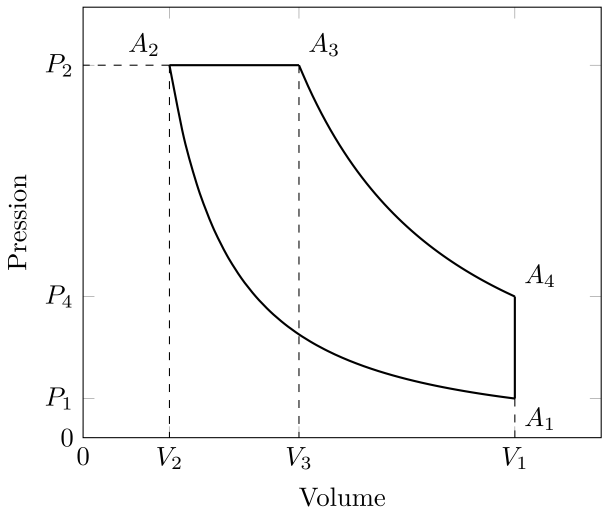
DM11 : Thermodynamique, cristallographie – corrigé

Le travail en groupe est fortement encouragé, vous rendrez une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : Moteur diesel

1. Diagramme de Watt



2. Le moteur reçoit de la chaleur du milieu extérieur lors de la transformation $2 \to 3$. Le rendement du cycle est donc $\eta = -\frac{W}{Q_{2\to3}}$. On calcul les travaux reçus par le moteur au cours des différentes transformations :

- $1 \to 2$: $Q_{1\to2} = 0$ donc d'après le premier principe, $W_{1\to2} = \Delta U_{1\to2} = C_V(T_2 - T_1)$.
- $2 \to 3$: $P =$ constante donc $Q_{2\to3} = \Delta H_{2\to3} = C_P(T_3 - T_2)$ et $W_{2\to3} = -P_2(V_3 - V_2)$. De plus, on a $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$ et $V_3 = \frac{nRT_3}{P_2}$ donc on obtient $W_{2\to3} = nR(T_2 - T_3) = (C_P - C_V)(T_2 - T_3)$.
- $3 \to 4$: $Q_{3\to4} = 0$ donc d'après le premier principe, $W_{3\to4} = \Delta U_{3\to4} = C_V(T_4 - T_3)$.
- $4 \to 1$: transformation isochore donc $W4 \to 1 = 0$.

On trouve finalement

$$\boxed{\eta = -\frac{W}{Q_{2\to3}} = -\frac{C_V(T_2 - T_1) + (C_P - C_V)(T_2 - T_3) + C_V(T_3 - T_4)}{C_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)}} \quad (1)$$

3. Nous allons exprimer T_2, T_3 et T_4 en fonction de T_1. Les lois de Laplace sur les transformations $1 \to 2$ et $3 \to 4$ permettent d'écrire :

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \quad \text{soit} \quad T_2 = \alpha^{\gamma-1}T_1 \quad (2)$$

et

$$T_4V_1^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1} \quad \text{soit} \quad T_3 = \beta^{\gamma-1}T_4 \quad (3)$$

Enfin on applique la loi des gaz parfaits entre 2 et 3 et on obtient

$$P_2V_2 = nRT_2 \quad \text{et} \quad P_2V_3 = nRT_3 \quad \text{soit} \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{donc} \quad T_3 = \frac{\alpha}{\beta}T_2 \quad (4)$$

En utilisant (2), (3) et (4), on trouve

$$T_2 = \alpha^{\gamma-1}T_1 \quad , \quad T_3 = \frac{\alpha^\gamma}{\beta}T_1 \quad \text{et} \quad T_4 = \frac{\alpha^\gamma}{\beta^\gamma}T_1 \quad (5)$$

Et le rendement devient

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{1}{\gamma(\alpha\beta)^{\gamma-1}}\frac{\alpha^\gamma - \beta^\gamma}{\alpha - \beta}} \quad (6)$$

4. On fait l'application numérique et on trouve un rendement théorique de $\boxed{\eta = 61\,\%}$
5. La masse de carburant injectée à chaque cycle est

$$\boxed{m = \frac{\text{masse de gasoil consommée par heure}}{\text{Nombre de cycles par heure}} \frac{c\rho v}{60 \times N/2} = 7{,}0 \times 10^{-5}\,\text{kg}} \tag{7}$$

6. La puissance mécanique maximale est

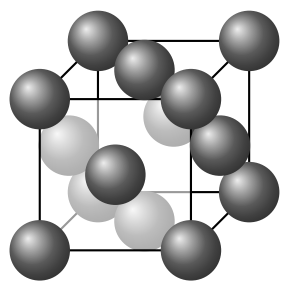
$$\boxed{P = \eta \times \text{puissance thermique} = \eta \frac{Q_{\text{cycle}}}{t_{\text{cycle}}} = \eta \frac{mq}{(60/N) \times 2} = 7{,}5 \times 10^{4}\,\text{W}} \tag{8}$$

Exercice 2 : Oxyde de zirconium solide

1. Pour déterminer la position du zirconium dans la classification périodique, on détermine sa configuration électronique :

$$[{}_{40}\text{Zr}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 04p^6 5s^2 4d^2 \tag{1}$$

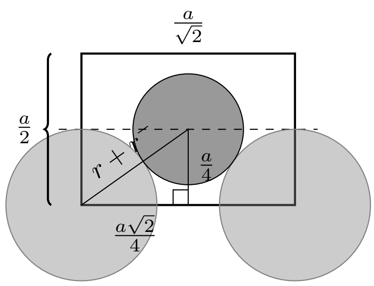
Il se trouve donc dans la 5ème période ($5s$) et la 4ème colonne (d^2)
2. Voir question précédente.
3. Maille cubique faces centrées :



Il y a 8 cations aux coins et 6 cations sur les faces, ce qui fait $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ cations par maille.
4. On suppose une tangence des cations sur la diagonale d'une face et on trouve la relation entre le paramètre de maille a et le rayon r d'un atome. On trouve $a = 2\sqrt{2}r$. La compacité de la maille est

$$c = \frac{4 \times 4/3\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74 \tag{2}$$

5. Les sites tétraédriques se trouvent aux centres des 8 petits cubes qui composent la maille CFC. Il y en a 8 par maille.
6. On reprend la méthode vue en cours, mais il n'y a plus tangence des cations. Dans un plan qui coupe un petit cube selon une diagonale, on a



En utilisant le théorème de pythagore, on trouve $\boxed{r^- = \frac{\sqrt{3}a}{4} - r^+}$
7. Il y a 8 sites tétraédriques par maille, donc 8 anions par maille.
8. La formule de la zircone est ZrO_2.

9. Les anions sont dans des sites tétraédriques, leur coordinence est donc de 4. Chaque cation est entouré de 8 sites tétraédriques, donc leur coordinence est de 8.
10. La masse volumique de la zircone est $\boxed{\rho = \frac{8M_{\mathrm{O}}+4M_{\mathrm{Zr}}}{\mathcal{N}_A a^3}}$
11. Le cristal étant globalement neutre, la charge du cation yttrium doit être 3+. (Car la charge de l'anion oxygène est 2−)
12. On remplace des ions de charge +4 par des ions de charge +3. Il manquera donc des charges positives pour assurer l'électroneutralité.
13. Il faudra compenser les charges positives manquantes en enlevant des charges négatives. Pour chaque substitution d'un zirconium par un yttrium, il manquera une charge positive, il faut donc retirer un demi anion oxygène. La formule de la zircone doppée sera donc $\boxed{\mathrm{Zr_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}}}$