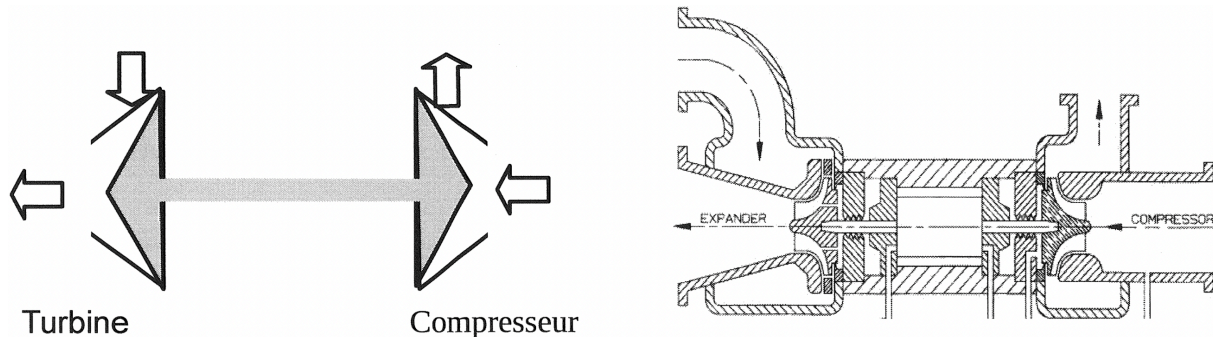


## Sujet d'entraînement

## Bilan — Électrochimie

## Partie 1 — Étude d'un système frigorifique avec un cycle de Brayton inversé — banque PT 2022

## Document 1 : description d'un turbo-détendeur cryogénique



L'objectif de cet organe n'est pas la compression mais l'expansion du gaz à travers la turbine afin d'abaisser la température du gaz. Le design de l'admission et de la partie tournante de la turbine donnent d'abord une grande vitesse au gaz avant qu'il soit détendu par l'augmentation du volume disponible autour de l'axe. Cette détente donne un travail mécanique qu'on récupère sur l'axe et qui peut servir à compresser sur le même axe. Cette technique d'un seul et même axe est utilisée pour les turbines à gaz dans le cycle de Brayton ou dans le cycle de Joule. Le cycle de refroidissement correspondant porte donc le nom de cycle de Brayton inversé. De multiples inventions de roulements et de lubrifications ont eu lieu et permettent des vitesses de rotation très importantes à de basses températures d'utilisation.

## Document 2 : description d'un cycle de Brayton inversé avec l'air pour fluide

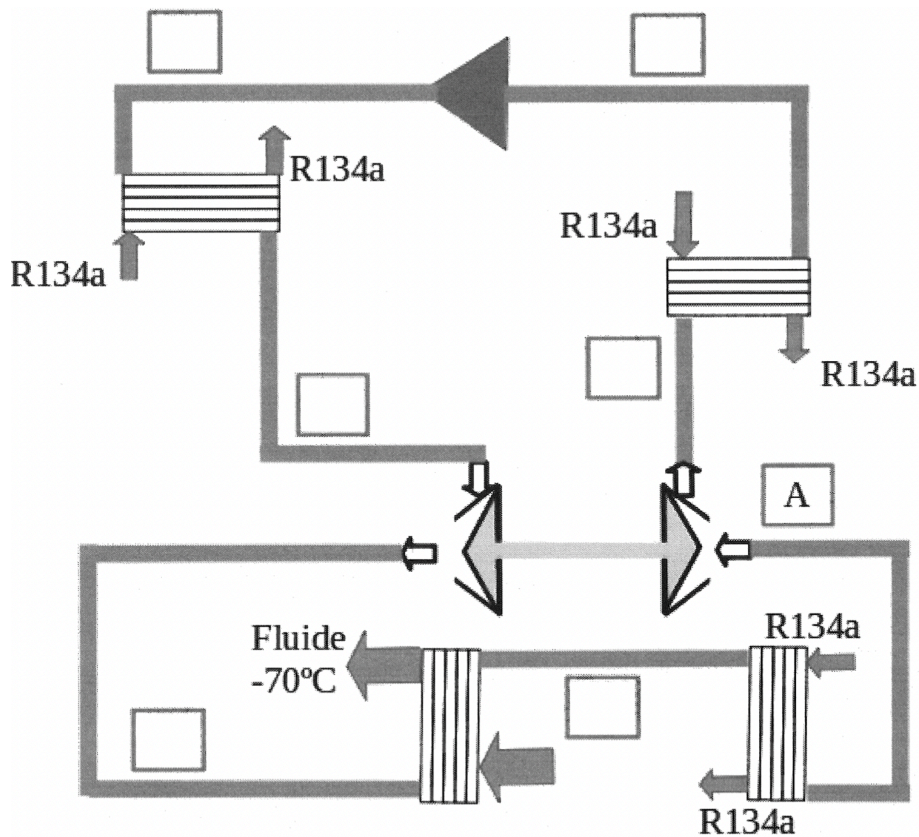
Ce cycle utilisant l'air sert à réfrigérer un fluide à  $-70\text{ °C}$ ; il est schématisé en annexe. Les variations d'énergie potentielles et cinétiques entre chaque organe du cycle sont négligées par rapport aux variations d'enthalpie. Les compressions et le turbinage sont considérées comme isentropiques. La transmission de puissance est supposée intégrale entre turbine et compresseur. Les échangeurs sont considérés comme isobares. Le fluide utilisé est l'air qui est de température initiales  $-20\text{ °C}$  (état A) à 1,0 bar. L'air est comprimé de 1,0 bar à 10 bar de manière isentropique par deux compresseurs. Le premier compresseur est entraîné par la turbine du turbo-détendeur et amène l'air à l'état B. L'air sort à l'état C à  $-10\text{ °C}$  après avoir parcouru un échangeur alimenté au frigorigène R134a. La sortie du deuxième compresseur est l'état D à 10 bar. Ce compresseur est entraîné par un moteur électrique. L'air est ensuite refroidi à  $-10\text{ °C}$  dans un deuxième échangeur au frigorigène R134a et sort à l'état E. L'air toujours comprimé entraîne ensuite la turbine en se détendant jusqu'à 1,0 bar (état F). Pour finir, l'air en traversant deux échangeurs augmente en température. Entre la température de  $-140\text{ °C}$  et  $-75\text{ °C}$ , l'air refroidit un fluide qu'on cherche à réfrigérer à  $-70\text{ °C}$  et sort à l'état G. Ensuite l'air refroidit le fluide R134a jusqu'à revenir à l'état A. Il faut d'autre part refroidir le fluide R134a par un système complémentaire.

- Rappeler le premier principe avec l'enthalpie massique pour un écoulement stationnaire unidimensionnel d'un système à une entrée et une sortie.
- Compléter le schéma en annexe avec les lettres des différents états du cycle.
- En utilisant le diagramme  $(\log P, h)$  de l'air (R729) fourni en annexe (les isothermes sont en  $^{\circ}\text{C}$ , les isentropes en  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), exprimer puis calculer le travail massique reçu par l'air lors de la détente isentropique  $E \rightarrow F$ . En déduire le travail massique reçu par l'air lors de la compression  $A \rightarrow B$ .
- Compléter le tableau de l'annexe, placer les points et tracer le cycle sur la diagramme  $(\log P, h)$  de l'air en annexe.
- Exprimer et calculer le transfert thermique reçu par l'air en contact avec le fluide qui est à maintenir à  $-70\text{ °C}$ .
- On considère deux sources à  $-70\text{ °C}$  et  $-25\text{ °C}$ . Redémontrer, exprimer puis calculer l'efficacité de Carnot dans le cas d'une machine réversible qui refroidit la source froide grâce à du travail apporté par l'extérieur.

7. En considérant que le travail du compresseur électrique soit la seule énergie dépensée, exprimer et calculer l'efficacité du cycle. Commenter.
8. Quelle dépense supplémentaire faudrait-il compter pour calculer l'efficacité du cycle?
9. Exprimer et calculer le transfert thermique massique reçu du R134a par l'air dans les trois échangeurs « R134a ». En déduire le transfert thermique total reçu par le R134a.
10. On considère une efficacité égale à 2 pour refroidir le fluide R134a par un système complémentaire afin de compenser les échanges avec l'air. Exprimer et calculer une nouvelle efficacité pour le système.

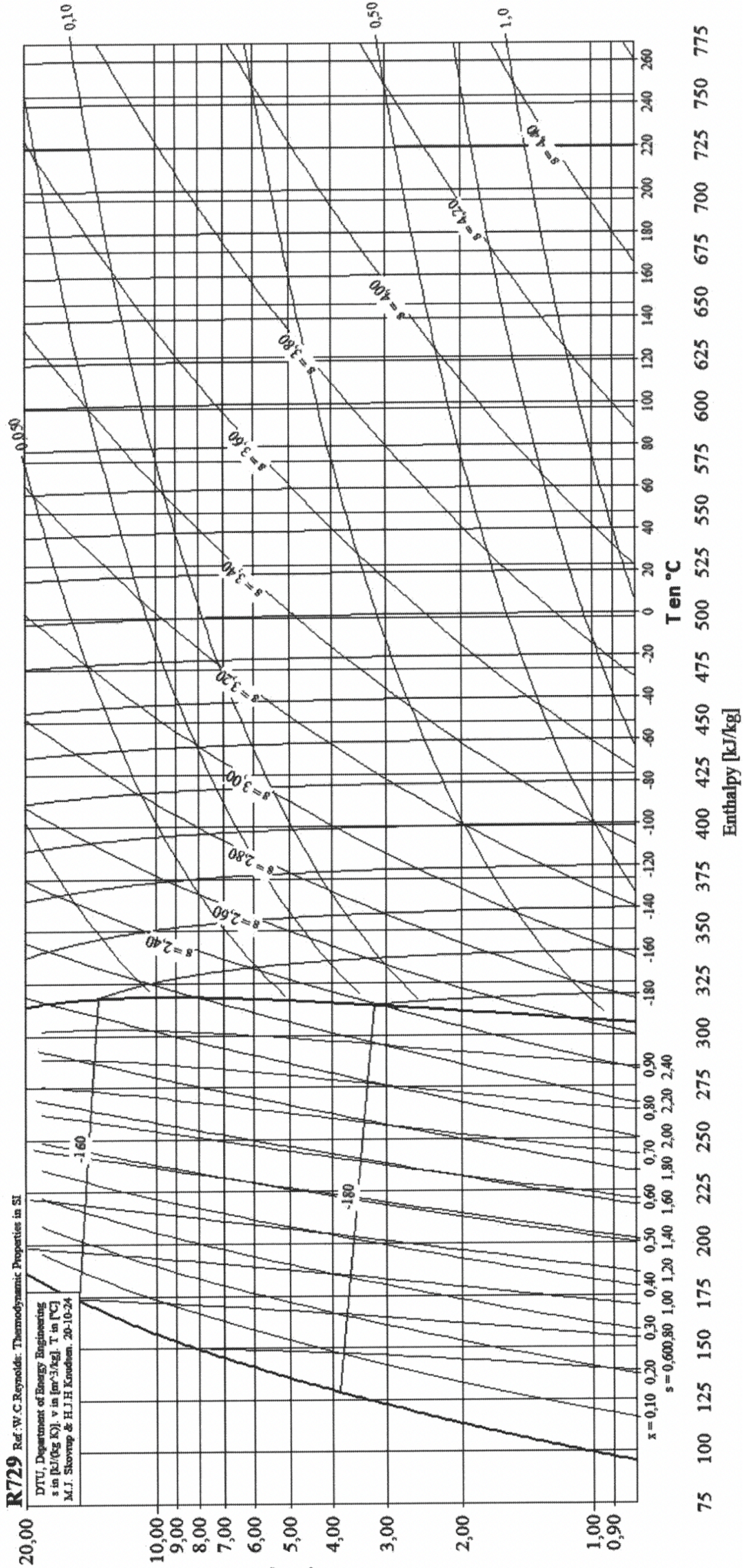
## Document réponse

### Question 2



### Question 4

États		Pression	Température	$h(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
A	Entrée compresseur	1,0 bar	-20°C	
B	Entrée échangeur			
C	Entrée compresseur		-10°C	
D	Entrée échangeur	10 bar		
E	Entrée turbine	10 bar	-10°C	
F	Entrée échangeur	1,0 bar		
G	Entrée échangeur	1,0 bar	-75°C	



## Partie 2 — Récupération de l'or résiduel dans des effluents — CCINP PSI 2022

Suivant le domaine d'activité, les effluents traités peuvent contenir de l'or qu'il est économiquement intéressant de récupérer avant l'acheminement vers le décanteur.

Une électrolyse sélective permet de récupérer l'or solide  $\text{Au(s)}$  par réduction des ions aurocyanure  $^1 \text{Au(CN)}_2^-$ . Le choix du potentiel de la cathode est déterminant et doit être optimisé.

On se propose d'abord de relever la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}$  sur une électrode de platine. On réalise alors un montage qui contient un générateur de tension réglable  $e$ , un milliampèremètre (mA), un millivoltmètre (mV) et trois électrodes :

- une électrode en platine couverte d'or, aussi dénommée électrode de travail (E.T.), qui travaille ici seulement sur sa branche cathodique. C'est cette électrode qui sera étudiée;
- une électrode en métal inerte appelée contre électrode (C.E.), qui assure la circulation du courant;
- une électrode de référence (E.réf.) de potentiel connu et qui doit être traversée par un courant négligeable.

1. Faire le schéma du dispositif expérimental qui permet de relever la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}$  sur électrode de platine.
2. Quelle attention particulière faut-il prendre en terme d'impédance quant au choix du millivoltmètre?
3. Préciser la demi-équation rédox qui se produit sur l'électrode de travail en mode cathodique lors de la réduction des ions aurocyanure  $\text{Au(CN)}_2^-$ .
4. On rappelle que par convention, le courant  $I$  est compté positif de l'électrode de travail vers la solution. Préciser, sur votre schéma du dispositif expérimental, comment circule conventionnellement le courant électrique  $I$  et préciser son signe.

Le figure I-1 représente une partie de la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}$  sur électrode de platine.

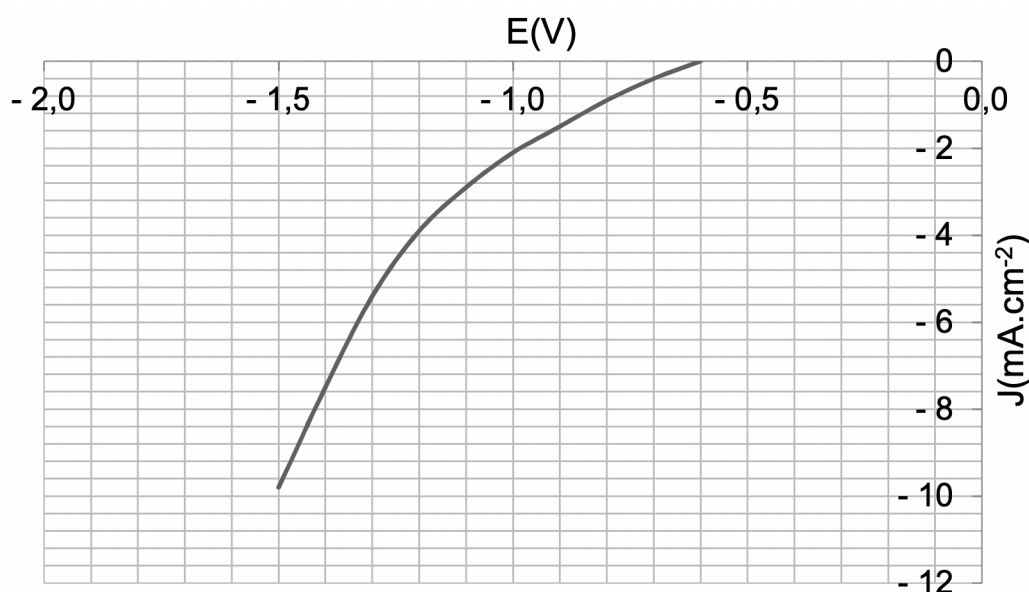


FIGURE I-1 – Courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}$  sur électrode de platine

5. Le couple  $\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}$  sur électrode de platine correspond-il à un couple lent ou rapide? D'un point de vue cinétique, est-il préférable de fortement baisser le potentiel de la cathode en dessous de  $-0,6$  V ou non? Éventuellement, quel est le risque d'imposer une valeur trop faible?

6. L'électrolyse d'un bain est effectuée pendant une durée  $\Delta t$ , en maintenant le potentiel de la cathode à  $-1,4$  V. On note  $S$  la surface de l'électrode de travail et  $J$  la densité du courant qui la traverse. On considère le rendement faradique de 100 %.

Préciser la valeur numérique de  $J$  exprimée en  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . Exprimer ensuite, en fonction de  $J$ ,  $S$ ,  $\Delta t$ , de la masse molaire  $M(\text{Au(s)})$  et de la constante de Faraday  $F$ , la masse d'or solide  $m(\text{Au(s)})$  récupérée.

1. On rappelle que les ions cyanures sont  $\text{CN}^-$ . Les ions aurocyanure  $\text{Au(CN)}_2^-$  sont formé par réaction d'ion or avec des ions cyanure.

7. Expliquer qualitativement l'impact de la surface  $S$  de l'électrode de travail sur le coût énergétique lié à la récupération d'une masse d'or donnée.

## Données

Potentiel standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(s)) = -0,6 \text{ V.}$$

## Annexe de la partie 3

### Extrait du tableau périodique des éléments

Hydrogène 1 H 1,0080	← Nom de l'élément ← Numéro atomique ← Symbole chimique ← Masse molaire atomique																Hélium 2 He 4,0026
Lithium 3 Li 6,9395	Béryllium 4 Be 9,0122											Bore 5 B 10,814	Carbone 6 C 12,011	Azote 7 N 14,007	Oxygène 8 O 15,999	Fluor 9 F 18,998	Néon 10 Ne 20,180
Sodium 11 Na 22,990	Magnésium 12 Mg 24,306											Aluminium 13 Al 26,982	Silicium 14 Si 28,085	Phosphore 15 P 30,974	Soufre 16 S 32,068	Chlore 17 Cl 35,452	Argon 18 Ar 39,948
Potassium 19 K 39,098	Calcium 20 Ca 40,078	Scandium 21 Sc 44,956	Titane 22 Ti 47,867	Vanadium 23 V 50,941	Chrome 24 Cr 51,996	Manganèse 25 Mn 54,938	Fer 26 Fe 55,845	Cobalt 27 Co 58,933	Nickel 28 Ni 58,693	Cuivre 29 Cu 63,546	Zinc 30 Zn 65,38	Gallium 31 Ga 69,723	Germanium 32 Ge 72,630	Arsenic 33 As 74,921	Sélénium 34 Se 78,971	Brome 35 Br 79,904	Krypton 36 Kr 83,798
Rubidium 37 Rb 85,467	Strontium 38 Sr 87,62	Yttrium 39 Y 88,906	Zirconium 40 Zr 91,224	Niobium 41 Nb 92,906	Molybdène 42 Mo 95,95	Technétium 43 Tc [98]	Ruthénium 44 Ru 101,07	Rhodium 45 Rh 102,91	Palladium 46 Pd 106,42	Argent 47 Ag 107,87	Cadmium 48 Cd 112,41	Indium 49 In 114,82	Étain 50 Sn 118,71	Antimoine 51 Sb 121,76	Tellure 52 Te 127,60	Iode 53 I 126,90	Xénon 54 Xe 131,29
Césium 55 Cs 132,91	Baryum 56 Ba 137,33	Hafnium 72 Hf 178,49		Tantale 73 Ta 180,948	Tungstène 74 W 183,84	Rhénium 75 Re 186,21	Osmium 76 Os 190,23	Iridium 77 Ir 192,22	Platine 78 Pt 195,08	Or 79 Au 196,97	Mercure 80 Hg 200,59	Thallium 81 Tl 204,38	Plomb 82 Pb 207,2	Bismuth 83 Bi 208,98	Polonium 84 Po [209]	Astate 85 At [210]	Radon 86 Rn [222]

## Constantes physiques

Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Masse de l'électron	$m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,62 \times 10^{-19} \text{ C}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

## Données sur le silicium (à 20 °C)

Structure électronique	$[\text{Ne}]3s^23p^2$
Masse molaire	$M = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique	$\rho = 2,33 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Mobilité des électrons	$ \mu_e  = 1,5 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Mobilité des trous	$\mu_p = 4,5 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Conductivité intrinsèque	$\gamma = 4,3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$