^\circ\text{C}$ et saturée en vapeur d'eau. L'air extérieur est à la température $T_a = 10^\circ\text{C}$ et est aussi saturé en vapeur d'eau. On renouvelle entièrement l'air de la pièce avec un courant d'air.

II.4) Calculer l'humidité relative de l'air de la pièce après aération une fois que l'air est revenu à la température $T_i = 20^\circ\text{C}$ par contact avec les meubles, le plafond et les parois intérieures de la pièce. Conclure.

Partie B. Étude d'un hygromètre : le psychromètre

Un psychromètre est un instrument comportant deux thermomètres qui permet d'accéder à l'humidité relative de l'air ambiant. Ce dernier circule autour des réservoirs des deux thermomètres par aspiration ou par mouvement des thermomètres pour un psychromètre à fronde (figure 2). Le thermomètre dit « sec » indique la température T_1 de l'air ambiant étudié. Le thermomètre dit « humide » a son réservoir recouvert d'un tissu mouillé et indique la « température humide » T_h .

L'humidité relative HR se déduit alors des mesures de T_1 et T_h .

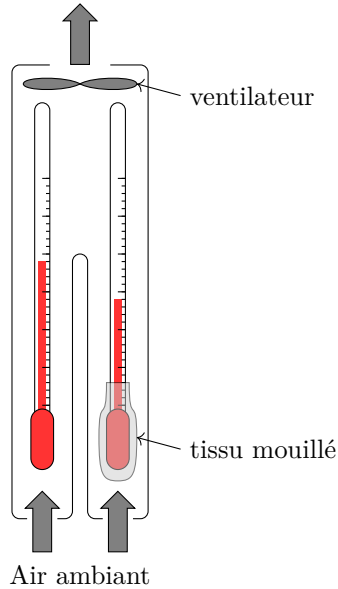


FIGURE 2 – Psychromètres

La figure 3 schématise le transport de l'air humide sur le thermomètre à bulbe humide. À l'entrée, la température de l'air vaut T et l'humidité absolue est x . À la sortie, l'air est saturé en eau, la température est T_h et l'humidité absolue $x_{\text{sat}}(T_h)$. La pression est uniforme et constante et vaut $p = 1,013$ bar.

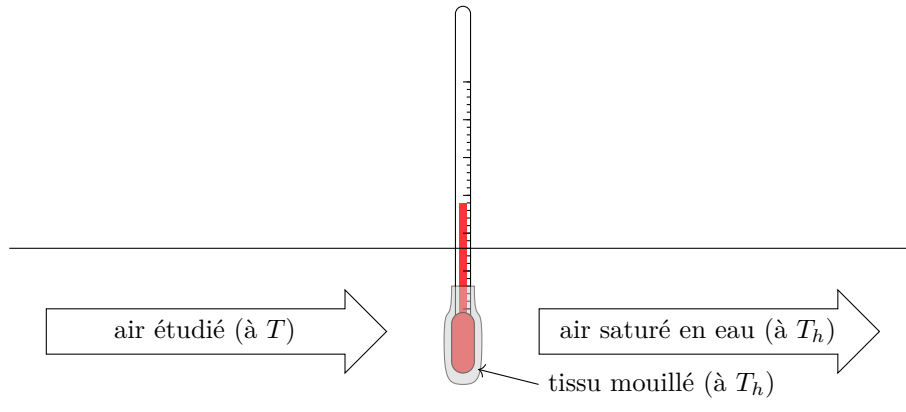


FIGURE 3 – Thermomètre à bulbe humide

II.5) Justifier qualitativement pourquoi $T_h < T$.

On considère le système **fermé** constitué en sortie du bulbe humide d'un volume d'air saturé en eau contenant une masse m d'air sec et une masse $m_v = x_{\text{sat}}(T_h) \times m$ de vapeur d'eau.

II.6) Décrire l'état initial de ce système en indiquant la masse et la température des différentes espèces présentes avant que l'air ne soit passé sur le bulbe humide.

II.7) À l'aide d'un bilan d'enthalpie réalisé sur ce système, montrer que :

$$x = \frac{x_{\text{sat}}(T_h)L_v(T_h) + c_{\text{p,as}}(T_h - T)}{L_v(T_h) + c_{\text{p,v}}(T - T_h)}$$

où :

- $c_{\text{p,as}} = 1004 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la capacité thermique à pression constante de l'air sec ;
- $c_{\text{p,v}} = 2010 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la capacité thermique à pression constante de la vapeur d'eau ;
- $L_v(T) = 3155 - 2,39 T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ avec $273 \leq T \leq 323$ en K), est l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau liquide à la température T .

II.8) *Application numérique.* On mesure $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et $T_h = 15^\circ\text{C}$. En déduire l'humidité absolue x_1 puis l'humidité relative HR de l'air étudié.

PROBLÈME III

Levure chimique

Pour fabriquer certains gateaux, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Soit la composition massique d'un sachet de 15 g de levure :

- $m_a = 4$ g d'amidon ;
- m_d de diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
- m_b de bicarbonate de sodium NaHCO_3 (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Données :

— Masses molaires

Élément chimique	H	C	O	Na	P
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	12	16	23	31

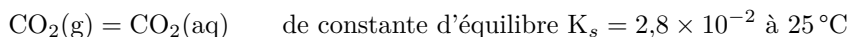
— Noms des ions utiles dans cette partie

ion	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom	dihydrogénodiphosphate	monohydrogénodiphosphate	diphosphate	hydrogénocarbonate	carbonate

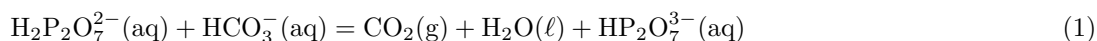
— Couples acido-basiques et constantes d'acidité à 25 °C :

couple	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{aq})$	$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
pKa	$\text{pKa}_1 = 6,7$	$\text{pKa}_2 = 9,3$	$\text{pKa}_3 = 6,3$	$\text{pKa}_4 = 10,3$

— Équilibre de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau :



On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate et l'ion dihydrogénodiphosphate dans la pâte (assimilée à une solution aqueuse) :



III.1) Exprimer en fonction de K_{a1} , K_{a3} et de K_s , la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de CO_2 . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure aérienne et dilatée : c'est la « levée ».

III.2) On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_d de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et m_b de NaHCO_3 contenues dans le sachet pour assurer la stoechiométrie de la réaction (1).

III.3) Quel volume de CO_2 un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtisseries que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé figure 8 représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+ , HO^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en fonction du pH, dans une solution de concentration totale C_p en espèces phosphorées.

III.4) Pour chaque numéro de courbe de la figure 4 attribuer l'espèce correspondante. Justifier brièvement.

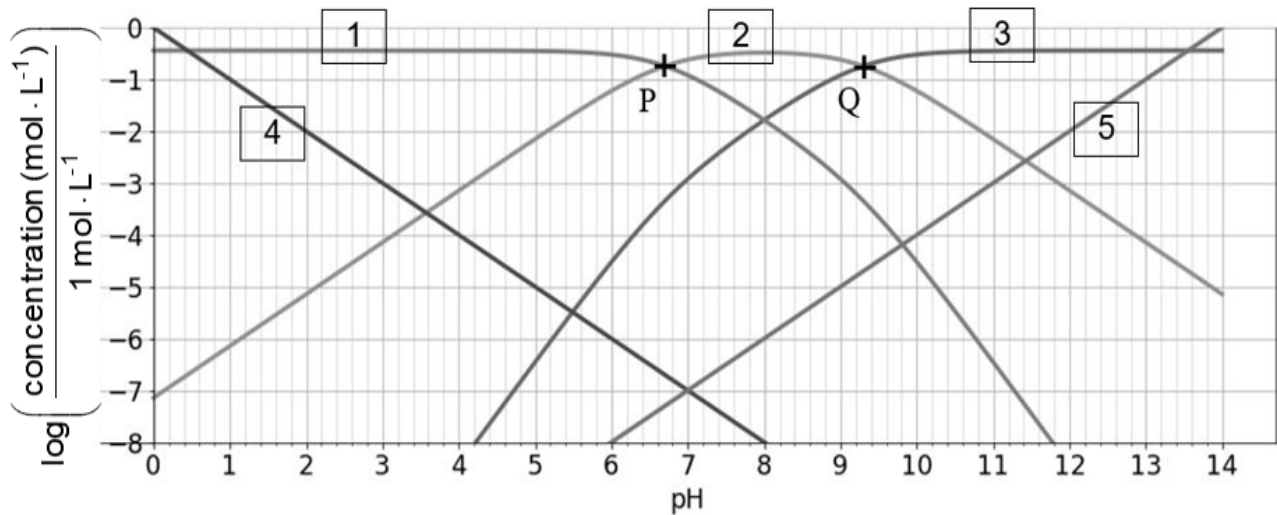
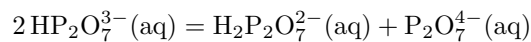


FIGURE 4 – Diagramme pour les espèces H_3O^+ , HO^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

III.5) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

III.6) Déterminer C_p par lecture sur le diagramme. Vérifier que c'est la concentration obtenue en dissolvant un sachet de levure dans 100 mL de solution.

On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre suivante :



III.7) Trouver, par lecture en figure 4, le pH de la solution finale obtenue.

III.8) Confirmer cette valeur par une approche théorique.