

Conditionnement d'air d'une voiture (ESA TR 2017)

1 - Modélisation du régime. Approximations

q1. • loi de FOURIER : $\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$

avec \vec{j}_{th} la vector densité de courant thermique, λ la conductivité thermique des matériaux traversés par la paroi thermique et T la température en un point du système.

• On veut que $[\phi_{th}] = [j_{th}] \cdot L^2$

car $\phi_{th} = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$. Donc : $[j_{th}] = \frac{[\phi_{th}]}{L^2}$

et j_{th} s'exprime en $W \cdot m^{-2}$.

De plus, $[\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)] = \Theta \cdot L^{-1}$, donc :

$$[\lambda] = \frac{[\lambda \overrightarrow{j}_{th}]}{[\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)]} = [\phi_{th}] \cdot \Theta^{-1} \cdot L^{-1}$$

Donc λ s'exprime en $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$.

q2. On considère une couche de paroi, de surface S et d'épaisseur e . En régime permanent, la paroi thermique se comporte ainsi :

$\phi = cte = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$

$\Rightarrow \phi = j_{th} \cdot S$

Or $\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{u}_x$

Donc : $\phi = -\lambda \frac{dT}{dx} \cdot S$

$\Rightarrow \frac{dT}{dx} = -\frac{\phi}{\lambda S}$

$\Rightarrow T(x) = -\frac{\phi}{\lambda S} x + A$ $A : cte \mathbb{R}$

Or $T(0) = T_{ext}$ et $T(e) = T_{int}$, donc :

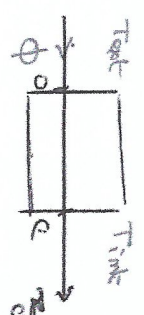
$$\begin{cases} A = T_{ext} \\ -\frac{\phi}{\lambda S} e = T_{int} - T_{ext} \Rightarrow T_{ext} - T_{int} = \frac{e}{\lambda S} \cdot \phi \end{cases}$$

On pose $\Delta T = T_{ext} - T_{int}$, donc :

$$\frac{\Delta T}{\phi} = \frac{e}{\lambda S} = R_{th}$$

avec R_{th} la résistance thermique des matériaux.

q3. Association en série de résistances thermiques : un ensemble de matériaux soumis à une même flux thermique, mais à des différences de température différentes.



Association en parallèle : ensemble de matériaux soumis à la même différence de température mais traversés par des flux thermiques différents.

94 - Toit (au sol) : $R_1 = \frac{e_1}{\lambda_1 S_{\text{toit}}} = \frac{e_1}{\lambda_1 L e}$

Barres latérales : $R_2 = \frac{e_2}{\lambda_1 S_{\text{lat}}}$

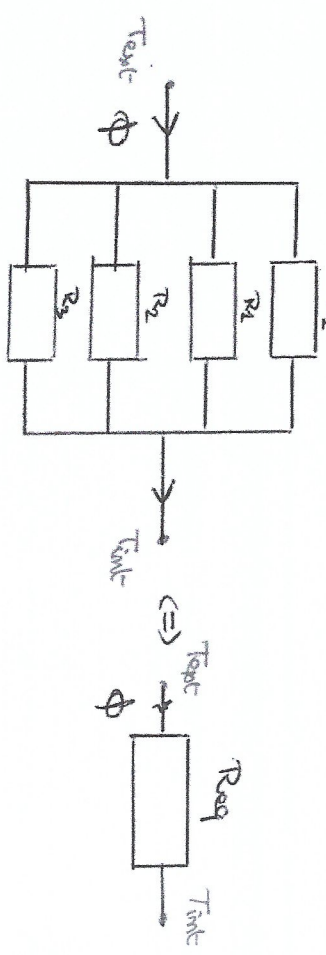
avec $S_{\text{lat}} = 2(H-d) \cdot L + 2(H-d) \cdot e$

$R_2 = \frac{e_2}{2\lambda_1(H-d)(L+e)}$

Vitres : $R_3 = \frac{e_3}{\lambda_2 S_{\text{vit}}}$ avec $S_{\text{vit}} = 2eL + 2eL$

$R_3 = \frac{e_3}{2\lambda_2 d(L+e)}$

95 - En prenant en compte la résistance thermique des vitres $R_{\text{vit}} = R_3$:



avec $\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}$

$R_{\text{eq}} = \frac{1}{2/R_1 + 1/R_2 + 1/R_3}$

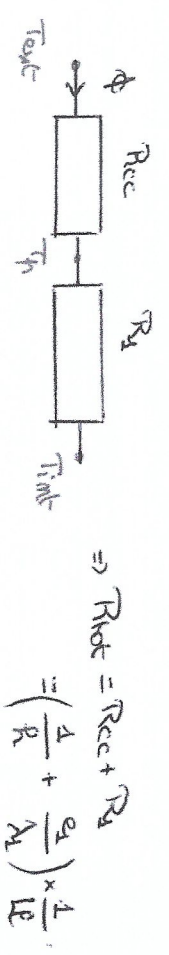
96 - A.N. :

$R_1 \approx 0,44 \text{ K} \cdot \text{m}^{-2}$
 $R_2 \approx 8,7 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}^{-2}$
 $R_3 \approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{m}^{-2}$

$\Rightarrow R_{\text{eq}} \approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{m}^{-2} \approx R_3$

la résistance thermique totale est assimilable à celle des vitres, on verra. On en déduit que la prédominance thermique totale provient pour la vitre et non pour la carrosserie.

97 - En régime permanent, il faut chercher en série les résistances thermiques des matériaux et celle liée aux flux conducto-convectif $R_{\text{ec}} = \frac{\Delta T}{\Phi} = \frac{1}{hS}$. Pour le toit, $S = S_{\text{toit}} = L e$. Ainsi :

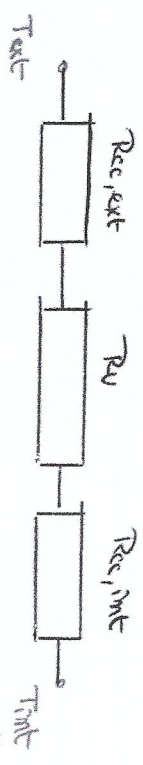


La valeur caractéristique de h : en coupe d'un four (car c'est une vitre qui seule), $h \approx 100 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Air mai : $\frac{1}{h} \approx 0,01 \text{ m}^{-2} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$ et $\frac{2L}{\lambda} \approx 1,0 \text{ m}^{-2} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$

Donc $R_{ec} \ll R_d$: la résistance thermique de l'ensemble est presque équivalente à celle de R_d .

Rq : en considérant la surface totale des cellules $S_{tot} = 34,25 \text{ m}^2$:



avec $R_{ec,ext} = \frac{1}{h_{ext} S_{tot}}$ et $R_{ec,int} = \frac{1}{h_{int} S_{tot}}$

En supposant qu'il y ait de la convection forcée à l'intérieur de la cellule (présence de la ventilation), $h_{int} = h_{ext} = h$

Air mai : $R_{ext} = \frac{2}{h S_{tot}} + R_u$

Or $G_{tot} = \frac{1}{R_{ext}} = 150 \text{ m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$, donc, avec la valeur de R_u calculée, on en déduit :

$h \approx 10 \text{ m}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Ceci prouve avec facilité, pour un régime de convection forcée.

98 - En régime permanent, P_1 doit équilibrer

l'apport d'énergie des m. parois $\Phi_p = m \cdot h$ et les pertes thermiques Φ :

$P_1 + \Phi_p + \Phi = 0$ avec $\Phi = G \Delta T$

$P_1 = -G \cdot \Delta T - m \cdot h$

Air mai :

99 - $\left\{ \begin{array}{l} \text{été : } P_1, \text{été} = -1900 \text{ W} \\ \text{hiver : } P_1, \text{hiver} = +4200 \text{ W} \end{array} \right.$

avec $T_c = 293 \text{ K}$ et $\Delta T = T_{ext} - T_c$.

P_1 est positive : la thermique apporte de l'énergie à l'habitat pour le rafraîchir. P_1 est négative : la thermique "extérieure" de l'énergie de l'habitat pour le rafraîchir, ce qui est cohérent avec son positionnement d'isolation (été ou hiver)

En l'absence de conditionnement : $P_1 = 0$

$\Rightarrow \Delta T = -\frac{m \cdot h}{G}$

$\Rightarrow T_{ext} = T_c - \frac{m \cdot h}{G}$

A.N. : $T_{ext} = 293 - \frac{4 \times 75}{150} = 291 \text{ K}$, soit 18°C .

Il s'agit d'énergie pour les parois qui provient de l'énergie thermique de l'habitat de 8°C , ce qui semble cohérent.

2 - Régime transitoire

q10 - On considère un ballon d'énergie avec une capacité

d'air de température $T(t)$, subissant le passage de

flux thermique $\phi_{ext} = \beta_2 + \phi_A + \phi = \beta_2 + m \cdot h + G(T_{ext} - T(t))$:

$$dU = \phi_{ext} \cdot dt$$

$$\Rightarrow C dT = [\beta_2 + m \cdot h + G(T_{ext} - T(t))] dt$$

$$\Rightarrow C \frac{dT}{dt} + G T(t) = \beta_2 + m \cdot h + G T_{ext}$$

$$\Rightarrow \frac{dT(t)}{dt} + \frac{G}{C} T(t) = \frac{\beta_2 + m \cdot h + G \cdot T_{ext}}{C}$$

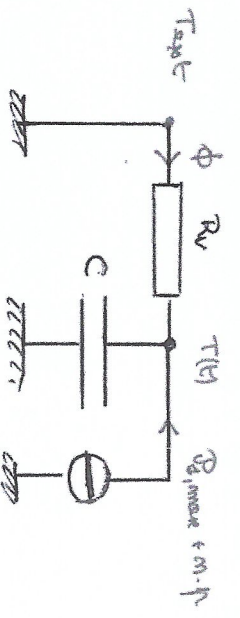
On pose $\tau = \frac{C}{G} = R_{th} C$; $T_{\infty} = \frac{\beta_2 + m \cdot h + G T_{ext}}{G}$

$$\Rightarrow T_{\infty} = R_{th} (\beta_2 + m \cdot h) + T_{ext} \quad (> T_{ext} \text{ car } \beta_2, m \cdot h > 0)$$

On retrouve donc l'équation :

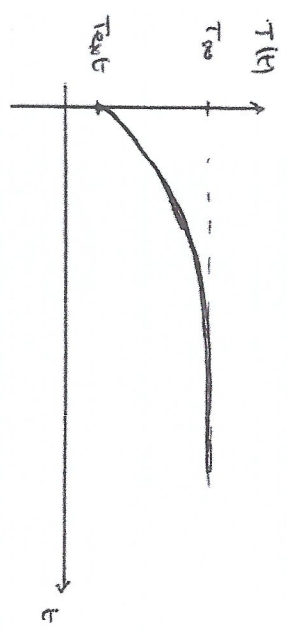
$$\frac{dT(t)}{dt} + \frac{T(t)}{\tau} = \frac{T_{\infty}}{\tau}$$

q11 - Le schéma électrique équivalent est :



q12 - En posant $T(0) = T_{ext}$:

$$T(t) = (T_{ext} - T_{\infty}) e^{-t/\tau} + T_{\infty} \quad (cf. q13)$$



q13 - La résolution de l'équation différentielle donne :

$$T(t) = A e^{-t/\tau} + T_{\infty}$$

Or, pour $t=0$, $T(0) = T_{ext} \Rightarrow A = T_{ext} - T_{\infty}$

$$\text{Donc : } T(t) = (T_{ext} - T_{\infty}) e^{-t/\tau} + T_{\infty}$$

$$\text{Pour } t = \Delta t, \tau(\Delta t) = T_c = (T_{ext} - T_{\infty}) e^{-\Delta t/\tau} + T_{\infty}$$

$$\text{Donc : } e^{-\Delta t/\tau} = \frac{T_c - T_{\infty}}{T_{ext} - T_{\infty}}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \tau \ln \left(\frac{T_c - T_{\infty}}{T_{ext} - T_{\infty}} \right)$$

$$\text{ou : } T_c = T_{ext} e^{-\Delta t/\tau} + T_{\infty} (1 - e^{-\Delta t/\tau})$$

$$\Rightarrow T_{\infty} = \frac{T_c - T_{ext} e^{-\Delta t/\tau}}{1 - e^{-\Delta t/\tau}}$$

$$\Rightarrow R_{th} (\beta_2 + m \cdot h) = \frac{T_c - T_{ext} e^{-\Delta t/\tau}}{1 - e^{-\Delta t/\tau}}$$

$$\Rightarrow \beta_2 + m \cdot h = \frac{1}{R_{th}} \times \frac{T_c - T_{ext} e^{-\Delta t/\tau}}{1 - e^{-\Delta t/\tau}} - m \cdot h$$

944 - Le volume molaire de l'acétate est :

$$V_i = n \cdot L \cdot l$$

$$\Rightarrow V_i \approx 40,5 \text{ m}^3$$

Le volume d'air est donc : $V_a = \frac{V_i}{2}$

Si l'air était considéré ac-comportant comme un gaz parfait :

$$P V_a = n R T_e$$

Or $P = P^0 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$, donc :

$$n = \frac{P V_a}{R T_e}$$

A.N. :
$$n = \frac{1,0 \times 10^5 \times 40,5}{8,31 \times 293} \approx 1616 \text{ mol}$$

945 - Selon les lois de Joule :

$$\begin{cases} dU = C_V dT \\ dH = C_P dT \end{cases}$$

De plus : $H = U + PV$

$$\Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

Or $PV = nRT$ pour un gaz parfait, donc :

$$dH = dU + nR dT$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P = C_V + nR}$$

Pour une mole de gaz parfait :

$$\begin{cases} dH = du + R dT \\ C_P = C_V + R \end{cases}$$

On a donc : $C_P - C_V = R$

$$\Rightarrow C_P \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R \quad \text{car } \frac{C_P}{C_V} = \gamma \Rightarrow C_V = \frac{C_P}{\gamma}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R}$$

946 - La question 940 - a permis d'obtenir l'équation différentielle sur T à partir de l'énergie interne. Alors :

$$C_P \equiv C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ pour 1 mole d'air}$$

Is :

$$C = \gamma C_V = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

A.N. :
$$C \approx 4,49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

En un déclic, pour $\Delta t = 2,0 \text{ mm} = 2 \times 10^{-3} \text{ s}$, $T_{\text{air}} = 293 \text{ K}$ et

$$R_0 = \frac{1}{G} \approx 6,67 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{N}^{-1}$$

$$\underline{P_{\text{max}} \approx 4,28 \text{ kPa}}$$

On retrouve une valeur proche à P_2 , valeur calculée.

à la question 93 - . La prise en compte des effets de montage

en température implique une augmentation de la fréquence pour

une classe $\Delta t = 2,0 \text{ mm}$. Plus Δt est grand, plus P_{max}

est faible : on retrouve d'ailleurs le résultat de 93 en

prenant $\Delta t \rightarrow +\infty$

947 - En supposant le rendement de 943, avec $T_{air} = 303K$:

$$P_{1,mean} \approx -1,93 \text{ Pa}$$

De même que précédemment, on suppose P_1 est calculée en 93-

948 - On peut remarquer que la modification du volume

est très simple, et que P_1 est donc entraînée d'impossibilité.

• Par ailleurs, les propriétés de l'air sont mesurées par la

densité relative : avec dépendance, nous avons été prises en compte.

• De plus, les passagers reçoivent et modifient la composition

de l'air dans l'habitacle, notamment la densité d'humidité.

Ces points ont un impact sur la capacité thermique de l'air.

• Enfin, les capacités thermiques des parois métalliques et

des vitres de la voiture m'ont été prises en compte, afin

qu'elles ne soient pas négligées dans le calcul de l'air.

Q1 - La fluide reçoit de l'énergie thermique dans la chaudière:

Qc > 0: IR délivrée de l'énergie pour faire de travail mécanique dans la machine, donc Wt < 0. Enfin, il fournit de l'énergie thermique à la valve pilote dans le condenseur: Qf < 0.

Q2 - On parle de cycle à combustion externe car on n'est pas directement le fluide combustible qui est brûlé, mais un autre fluide (fluide, gaz...). Pour un cycle à combustion interne, comme dans un moteur thermique, le fluide brûlé (souvent) est la source d'énergie mettant en mouvement le moteur.

L'avantage d'un cycle à combustion externe est de faciliter l'entretien de la machine: les produits de réaction produits par la combustion ne polluent pas la circuit du fluide frigorigène lui-même. De plus, il n'y a pas besoin de changer celui-ci significativement car il n'est pas consommé par combustion (on évite les éventuelles fuites).

Q3 - En définition:

$$\eta = - \frac{W_t}{Q_c}$$

Q4 - Selon la première loi on applique pour un cycle fermé pour le fluide: $\Delta U_{cycle} = 0 = W_t + Q_c + Q_f$

• Selon la 2e loi on a:

$$\Delta S_{cycle} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c$$

Alors:

$$W_t = -Q_c - Q_f$$

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Or $Q_f = -T_f \left(\frac{Q_c}{T_c} + S_c \right)$, donc:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{Q_c} \left(\frac{Q_c}{T_c} + S_c \right)$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f \cdot S_c}{Q_c}$$

Q5 - Pour un cycle de Carnot: $S_c = 0$.

Alors: $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$. A.N.: $\eta_c = 1 - \frac{300}{600} \approx 0,5$.

Q6 - cf. annexe.

Q7 - On applique la 1ère loi de la thermodynamique, en l'absence de travail utile mécanique:

$$Q_c = \Delta h_{2-3} = h_3 - h_2$$

A.N.: $Q_c = 8649 - 444 = 8205 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

98 - Dans la machine, la transformation 3 → 4 écarte adiabatique et réversible :

$$w_{12} = \Delta R_{3 \rightarrow 4} = R_{41} - R_3$$

A.N. : $w_{12} = 1532 - 2618 \approx -1086 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

99 - Le travail mécanique fourni par la pompe au fluide permet d'augmenter la pression du fluide pour former le liquide de manière isotherme. Or, pour une pression condensee :

$$\Delta R_{1 \rightarrow 2} = c \cdot \Delta T$$

$$\Delta R_{1 \rightarrow 2} \approx 0$$

En supposant la compression suffisamment rapide, la transformation est adiabatique. On en déduit : $\Delta R_{1 \rightarrow 2} \approx w_{12}$.

Ainsi $w_{12} \approx 0$. Il est donc légitime de supposer $|w_{12}| \ll |w_{11}|$.

100 - Transformation 1 → 2 : il s'agit d'un écarte d'écarte (isobarisation), donc une transformation isotherme adiabatique. Il s'agit de piston mobile dans la condenseur simplifié $w_{12} = 0$.

Cette étape permet de récupérer de l'énergie thermique, utile pour chauffer un autre système. En effet, le fluide obtenu en 2 écarte parfaitement compressible, sa pression peut être

augmentée sans apporter beaucoup d'énergie (cf. travail de la pompe).

101 - Pour application du théorème des moments :

$$x_{12} = \frac{R_{11} - R_{12}}{\Delta R_{12}(T_2)}$$

avec $\Delta R_{12}(T_2) = R_{\text{sup}}(T_2) - R_{\text{inf}}(T_2) = R_{\text{sup}}(T_2) - R_{12}$.

Démonstration : L'enthalpie du mélange diphényle aux points 1

est : $H_{12} = m_{e_1} \cdot R_{12} + m_{w_1} \cdot R_{w_1}(T_2)$

(liquide naturel)

avec : m_{e_1} la masse de fluide liquide et R_{12} son enthalpie molaire et m_{w_1} la masse de fluide sous forme de vapeur et $R_{w_1}(T_2)$ son enthalpie molaire (valeur tabulée)

Or, par définition : $x_{12} = \frac{m_{w_1}}{m_{w_1} + m_{e_1}}$ et $1 - x_{12} = \frac{m_{e_1}}{m_{w_1} + m_{e_1}}$.

On a donc : $H_{12} = (m_{w_1} + m_{e_1}) \cdot R_{12} = m_{e_1} R_{12} + m_{w_1} \cdot R_{w_1}(T_2)$

$$\Rightarrow R_{12} = (1 - x_{12}) \cdot R_{12} + x_{12} \cdot R_{w_1}(T_2)$$

$$\Rightarrow x_{12} (R_{w_1}(T_2) - R_{12}) = R_{12} - R_{12}$$

$$\Rightarrow x_{12} = \frac{R_{12} - R_{12}}{R_{w_1}(T_2) - R_{12}}$$

Comme $R_{12} = R_{\text{liq}}(T_2)$, l'enthalpie molaire du liquide naturel en T_2 , et que : $R_{w_1}(T_2) - R_{\text{liq}}(T_2) = \Delta R_{12}(T_2)$, on en déduit :

$$x_{12} = \frac{R_{12} - R_{12}}{\Delta R_{12}(T_2)}$$

A.N. : $x_{12} = \frac{1532 - 144}{2560 - 144} \approx 0,61$.

942- $\Delta S_{4 \rightarrow 2} = C_{eau} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right) \approx 0$ car $T_c \approx T_f = T_f$.

$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = m C_{eau} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right) + \frac{\Delta h_v(T_c)}{T_c}$

En effet, entre 2 et 3 :

- Échange de chaleur avec le liquide : $\Delta S = m C_{eau} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right)$
- vaporisation totale du liquide à T_c : $\Delta S' = \frac{\Delta h_v(T_c)}{T_c}$

avec $\Delta h_v(T_c)$ l'enthalpie massique de vaporisation à T_c .

$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$

car la détente est adiabatique et réversible.

$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = -\alpha_{vu} \cdot \frac{\Delta h_v(T_f)}{T_f}$ car on liquefie la fraction

massique α_{vu} de vapeur du mélange diphasique du point 4.

943- Sur un cycle, $\Delta S_{cycle} = 0$. On en déduit :

$\Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 1} = 0$

$\Rightarrow m C_{eau} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right) + \frac{\Delta h_v(T_c)}{T_c} + \alpha_{vu} \cdot \frac{\Delta h_v(T_f)}{T_f} = 0$

$\Rightarrow \alpha_{vu} = \frac{T_f}{\Delta h_v(T_f)} \left[m C_{eau} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right) + \frac{\Delta h_v(T_c)}{T_c} \right]$

ou : $\alpha_{vu} = \frac{m C_{eau} \cdot T_f \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right) + \frac{T_f}{T_c} \cdot \Delta h_v(T_c)}{\Delta h_v(T_f)}$

944- Par définition : $P_c = m u_c \cdot D_{m1}$

A.N.: $P_c = -1056 \text{ kW}$ soit $P_c = -1,056 \text{ MW}$.

Cette puissance est en valeur de grandeur car elle détermine par une petite contrainte, l'importance avec G_{m1} qui peuvent produire les contraintes mécaniques, pour exemple.

Energie thermique

945- La puissance thermique que reçoit par d'eau de chauffage est :

$P_d = D_d \cdot C_{eau} \cdot (T_d(1) - T_d(0))$.

De plus, cette puissance thermique est appelée par le fluide en écoulement dans la conduite à vapeur car nous avons du condensat. Par définition, on a donc : $P_d = D_{m1} \cdot (h_{1g} - h_{1l})$.

A.N.: $P_d = 1,0 \times (1592 - 111) = 1481 \text{ kW}$.

946- On a : $D_d = \frac{P_d}{C_{eau} (T_d(1) - T_d(0))}$

A.N.: $D_d = \frac{1481}{4,18 \times 55} \approx 6,4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

947- On peut déduire e_{cogen} par :

$e_{cogen} = \left| \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que cela coûte}} \right|$

$\Rightarrow e_{cogen} = \frac{P_d + P_c}{D_{m1} \cdot q_c}$

A.N.: $e_{cogen} = 1$: ceci est cohérent car on n'aurait que la quantité de combustible sans pertes.

! Rq : problème d'homogénéité. L'eau de mer ne peut pas être à 60°C (c'est l'eau de chauffage qui est à 30°C (température → 1) !

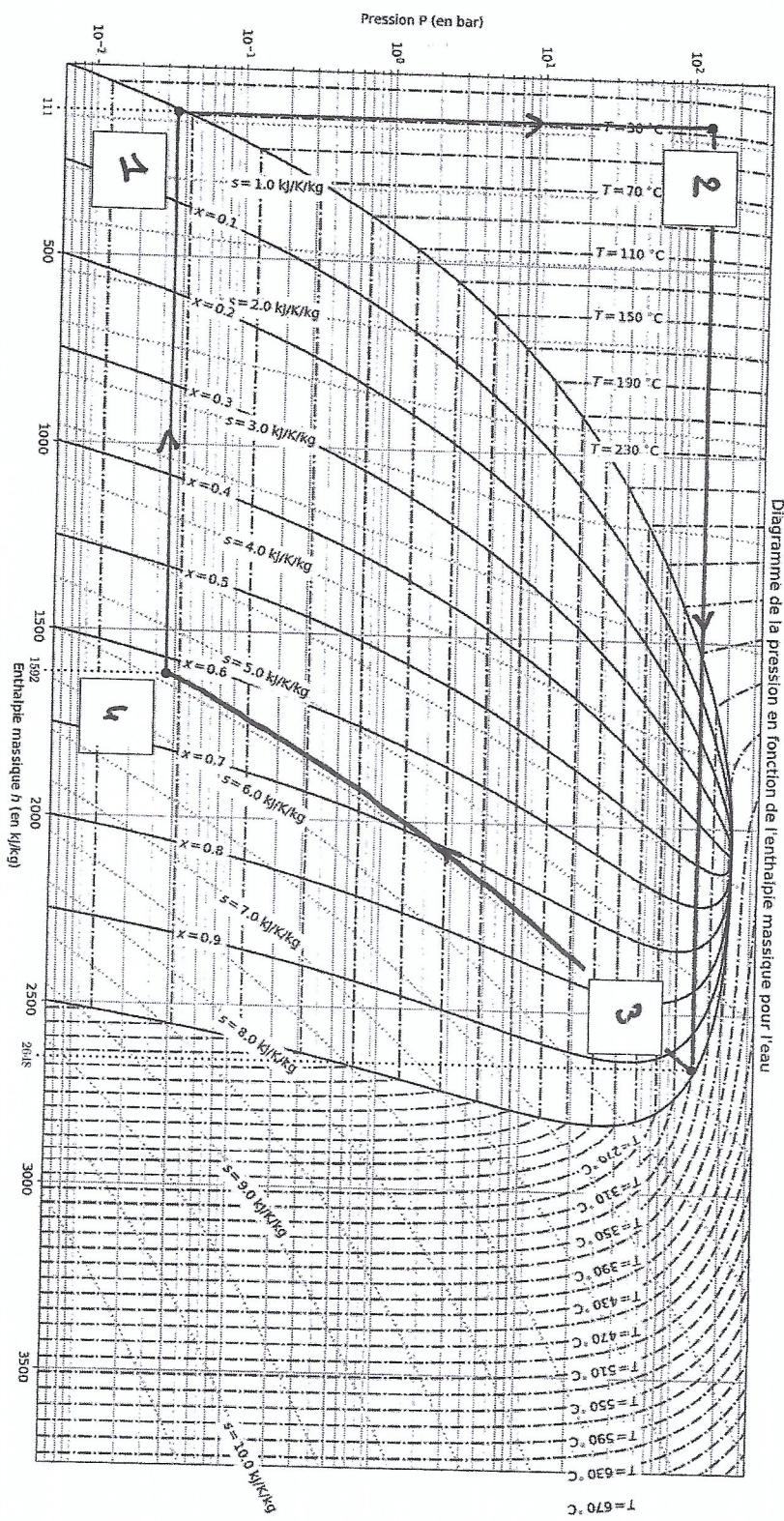


Figure A

Diagramme de la pression en fonction de l'enthalpie massique pour l'eau

Annexe

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLÉC

Épreuve : Physique-chimie 1 TS1

Ne rien porter sur cette feuille avant d'avoir complètement rempli l'entête

Feuille /

Nombre de place	<input type="text"/>
Numéro d'inscription	<input type="text"/>
Nom	<input type="text"/>
Prénom	<input type="text"/>
Signature	<input type="text"/>

CS

Étude d'un minéral d'uranium

Étude du dioxyde d'uranium

Q1 - On calcule : $\rho_{U} = 0,9927 \rho_{U_{238}} + 0,0072 \rho_{U_{235}} + 0,0005 \rho_{U_{234}}$

On suppose que $\rho_{U_{238}} = x \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Alors :

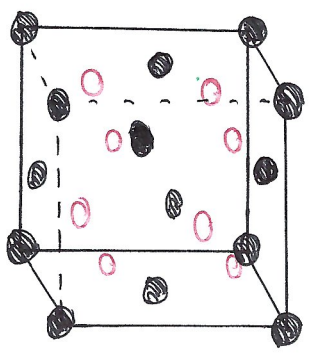
$$\rho_{U} = 0,9927 \times 238 + 0,0072 \times 235 + 0,0005 \times 234 \approx 237,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q2 : Il faudrait ici se rappeler que la masse molaire d'un isotope vaut...

son nombre de masse exprimé en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En vue des chiffres significatifs imposés par la donnée, on conserve

$$\rho_{U} \approx 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



● : U^{4+}
○ : O^{2-}
Les sites tétraédriques sont vides, ces cations des cubes d'arête $\frac{a}{2}$.

Q3 - Il y a contact entre anions et cations le long de la diagonale des cubes. Alors : $r_{+} + r_{-} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$$\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{+} + r_{-})$$

A.N. : $a = \frac{4}{\sqrt{3}} (110 + 120) \approx 534 \text{ pm}$

Q4 : on ne garde que le contact qui oppose cation U^{4+} le long d'une face du cube, $a = \frac{4r_{+}}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 110}{\sqrt{2}} = 314 \text{ pm}$. La taille d'un site tétraédrique est donc $r_{T} = \frac{\sqrt{3}}{4} a - r_{+} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 314 - 110 \approx 25$ Angström pour occuper O^{2-} . Cette hypothèse est donc valable.

Q4 - Ion U^{4+} : $Z_{+} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

Ion O^{2-} : $Z_{-} = 8 \times 1 = 8$

Coordonnées O^{2-} (U^{4+} : 4, car O^{2-} est sur un site tétraédrique. U^{4+} est entouré de 8 sites tétraédriques : $4 \times \frac{1}{8} \pi$ donc 8).

Comparité : $C = \frac{\text{Volume occupé par les cations dans une maille}}{\text{Volume de la maille}}$

$$\Rightarrow C = \frac{4 \times \frac{1}{8} \pi r_{+}^3 + 8 \times \frac{1}{8} \pi r_{-}^3}{a^3}$$

$$\Rightarrow C = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{r_{+}^3 + 2r_{-}^3}{a^3} \right) \quad \text{A.N. : } C \approx 0,54$$

Q5 - Masse volumique : $\rho = \frac{N \times M_{\text{molé}}}{a^3}$

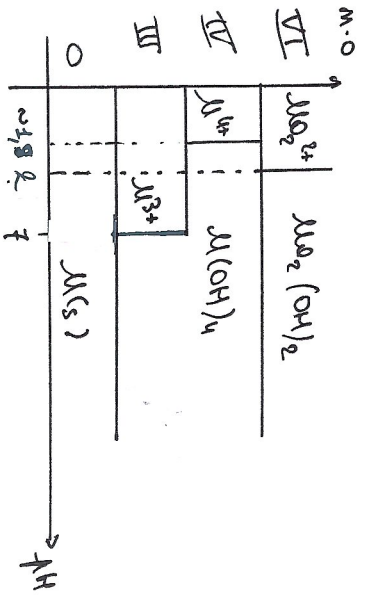
avec N la population en UO_2 : $N = 4$ ici. Or $M_{UO_2} = \frac{M_U}{M_O}$ avec M_U la masse d'uranium. Alors :

$$\rho = \frac{N M_{UO_2}}{M_A a^3}$$

A.N. : $\rho = \frac{4 \times (238 + 2 \times 16)}{6,02 \times 10^{23} \times (534 \times 10^{-12})^3} \approx 19 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
soit $19 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (densité de 19).

Oxydation du trioxo de l'uranium

96 - Diagramme simplifié :



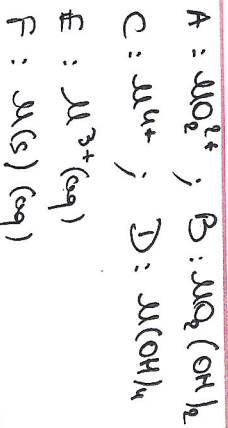
m.o. (U) = 0 ; m.o. (U³⁺) = +III ; m.o. (U⁴⁺) = +IV

m.o. (U | UO₂²⁺) = +III ; m.o. (U | U(OH)₂) = +III ; m.o. (U | U(OH)₄) = +IV

m.o. (U | UO₂(OH)₂) = +VI

Les formes U(OH)₂(s), U(OH)₄(s) et UO₂(OH)₂ sont insolubles. La précipitation des cations U³⁺, U⁴⁺ et UO₂²⁺ par les ions HO⁻ précède à pH suffisamment élevé. Leur domaine de prédominance est donc à pH plus élevé que leurs cations associés.

On en déduit :



On remarque que la forme U(OH)₂(s) ne s'observe pas ici : il n'y a pas de frontière verticale marquant la fin du domaine d'existence de U³⁺(aq). U(OH)₂(s) se dissout en U(s) et U(OH)₄(s).

97 - Pour UO₂²⁺ | U⁴⁺ : UO₂²⁺ + 4H⁺ + 2e⁻ = U⁴⁺ + 2H₂O

$$E(UO_2^{2+} | U^{4+}) = E^0(UO_2^{2+} | U^{4+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^4 [UO_2^{2+}]}{[U^{4+}] (C^0)^4} \right)$$

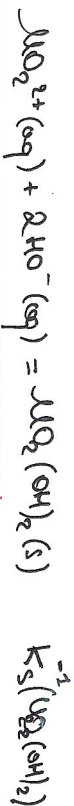
On a la frontière [UO₂²⁺] = [U⁴⁺] = 1 mol. L⁻¹, donc :

$$E(UO_2^{2+} | U^{4+}) = E^0(UO_2^{2+} | U^{4+}) + 0,03 \log \left(\frac{[H^+]^4}{(C^0)^4} \right) = E^0(UO_2^{2+} | U^{4+}) - 0,12 \text{ pH}$$

car pH = -log([H⁺]/C⁰).

La pente est donc de -0,12 V (par unité de pH).

98 - Entre A et B : UO₂²⁺ | UO₂(OH)₂(s) :



avec $K_S(UO_2(OH)_2(s)) = \frac{[UO_2^{2+}]_{aq} [HO^-]_{aq}^2}{(C^0)^3 \alpha(UO_2(OH)_2(s))_{aq}}$

On a α(UO₂(OH)₂(s))_{aq} = 1 et à la frontière, [UO₂²⁺]_{aq} = 1 mol. L⁻¹.

Ainsi : $K_S(UO_2(OH)_2(s)) = \frac{[HO^-]_{aq}^2}{(C^0)^2} = 10^{-24}$ (cf. données).

On en déduit : [HO⁻]_{aq} = 10⁻¹² mol. L⁻¹

et $[H_3O^+]_{aq} = \frac{(C^0) K_a}{[HO^-]_{aq}} = 10^{-2}$ mol. L⁻¹

Donc pH(A/B) = -log([H₃O⁺]_{aq}) = 2.

Entre C et D : U⁴⁺ | U(OH)₄(s) : U⁴⁺(aq) + 4HO⁻(aq) = U(OH)₄(s)

$$K_S(U(OH)_4(s)) = \frac{[U^{4+}]_{aq} [HO^-]_{aq}^4}{(C^0)^5 \alpha(U(OH)_4)} = \frac{[HO^-]_{aq}^4}{(C^0)^4}$$

pour les mêmes raisons que précédemment.

Ammoniac : $[H_3O^+]_{aq} = 10^{-4.9} \cdot (CO)_4 \Rightarrow [H_3O^+]_{aq} = 10^{-7.4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

D' ou $[H_3O^+]_{aq} = \frac{(CO)_4}{[H_3O^+]_{aq}} = 10^{-4.9} \times 10^{7.4} = 10^{-7.4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

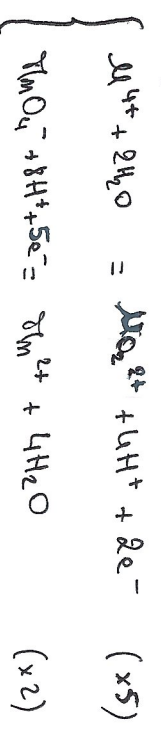
ou $pH(CO) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{aq}}{C_0}\right) = \frac{7}{4} \approx 1,75$.

q29- La superposition des diagrammes montre que MnO_2 et Cr^{2+} précipitent des domaines disjointes. Ces espèces séparent en milieu acide.

Vous donner Cr^{3+} et Mn^{2+} , qui précipitent des domaines joints donc restent solubles en solution. (précipitent un domaine de précipitation même disjoint de Cr^{2+}).

q30- $O_2(g)$ est un oxydant : les ions chrome (II) vont donc oxydés en ions chrome (III), cela en solution aqueuse (Pg: $Cr_2O_7^{2-}$ est généralement accepté)

q31- les ions chrome n'ont rien simplifié, mais les ions Mn^{4+} peuvent être oxydés par les ions permanganate MnO_4^- :



q32- à l'équilibre entre ces deux couples :

$$\begin{aligned} E_{O_2}^0(MnO_2/Mn^{4+}) &= E_{O_2}^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) \\ \Rightarrow E^0(MnO_2/Mn^{4+}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[MnO_2]_{aq} [H^+]_{aq}^4}{[Mn^{4+}]_{aq} (CO)_4}\right) \\ &= E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[MnO_4^-]_{aq} [H^+]_{aq}^8}{[Mn^{2+}]_{aq} (CO)_8}\right) \end{aligned}$$

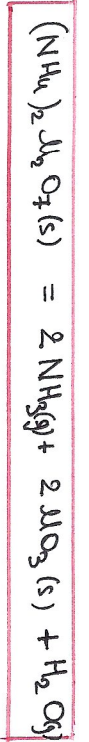
$\Rightarrow \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[MnO_2]_{aq}^5 [H^+]_{aq}^{20}}{[Mn^{4+}]_{aq}^5 (CO)^{20}} \times \frac{[Mn^{2+}]_{aq}^2 (CO)^{16}}{[MnO_4^-]_{aq}^2 [H^+]_{aq}^{16}}\right)$

$= E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(MnO_2/Mn^{4+})$

$\Rightarrow \frac{[MnO_2]_{aq}^5 [H^+]_{aq}^{20} [Mn^{2+}]_{aq}^2}{[Mn^{4+}]_{aq}^5 [MnO_4^-]_{aq}^2 (CO)^4} = K^0 = 10^{\frac{10(E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(MnO_2/Mn^{4+}))}{0,06}}$

A.N.: $K^0 = 10^{200}$

q33- calcination de $(NH_4)_2 MnO_7(s)$; produits de réaction :



Pg : la calcination consiste à chauffer un solide pour le décomposer en de plus petites molécules.