

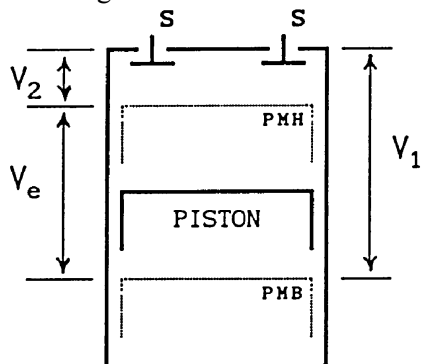
SESSION 1996

THERMODYNAMIQUE

OPTION T

Les moteurs thermiques alternatifs à combustion interne transforment une partie de l'énergie calorifique de combustion (réaction chimique exothermique) en travail mécanique.

Dans ces moteurs, un piston se déplace dans un cylindre entre deux positions extrêmes: le point mort haut (PMH) et le point mort bas (PMB). Le volume balayé V_e s'appelle : la cylindrée. Le volume d'une même masse fluide (pendant le temps de fermeture des soupapes S) varie entre une valeur maximale V_1 et une valeur minimale V_2 (également nommée: volume de l'espace mort). On définit le taux volumétrique de compression τ par le rapport V_1/V_2 ; voir la figure 1.



Taux volumétrique de compression:

PMH: point mort haut

PMB: point mort bas

Hypothèses générales :

Pour simplifier, le fluide gazeux réel (mélange carburant-air puis produits de combustion) en évolution dans le moteur est assimilé à de l'air, supposé se comporter comme un gaz parfait; on notera: C_p et C_v les chaleurs (ou capacités calorifiques) massiques à pression et volume constant (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$), et γ le rapport des chaleurs massiques à pression et volume constant, soit: . On donne: $C_v = 713 J.kg^{-1}.K^{-1}$; $\gamma = 1,4$.

L'air est aspiré à la température $T_1 = 300 K$ et à la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$. On pose: $\alpha = T_{\text{Maxi}}/T_1$: rapport entre la température maximale du cycle (T_{Maxi}) et la température d'aspiration. On prendra $\alpha = 9$, soit $T_{\text{Maxi}} = 2700 K$. $\tau = 10$ (sauf aux questions 3-5 et 3-6).

On raisonne sur la masse unité (1 kg) et on utilise la convention habituelle de la Thermodynamique. On appelle:

Q_1 : la chaleur massique reçue au cours de la combustion pendant un cycle.

Q_2 : la chaleur massique rejetée dans le milieu extérieur pendant un cycle.

1) UTILISATION D'UN CYCLE DE CARNOT

1.1) Rappeler le rendement thermodynamique η_{th} d'un cycle moteur quelconque en fonction de Q_1 et Q_2 .

1.2) On appelle T_c et T_F les températures des sources chaude et froide en contact avec le cycle (réversible) de Carnot.

Tracer l'allure du cycle de Carnot moteur dans un diagramme p,V ; pression p , volume V ; on appellera 1, 2, 3, 4 les différents points; le point 1 est celui où règne la pression minimale; on fléchera les évolutions (exemple $1 \rightarrow 2$ ou $1 \leftarrow 2$) tout en précisant leur nature; tracé qualitatif.

1.3) En posant $\alpha = T_c/T_F$, exprimer le rendement η_c du cycle de Carnot en fonction de α ; calculer la valeur numérique de η_c pour $\alpha = 9$.

1.4) Pour $T_F = T_1$, calculer les températures et pressions en 2, 3 et 4; on présentera les résultats sous forme de tableau; on donne: $V_1/V_2 = \tau = 10$.

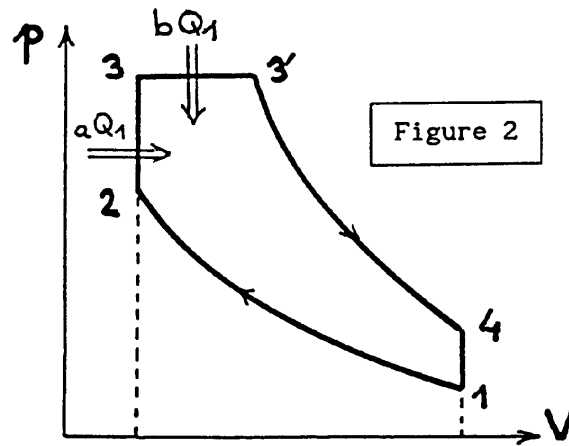
	1	2	3	4
T (K)	300			

p (bar)	1			
---------	---	--	--	--

- 1.5) Sachant que dans les moteurs actuels construits industriellement, la pression maximale est de l'ordre de 200 bar, que pensez vous de l'utilisation éventuelle d'un cycle de Carnot?

2) ETUDE D'UN CYCLE THEORIQUE DE MOTEUR

On donne figure 2 un cycle théorique représentant l'évolution d'une masse de fluide entre la fermeture et l'ouverture des soupapes dans un diagramme p,V.



Les évolutions $1 \rightarrow 2$ et $3' \rightarrow 4$ sont des adiabatiques réversibles. L'apport de chaleur est fractionné en deux séquences: l'une à volume constant, l'autre à pression constante. $Q_1 = a.Q_1 + b.Q_1$ avec $a + b = 1$.

Le rejet de chaleur se fait exclusivement au cours de l'évolution $4 \rightarrow 1$.

- 2.1) Exprimer le rendement thermodynamique η du cycle en fonction de T_1, T_2, T_3, T_4 et γ .
- 2.2) On introduit les paramètres suivants:
Calculer littéralement les températures $T_2, T_3, T_{3'}$ et T_4 en fonction de T_1 et de paramètres adimensionnels à choisir parmi $\tau, \gamma, \lambda, \Delta$
- 2.3) En déduire l'expression du rendement de cycle η ; $\eta = \eta(\lambda, \Delta, \gamma, \tau)$.
- 2.4) Pour $a = b = 0,5$: calculer les températures et pression en 2, 3, 3' et 4, ainsi que λ et Δ ; on présentera les résultats dans un tableau.

	1	2	3	3'	4
T (K)	300				
p (bar)	1				

- 2.5) En déduire la valeur numérique de η .

3) OPTIMISATION D'UN CYCLE THEORIQUE DE MOTEUR

On modifie le cycle théorique de la question précédente en supprimant la combustion à pression constante, et donc l'apport de chaleur correspondant, soit: $a = 1, b = 0$. Les autres évolutions sont conservées, notamment le rejet de chaleur isochore.

- 3.1) Tracer qualitativement les évolutions $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, c'est à dire le cycle dans un diagramme p,V. A quelles transformations sont associées les chaleurs Q_1 et Q_2 ?
- 3.2) Exprimer la relation (simple) reliant les températures T_1, T_2, T_3 et T_4 .
- 3.3) On pose: . Exprimer littéralement en fonction de T_1, α et β les températures T_2, T_3 et T_4 .
- 3.4) Calculer littéralement la valeur absolue $|W|$ du travail mécanique massique fourni par le cycle; .
- 3.5) Pour C_v, T_1 et α fixés, rechercher la valeur littérale de T en fonction de α et γ conduisant à la valeur maximale de $|W|$; valeur numérique de τ .
- 3.6) Pour cette valeur numérique de T obtenue à la question précédente:
 - 3.7) Calculer numériquement le rendement thermodynamique η^* du cycle.
 - 3.8) Comparer le avec celui (noté η') que l'on obtiendrait pour $\tau = 10$.

3.9) Pour la valeur de $\tau = 10$, calculer numériquement p_3 .

En reprenant le critère industriel donné à la question 1.5), que pensez vous de l'utilisation éventuelle de ce cycle?

Nota: Les trois parties sont indépendantes.

CONCOURS COMMUN ENSAM 1996

ÉPREUVE DE CHIMIE

LE MAGNÉSIUM

ATOMES IONS ET COMPOSÉS

1. Le magnésium a un numéro atomique Z égal à 12.
2. Donner sa configuration électronique, c'est à dire le remplissage des sous couches ns et np de l'atome de magnésium.
3. Les énergies d'ionisation en $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ du magnésium sont données dans le tableau ci dessous:

I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}	I_{11}	I_{12}
0.7	1.5	7.7	10.5	13.6	18	24.7	25.7	31.6	35.5	170.0	189.4

Cette suite de valeurs présentent des discontinuités dans les ordres de grandeur. Expliquer à l'aide de la configuration électronique du magnésium. On rappelle que l'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation I_n est l'énergie à fournir pour enlever un électron à l'ion $\text{Mg}^{(n-1)+}$.

2. Le chlorure de magnésium MgCl_2 est un électrolyte fort. En solution aqueuse il est totalement dissocié et donne des ions hydratés notés Mg^{2+} .

On se propose d'étudier la précipitation à 25°C de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à partir d'une solution de MgCl_2 .

3. Une solution A est préparée par dissolution de MgCl_2 solide dans une solution B d'acide chlorhydrique HCl de concentration c'_0 . Quelle masse de MgCl_2 solide faut-il dissoudre dans un litre de la solution B pour obtenir une concentration c_0 en ions Mg^{2+} égale à $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

On donne: $M_{\text{Mg}} = 24.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. La solution B a été titrée par une solution de soude NaOH de concentration c_B égale à $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Durant le titrage on a mesuré le pH en fonction du volume V de solution de soude versé. Pour un volume initial de solution B de 50 mL on a obtenu la courbe $\text{pH}=f(V)$ de la figure 1. Le point E_1 de cette courbe est le point équivalent de la réaction de titrage. Écrire l'équation de cette réaction et calculer la concentration c'_0 en HCl .

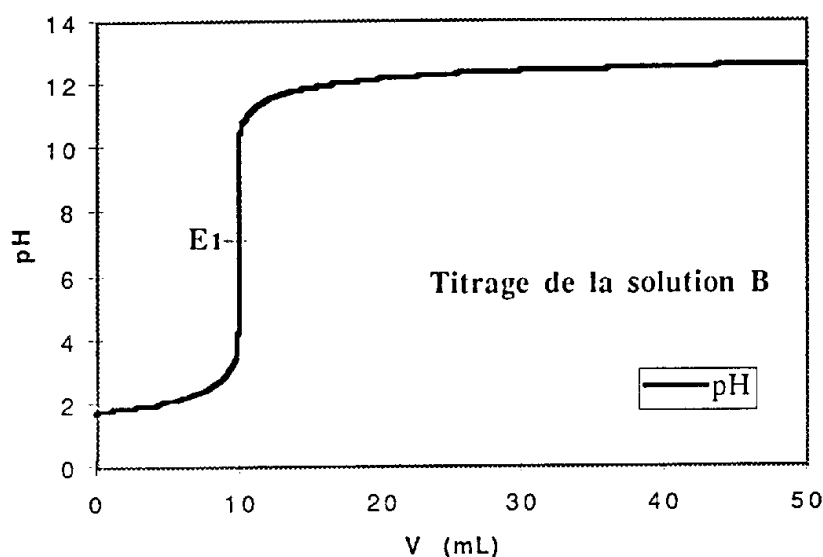


Figure 1: Variations du pH avec le volume V de solution titrante versé

5. Le titrage d'un volume V_0 égal à 50 mL de la solution A est réalisé avec la même solution titrante (). On mesure le pH et la concentration C en ions Mg^{2+} en fonction d'un volume V de solution de soude versé.

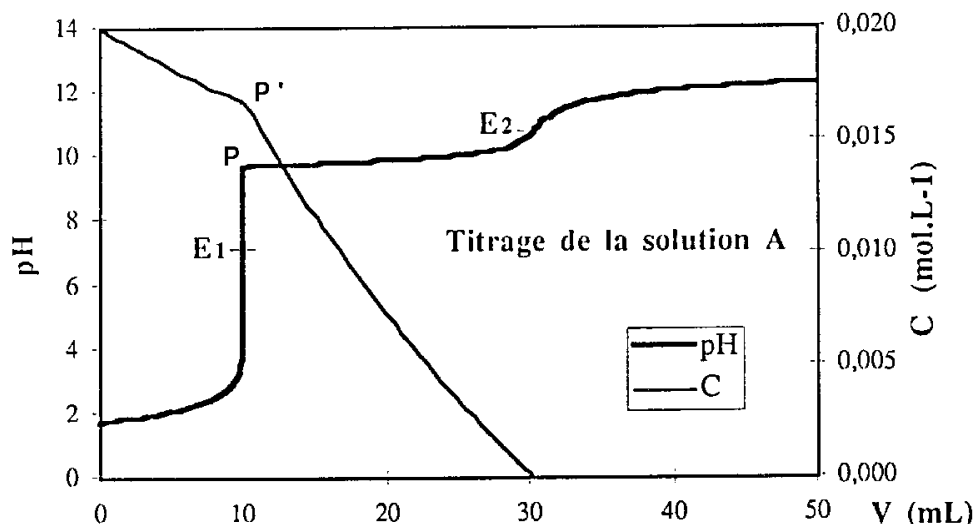


Figure 2: Variations du pH et de la concentration C en ions Mg^{2+} avec le volume V de solution titrante versé

- Sur la courbe $C=f(V)$ de la figure 2 on observe un point anguleux P' de coordonnées $V=10$ mL et . Expliquer.
- Sur la courbe $pH=f(V)$ de la figure 2 on observe également un point anguleux P pour $V=10$ mL. Calculer le pH correspondant à ce point P .
On donne: précipitation à $25^{\circ}C$ de $Mg(OH)_2$; $pK_s=10.4$
- Sur la courbe $pH=f(V)$ de la figure 2 les points E_1 et E_2 sont les points équivalents de deux réactions de titrage successives. Écrire l'équation de ces deux réactions. Donner la relation qui relie les concentrations C_0 et C_B au volume V_0 et aux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .
- On considère comme complète la précipitation de $Mg(OH)_2$ lorsque la concentration C en ions Mg^{2+} est inférieure à 2.10^{-4} mol.L $^{-1}$. A partir de quel pH la précipitation de Mg^{2+} est elle complète?
- Dans la solution A acide et de concentration C_0 en ions Mg^{2+} égale à 0.02 mol.L $^{-1}$ on plonge une lame de magnésium.
 - Donner le schéma du montage permettant de mesurer le potentiel électrique E pris par la lame de magnésium.
 - Calculer la valeur du potentiel E .
On donne à $25^{\circ}C$: potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg ; $E^{\circ} = -2.37$ V; $2.3 RT/F=0.06$ V
 - Dans les mêmes conditions que pour la question 23 on titre un volume V_0 égal à 50 ml de la solution A .
Calculer la valeur du potentiel E de la lame de magnésium pour un volume V de solution titrante ajoutée égal à 10 mL.
Exprimer la loi de variation de E avec le pH pour un volume V de solution titrante ajoutée supérieur à 10 mL; peut-on utiliser une méthode potentiométrique avec électrode de magnésium pour déterminer l'équivalence de la deuxième réaction de titrage?
 - On rappelle qu'à l'eau solvant sont associés les deux couples rédox $O_2(g)/H_2O(l)$ et $H_2O(l)/H_2(g)$.
Écrire les demi-équations rédox de chacun de ces deux couples. Que devrait-on observer lorsque l'on plonge la lame de magnésium dans la solution A sachant qu'à $pH=1.7$ les potentiels standard apparents des deux couples valent respectivement 1.13 V et -0.10 V?
- L'hydroxyde de magnésium se dissocie thermiquement selon la réaction équilibrée:
 - Calculer la variance du système en équilibre.
 - On place dans une enceinte fermée thermostatée et initialement vide de l'hydroxyde de magnésium. Décrire l'évolution du système.
 - La température de l'enceinte thermostatée est de $150^{\circ}C$. Calculer la pression d'équilibre.
On donne:
Constante des gaz parfaits; $R = 8.314$ J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$
Enthalpie standard de la réaction de dissociation à $25^{\circ}C$; Entropies standard des composés à $25^{\circ}C$ en J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$;

Capacités calorifiques molaires des composés en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$