

Thermodynamique - Chimie

(Option T)

Durée : 4 heures

THERMODYNAMIQUE

ETUDE D'UNE TUYERE CONVERGENTE-DIVERGENTE

I Relations préliminaires

On considère une masse de 1 kg d'un fluide se comportant comme un gaz parfait de masse molaire M.

1.1. Donner la relation entre la pression p, la masse volumique ρ et la température absolue T, caractérisant un état quelconque du gaz. On désignera par r la constante massique égale à (R/M) .

1.2. Le gaz subit une évolution isentropique de l'état P_o, ρ_o, T_o à l'état p, ρ, T . Donner l'équation décrivant la transformation en fonction des variables p et ρ . Donner l'équation décrivant la transformation en fonction des variables T et ρ . On désignera par γ le rapport des capacités thermiques massiques du fluide à pression constante et à volume constant.

1.3. L'étude de la propagation des ondes acoustiques dans un milieu gazeux montre que la célérité du son a est donnée par la relation:

$$a = (\rho \cdot c_s)^{-\frac{1}{2}}$$

où χ_s est le coefficient de compressibilité isentropique: $\frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho}{p} \right)_s$

Exprimer a en fonction de T, r, et γ .

Application numérique:

A la température de 300K, calculer a pour l'air (M = 29 g.mol⁻¹; $\gamma = 7/5$) et pour l'hélium (M = 4 g.mol⁻¹; $\gamma = 5/3$), ces gaz étant supposés parfaits.

On rappelle la valeur de la constante molaire: R = 8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹.

2. Etude de la tuyère

Le dernier organe d'un moteur de fusée est constitué par une tuyère à parois adiabatiques et indéformables.

La tuyère est parcourue par le flux des gaz de combustion obtenus dans la chambre de combustion située en amont de la tuyère.

Le régime d'écoulement des gaz est permanent, isentropique et monodimensionnel. La pression p , la masse volumique ρ , la température T et la vitesse d'écoulement c du fluide sont uniformes et indépendantes du temps dans une section droite circulaire quelconque d'aire A .

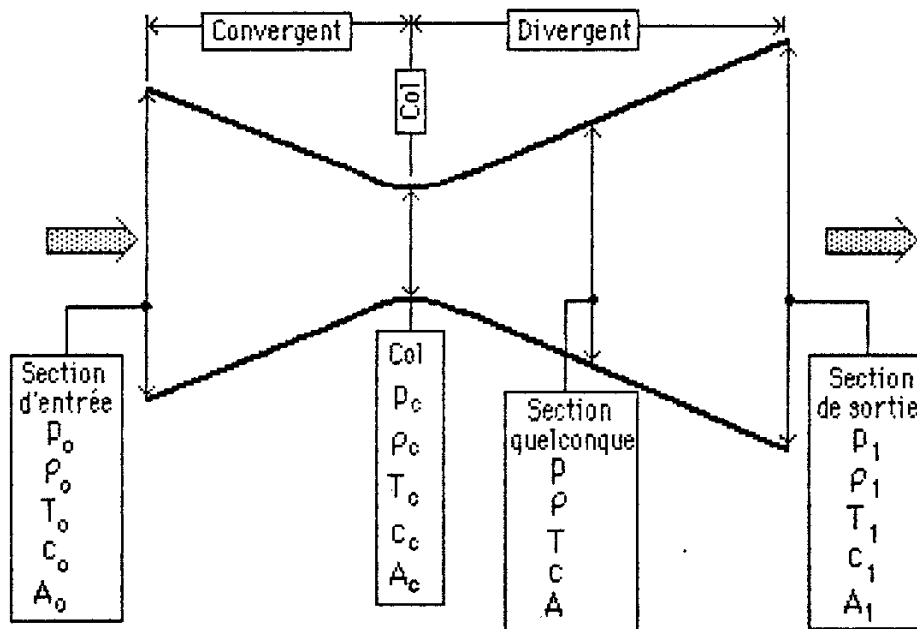
Le profil géométrique de la tuyère comprend entre la section d'entrée et la section de sortie :

- une partie de section décroissante ou convergent,
- le col correspondant à la section d'aire minimale,
- une partie de section croissante ou divergent.

Les notations utilisées sont précisées sur le schéma ci-dessous. Les caractéristiques dans la

section d'entrée sont indexées $_0$, les caractéristiques dans la section de sortie sont indexées $_1$ et

les caractéristiques dans la section du col sont indexées $_c$. La vitesse c_0 dans la section d'entrée sera considérée comme négligeable dans ce qui suit.



2.1 On considère deux sections droites voisines entre lesquelles le fluide passe de l'état p, ρ, T, c à l'état $p + dp, \rho + d\rho, T + dT, c + dc$, l'aire de la section variant de A à $A + dA$.

2.1.1 A partir de l'expression de la conservation du débit-masse $q_m = \rho c A$, établir la relation liant dp, dc et dA .

2.1.2 A partir de l'expression du premier principe, établir la relation liant dc et dp .

2.1.3 En déduire que:

$$\frac{dA}{A} = \frac{dc}{c} (M^2 - 1) \text{ où } M = \frac{c}{a} \text{ \{nombre de Mach\}}$$

2.1.4 A partir du résultat obtenu en 2.1.3 et dans le cas où la vitesse d'écoulement est continûment croissante entre la section d'entrée et la section de sortie, montrer que le régime d'écoulement est subsonique dans le convergent, sonique au col et supersonique dans le divergent.

2.2 On considère la partie du système comprise entre la section d'entrée et une section quelconque.

2.2.1 Par application du premier principe expliciter la relation:

$$\frac{q_m}{a} = f(p_o, \rho_o, g, t)$$

où τ représente le rapport (p/p_o)

2.2.2 Montrer que (q_m/A) passe par un maximum lorsque τ varie et donner les expressions correspondantes de $\tau = (p/p_o)$ et de (T/T_o) en fonction de γ , ainsi que celle de la vitesse correspondante c . En déduire que ces caractéristiques sont celles existant dans la section du col. Donner l'expression du débit maximal de la tuyère qui en résulte en fonction de A_o , γ , P_o et ρ_o .

2.2.3 Exprimer le rapport (A_1/A_c) en fonction de (p_1/p_c) et de (c_1/c_c).

2.2.4 Montrer que la vitesse d'écoulement du fluide dans la section de sortie est caractérisée par une valeur limite c_L qu'on exprimera en fonction de a_o et de γ .

2.3 Pour une tuyère particulière, les conditions de combustion imposent les valeurs suivantes:

$$T_o = 3000K; \quad \rho_o = 50 \text{ bars}; \quad M = 25 \text{ g.mol}^{-1}; \quad \gamma = 1,25.$$

La pression de sortie p_1 est égale à 1 bar (pression atmosphérique au sol).

Calculer numériquement les valeurs correspondantes de:

$$(q_m/A_c), p_c, T_c, c_c, T_1, c_1, (A_1/A_c), c_L$$

2.4 Le moteur de la fusée doit fournir une poussée de 8.10^6 N; il est équipé de huit tuyères identiques.

2.4.1 Calculer le débit-masse q_m nécessaire par tuyère.

2.4.2 Calculer les aires et les diamètres correspondants des sections au col et à la sortie.

2.5 On considère maintenant que les conditions d'écoulement restent isentropiques dans le convergent alors que dans le divergent diverses causes d'irréversibilité conduisent à un rendement de la détente par rapport à l'isentropique η_{is} égal à 0,85.

2.5.1 Reprendre les questions 2.4.1 et 2.4.2 en tenant compte des nouvelles conditions.

2.5.2 Représenter l'évolution du fluide dans la tuyère sur un diagramme entropique (température T - entropie massique s) .

On adoptera les échelles suivantes: 5 cm = 1000 K et 5 cm = 100 J.kg⁻¹.K⁻¹.

CHIMIE

Données:

Constante d'Avogadro-Lochschmidt : $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

$M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiel d'oxydo-réduction normal du couple Au^{3+}/Au à 25 °C:

$$E^{\circ}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,500 \text{ V/ENH.}$$

Dans tout ce qui suit on confondra concentration volumique molaire et activité.

La pression de l'état référence des espèces gazeuses est égale à 1 bar.

1. L'or appartient au groupe I.B de la classification périodique des éléments. Le schéma ci-après reproduit les renseignements correspondants extraits d'une représentation classique.

Nombre atomique: Z	79	197	Masse molaire: M
		III, I	Degrés d'oxydation principaux
Masse volumique $\rho : \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	19320	AU	Symbole
		(Xe) 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹	Structure électronique
		Or	Nom

1.1 Donner succinctement la définition précise des termes: masse molaire, nombre atomique, degré d'oxydation (ou état d'oxydation).

1.2 La structure électronique décrite correspond à l'état fondamental de l'atome. Commenter sa description et la représenter en utilisant la notion de case quantique ou éventuellement d'orbitale, en se limitant aux deux dernières sous-couches.

Xe est le symbole du xénon, gaz rare qui précède l'or, dont le numéro atomique Z est égal à 54

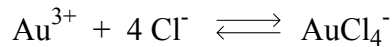
1.3 Une des espèces représentant l'état d'oxydation III de l'or est l'ion aurique Au^{3+} . Préciser sa structure électronique et la représenter en utilisant la notion de case quantique ou éventuellement d'orbitale, en se limitant aux deux dernières sous-couches.

2. A l'état solide, l'or est un métal cristallisant dans le système cubique à faces centrées.

2.1 Calculer le rayon ionique de l'or dans cette structure.

- 2.2 Schématiser, en projection sur le plan de la feuille, l'arrangement des ions centrés:
- dans les plans bissecteurs des dièdres droits de la maille élémentaire
 - dans les plans diagonaux de la maille élémentaire.

3. A l'état d'oxydation III, l'or forme avec les ions chlorure Cl^- , des ions complexes tétrachloroaurate III AuCl_4^- selon le schéma réactionnel:

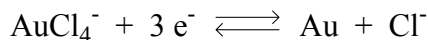


3.1 On met en contact à 25°C , une électrode métallique d'or, parfaitement inattaquable, avec une solution aqueuse de concentration $3,98 \text{ g.l}^{-1}$ en tétrachloroaurate de sodium dihydraté $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le potentiel à l'équilibre de cette électrode est égal à $1,384 \text{ V/ENH}$.

En déduire la constante de formation K_f de l'ion complexe ainsi que l'enthalpie libre réactionnelle ΔG°_{298} correspondante.

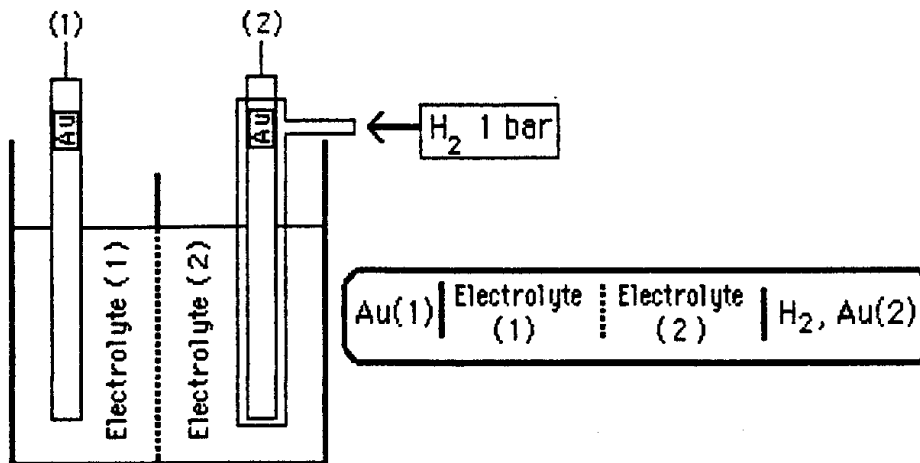
3.2 On ajoute à la solution précédente $0,0585 \text{ g.l}^{-1}$ de chlorure de sodium NaCl . Calculer le nouveau potentiel à l'équilibre de l'électrode d'or exprimé en V/ENH , en faisant des approximations éventuelles.

4. En présence du complexant Cl^- , on peut considérer le demi-équilibre d'oxydo-réduction :



4.1 Calculer le potentiel normal $E^\circ_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}$ du couple $\text{AuCl}_4^- / \text{Au}$.

4.2 On considère la cellule galvanique suivante:



L'électrolyte (1) est la solution décrite en 3.2. L'électrolyte (2) est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration volumique molaire égale à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. L'hydrogène gazeux sous la pression de 1 bar est adsorbé sur l'électrode d'or.

42.1 Ecrire les schémas réactionnels correspondants aux deux demi-équilibres d'oxydo-réduction intervenant aux électrodes d'or $\text{Au}(1)$ et $\text{Au}(2)$.

4.2.2 Calculer les potentiels à l'équilibre, en V/ENH, des deux électrodes d'or Au(1) et Au(2). En déduire:

- La f.è.m de la cellule galvanique schématisée ci-dessus.
- La réaction d'oxydo-réduction intervenant si on ferme la cellule sur un circuit extérieur

résistif et l'enthalpie réactionnelle ΔG_{298} correspondante.

4.3 Certains circuits intégrés utilisent des conducteurs protégés par une métallisation d'or. En fonctionnement, une différence de potentiel U existe entre ces conducteurs et ils peuvent être en contact avec un électrolyte. On peut alors constater des dégradations du revêtement d'or d'un des fils ou même des courts-circuits entre conducteurs.

4.3.1 L'électrolyte en contact avec les conducteurs est une solution aqueuse dont les caractéristiques sont les suivantes:

$$[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1} ; \quad [\text{AuCl}_4^-] = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = 7.$$

Calculer la valeur maximale de la différence de potentiel U entre fils garantissant la non oxydation de l'or. On supposera que la pression de formation éventuelle d'hydrogène est égale à 1 bar.

4.3.2 Pour des valeurs de la différence de potentiel U supérieures à celle calculée en 4.3.1, on constate parfois la mise en court-circuit des fils conducteurs par croissance de cristaux d'or filamenteux les reliant.

Donner la raison de l'intervention de ce phénomène sur le plan électrochimique.

