

DS 8 : Thermodynamique et Chimie des solutions

Samedi 30 mai

PTSI La Martinière Monplaisir

Durée : 2 heures

⇒ Les calculatrices sont interdites ⇐

Veiller à la clarté de la rédaction et à l'homogénéité des équations. Présenter les résultats sous forme littérale avant de faire les applications numériques. Mettre en évidence (encadrer, souligner...) les résultats. La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.

Le barème est donné à titre indicatif et pourra être légèrement ajusté au moment de la correction. Les différentes parties sont indépendantes et peuvent être abordées dans l'ordre de votre choix.

I Pompe à chaleur à gaz

On considère une mole de gaz parfait, initialement à $P_A = P_{atm} = 1 \text{ bar}$ et $T_A = T_{atm} = 280 \text{ K}$, soumise au cycle suivant :

Étape A → B : une compression adiabatique réversible, jusqu'à $P_B = 2, \text{ bar}$

Étape B → C : un refroidissement isobare, jusqu'à $T_C = 250 \text{ K}$

Étape C → D : une détente adiabatique réversible

Étape D → A : un réchauffement isobare

On souhaite réaliser une pompe à chaleur basée sur le cycle décrit ci-dessus.

Pour la suite, on prendra $\gamma = 1,4$. On notera $\beta = \frac{P_B}{P_A}$ le taux de compression de l'installation. Les capacités thermiques à volume et pression constante du gaz sont notées respectivement C_V et C_P .

1. Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron.
2. Déterminer l'expression de T_B en fonction des données du problème. Faire l'application numérique.
3. Déterminer l'expression du transfert thermique Q_{BC} échangé par le gaz avec l'extérieur lors de l'étape B → C. Faire l'application numérique et commenter.
4. Déterminer la valeur de la température au point D en fonction des données du problème. Faire l'application numérique.
5. Calculer la variation d'entropie ΔS_{BC} du gaz lors du transfert thermique B → C. En déduire la quantité d'entropie créée. Faire l'application numérique et commenter.
6. Exprimer l'efficacité ε du cycle en fonction d'un transfert thermique et d'un travail convenablement choisis, l'installation étant utilisée en mode chauffage.
7. Déterminer alors l'efficacité du cycle en fonction de β , γ , et du rapport $\frac{T_A}{T_C}$. Faire l'application numérique.
8. Retrouver l'efficacité de Carnot ε_C pour une pompe à chaleur fonctionnant entre deux sources de température T_{ch} et T_{fr} . Quelles températures du cycle pourrait-on identifier à T_{ch} et T_{fr} ? Comparer alors les valeurs numériques de ε et ε_C .

Données :

- aide numérique $2^{0,4/1,4} \simeq 1,2$.
- Constante des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Variations d'entropie du GP :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{Vm} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

avec C_{Vm} la capacité thermique molaire à volume constant

II Diagramme E-pH - Étude de l'hydrazine

L'hydrazine est un composé azoté de formule brute N_2H_4 .

II.1 Oxydoréduction

L'azote N est à la deuxième ligne et la quinzième colonne de la classification périodique.

1. Rappeler le numéro atomique et la configuration électronique de l'atome d'azote.
2. Établir le schéma de Lewis de l'hydrazine.
3. Déterminer le degré d'oxydation des atomes d'azote dans les espèces N_2H_4 , $N_2H_5^+$, $N_2H_6^{2+}$ et N_2 .

On reproduira sur la copie et on complètera le tableau suivant :

espèce	N_2H_4	$N_2H_5^+$	$N_2H_6^{2+}$	N_2
n.o				

4. Écrire les demi équations électroniques des couples N_2/N_2H_4 , $N_2/N_2H_5^+$ et $N_2/N_2H_6^{2+}$.

Une application de l'hydrazine est la pile à hydrazine, amenée à concurrencer la pile à hydrogène. Elle met en présence les couples N_2/N_2H_4 et O_2/H_2O , dans un milieu fortement basique (on prendra pH = 14). Les réactifs sont l'hydrazine et le dioxygène présent dans l'air. On prendra $[N_2H_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ et on rappelle que l'air est constitué à 20% d' O_2 et 80% de N_2 .

On donne $E^0(N_2/N_2H_4) = -0,33 \text{ V}$ et $E^0(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V}$.

5. Déterminer la réaction de fonctionnement de la pile à hydrazine, et évaluer sa constante de réaction.
6. Déterminer la fem à vide de la pile ainsi constituée.

II.2 Étude du diagramme potentiel - pH

7. Écrire les réactions d'équilibre acido-basiques entre l'hydrazine N_2H_4 et l'ion $N_2H_5^+$ d'une part, et entre $N_2H_5^+$ et $N_2H_6^{2+}$ d'autre part. Placer les domaines de prédominance des trois espèces sur une échelle de pH.

8. Comment peut-on qualifier l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$?

9. Quel type d'équilibre peut-il s'établir entre l'hydrazine et ses acides d'une part, et le diazote d'autre part ? Quel rôle joue alors ce dernier ?

10. Associer aux domaines A, B, C et D du diagramme E-pH de la fig. II.1 les espèces N_2 , N_2H_4 , $N_2H_5^+$ et $N_2H_6^{2+}$. On reproduira sur la copie et on complètera le tableau suivant :

domaine	A	B	C	D
espèce				

11. Justifier le tracé des frontières des domaines de prédominance de N_2H_4 , $N_2H_5^+$, $N_2H_6^{2+}$. En déduire numériquement les constantes d'acidité $pK_{a,1}$ et $pK_{a,2}$ (avec $pK_{a,1} < pK_{a,2}$).

12. Déterminer la pente de la frontière entre les espèces N_2 et N_2H_4 . Par analogie, donner sans calcul excessif les pentes des frontières $N_2/N_2H_5^+$ et $N_2/N_2H_6^{2+}$.

13. Le diagramme E-pH est représenté avec la convention $P_{N_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$. Déterminer la convention retenue pour la concentration des espèces en solution.

14. Retrouver, à partir du diagramme, le potentiel standard du couple N_2/N_2H_4 .

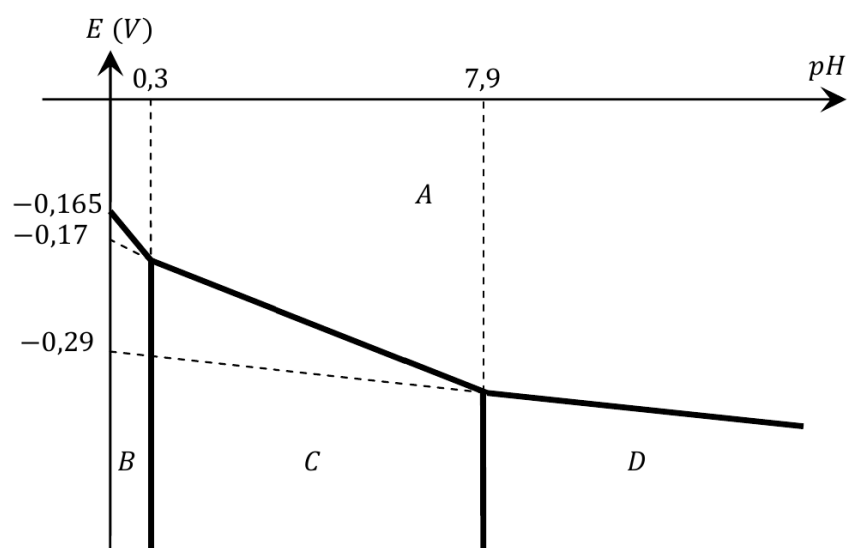


FIGURE II.1 – Diagramme E-pH de l'hydrazine à 298 K.