

Corrigé de l'épreuve E3A PSI Physique Chimie 2004

A1 / ETUDE DU CYCLE

- a) [AB] et [CD] sont assimilables à des transformations adiabatiques si les pertes par transfert thermique à travers les parois du piston sont négligeables devant l'énergie dégagée par la combustion. [BC] est isochore si la combustion est rapide devant la période de fonctionnement du moteur. [DA] n'est isochore que si l'on considère la transformation [DAIA], ou l'on remplace les gaz brûlés par la même quantité de mélange, dans le même volume

b)
$$Q_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_C - T_B)$$
 pour une transformation isochore. $Q_{BC} > 0$, donc le mélange reçoit de l'énergie.

c)
$$Q_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_D)$$
 pour une transformation isochore. $Q_{DA} < 0$, donc le mélange fournit de l'énergie.

- d) D'après le premier principe, pour un cycle : $\Delta U = W + Q_{BC} + Q_{DA} = 0$, donc

$$W = -(Q_{BC} + Q_{DA})$$

A2 / RENDEMENT THERMIQUE

- a) le rendement thermique est le travail récupéré sur la chaleur du à la combustion de l'essence. donc

$$r_{th} = \frac{-W}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

- b) Les transformations [AB] et [CD] étant modélisées adiabatiques et réversibles, les lois de Laplace sont applicables, en particulier $TV^{\gamma-1} = Cte$, donc $\frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B} = a_v^{1-\gamma}$. De plus

$$\frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}, \text{ d'où } r_{th} = 1 - a_v^{1-\gamma}. r_{th} \text{ croît donc avec } a_v \quad \text{AN : } \boxed{\eta = 54\%}$$

- c) $r = r_{th}\eta$ AN : $\boxed{r = 40\%}$. 4L d'essence seulement contribuent à la propulsion.

A3 / INFLUENCE DE LA COMBUSTION

a) $n = \frac{P_A C_Y}{RT_A} = 8.10^{-2} \text{ mol}$.

b) Toujours grâce aux lois de Laplace, $\boxed{T_B = T_A a_v^{\gamma-1} = 647K}$ et $\boxed{P_B = P_A a_v^\gamma = 19,4 \text{ bar}}$.

c) Pour $T_B = 703K \equiv 430^\circ C$, on trouve (A3b) $\boxed{a_v = 11,4}$ et (A2b) $\boxed{\eta = 57\%}$.

d) $\boxed{C_8H_{18} + \frac{25}{2} O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O}$. Il faut donc $\frac{2}{25} \times 20,9\% \times n = 1,34 \cdot 10^{-3}$ moles

d'octane pour une combustion totale, soit $1,34 \cdot 10^{-3} \times (12 \times 8 + 18) = 0,152 \text{ g}$.

- e) Assimiler les gaz d'admission et d'échappement à un même gaz parfait revient à supposer que les coefficients γ sont les mêmes. Or l'air est un gaz diatomique l'octane polyatomique, et les produits de la combustion triatomiques. on peut supposer que l'ensemble se compense. Le mélange

stœchiométrique est celui qui permet d'obtenir la température du mélange final la plus élevée. Dans les autres cas, il faut chauffer inutilement des gaz non brûlés, ce qui diminue le rendement.

f) On a $\frac{nR}{\gamma-1}(T_C - T_B) = nMP_{Cl}$, soit $T_C = T_B + (\gamma-1)\frac{MP_{Cl}}{R} = 2 \times 10^6 \text{ K!}$ et

$P_B = P_C \frac{T_C}{T_B}$. $P = 6400 \text{ bar}$. En pratique le gaz n'est plus parfait, et la combustion n'est pas instantanée.

g) le moteur consomme $\frac{3500}{2} \cdot 0,152 \cdot 60 = 16,0 \text{ kg/h}$. soit $16,0 \frac{100}{110} \frac{1}{0,720} = 20,1 \text{ L/100km}$. soit

un quantité de chaleur correspondant à $Q = 44700 \cdot 1750 \cdot 0,152 / 60 = 198 \text{ kW}$. en tenant

compte du rendement, il vient $P = \frac{198}{0,736} \times 40\% = 107 \text{ Ch}$, ce qui semble raisonnable. La

consommation élevée provient du fait que le moteur est à pleine puissance à 110 km/h, avec une caravane dans une côte par exemple.

A4 / RÉACTION DE COMBUSTION

a) « L'enthalpie standard de réaction est l'enthalpie de la réaction de formation de cette espèce à partir des corps purs qui la constituent, pris dans leur état standard ».

b) Pour former de l'octane à partir de carbone (graphite, carbone tétravalent) et de dihydrogène, il faut casser $8 \cdot 4 = 32$ liaisons C-C et 9 liaisons H-H, pour reformer 7 liaisons C-C et 18 liaisons C-H. D'où $\Delta_f H^\circ = 345 \times (32 - 9) + 436 \times 9 - 415 \times 18 = 5079 \text{ kJ/mol}$

c) D'après la réaction de combustion

$$\Delta_r H_{comb}^\circ = 8 \times (-393,5) + 9 \times (-241,8) - 5079 - 0 = -10400 \text{ kJ/mol. Soit}$$

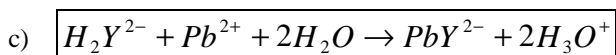
encore $\frac{5776}{0,114} = 91300 \text{ kJ/kg}$ qui est du même ordre de grandeur que la valeur donnée dans des

conditions de confinement particulières.

I. B1 / ADDITIFS ANTIDÉTONANTS

a) Chauffer à reflux signifie chauffer en condensant les vapeurs formées pour qu'elles retournent en phase liquide.

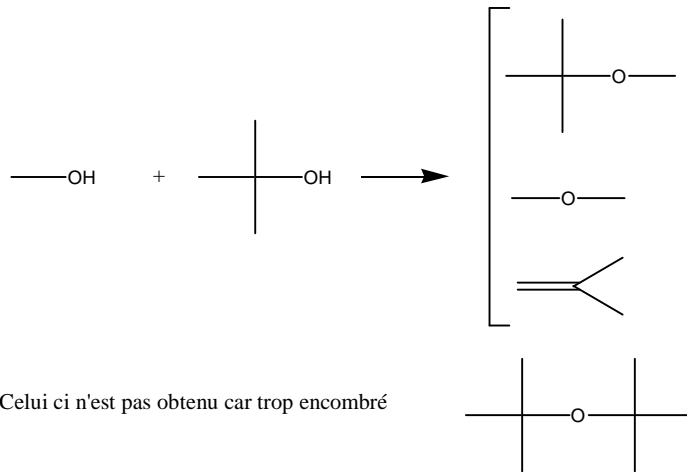
b) L'espèce majoritaire est $\boxed{H_2Y_2^{2-}}$ car $pK_{a2} < pH < pK_{a3}$.



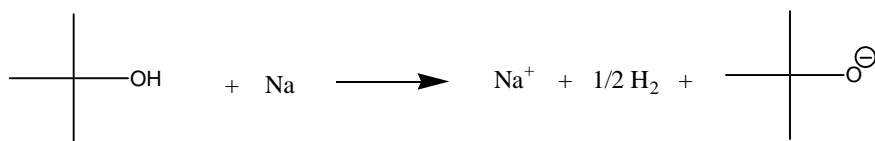
d) $\boxed{H_2Y^{2-} + PbX^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbY^{2-} + X + 2H_3O^+}$ La solution passe alors du violet au jaune.

e) A l'équivalence, $n_{Y\text{-versé}} = n_{Pb\text{-initial}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Dans 1L d'essence, il y avait donc : $8,8 \cdot 10^{-6} \times 4 \times 20 \times 207 = 0,145 \text{ g/L}$ soit 145 mg/L, à la limite de la légalité.

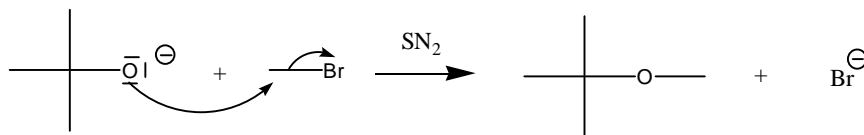
f) Chauffage modéré en présence d'un acide fort (H_2SO_4) par exemple. La méthode n'est pas intéressante dans le cas présent car on obtient un mélange d'ether-oxyde et qu'il y a un risque de déshydratation de l'alcool tertiaire.



g) Action du sodium sur le 2-méthylpropan-2-ol :

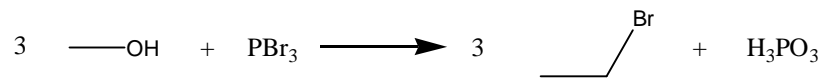


h) Mécanisme :



Cinétique d'ordre 2.

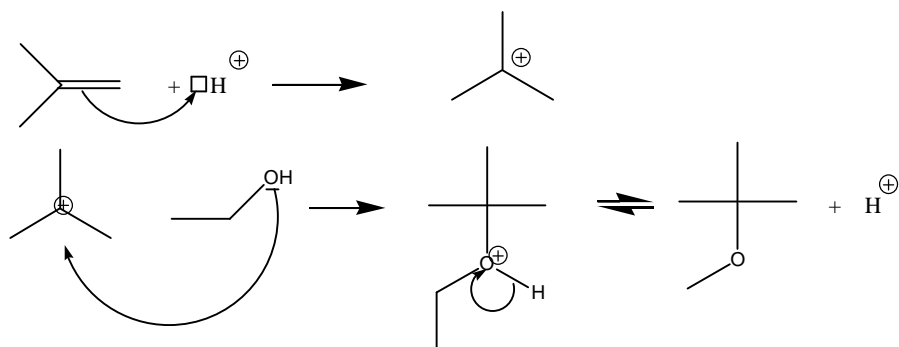
On prépare le bromométhane à partir du méthanol en utilisant PBr₃.



i) On observera la déshydratation de l'halogénure tertiaire et régénération du méthanol:



j) Mécanisme proposé :



B2 / VAPOCRACAGE DE L'OCTANE

a) On a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, donc $\Delta_r H^\circ = 140$ kJ/mol. La réaction étant endothermique, il faut augmenter T pour la favoriser.

b) $\Delta_r S^\circ = 110$ J/K/mol. Elle est positive conformément à une augmentation du nombre de moles gazeuses.

c) notons ξ le coefficient de dissociation à l'équilibre. A l'équilibre

$$Q = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \times \frac{P}{P^\circ} = K = e^{-(140000 - 110 \times 1073) / 8,314 / 1073} = 0,0852. \text{ Les solutions sont } \xi(1\text{bar}) = 0,28 \text{ et } \xi(0,5\text{bar}) = 0,38. \text{ D'où le nombre de moles gazeuses :}$$

- P = 1 bar : $n_{\text{oc tan e}} = 0,72, n_{\text{alcene}} = n_{H_2} = 0,28$

- P = 0,5 bar : $n_{\text{oc tan e}} = 0,62, n_{\text{alcene}} = n_{H_2} = 0,38$

d) $A = RT \ln \frac{K}{Q}$, Avec $Q = \frac{n_{\text{alcene}} n_{H_2}}{n_{\text{alcane}} n_{\text{total}}} \times \frac{P}{P^\circ}$. Si on ajoute de la vapeur d'eau, tout le reste étant fixé, n_{total} augmente, Q diminue donc A augmente, donc la déshydrogénation est favorisée.

e) Pour 1 mole d'octane, il y a maintenant $\frac{114}{18} = 6,33$ moles d'eau, et

$$Q = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(7,33+\xi)} \times \frac{P}{P^\circ}. \text{ Le calcul donne alors } \xi(1\text{bar}) = 0,55, \text{ et}$$

$n_{\text{oc tan e}} = 0,45, n_{\text{alcene}} = n_{H_2} = 0,55, n_{H_2O} = 6,33$ la pression est légèrement supérieure probablement pour compenser les pertes de charges dans les canalisations.

C1 / RUPTEUR FERMÉ

a) Le transformateur se comporte comme une inductance car $i_2=0$, et Le primaire est un circuit RL

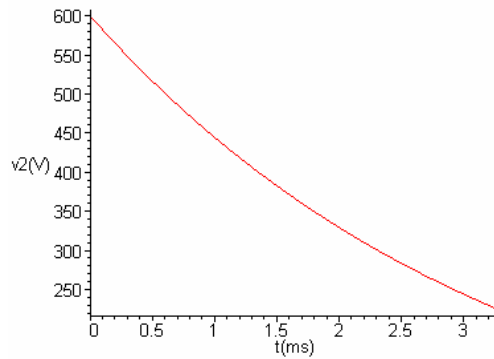
série. soit $U_B = Ri_1 + L \frac{di_1}{dt}$, de solution évidente $i_1 = I_{\max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right)$ avec $\tau_1 = \frac{L_1}{R_1}$ et

$$I_{\max} = \frac{U_B}{R_1}.$$

b) Il faut $E_m = \frac{1}{2} LI^2$, soit $I_{\min} = 6,32A$. Comme $I_{\max} = 8A$, la résolution de l'équation C1a avec $i_1 = I_{\min}$ conduit à $\Delta t = 5,2$ ms.

c) La résolution de l'équation C1a) avec $i_1 = 5A$ conduit à $\Delta t_1 = 3,3$ ms.

d) $v_2(t) = mL_1 \frac{di_1}{dt} = U_B e^{-\frac{t}{\tau_1}}$.



C2 / RUPTEUR OUVERT

a) Il s'agit maintenant d'un circuit RLC série. On a alors $v = -v_C + U_B$, soit en dérivant

$$i_1 = -C_1 \frac{dv}{dt} \text{ d'ou } L_1 C_1 \frac{d^2 v}{dt^2} + R_1 C_1 \frac{dv}{dt} + v = 0, \text{ soit } a = R_1 \sqrt{\frac{C_1}{L_1}} \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}.$$

A.N : $a = 4,7 \cdot 10^{-3}$, $\omega_0 = 30000$ rad/s

b) La forme proposée est bien la solution des équations normalisées du second ordre, lorsque $a < 1$.

En tenant compte des conditions aux limites :

$$v(0) = U_B = A \cos \phi$$

$$I_0 = -C_1 \frac{dv}{dt}(0) = +C_1 A \omega_0 (\sqrt{1-a^2} \sin \phi + a \cos \phi), \text{ on obtient}$$

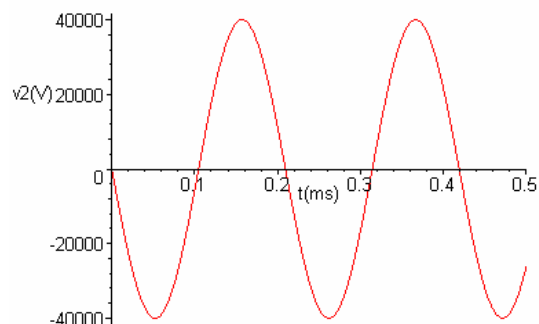
$$\boxed{A = \frac{U_B}{\cos \phi} \quad \tan \phi = \left(\frac{I_0}{C_1 U_B \omega_0 \sqrt{1-a^2}} - a \right)}$$

c) On trouve par AN que $\tan \phi \gg 1$ donc $\phi \approx \frac{\pi}{2}$, d'où les résultats annoncés ; Ce sont les résultats

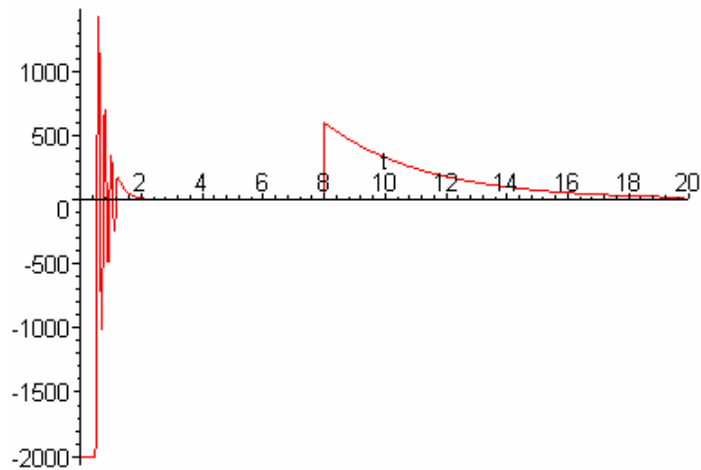
que l'on obtiendrait pour $R_1 = 0$ (Circuit LC).

C3 / ETUDE DE LA TENSION AUX BORNES DE LA BOUGIE

a) On a alors $v_2 \approx m v \approx -40000 \sin(\omega_0 t)$ car a est très faible.



- b) $|v_{2\min}| = 40000V > 15000V$. l'étincelle a donc bien lieu. $v_2(\Delta t_2) = -15kV$ conduit à $\Delta t_2 = 13\mu s$.
- c) Les résultats précédents restent valables car v_2 ne dépend que du comportement du circuit primaire.
- d) Le circuit est un circuit RLC série, avec tension aux bornes de C. D'où, comme en C3a),
- $$L_2 C_2 \frac{d^2 v_A}{dt^2} + R_2 C_2 \frac{dv_A}{dt} + v_A = 0,$$
- e) soit $b = R_2 \sqrt{\frac{C_2}{L_2}}$ et $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}}$. Numériquement $b=0,11$; le circuit est à nouveau peu amorti, et $\Omega_0 \approx \omega_0 \approx 28000 \text{ rad/s}$. $B = V_{A\min} = -U_D$.
- f) $T_a = \frac{60}{3000} = 20ms$. A la fermeture du rupteur le secondaire se comporte comme un circuit $R_2 C_2$ de constante de temps $4\mu s$, négligeable à l'échelle d'un cycle. On en déduit que $V_A = V_2$.



- g) L'inconvénient principal est l'usure du rupteur (vis platinés) qui subissent des surtensions importantes à l'ouverture et sont parfois le siège d'étincelles si la bougie ne fonctionne pas correctement.

D1 / RICHESSE DU MELANGE

- a) La réaction de combustion est $C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$, donc

$$d = \frac{m_{air}}{m_{octane}} = \frac{1}{20,9\%} \times \frac{25}{2} \times \frac{29}{114} = 15,2$$

- b) $C_8H_{18} + \frac{17}{2}O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2O$

- c) Un titre de 12,7 correspond à $\frac{12,7}{15,2} \times \frac{25}{2} = 10,5$ moles de O_2 pour 1 mole d'octane. Soit a et b les avancements des réactions de combustion complète et incomplète respectivement. on doit avoir

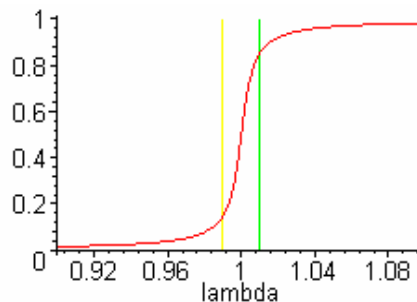
$\frac{25}{2}a + \frac{17}{2}b = 10,5$ (plus d'oxygène) et $a + b = 1$ (plus d'octane). La résolution conduit à un rapport proche de $\frac{1}{1}$.

- d) C'est un nombre qui vaut 1 dans les conditions idéales. Un mélange pauvre a une richesse inférieure à l'unité, . Un mélange riche a une richesse supérieure à l'unité.
- e) La puissance max est obtenue pour $\lambda = 1,1$. La consommation est minimum pour $\lambda = 0,95$. Il n'y a pas de contradiction a priori. Les constructeurs optimisent la consommation à vitesse stabilisée, qui ne correspond pas à la puissance maximale (Autrement on ne pourrait pas doubler !)
- f) c'est pour $\lambda > 1$ que NO_x est le plus faible, et pour $\lambda < 0,95$ que CO et HC sont les mieux limités.
- g) on voit que conserver λ voisin de l'unité est le meilleur compromis.

D2 / SONDE LAMBDA

- a) C'est une pile de concentration. les deux réactions sont les mêmes : $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$.
- b) C'est un amplificateur non inverseur de gain k.
- c) La loi de Nernst précise pour un couple que $\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}}$. La différence entre les deux potentiels d'électrode conduit donc ici à $\mathcal{E} = \pi_R - \pi_M = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_R(O_2)}{p^0} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_M(O_2)}{p^0}$
d'où $\mathcal{E} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_R(O_2)}{p^0}$ et $\alpha = -\frac{RT}{2F}$.

d)



σ représente la sensibilité du capteur, qui n'est pas linéaire.

- e) $\Delta V_s = 0,7V$, V_s varie entre 0,15 V et 0,85 V, la sensibilité est suffisante pour mesurer de faibles écart à la valeur idéale.

- f) pour $\lambda = \lambda_s$, $\mathcal{E} = 0,03 \log\left(\frac{20,9\%}{0,5\%}\right) = 112mV$. donc $k = \frac{500}{112} = 4,5$.

Pour $V_s = 0,85$ $P_M(O_2) = 0,5\% e^{0,35/0,03/4,5} = 6,8\%$.

Pour $V_s = 0,15$ $P_M(O_2) = 0,5\% e^{-0,35/0,03/4,5} = 0,03\%$.

Ces valeurs reste faibles, le capteur est donc très sensible.

D3 / INJECTION

- a) D'après D2d), un mélange riche correspond à $V_s=1V$.
- b) il faut prendre $V_{réf} = 0,5V$. Ce montage est très sensible au bruit et pourrait être remplacé par un comparateur à hystérésis.
- c) Le montage 3 est intégrateur, la sortie est triangulaire.
- d) Le montage 4 est un amplificateur inverseur, nécessaire pour qu'un mélange trop riche soit appauvri.
- ε) Il faut une grande sensibilité pour que le mélange soit toujours proche de l'optimale. Un trop grand gain risque d'entraîner une instabilité.