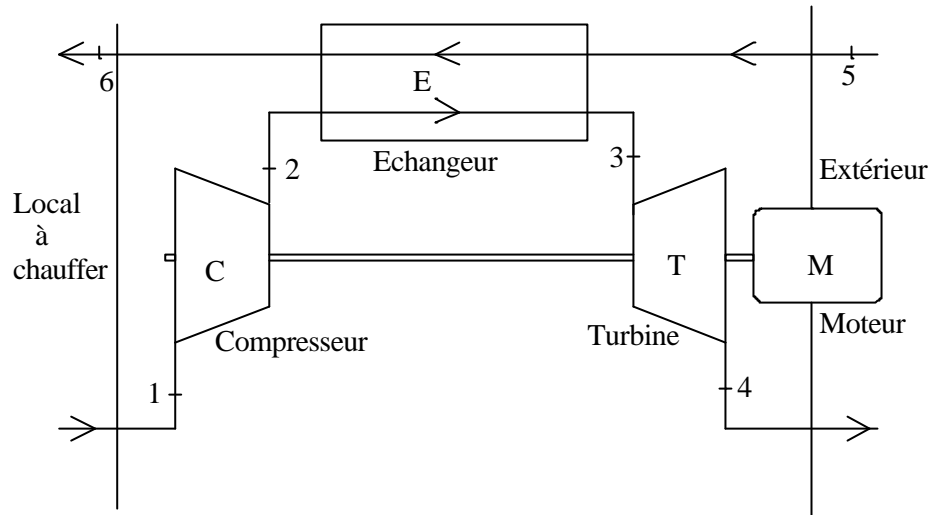


# THERMODYNAMIQUE

## CONDITIONNEUR D'AIR (fonctionnement hiver).

L'installation schématisée ci-dessous a pour but de chauffer un local et d'en renouveler son contenu: l'air « vicié » du local est aspiré, comprimé dans le compresseur C (évolution 1-2), refroidi dans l'échangeur E (évolution 2-3), détendu dans la turbine T (évolution 3-4) et rejeté à l'extérieur. Afin de permettre le refroidissement de cet air dans l'échangeur E, on aspire de l'air neuf et froid, à l'extérieur, qui ainsi réchauffé dans E, est envoyé dans le local.

Le moteur M et la turbine T entraînent le compresseur C.



### Hypothèses générales:

- dans tout ce problème, on négligera les variations d'énergies cinétique et potentielle.
- on suppose que le débit massique d'air aspiré dans le local (en 1) est égal à celui refoulé dans ce même local (en 6): on raisonnera donc pour une masse unitaire d'air.
- l'air sera assimilé à un gaz parfait défini par sa capacité thermique massique à pression constante, notée  $c_p$ , par sa capacité thermique massique à volume constant, notée  $c_v$ , et par le rapport des capacités thermiques  $c_p/c_v$ , noté  $\gamma$ . On donne  $c_p=1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\gamma=1,40$ .
- l'évolution de l'air dans le compresseur et la turbine est adiabatique.
- l'évolution globale des deux flux dans l'échangeur est supposée adiabatique: l'échangeur est calorifugé.
- on négligera les pertes mécaniques dans les machines.

### Données et notations:

- température extérieure:  $T_5=0^\circ\text{C}=273 \text{ K}$
- température minimale dans le local:  $T_1=20^\circ\text{C}$
- pression ambiante (dans le local et à l'extérieur):  $p_1=p_4=p_5=p_6=1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$

- $\frac{p_2}{p_1}$  étant le taux de compression, on notera:  $x = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right)}$

- l'échangeur E est caractérisé par son pincement, noté  $\Delta T$ , ainsi défini:  $\Delta T = T_2 - T_6 = 20^\circ\text{C}$

**Première partie:** Etude théorique de l'installation: on suppose que toutes les évolutions sont *réversibles*.

**Question 1.** Etude de l'échangeur: montrer que si les évolutions 2-3 et 5-6 sont réversibles, elles sont aussi isobares. Donner une autre expression de  $\Delta T$ : en fonction de  $T_3$  et  $T_5$

**Question 2:** Donner l'expression littérale:

**2a:** du travail indiqué massique de compression, noté  $w_{ic}$  en fonction de  $c_p, T_1$  et  $x$ .

**2b:** du travail indiqué massique de détente, noté  $w_{it}$  en fonction de  $c_p, T_3$  et  $x$ , puis en fonction de  $c_p, T_5, \Delta T$  et  $x$ .

**2c:** du travail massique fourni par le moteur, noté  $w_m$ , en fonction de  $c_p, T_1, T_5, \Delta T$  et  $x$ .

**2d:** de la température  $T_6$  en fonction de  $T_1, \Delta T$  et  $x$ .

**2e:** la quantité de chaleur massique fournie par l'air au local sera notée  $Q_{1-6}$  et ainsi définie:  $Q_{1-6} = h_6 - h_1$  (justifier cette définition): calculer  $Q_{1-6}$  en fonction de  $c_p, T_1, \Delta T$  et  $x$ .

**Question 3:** On définit l'aptitude d'une telle installation à transformer de l'énergie mécanique en énergie calorifique, par le *coefficient d'effet calorifique*, noté  $\phi_c$ , ainsi défini:

$$\phi_c = \frac{Q_{1-6}}{w_m}: \text{donner l'expression littérale (en fonction de } T_1, T_5, \Delta T \text{ et } x) \text{ de } \phi_c.$$

Application numérique: donner l'expression de la fonction  $\phi_c = f(x)$  avec des coefficients numériques.

**Question 4:** Choix de  $x$ :

*Premier critère: performance*

**4a:** déterminer la valeur numérique de  $x$  correspondant à la valeur maximale de  $\phi_c$ . En déduire la valeur numérique du taux de compression, du coefficient d'effet calorifique et celle de la température  $T_6$ .

*Second critère: confort*

**4b:** déterminer la valeur numérique de  $x$  pour une valeur de  $T_6$  fixée:  $T_6 = 27^\circ\text{C}$ .

En déduire la valeur numérique du taux de compression et celle du coefficient d'effet calorifique.

**4c:** comparer les résultats obtenus avec ces deux critères et commenter.

*Tracé du cycle:*

**Question 5:** Pour la valeur de  $x$  calculée grâce au premier critère (performance), préciser température et pression des six points caractéristiques. Donner l'allure du cycle étudié en diagramme (T,s) sans préciser la valeur numérique de l'entropie de chaque point.

**Seconde partie:** Etude de l'installation réelle: les évolutions dans les machines ne sont plus réversibles. Pour tenir compte de cette irréversibilité dans les machines (compresseur et turbine) on définit les rendements suivants:

pour le compresseur  $\eta_c = \frac{w_{isc}}{w_{ic}}$  et pour la turbine:  $\eta_t = \frac{w_{it}}{w_{ist}}$  où  $w_i$  représente le travail indiqué massique sur

l'arbre et  $w_{is}$  le travail indiqué massique que l'on aurait lors d'une évolution adiabatique réversible. On remarquera que l'expression de  $\Delta T$  démontrée dans la première partie est conservée. On donne:  $\eta_c = 0,85$  et  $\eta_t = 0,90$ .

**Question 6:** Donner l'expression littérale:

**6a:** du travail indiqué massique de compression, noté  $w_{ic}$  en fonction de  $c_p, T_1, x$  et  $\eta_c$

**6b:** du travail indiqué massique de détente, noté  $w_{it}$ , en fonction de  $c_p, T_5, \Delta T, x$  et  $\eta_t$

**6c:** du travail massique fourni par le moteur, noté  $w_m$ , en fonction de  $c_p, T_1, T_5, \Delta T, x, \eta_c$  et  $\eta_t$

**6d:** de la température  $T_6$  en fonction de  $T_1, \Delta T, x, \eta_c$

**6e:** de la quantité de chaleur massique, notée  $Q_{1-6}$ , fournie au local, en fonction de  $c_p, T_1, \Delta T, x$  et  $\eta_c$

**Question 7:** Donner l'expression littérale de  $\phi_c$  (en fonction de  $T_1, T_5, \Delta T, x, \eta_c$  et  $\eta_t$ )

**Question 8:** Déterminer la valeur numérique de  $x$  pour une valeur de  $T_6$  fixée:  $T_6 = 27^\circ\text{C}$ . En déduire la valeur numérique du taux de compression et celle du coefficient d'effet calorifique. Comparer les résultats ainsi obtenus avec ceux de la question 4b et commenter.

**Question 9:** Tracé du cycle: pour la valeur de  $x$  calculée précédemment, préciser température, pression et entropie massique des six points caractéristiques (pour le calcul de l'entropie massique, on prendra comme origine:  $p_0 = 1$  bar,  $T_0 = 273$  K et  $s_0 = 0$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). On présentera ces valeurs numériques sous forme de tableau. Tracer le cycle étudié en diagramme (T,s).

# CHIMIE

## L'argent et l'oxyde d'argent

*Les données sont enfin de texte .*

### I - Alliages et bijouterie .

1) Donner les configurations électroniques fondamentales de l'élément argent Ag et de l'ion argent  $\text{Ag}^+$  .

2) L'argent métallique Ag cristallise dans un réseau compact cubique à faces centrées (c.f.c.) .

On note « a » le paramètre de la maille (longueur d'une arête) et « R » le rayon de l'atome d'argent supposé sphérique .

a - Représenter soigneusement une maille de ce réseau c.f.c.

Calculer le paramètre a de la maille c.f.c .

b - Calculer la masse volumique  $\rho$  de l'argent .

3) En France, la moitié environ de l'argent « non-monétisé » est utilisé en bijouterie ou en orfèvrerie .

Ce métal étant relativement mou, il est nécessaire de l'allier à d'autres métaux M, pour améliorer ses propriétés mécaniques .

Des bijoux fabriqués avec des alliages « Ag-Cu » sont un peu plus légers que s'ils étaient formés d'argent pur .  
On peut envisager la formation d'alliages d'insertion dans lesquels des atomes Cu occuperaient des sites interstitiels du réseau c.f.c. de l'argent .

On peut également envisager la formation d'alliages de substitution dans lesquels il y aurait remplacement d'atomes d'argent par des atomes de cuivre .

a - Ces alliages « Ag-Cu » sont-ils, à votre avis, des alliages d'insertion ou de substitution ?

b - Dans un alliage usuel, il se trouve en moyenne 0,48 atome de cuivre par maille .

Calculer la masse volumique  $\rho'$  de cet alliage en admettant que la maille c.f.c. de l'argent n'est pas déformée dans l'alliage .

### II - Métallurgie de l'argent .

L'argent natif ne constitue pas une source importante de ce métal .

Un des principaux minerais d'argent est le sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}$  mélangé en petite quantité à du sulfure de plomb PbS .

Dans la dernière opération métallurgique appelée « coupellation », on chauffe un alliage « plomb-argent » en présence de dioxygène, ce qui permet d'en extraire l'argent .

On dispose de l'allure générale du diagramme d'Ellingham  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  relatif aux oxydes pour les couples (fin de l'énoncé):

$\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$  (couple 1),  $\text{PbO} / \text{Pb}$  (couple 2) et  $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} / \text{H}_2_{\text{gaz}}$  (couple 3).

**Les bilans d'oxydation font tous intervenir 1 mole de dioxygène .**

**Les valeurs numériques utilisées pour le tracé se trouvent rassemblés dans le tableau I en fin de texte .**

1) a) Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham .

b) Donner les bilans des réactions d'oxydation de l'argent et du plomb ramenés à une mole de dioxygène .

c) On distingue, sur les tracés des couples 1 et 2, des points notés « F » et « f »: s'agit-il des points de fusion des métaux ou de leurs oxydes ?

Justifier votre réponse par une comparaison des coefficients directeurs des tracés avant et après fusion .

2) Evaluer, à l'aide du tracé 2, l'enthalpie standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}} H^0$  du plomb .

- 3) Peut-on réduire l'oxyde d'argent par du dihydrogène ? Si oui, dans quel domaine de température opérer ?
- 4) Déterminer, à l'aide des données du tableau I, la température minimale  $T_1$  à laquelle il faut chauffer de l'oxyde d'argent à l'air libre pour observer sa décomposition .
- 5) Lors de la coupellation, l'alliage « Pb-Ag » est donc chauffé à haute température en atmosphère oxydante .
- Justifier le procédé .
  - A quelle température minimum  $T_2$  faut-il, à votre avis, opérer ?

### III - Diagramme E-pH de l'argent.

On étudie maintenant, à 25°C (ou 298K), les propriétés rédox de l'argent et de ses oxydes, en solution aqueuse, grâce à un diagramme E-pH (fin de l'énoncé).

Il est tracé pour une concentration en ion argent telle que  $[Ag^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  en l'absence de phase solide.

\* Espèces solides présentes sur le diagramme: Ag,  $Ag_2O$ , AgO,  $Ag_2O_3$  .

\* Espèce dissoute  $Ag^+$ .

On a également placé sur le diagramme le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau limité par les droites (a) et (b) .

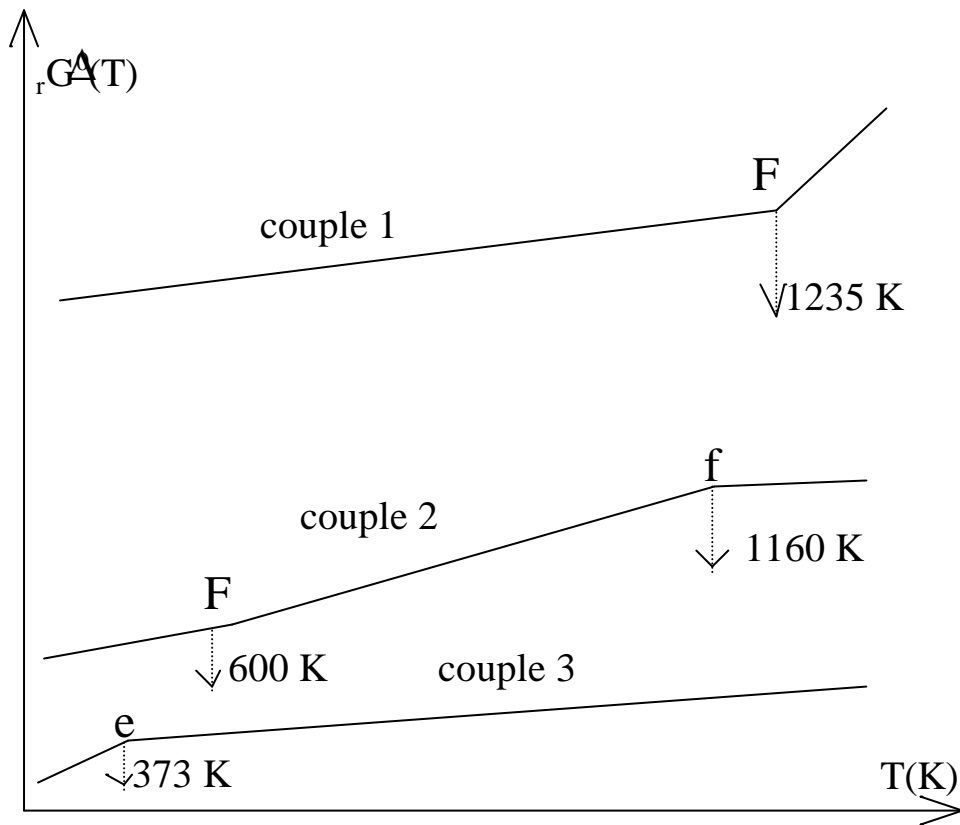
- Placer les espèces chimiques dans les différents domaines numérotés de I à V .
- Quelles sont, parmi celles-ci, les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ?  
Donner les bilans des différentes réactions d'oxydation .
- Quelles sont, parmi ces cinq espèces chimiques, celles qui sont susceptibles d'être réduites par du dihydrogène sous la pression  $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$  ?  
Ce résultat est-il cohérent avec ceux du II 3) ?
- Retrouver, grâce aux valeurs du tableau I, le potentiel redox standard  $E^\circ$  du couple  $Ag_2O/Ag$  à 298K.

**Données:**

Ag:	Z = 47	M = 107,87 g.mol <sup>-1</sup>
Cu:	Z = 29	M = 63,55 g.mol <sup>-1</sup>
Rayons métalliques:	$r_{Ag} = R = 144 \text{ pm}$	$r_{Cu} = 128 \text{ pm}$
Dans l'air ambiant,	$p(O_2) = 0,2 \text{ bar}$	
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .	
Charge élémentaire	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.mol}^{-1}$	
Constante molaire des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
A 25°C,	$\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$	

T(K)	298	373	600	1160	1235	1380
$\Delta_r G_1^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-28,2				+75,1	96,7
$\Delta_r G_2^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-382,1		-330,2	-225,2		-189,0
$\Delta_r G_3^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-473,6	-449,7				-361,1

**Tableau I**



Allure du diagramme d'Ellingham relatif aux oxydes ramené à 1 mole de  $O_2$

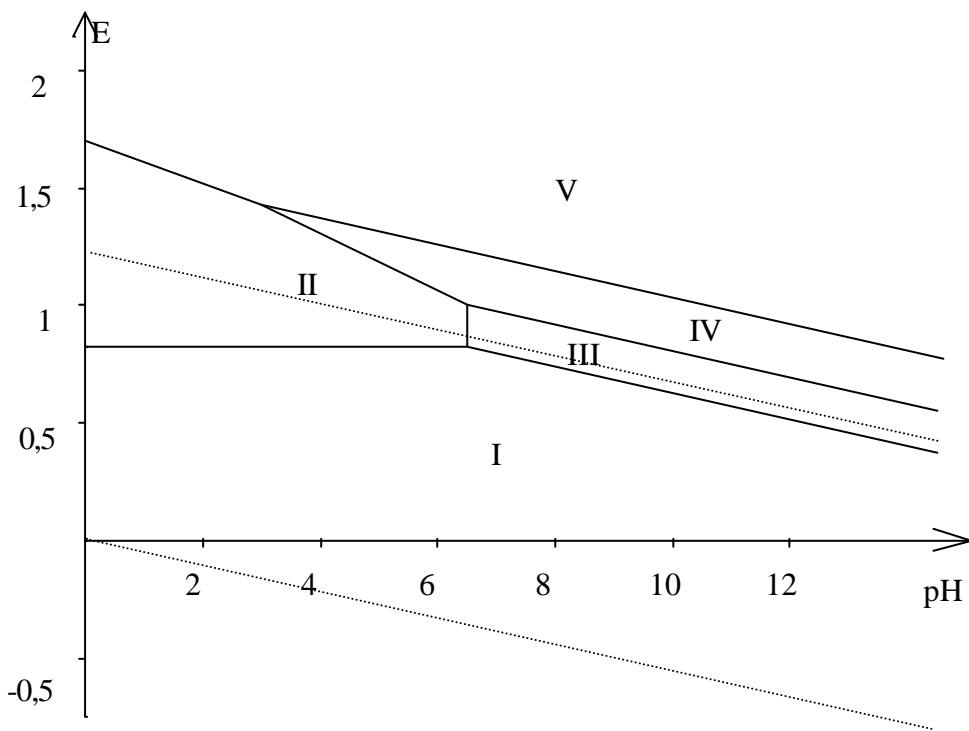


Diagramme E-pH de l'argent  
 $[Ag^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$