

DM - Vacances Toussaint 2023

Sujet en 5 parties indépendantes.

- Partie I et II : Thermodynamique de sup
- Partie II : Mécanique des fluides
- Partie IV : Diagramme d'état
- Partie V : Chimie Acide/base

Commencer chaque nouvelle partie sur une copie double séparée.

Attention à la numérotation des questions, à la mise en évidence des résultats importants : encadrer les formules littérales, souligner les applications numériques, souligner les mots clés importants.

Soigner la typographie et l'orthographe.

Partie I : Moteur à explosion

Présentation générale

Le moteur à explosion a été proposé par le français Beau de Rochas en 1862, et construit par l'allemand Nikolaus Otto en 1876. Dans un tel moteur, la détonation du mélange air-carburant est provoquée par une étincelle produite par la bougie d'allumage, et ce à chaque fois que le piston atteint le point haut de sa course, ce qui le renvoie en bas et permet ainsi de fournir de l'énergie cinétique.

Nous étudions ici le cycle du moteur quatre temps, ainsi appelé car à chaque cycle le piston effectue quatre courses complètes (soit deux aller-retour) au sein du cylindre.

Il est évident que le cycle réellement effectué par le moteur est complexe, et ne peut être étudié qu'au prix d'une modélisation qui implique des hypothèses simplificatrices. Nous allons par exemple supposer les gaz parfaits, et les détenteurs ou les compressions seront d'un type qui s'étudie facilement (adiabatique, isobare, etc.).

L'objectif d'une telle modélisation est par exemple de pouvoir prédire de quelles variables dépend le rendement, et comment celui-ci évolue lorsque l'on modifie ces variables. Les ordres de grandeurs et les sens de variations seront très probablement les mêmes que pour le moteur réel. Une modélisation simple permet également de comparer différents types de moteurs entre eux (le cycle Beau de Rochas, le cycle Diesel, le cycle de Stirling, etc.).

Une étude plus fine peut se faire en relâchant certaines hypothèses (équation d'état des gaz plus complexe, vraie dépendance en T des capacités thermiques, etc.), mais au prix de plus de calculs. Enfin, des simulations numériques peuvent aussi être utilisées.

Description du cycle et de sa modélisation

Hypothèses générales :

- Le mélange air-carburant est modélisé par un gaz parfait, d'exposant adiabatique $\gamma = 1.4$ supposé indépendant de la température.
- Le gaz constitue un système fermé de n moles, de capacité thermique à volume constant $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$.

L'animation suivante aide beaucoup à comprendre le fonctionnement du cycle : http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/genevieve_tulloue/Thermo/Machines/4temps.php

Le cycle de Beau de Rochas et sa modélisation sont les suivants :

- On part en A d'un cylindre rempli d'un mélange air-carburant, avec le piston au point mort bas (en bas du cylindre). Le piston monte jusqu'au point mort haut en B : le gaz est donc comprimé.

Modèle : cette compression est supposée adiabatique et réversible.

Justifications : la compression est assez rapide pour que les échanges de chaleur avec l'extérieur n'aient pas lieu (hypothèse adiabatique) ; le mouvement du piston est lent par rapport à la vitesse du son, ce qui fait que la transformation est quasi-statique, et les frottements pas trop importants (hypothèse réversible).

- Au point B , la bougie fournit une étincelle qui déclenche l'explosion du mélange. Cette combustion apporte de la chaleur au gaz. En conséquence, la pression augmente jusqu'au point C .

Modèle : cette augmentation de pression est supposée isochore.

Justification : elle a lieu au point mort haut, et la pression augmente très rapidement par rapport à la variation de volume.

C'est au cours de cette étape qu'a lieu l'apport de chaleur au système (chaleur fournie par la "source chaude" dans le modèle des machines dithermes).

- Entre C et D , le piston est éjecté vers l'extérieur à cause de l'augmentation de pression jusqu'à ce qu'il atteigne le point mort bas. Il s'agit donc d'une détente.

Modèle : on suppose cette détente adiabatique réversible.

- Au point D , il y a dans le cylindre un mélange air-carburant qui a déjà brûlé. Il faut donc évacuer ces gaz et les remplacer par un mélange "neuf" prêt à brûler à nouveau. C'est le rôle de l'aller-retour $A \rightarrow A' \rightarrow D$.

- Au point D , la soupape d'éjection s'ouvre. La pression retombe donc à la pression atmosphérique.
- De D à A' , la soupape d'éjection est toujours ouverte et le piston remonte, ce qui éjecte tout le gaz vers l'extérieur.
- De A' à A , la soupape d'éjection est fermée et la soupape d'admission est ouverte. Le piston redescend, ce qui remplit le cylindre avec un mélange air-carburant nouveau.

Modèle : on ignore l'aller-retour $A-A'$ dans le modèle du cycle. Au lieu de cela, on suppose que de D à A le mélange revient à la pression atmosphérique à cause de l'ouverture de la soupape, de façon isochore jusqu'en A . Dans le modèle le mélange reste donc le même, mais il est prêt à brûler à nouveau. C'est au cours de cette étape que le gaz cède de la chaleur à la "source froide" dans le modèle des machines dithermes (donc ici à l'atmosphère extérieure).

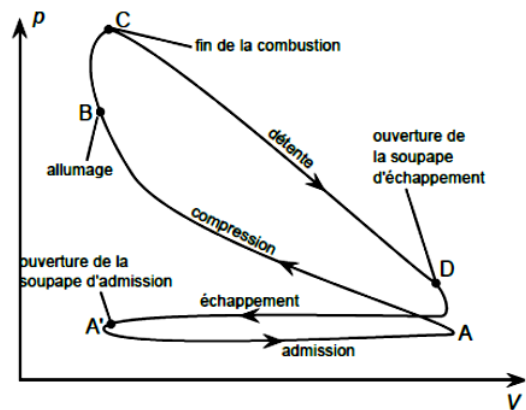
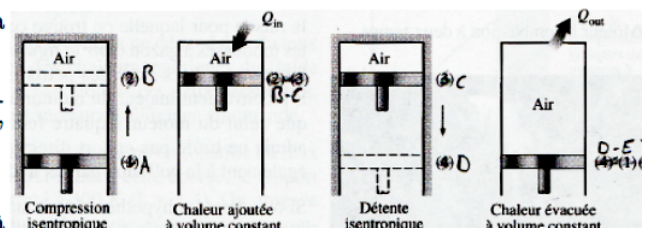


Diagramme du cycle réel en haut, et du cycle modèle en bas.



Représentation des étapes du cycle théorique (les soupapes d'admission et d'échappement ne sont pas représentées, et donc l'aller-retour AA' est ignoré ici).

Questions

Dans tout ce qui suit, nous utilisons uniquement le cycle modèle.

- 1 - Reproduire le diagramme du cycle modèle, et indiquer sur chacune des quatre courbes s'il s'agit d'une compression adiabatique réversible, d'une détente adiabatique réversible, d'un apport de chaleur isochore, ou d'une évacuation de chaleur isochore.

L'objectif est ensuite de calculer le rendement théorique. Les données sont les suivantes : le rapport entre le volume maximal et le volume minimal du cylindre lors de la course du piston est $\alpha = V_A/V_B$, et on prendra la valeur typique (pour un moteur à essence) de 10 ; la pression en A est la pression atmosphérique $p_A = p_0 = 1.0 \text{ bar}$. On prend $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 2 - (a) - Exprimer le transfert thermique Q_{BC} fourni au système lors de l'étape $B \rightarrow C$, en fonction de R , n , γ , T_B et T_C .
 (b) - Quel est le signe de Q_{BC} ? D'après la description du début de l'énoncé, qu'est ce qui produit cette chaleur ?
- 3 - (a) - Exprimer le transfert thermique Q_{DA} fourni au système lors de l'étape $D \rightarrow A$, en fonction de R , n , γ , T_D et T_A .
 (b) - Quel est le signe de Q_{DA} ? D'après la description du début de l'énoncé, que se passe-t-il ?
- 4 - (a) - Exprimer le travail W fourni au système lors d'un cycle en fonction de Q_{BC} et de Q_{DA} .
 (b) - Quel doit être le signe de ce travail si l'on veut que le système fournisse effectivement un travail au milieu extérieur (donc au piston puis au reste de la chaîne de transmission) ?
 Au cours du cycle, lors de quelles étapes ce travail est-il produit ?
- 5 - Définir le rendement thermique η . Puis l'exprimer en fonction de Q_{BC} et Q_{DA} . L'exprimer ensuite en fonction de T_A , T_B , T_C , T_D .
- 6 - (a) - Exprimer le rendement thermique en fonction de γ et du rapport des volumes α uniquement.
 (b) - Faire l'application numérique. Comment varie η en fonction du rapport de compression α ?
 (c) - Les rendements des moteurs réels de ce type varient entre 25 et 30%. Comment peut-on expliquer les différences entre le rendement théorique et le rendement réel ?
- 7 - Pour avoir une idée des contraintes exercées sur les matériaux (cylindre, piston), on veut calculer la pression et la température maximales atteintes lors du cycle. Ceci a lieu au point C .
 On prend encore $\alpha = 10$. On donne $p_A = p_0 = 1.0 \text{ bar}$, $T_A = 17^\circ\text{C}$ (température de l'atmosphère), et on indique que la chaleur apportée lors de la combustion (étape BC) est $q_m = 23 \text{ kJ/mol}$ (la combustion de n moles de mélange apporte donc une chaleur nq).
 (a) - Exprimer la température en B en fonction de α , γ et T_A . Faire l'application numérique.
 (b) - Exprimer la température en C en fonction de T_B , q_m , γ et R . Faire l'application numérique.
 (c) - Exprimer puis calculer la pression en C .

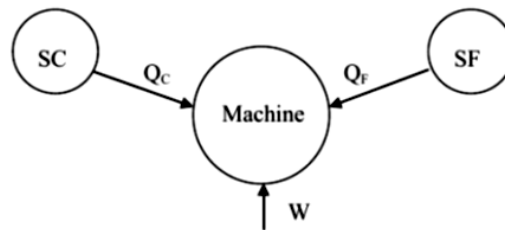
Partie II : Chauffage d'une habitation

Introduction

Au quotidien, nous utilisons l'énergie sous différentes formes et avec différents appareils. Dans ce problème, nous allons nous intéresser au fonctionnement de machines motrices et réceptrices dont le rôle est de transformer une forme d'énergie en une autre, notamment mécanique et thermique, et bien sûr électrique. La machine thermique imaginée par Carnot en 1824 fonctionne, de façon cyclique, au contact de deux thermostats appelés aussi sources de chaleur dont la température est considérée comme constante. L'objectif de Carnot fut d'optimiser le rendement et l'efficacité de ces machines. Les notations utilisées sont les suivantes :

- W : transfert mécanique ou travail échangé entre la machine et l'extérieur.
- Q : transfert thermique ou chaleur échangée entre la machine et l'extérieur.
- S_C : source chaude à la température T_C . Elle échange la chaleur Q_C avec la machine.
- S_F : source froide à la température T_F . Elle échange la chaleur Q_F avec la machine.

Par convention $T_C > T_F$.



W , Q_C et Q_F seront donc positifs lorsque la machine reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'elle cède de l'énergie à l'extérieur.

I Machines thermiques et principes de la thermodynamique

- 1 - Préciser les signes de W , Q_C , Q_F pour le fonctionnement de trois types de machines : moteur (M), réfrigérateur (RF) et pompe à chaleur (PAC).
- 2 - Définir, en fonction de Q_C , Q_F et W , le rendement η du moteur, ainsi que les efficacités e_{RF} et e_{PAC} du réfrigérateur et de la pompe à chaleur.
- 3 -
 - a - Si l'évolution des machines est réversible, exprimer les relations données par les deux principes de la thermodynamique. On rappelle que chaque machine fonctionne de façon cyclique.
 - b - En déduire, dans cette évolution réversible, le rendement de Carnot η_C et les efficacités e_{RF} et e_{PAC} en fonction des températures.
- 4 - On suppose maintenant un fonctionnement irréversible du moteur. On note σ l'entropie créée.
 - a - Que devient l'expression du second principe écrite précédemment ?
 - b - Montrer que la nouvelle expression du rendement du moteur s'écrit : $\eta = \eta_C - \sigma T_F / Q_C$.
Ce rendement est-il plus grand ou plus petit que η_C ?
 - c - Au cours d'un cycle moteur, une masse donnée de gaz échange le travail $W = -15 \text{ kJ/cycle}$. Le degré d'irréversibilité, défini par $r = \eta / \eta_C$, vaut 0.94. On donne $T_C = 1450 \text{ K}$ et $T_F = 290 \text{ K}$.
Calculer les transferts thermiques Q_C et Q_F échangés au cours d'un cycle ainsi que la valeur de σ .

II Chauffage d'une habitation

On souhaite maintenir la température d'une habitation (H) à la température $T_H = 20^\circ\text{C}$, alors que la température de l'extérieur (E) est égale à $T_E = 0.0^\circ\text{C}$. Pour cela on doit fournir à la maison la puissance thermique $\Phi = 12\text{ kW}$ qui correspond aux pertes thermiques.

On propose dans cette partie de comparer différents procédés de chauffage.

- 5 - On chauffe directement la maison en utilisant du bois comme combustible. Déterminer la masse m_B de bois consommée par heure sachant que le pouvoir calorifique du bois est : $q_B = 18\text{ MJ/kg}$.
- 6 - On utilise maintenant une PAC fonctionnant réversiblement.
 - a - Calculer l'efficacité e_1 de la PAC.
 - b - En déduire la puissance électrique du moteur alimentant la PAC.
- 7 - On imagine maintenant que le bois est utilisé pour maintenir la température $T = 573\text{ K}$ d'un réservoir (R) qui sert de source chaude à un moteur dont la source froide est constituée par l'habitation (H).

Le travail fourni par le moteur est intégralement transformé en énergie électrique. Celle-ci sert à alimenter une PAC fonctionnant réversiblement entre (H) qui sert de source chaude et (E) qui sert de source froide.

Le schéma de fonctionnement est celui de la figure 1.

On note Q la quantité de chaleur fournie par le bois et transmise au moteur par l'intermédiaire du réservoir.

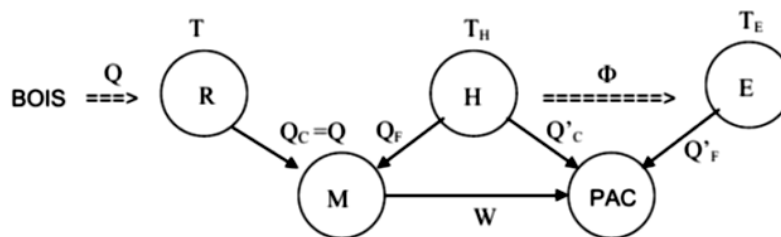


Figure 1

- a - Préciser les signes de Q_C , Q'_C , Q_F , Q'_F et de W .
 - b - Exprimer, en fonction de Q et des températures, la chaleur Q_H reçue par l'habitation de la part des deux machines (M et PAC), qui fonctionnent de façon réversible.
 - c - En déduire la masse m'_B de bois consommée par heure. Comparer m'_B et m_B et commenter.
- 8 - Le fluide utilisé à l'intérieur de la PAC est de l'air, que l'on choisit de modéliser comme un gaz parfait, d'exposant adiabatique $\gamma = 1.4$ constant. On rappelle, dans le cadre de ce modèle, les expressions $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$ et $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ des capacités thermiques à pression et volume constant.

On ne lui fait pas décrire un cycle de Carnot (deux isentropiques et deux isothermes), car les échanges thermiques effectués à l'aide d'isothermes sont extrêmement lents et requièrent des échangeurs thermiques de longueur quasi infinie. Les échanges thermiques isothermes ne sont donc pas utilisés en pratique.

On remplace donc les deux isothermes par deux échanges thermiques isobares. L'inconvénient est que pour un tel échange thermique, la température du gaz et du thermostat ne sont pas identiques, cette inhomogénéité de température induit donc une irréversibilité et conséquemment une baisse de rendement.

La suite de cette question cherche à exprimer cette baisse de rendement, en passant par un calcul de l'entropie créée.

Le cycle comporte deux isentropiques (AB et CD) et deux isobares (BC et DA).

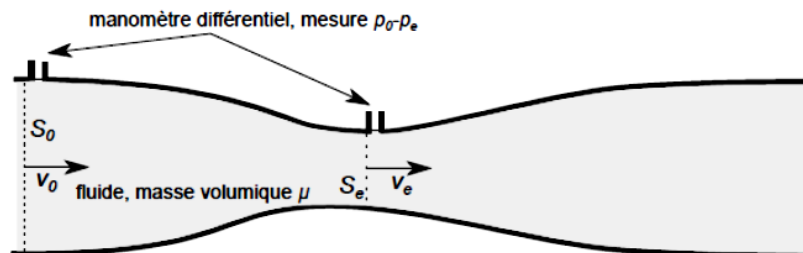
- a - Tracer l'allure du cycle dans un diagramme p en fonction de V . On indiquera le sens de parcours.

- b** - On donne $p_A = 10$ bars, $T_A = 293$ K, $p_C = 1.0$ bar, $T_C = 273$ K. Calculer T_B et T_D .
- c** - Sur quelle portion du cycle a lieu l'échange de chaleur avec la source chaude (donc avec l'intérieur de la maison) ? Et avec la source froide (donc l'extérieur) ?
- d** - On souhaite avoir l'expression de l'entropie créée lors de ces deux échanges thermiques.
 On suppose pour simplifier que chacun de ces échanges a lieu de la façon suivante : une quantité de matière n de gaz (système fermé) est isolée dans un compartiment et placée au contact d'un thermostat à T_0 (T_0 vaut ainsi soit la température de la source chaude lors de l'échange avec la source chaude, soit celle de la source froide lors de l'échange avec la source froide). Le gaz reçoit de la part de ce thermostat un transfert thermique Q lors d'une évolution isobare. Le gaz passe d'une température initiale notée T_i à la température finale égale à celle du thermostat.
 Donner l'expression du transfert thermique Q reçu par le gaz, puis de l'entropie créée S_c lors de cet échange thermique, en fonction de T_i , T_0 , n , R et γ .
 On donne pour cela l'expression suivante, pour un gaz parfait en évolution isobare passant d'une température T_1 à une température T_2 : $\Delta S = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$.
- e** - Appliquer la question précédente pour donner l'expression puis la valeur de l'entropie créée par mole de gaz (S_c/n) lors de l'échange thermique de B vers C, puis pour celui de D vers A.
- f** - On admet qu'un raisonnement identique à celui de la question 4b, mais pour une pompe à chaleur, mène à l'expression suivante de l'efficacité : $e_2 = \frac{T_{s-c}}{T_{s-c} - T_{s-f} + T_{s-c} T_{s-f} \sigma / |Q_{s-c}|}$, avec T_{s-c} la température de la source chaude, T_{s-f} celle de la source froide, σ l'entropie créée au cours d'un cycle, et Q_{s-c} le transfert thermique reçu par la machine de la part de la source chaude lors d'un cycle.
 On admet également que Q_{s-c} est donné par $\frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_{s-c} - T_D)$, avec n la quantité de matière impliquée lors d'un cycle.
 En déduire l'efficacité de la pompe à chaleur considérée ici. La comparer à e_1 .

Partie III : Etude de dispositifs de mesure de vitesse

L'objectif de ce DM est d'étudier deux exemples de dispositifs qui permettent de mesurer la vitesse d'un écoulement (et donc son débit volumique).

Document 1 : Dispositif de mesure à dépression



Ce type de dispositif s'utilise pour les écoulements dans des conduites. Il utilise une conséquence de la loi de Bernoulli : l'apparition d'une dépression dans un étranglement et le lien qui existe entre pression et vitesse. Dans la situation de la figure ci-dessus, on peut en effet écrire la relation de Bernoulli :

$$\frac{p_0}{\mu} + \frac{1}{2}v_0^2 = \frac{p_e}{\mu} + \frac{1}{2}v_e^2. \quad (1)$$

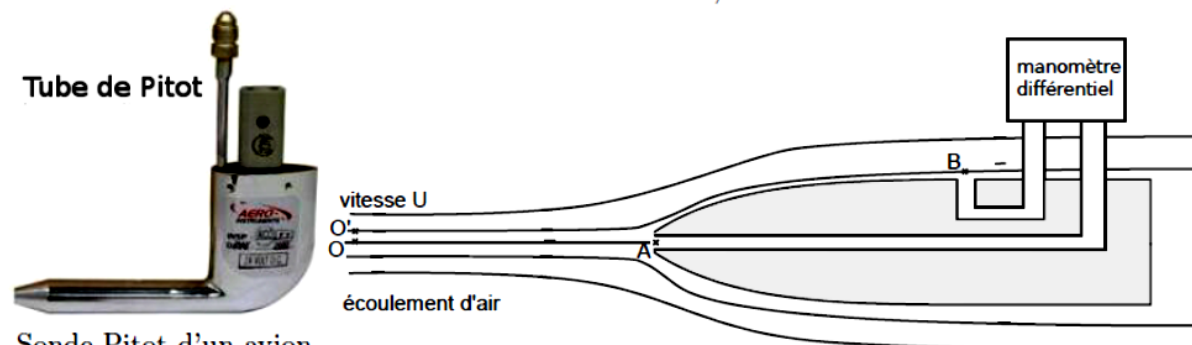
Par conservation du débit volumique, on en déduit que $v_e > v_0$, et par la relation de Bernoulli on en déduit que $p_e < p_0$. Il s'agit de l'effet Venturi (du nom du physicien italien qui l'a découvert vers 1800), qui indique que pour l'écoulement d'un fluide incompressible la pression diminue si la section diminue. C'est cet effet qui est exploité dans les pompes à vide en laboratoire de chimie.

Revenons au dispositif. L'objectif est de mesurer v_0 . Les grandeurs connues sont : les sections S_0 et S_e (indiquées par le fabricant), et la différence de pression entre les sections 0 et e (mesurée par un manomètre différentiel). À l'aide de ces informations, on remonte facilement à la valeur de la vitesse v_0 .

Un des avantages de ce dispositif, outre sa bonne précision (qui atteint facilement 2%), est la faible perturbation induite sur l'écoulement (faible perte de charge singulière). Cette perte de charge peut d'ailleurs être mesurée en plaçant un manomètre à l'endroit où la section redevient égale à S_0 , et en comparant avec le premier manomètre.

Document 2 : Dispositif de mesure à pression dynamique : la sonde Pitot

La sonde ou tube de Pitot est également un dispositif de mesure de vitesse qui exploite la relation de Bernoulli. Il est utilisé pour les écoulements d'air, et on en trouve en particulier sur les avions afin de mesurer la vitesse de vol par rapport au vent. Un certain nombre d'accidents aériens sont d'ailleurs liés à une défaillance des sondes Pitot (par exemple https://fr.wikipedia.org/wiki/Tube_de_Pitot à la rubrique "accidents aériens"). Les sondes Pitot sont également utilisées en soufflerie, comme anémomètre dans les stations météo ou sur les bateaux, et même sur les Formules 1.



Sonde Pitot d'un avion de ligne. Elle mesure environ 20 cm.

Représentation des lignes de courant autour de la sonde.

Regardons le schéma à droite ci-dessus pour en expliquer le fonctionnement. On se place dans le référentiel où la sonde est immobile. Le fluide est de l'air en écoulement subsonique, supposé parfait et incompressible, de masse volumique μ . On néglige toutes les différences de hauteur.

- La vitesse que l'on veut mesurer est la vitesse U , qui est égale à celle en O et en O'.
- Les points O et O' sont très proches, si bien que $p_O = p_{O'}$ et $v_O = v_{O'} = U$.
- Le point A est appelé point d'arrêt. La vitesse du fluide en ce point est quasi nulle. (L'ouverture dans la sonde est bouchée au bout, donc il n'y a pas d'écoulement dans la sonde.)
- Au point B, l'écoulement est à nouveau horizontal, et on a donc $v_B = v_{O'} = U$.

Il faut prendre garde à appliquer la relation de Bernoulli le long d'une ligne de courant. Ici, on peut appliquer la relation de Bernoulli le long de la ligne de courant entre les points O et A, ainsi que le long de la ligne de courant entre les points O' et B. On montre alors que l'on a

$$U = \sqrt{\frac{2(p_A - p_B)}{\mu}}. \quad (2)$$

Il suffit donc de mesurer la différence de pression $p_A - p_B$ pour obtenir la vitesse de l'écoulement. Sur un dispositif industriel ou aéronautique, ceci est effectué à l'aide d'un capteur manométrique différentiel qui utilise des jauges de contrainte.

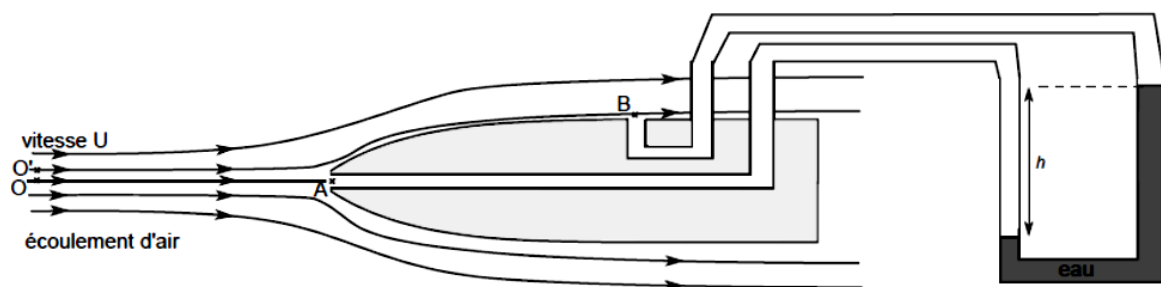
En salle de TP, on peut relier le point B à l'entrée d'un tube en U, et le point A à l'autre entrée du tube. Le tube contient un liquide incompressible de masse volumique ρ (de l'eau par exemple), immobile en régime stationnaire. Introduisons un point A' à la surface du liquide dans le tube en U du côté qui communique avec A, et de même un point B' à la surface du liquide mais de l'autre côté. On peut donc appliquer la relation de la statique des fluides, dans le liquide, entre les points A' et B' (la masse volumique qui intervient est alors ρ , celle du liquide).

D'autre part, le fluide est immobile dans les tuyaux entre B et B', et entre A et A'. On peut donc ici aussi appliquer la relation de la statique des fluides (la masse volumique qui intervient est alors μ , celle de l'air).

On montre alors, en négligeant certains termes qu'on a la relation suivante :

$$p_A - p_B = \rho gh. \quad (3)$$

Il suffit donc de mesurer h pour en déduire $p_A - p_B$, et donc par la formule 2 d'en déduire la vitesse U de l'écoulement.



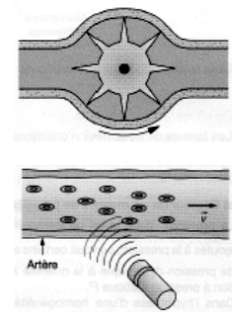
Document 3 : Données

- Masse volumique de l'eau (à 20 °C, 1 bar) : $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.
- Masse volumique de l'air (à 20 °C, 1 bar) : 1.2 kg/m^3 .

Document 4 : D'autres dispositifs

Il existe évidemment d'autres dispositifs. Par exemple :

- Le compteur volumétrique, qui équipe par exemple les compteurs d'eau domestiques ou les pompes à essence. Le principe est que l'écoulement remplit et vide un organe de volume connu, ici le volume entre deux dents d'une roue dentée. Ces compteurs sont très précis, mais perturbent significativement l'écoulement.
- Les capteurs par effet Doppler, utilisés en médecine pour l'écoulement sanguin. Une onde ultrasonore est envoyée sur l'artère, et l'onde renvoyée vers le détecteur est décalée en fréquence. Ce décalage permet de remonter à la vitesse. Cette mesure ne perturbe pas l'écoulement.



Questions

1. On s'intéresse au dispositif de mesure à dépression.

- Rappeler les hypothèses qui permettent de dire que le débit volumique est constant sur toute section droite. On supposera qu'elles sont vérifiées.
- Rappeler les hypothèses qui permettent d'écrire la relation de Bernoulli (équation 1). On supposera qu'elles sont vérifiées.
- Que faut-il supposer en plus sur l'utilisation du dispositif pour pouvoir négliger les termes en gz dans l'écriture de la relation de Bernoulli ?
- Montrer qu'on a bien, comme l'affirme le texte, $v_e > v_0$ et $p_e < p_0$.
- À partir de la relation de Bernoulli, et de la relation de conservation du débit volumique, donner l'expression de la vitesse v_0 en fonction de la différence de pression $\Delta p = p_0 - p_e$ et du rapport S_0/S_e .
- Application numérique : quelle est la différence de pression que l'on mesurerait pour un écoulement de débit $D_v = 5.0 \text{ m}^3/\text{h}$ dans une conduite de diamètre $d_0 = 5.0 \text{ cm}$, avec un dispositif d'étranglement tel que $S_0/S_e = 2.5$?

2. On s'intéresse ensuite à la sonde Pitot.

- En suivant la démarche proposée dans le document, démontrer la relation 2.
Application numérique : quelle sera la différence de pression mesurée pour un avion volant à 800 km/h ?
- Démontrer également l'équation 3 en suivant les indications du document. (Attention à bien être rigoureux, à ne pas confondre μ et ρ , et à détailler les étapes.)
Application numérique : quelle différence de hauteur trouve-t-on pour une vitesse de 50 km/h ?

Partie IV : Diagramme d'état

On a représenté, dans la figure VIII.1 ci-dessous, la courbe de saturation dans un diagramme de Clapeyron pour l'ammoniac pur accompagné de la courbe correspondante dans un diagramme de phase (P, T).

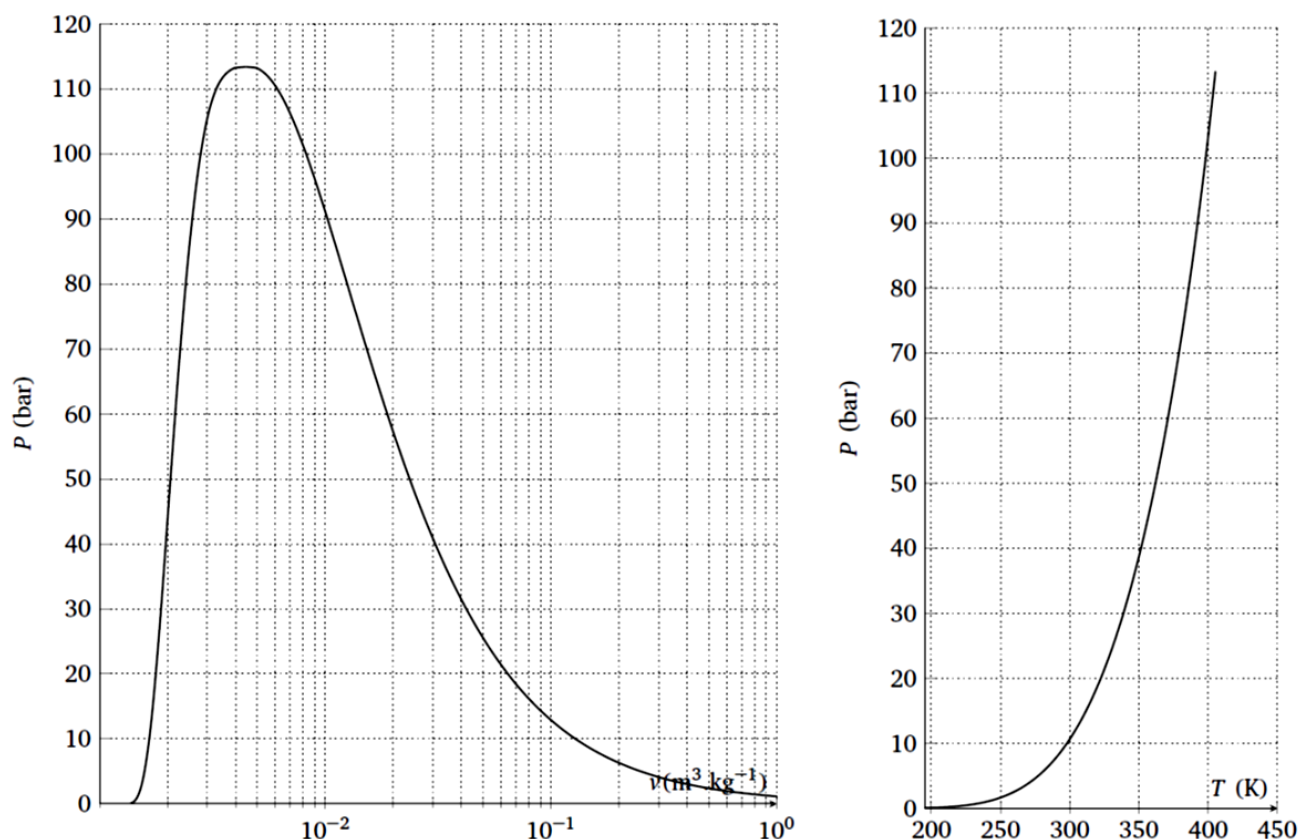


Figure VIII.1 – Tracé de la courbe de saturation à partir de données thermodynamiques pour l'ammoniac NH_3 .

- (1) Placer dans les deux courbes précédentes les différents états (liquide, gazeux, diphasé) de l'ammoniac. Évaluer la température, la pression et le volume massique au point critique.
- (2) 5,0 moles d'ammoniac gazeux maintenues à 350 K sont comprimées (on suppose que l'on a une succession d'équilibre) depuis une pression initiale de 20 bar pour atteindre une pression finale de 80 bar. Déterminer, après avoir tracé dans le diagramme de Clapeyron l'isotherme correspondant à $T = 350$ K :
 - (a) La pression P_1 à laquelle apparaît la première goutte de liquide et le volume V_1 alors occupé par le système.
 - (b) La pression P_2 à laquelle disparaît la dernière bulle de vapeur et le volume V_2 alors occupé par le système.
 - (c) Le titre en vapeur et la pression P_3 lorsque le volume du système est $V_3 = 0,85$ L.
 - (d) Si on suppose l'ammoniac parfait, quel était son volume initial V_{ini} ?
 - (e) Si on suppose l'ammoniac liquide incompressible, quel sera son volume à l'état final V_f ?

Donnée : masse molaire de l'ammoniac : $M = 17 \text{ g.mol}^{-1}$.

- (3) Une bouteille de volume $V = 100$ L, initialement vide, est remplie progressivement par ajout d'ammoniac. On note m la masse totale d'ammoniac insérée dans la bouteille. Le remplissage est supposé être effectué à la température ambiante constante de 300 K.
 - (a) À partir de quelle masse introduite m_{min} la bouteille comportera-t-elle nécessairement un peu d'ammoniac liquide ?
 - (b) Supposons le liquide incompressible : quelle masse maximale d'ammoniac peut-on introduire dans cette bouteille ?

- (4) On considère deux bouteilles de 100 L : l'une remplie avec une masse $m_1 = 50$ kg, l'autre avec une masse $m_2 = 5,0$ kg. Laissez à l'air libre en été, la température des bouteilles augmente.

- (a) Justifier grâce au diagramme que, si l'élévation de température est suffisante, dans la première bouteille, une liquéfaction va avoir lieu, alors que dans la deuxième bouteille c'est une vaporisation.

Pour les deux bouteilles précédentes, on a tracé l'évolution de la pression en fonction de la température. On obtient les courbes de la figure VIII.2 ci-dessous.

- (b) Justifier l'allure commune des courbes de la figure VIII.2 pour des températures assez faibles et retrouver les valeurs de pression de rupture de l'allure pour chaque bouteille en comparant avec la figure VIII.1.
- (c) Expliquer en quoi le sur-remplissage de la bouteille 1 est un danger en cas d'élévation violente de température.
- (d) Conclure : au-dessus de quel volume massique limite faut-il se placer lors du remplissage pour éviter ce problème ?

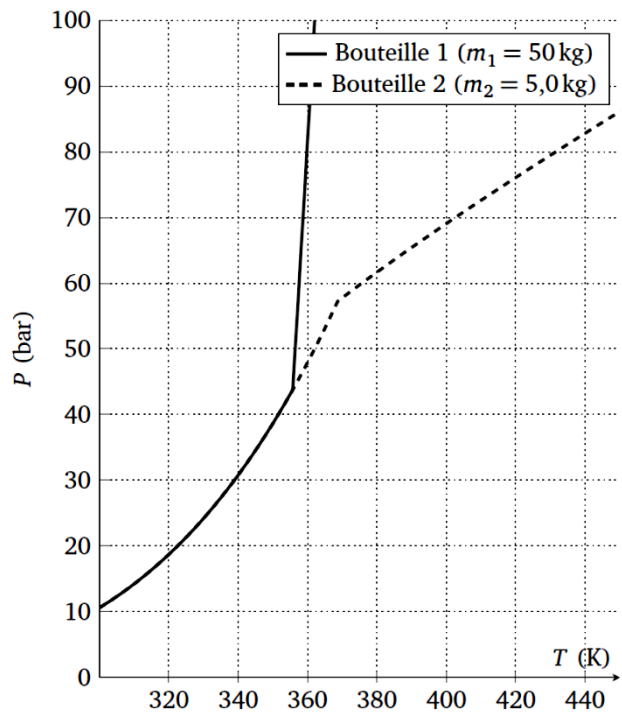
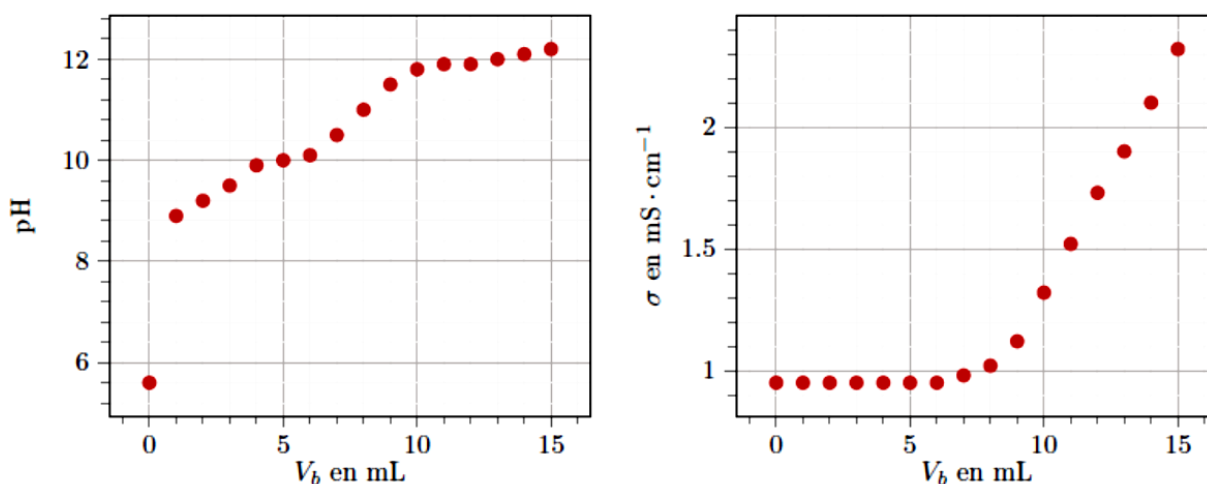


Figure VIII.2 – Tracé de la pression en fonction de la température pour les deux bouteilles.

Partie V : Dosage de l'ammoniac

Les ammonitrates (NH_4NO_3) sont des engrais ; ils se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34,5 % en élément azote.

Pour doser un engrais commercial, on prépare un litre d'une solution notée *A*, contenant 6,35 g d'ammonitrate commercial. Le dosage des ions ammonium de la solution *A* par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution *B*) de concentration exacte égale à $0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.



1. Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?
2. Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?
3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium.

Dans un bécher, sont placés :

- les électrodes du pH-mètre ;
- la cellule de conductimétrie ;
- $V_a = 10 \text{ mL}$ de solution *A* ;
- $V_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ mL}$ d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution *B* de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité (en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe ci-dessus.

4. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie Λ° .
5. À partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution *B*. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.
6. Donner la concentration des ions ammonium de la solution *A* en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
7. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium, puis en élément azote ou azote total.

Données :

Conductivités molaires ioniques limites à 25°C :

- $\Lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{NH}_4^+) = 7,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.