

## DS N°10 du 19 mai 2020

## THERMODYNAMIQUE

- Les questions doivent être clairement séparées.
- Toute réponse doit être introduite par le numéro de la question et un titre, elle doit être justifiée.
- La rédaction doit être claire et concise.
- Les résultats doivent être encadrés.
- Les différents exercices sont à démarrer sur une nouvelle page.
- Vérifiez l'homogénéité des résultats.

**Étude du moteur à biodiesel**

Les carburants biodiesels sont compatibles avec les moteurs diesels des véhicules.

L'oléate de méthyle de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$  est le carburant biodiesel qui est étudié dans cette partie.

On idéalise le fonctionnement de ce moteur en considérant que le système ferme constitue de  $n$  moles de gaz parfait parcourt le cycle réversible schématisé sur le diagramme de Clapeyron Pression-Volume donne à la figure 1. Le cycle est décomposé en plusieurs parties décrites ci-dessous.

- Une compression adiabatique a lieu de A à B.
- La combustion démarre en B et il s'ensuit une première phase isochore de B à C.
- La combustion se poursuit dans une phase isobare de C à D.
- Une détente adiabatique a lieu de D à E.
- Une phase isochore a lieu de E à A.

La température dans l'état A est  $T_A = 300\text{K}$

La combustion est prise en compte de façon abstraite : on ne se préoccupe pas des modifications dans la composition du système dues à la réaction chimique ; on considère que la combustion est équivalente à un apport de chaleur au gaz effectuant le cycle, durant les phases  $B \rightarrow C$  et  $C \rightarrow D$ .

On adopte les notations suivantes :  $\alpha = \frac{V_A}{V_B} = 18$ ,  $\beta = \frac{V_D}{V_C} = 1,8$ ,  $\delta = \frac{P_C}{P_B} = 2,5$ .

On note  $C_{vm}$  la capacité thermique molaire à volume constant de l'air,  $C_{pm}$  sa capacité thermique molaire à pression constante et on définit le rapport  $\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$ . On prend pour  $\gamma$  la valeur de 1,35.

Les différents symboles des pressions et des volumes sont indiqués sur le schéma de la figure 1. On note de même  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$ ,  $T_D$  et  $T_E$  les températures respectives aux points A, B, C, D et E.

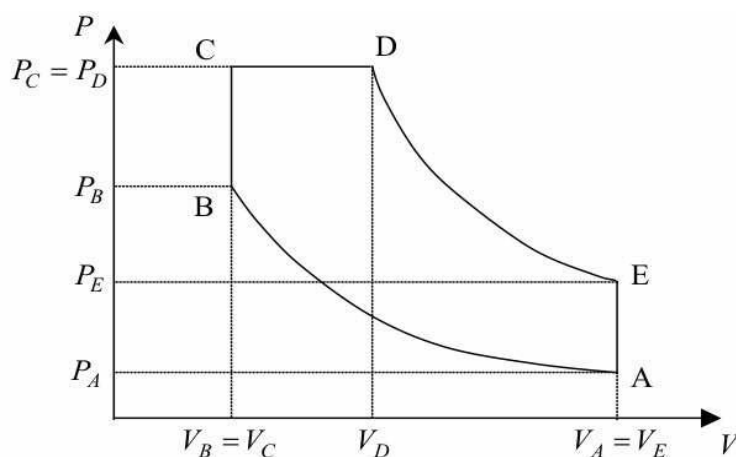


Figure 1 : Cycle théorique d'un moteur diesel actuel appelé cycle de Sabathé où la combustion s'effectue en deux étapes.

1. Ecrire la relation entre  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $V_A$ ,  $V_B$  et  $\gamma$ .
2. Exprimer le transfert thermique  $Q_{AB}$  et le transfert de travail  $W_{AB}$  reçus par le gaz pendant la transformation  $A \rightarrow B$ . On exprimera le résultat en fonction de  $P_A$ ,  $V_A$ ,  $V_B$  et  $\gamma$ .
3. Exprimer le transfert thermique  $Q_{BC}$  et le transfert de travail  $W_{BC}$  reçus par le gaz pendant la transformation  $B \rightarrow C$ . On exprimera le résultat en fonction de  $n$ ,  $C_{vm}$ ,  $T_B$  et  $T_C$ .
4. Exprimer le transfert thermique  $Q_{CD}$  reçue par le gaz pendant la transformation  $C \rightarrow D$ . On exprimera le résultat en fonction de  $n$ ,  $C_{pm}$ ,  $T_C$  et  $T_D$ .
5. Exprimer les transferts thermiques  $Q_{DE}$  et  $Q_{EA}$  reçus par le gaz pendant les transformations  $D \rightarrow E$  et  $E \rightarrow A$ . Exprimer le résultat en fonction des températures des points extrêmes de chaque transformation étudiée, de  $n$  et des capacités thermiques molaires.
6. En déduire le transfert de travail total  $W$  reçu par le gaz au cours d'un cycle en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes. Quel est le signe attendu pour ce travail ?
7. On définit le rendement  $\eta$  de ce cycle comme étant le rapport du travail total fourni au milieu extérieur par le transfert thermique reçu durant la combustion. L'exprimer ensuite uniquement en fonction des transferts thermiques définis dans les questions précédentes.
8. Exprimer  $T_B$  en fonction de  $T_A$ ,  $\gamma$  et  $\alpha$ . Faire une application numérique.
9. Exprimer  $T_C$  en fonction de  $T_A$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$  et  $\delta$ . Faire une application numérique.
10. Exprimer  $T_D$  en fonction de  $T_A$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ . Faire une application numérique.
11. Exprimer  $T_E$  en fonction de  $T_A$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\delta$ . Faire une application numérique.
12. Montrer alors que le rendement peut s'écrire :  $\eta = 1 - \frac{\delta\beta^\gamma - 1}{\alpha^{\gamma-1}(\delta - 1 + \gamma\delta(\beta - 1))}$ . Faire une application numérique.
13. Supposons qu'une automobile à moteur Diesel roule à la vitesse constante de  $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ , avec une consommation constante de 8 litres de biodiesel 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. Déterminer la masse  $m_c$  de carburant injectée à chaque cycle dans le moteur.  
La masse volumique du biodiesel :  $\mu = 874 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
14. Le pouvoir calorifique inférieur, noté  $P$ , est défini comme étant l'enthalpie de la réaction de combustion (C'est-à-dire la variation d'enthalpie au cours de la réaction mettant en jeu une unité de masse de combustible ayant réagi). On prend pour  $P$  la valeur de  $38 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La réaction de combustion étant totale, en déduire le transfert thermique fourni, durant la phase de combustion, au gaz parcourant le cycle.

## DS N°10 du 19 mai 2020

## OXYDOREDUCTION

La plupart des équipements électroniques nomades actuels (ordinateur, téléphones portables, appareils photo, ...) sont équipés de piles et de batteries lithium-ion.

Le lithium est un réducteur puissant ; il possède une énergie de première ionisation et une électronégativité relativement faibles.

Le lithium n'est présent sur terre que sous formes d'oxydes ou de carbonates tel  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans les lacs salés de Uyuni (Bolivie) et de Atacama (Chili). Le carbonate de lithium est traité par l'acide chlorhydrique pour obtenir du chlorure de lithium,  $\text{LiCl}$ , dont l'électrolyse permet d'isoler le lithium métallique.

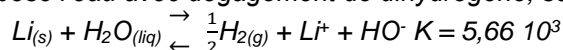
Toutes les données numériques nécessaires sont fournies en fin de partie.

**A. Chimie générale et structurale**

- A1.** Donner le nom de la famille d'éléments à laquelle appartient le lithium ; citer au moins deux autres éléments de cette famille.
- A2.** Expliquer le caractère fortement réducteur du lithium.

**B. Réactivité du lithium avec l'eau**

Le lithium (solide) décompose l'eau avec dégagement de dihydrogène, selon la réaction [R1] :



La solution obtenue devient fortement basique.

- B1.** Ecrire les équilibres des couples associés à la réaction [R1], ainsi que leurs potentiels électrochimiques.
- B2.** Relier la constante d'équilibre de la réaction [R1] à ces potentiels électrochimiques. En déduire la valeur du potentiel d'oxydoréduction (à 298 K) du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Le comparer à celui du sodium qui vaut  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71\text{V}$ .
- B3.** Rappeler le comportement d'autres éléments de la famille du lithium, vis-à-vis de l'eau et décrire l'expérience réalisable.

**C. Pile au lithium**

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques.

Ce type de pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_{2(s)}$  et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions  $\text{Li}^+$  (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement  $\text{MnO}_{2(s)}/\text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$  et  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

- C1.** Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que sa f.e.m. théorique initiale. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
- C2.** Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que le nombre  $n_e$  de moles d'électrons que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité  $Q$  (exprimée en C) qu'elle peut fournir.
- C3.** Calculer l'autonomie, en années, de la pile. Quand est-elle usée ?

Données : masse de l'électrode en lithium : 2,0 g ; courant débité par la pile :  $I = 0,1 \text{ mA}$ .

**Données numériques** :

Masses molaires atomiques ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : Li : 6,94

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K, classés par ordre croissant :

Couple	$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$
$E^\circ(\text{V})$	?	- 2,71	- 0,83	0,00	1,01

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,059 \text{ V à } 298\text{K}$$

Constante de Faraday :  $F = 96 \, 500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$