

MP 17 / 18 – Physique Devoirs de vacances

Ce DM porte sur la thermodynamique, l'électrocinétique et la chimie (acide-base, précipités, atomistique, cristallographie, cinétique). Cela constitue la première étape de vos révisions de sup. Le reste des révisions sera répartie sur l'année de spé, ne prenez donc pas de retard.

Vous avez tous les supports de sup (cours, TD, DM et DS) pour travailler. Une fois les révisions effectuées, vous pouvez attaquer le DM 0, à me rendre au premier cours de physique, en septembre. Quand on n'arrive pas à répondre à une question, on va voir dans son cours plutôt que sur Internet. Le cours de M. Poupé est plus fiable que Google...

J'attends un travail individuel. Recopier le travail d'un camarade est une perte de temps. Si vous vous « inspirez » du travail d'un camarade, votre rédaction reste individuelle : c'est la preuve de votre compréhension de la réponse apportée.

Profitez des vacances pour ordonner vos cours et fiches de révision, au besoin. Cela vous fera gagner un temps précieux au moment des "vraies" révisions en avril 2018.

Il faudra également profiter des congés d'été pour faire une lecture attentive des rapports de Jury (épreuves écrites et orales) des concours que vous envisagez de passer. Ils sont disponibles sur internet (sites de chaque concours) ...

- 12 pages -

Problème 1 : Chimie – Thèmes variés.

Ce problème est « sans calculatrice » au concours. Jouez le jeu des AN faites à la main avec les aides au calcul (voir les données) ... Il y a de plus en plus d'épreuves « sans calculatrice » avec applications numériques, il faut s'y habituer progressivement.

Les questions qui commencent par « 5/2 » ne sont pas à traiter par les 3/2 (nouveaux spés MP).

LE CALCIUM ET LE MAGNESIUM

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

A) structure électronique et structure cristallographique à l'état métallique.

- 1- Rappeler le principe général puis les deux règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique.
- 2- Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments.
- 3- Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée Ca_α et l'autre de type cubique centrée, notée Ca_β .

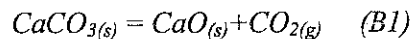
- 4- Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordination et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.

5- En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure Ca_α .

B) Formation de la chaux vive.

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à une température de 1200 K selon la réaction :



6- Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (B1).

7- 5/2 : Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

8- 5/2 : Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.

Les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction (B1) à 1200 K sont respectivement :

$$\Delta_r H^0 = 174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^0 = 153 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

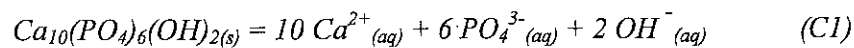
9- 5/2 : Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Est-elle valide pour la réaction (B1) entre 298 K et 1200 K ? Justifier.

10- 5/2 : Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (B1) à 1200 K.

11- 5/2 : En déduire la valeur de la pression en $\text{CO}_{2(g)}$ à l'équilibre à 1200 K.

C) Le calcium, constituant des dents. Physico-chimie bucco-dentaire.

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(s)}$. Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :



La constante d'équilibre sera notée K_{sl} .

12- Proposer une structure de Lewis pour l'ion phosphate PO_4^{3-} . P est l'atome central entouré des 4 oxygènes.

13- Une solution saturée d'hydroxyapatite a un pH fixé à 7,2. Quelle est la concentration en ion OH^- ?

Quelle sont la(ou les) espèce acido-basique contenant le phosphore prédominante à ce pH ?

La salive en contact avec l'émail dentaire étant constamment renouvelée, ce dernier risque théoriquement de se dissoudre peu à peu. En réalité la salive contient des ions Ca^{2+} et HPO_4^{2-} dont on supposera les concentrations constantes :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe : $pH=7,2$

14- Calculer le quotient de réaction pour (C1). Comparer constante et quotient de réaction (C1). Conclure.

On considère à présent un pH variable et on suppose toujours:

$$[Ca^{2+}] = [HPO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

15- Montrer qu'en dessous d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de dissolution d'hydroxyapatite (déminéralisation, première étape de l'apparition de caries).

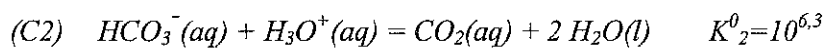
16- Montrer qu'au-dessus d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de précipitation de $Ca_3(PO_4)_2(s)$ (participant à la formation de « tartre » dentaire).

On considère que, pour un milieu salivaire normal, le pH doit être voisin de 7,2 : il est donc important que le pH de la salive puisse être régulé de manière efficace. La partie suivante est consacrée à l'étude de cette régulation.

La dégradation des débris alimentaires, par les bactéries présentes dans la salive, produit des ions H_3O^+ ; de même, de nombreuses boissons gazeuses (sodas, jus de fruits...) sont relativement acides. Pour neutraliser très rapidement cette acidité, les glandes salivaires libèrent des ions HCO_3^- dans la salive (jusqu'à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

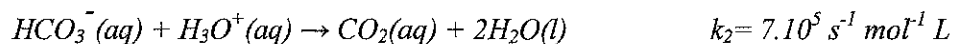
On adopte dans la suite les notations K_n^0 pour désigner des constantes d'équilibre thermodynamique et k_n pour des constantes cinétiques.

Il se produit alors les réactions suivantes :



Cinétique de la réaction (C2)

On étudie, dans l'eau et à $pH=7,2$, la réaction directe de (C2) qu'on suppose être un processus élémentaire (ce qui veut dire qu'elle admet un ordre et que les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques) :



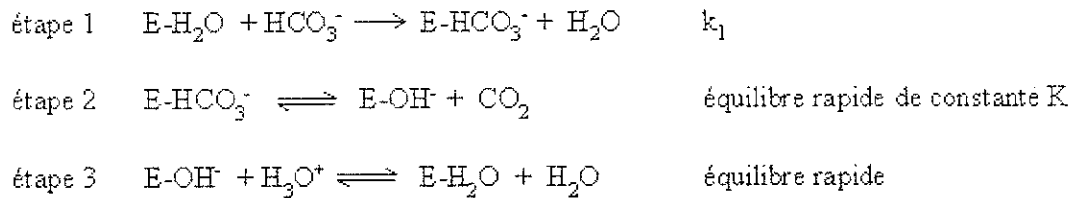
On suppose qu'à $pH=7,2$, on peut négliger la réaction inverse.

17- Ecrire la loi de vitesse de la réaction. Expliquer pourquoi elle est d'ordre 1 dans les conditions expérimentales considérées. Evaluer le temps de demi-réaction vis-à-vis de $HCO_3^-(aq)$ dans une solution aqueuse dont le pH est fixé à 7,2. Quelle conclusion en tirez-vous quant à la régulation du pH salivaire ?

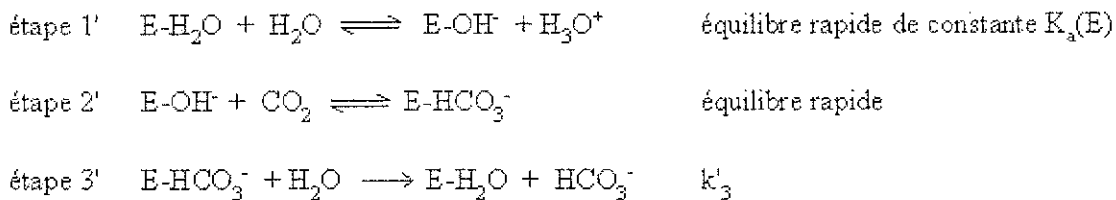
En fait, la salive contient une enzyme, l'anhydrase carbonique VI, qui augmente considérablement les vitesses des réactions directe et inverse de (C2), on peut alors considérer que dans la salive, ces deux réactions sont quasi-instantanées et que l'équilibre thermodynamique est établi à tout moment pour la réaction (C2).

Etude cinétique de l'anhydrase carbonique VI

Pour la réaction directe de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, notée E-H₂O, on propose le schéma cinétique simplifié suivant (toutes les espèces écrites dans ces deux mécanismes sont en solution aqueuse, dans un système qui évolue à T=310,15 K et à volume V constant.) :



Pour la réaction inverse de (C2) catalysée par l'anhydrase carbonique VI, on propose le schéma cinétique simplifié suivant :



Pour la réaction directe, la vitesse de réaction v est définie comme la vitesse de disparition des ions HCO_3^- .
Pour la réaction inverse, la vitesse de réaction v' est définie comme la vitesse d'apparition des ions HCO_3^- .

On note $[\text{E}]_t = [\text{E-H}_2\text{O}] + [\text{E-OH}^-] + [\text{E-HCO}_3^-]$ la concentration totale en espèces enzymatiques et $K_a(\text{E})$ la constante d'acidité de E-H₂O

On observe expérimentalement que la concentration $[\text{E-HCO}_3^-]$ est négligeable devant $[\text{E-H}_2\text{O}]$ et $[\text{E-OH}^-]$.

18- Ne pas faire cette question, utiliser le résultat : Exprimer la loi de vitesse associée à v' et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme $v' = v'_0 \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{E})}\right)^{-1}$ où v'_0 est fonction de K , $[\text{E}]_t$, $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ et k'_3 $[\text{H}_2\text{O}]$.

19- Quelle est la relation entre v et v' à l'équilibre ?

20- Dans un milieu salivaire normal à l'équilibre (pH \approx 7,2), on trouve $v \approx v'_0 / 2$. Evaluer la constante $K_a(\text{E})$.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Numéro atomique : Ca : $Z=20$; P : $Z=15$; O : $Z=8$

Masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Paramètre de maille de la structure Ca_α : $a = 560 \text{ pm}$

Produit ionique de l'eau : à 310,15K, on prendra $pK_e = 14,0$

pKa de couples acido-basiques à 310,15 K :

$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $pK_{a1} = 2,15$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $pK_{a2} = 7,2$

$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $pK_{a3} = 12,1$

Constantes de solubilité à 310,15 K :

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 (\text{s})$ $pK_{s1} = 117$

Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$ $pK_{s2} = 27$

Potentiels d'oxydo-réduction standard à 298 K :

$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,4 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,9 \text{ V}$

Données thermodynamiques :

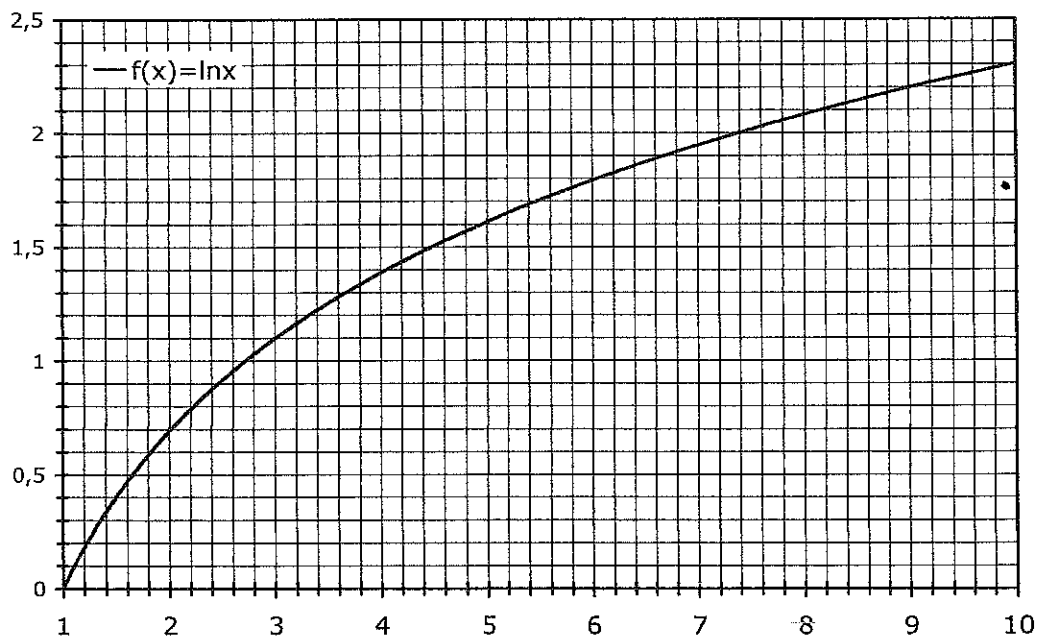
Enthalpies standard de formation à 298 K, entropies standard à 298 K et températures de changement d'état :

constituant	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-1207	-635	-394
$S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	93	38	214

constituant	F _{2(g)}	Mg _(s)	Mg _(l)	Mg _(g)	MgF _{2(s)}	MgF _{2(l)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	0	9	146	-1124	-1066
$S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	203	33	42	149	57	95
T_ϕ / K	-	922	1363	-	1536	>2000

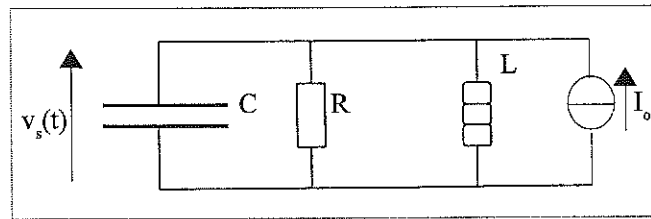
constituant	U _(s)	U _(l)	UF _{4(s)}	UF _{4(l)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	16	-1921	-1874
$S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	50	64	152	188
T_ϕ / K	1405	>2000	1309	>2000

T_ϕ représentant la température de fusion pour un solide, la température de vaporisation pour un liquide.



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

Problème 2 : Amplificateur sélectif



Le montage précédent représente un amplificateur sélectif.

La tension d'entrée $v_e(t)$ (non représentée) commande une source de courant qui débite un courant. Son intensité $I_o = g \cdot v_e(t)$ est proportionnelle à $v_e(t)$ (g est une constante réelle positive).

On définit la fonction de transfert harmonique $H(j\omega) = \frac{v_s}{v_e}$ du filtre ainsi constitué.

1. Quelle est la nature de ce filtre ? Justifier.

2. Déterminer la fonction de transfert harmonique $H(j\omega) = \frac{v_s}{v_e}$ de ce filtre en fonction de R , L , g , C et de la pulsation.

En utilisant la pulsation réduite x , écrire H sous forme canonique (consulter son cours pour la trouver) : on donnera les expressions du facteur de qualité Q et de la pulsation propre ω_0 en fonction de R , L et C . Quel est le gain H_0 maximal du filtre ?

3. La résistance vaut $R = 100 \Omega$, on souhaite que le filtre ait un gain maximal $H_0 = 1$, un facteur de qualité $Q = 100$ et une fréquence propre $f_0 = 3 \text{ kHz}$. Calculer L , g et C pour réaliser un tel filtre.

4. Représenter, en justifiant et à l'échelle, le diagramme de Bode en amplitude de ce filtre.

5. La tension d'entrée $v_e(t)$ est un signal triangulaire de fréquence $f = 1 \text{ kHz}$, d'amplitude $E_m = 2 \text{ V}$ et de valeur moyenne $E_0 = 1 \text{ V}$.

Représenter la courbe de la tension d'entrée en fonction du temps sachant que $v_e(t)$ est maximale à $t = 0$.

6. On donne la décomposition en série de Fourier de ce signal :

$$v_e(t) = E_0 + \frac{8E_m}{\pi^2} \left[\cos(\omega t) + \frac{1}{3^2} \cos(3\omega t) + \frac{1}{5^2} \cos(5\omega t) \right]$$

Représenter le spectre de $v_e(t)$, en donnant précisément les valeurs des amplitudes et des fréquences des différentes composantes.

7. Montrer qu'en sortie du filtre, on observe un signal $v_s(t)$ sinusoïdal dont on donnera la fréquence f_s , l'amplitude S_m et la phase à l'origine ϕ_s .

8. Représenter la courbe de $v_s(t)$ annotée en fonction du temps. Représenter le spectre de $v_s(t)$.

- Problème 3 -

Calculatrices autorisées

Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données.

À propos de l'atmosphère terrestre

Ce problème, ayant pour thème l'atmosphère terrestre, est constitué de deux parties totalement indépendantes. La première est consacrée à l'étude de la propagation d'ondes électromagnétiques dans l'atmosphère et à une modélisation de leur amortissement. La seconde partie aborde quelques aspects thermodynamiques de l'atmosphère. Tout résultat fourni par l'énoncé peut être utilisé ultérieurement sans justification.

I L'atmosphère : une cavité électromagnétique naturelle

Cette partie est consacrée à l'étude des ondes électromagnétiques, appelées ondes de Schumann, susceptibles de se propager dans la cavité atmosphérique et de leur amortissement.

Toutes les valeurs numériques ou formules utiles dans cette partie, sont regroupées ci-après.

- Altitude de l'ionosphère : $h = 1,00 \times 10^2$ km
- Rayon terrestre : $R_T = 6,40 \times 10^3$ km
- Conductivité électrique de la Terre : $\gamma_t = 1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
- Conductivité électrique de l'ionosphère : $\gamma_i = 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
- Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
- $\text{rot}(\text{rot}\vec{A}) = \text{grad}(\text{div}\vec{A}) - \Delta\vec{A}$
- $\cos p + \cos q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2}$ et $\cos p - \cos q = -2 \sin \frac{p+q}{2} \sin \frac{p-q}{2}$
- $\int_0^T \cos^2(2\pi t/T) dt = \int_0^T \sin^2(2\pi t/T) dt = T/2$

I.A - Préliminaires : amortissement et facteur de qualité d'un circuit RLC

On considère le circuit RLC série représenté sur la figure 1. On définit les quantités suivantes : la pulsation propre $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et le facteur de qualité $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$.

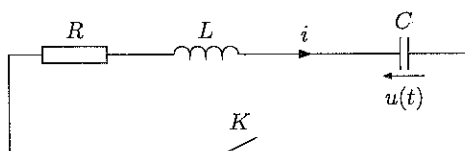


Figure 1 Circuit RLC série

L'interrupteur K est fermé à un instant $t = 0$ choisi comme origine des temps. Le condensateur est initialement chargé : $u(t = 0) = u_0$.

I.A.1) Établir l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ pour $t \geq 0$. On y fera apparaître ω_0 et Q . Préciser les différents régimes d'évolution possibles selon les valeurs de Q . On suppose $Q \geq 1/2$ dans la suite.

I.A.2) a) Établir l'expression de $u(t)$ pour $t \geq 0$, compte tenu des conditions initiales que vous explicitez et justifierez.

b) Définir la pseudo-pulsation ω des oscillations libres en fonction de ω_0 et Q . Définir aussi le temps caractéristique d'amortissement des oscillations libres en fonction de ω_0 et Q .

I.A.3) On souhaite visualiser la tension $u(t)$ sur l'écran d'un oscilloscope dont l'entrée est modélisée par l'association en parallèle d'une résistance $R_0 = 1,0 \text{ M}\Omega$ et d'une capacité $C_0 = 11 \text{ pF}$.

a) Montrer que si l'on tient compte de l'oscilloscope, l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ devient :

$$L(C + C_0) \frac{d^2 u}{dt^2} + \left(\frac{L}{R_0} + RC + RC_0 \right) \frac{du}{dt} + \left(1 + \frac{R}{R_0} \right) u = 0$$

b) Quelles relations qualitatives doivent vérifier R , L , C , R_0 et C_0 pour que la mise en place de l'oscilloscope ait une influence négligeable sur les oscillations étudiées? Vérifier qu'avec les valeurs usuelles de R , L et C utilisées en travaux pratiques ces relations sont vérifiées.

c) On définit le décrement logarithmique comme étant la quantité $d_m = \ln \frac{u(t)}{u(t+mT)}$ où $T = 2\pi/\omega$ et m est un entier strictement positif. Exprimer d_m en fonction de m et de Q .

d) On réalise un montage expérimental où le circuit RLC est excité par un générateur BF. Comment faut-il choisir le signal délivré par le générateur pour observer les oscillations libres du circuit? La tension aux bornes du condensateur est enregistrée grâce à un logiciel d'acquisition. Le signal obtenu est représenté sur la figure 2.

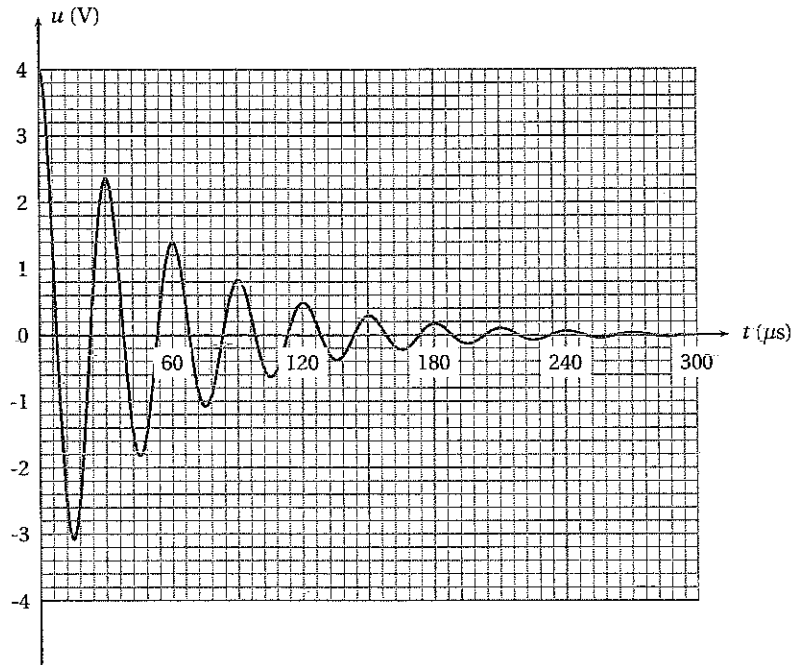


Figure 2 Oscillations libres du circuit RLC

Estimer le facteur de-qualité Q du circuit.

I.A.4) On suppose $Q \gg 1$: la dissipation d'énergie par effet Joule est traitée comme une perturbation par rapport au cas du circuit non dissipatif ($R = 0$).

a) Dans le cas où $R = 0$, établir l'expression de la valeur moyenne temporelle $\langle \mathcal{E} \rangle$ de l'énergie électromagnétique stockée dans le circuit.

b) Dans le cas où $R \neq 0$, montrer qu'au premier ordre en $1/Q$, l'énergie W_J dissipée par effet Joule dans le circuit RLC, pendant une période, vérifie la relation :

$$W_J = \frac{2\pi}{Q} \langle \mathcal{E} \rangle$$

I.B - Ondes de Schumann

La surface terrestre et l'ionosphère, couche supérieure conductrice de l'atmosphère, forment les deux parois, supposées parfaitement conductrices dans un premier temps, d'une cavité sphérique. Afin de simplifier la géométrie du problème, on « déplie » la cavité étudiée de façon à assimiler localement la surface terrestre à son plan tangent (Oxy). On utilisera la base ($O; \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$) des coordonnées cartésiennes, conformément au schéma de la figure 3. L'intérieur de la cavité ($0 \leq z \leq h$) est supposé vide de charges et de courants, ses propriétés électromagnétiques sont identiques à celles du vide.

I.B.1) Justifier qualitativement l'approximation d'une cavité « dépliée ».

I.B.2) Expérimentalement, on observe que le bruit de fond électromagnétique atmosphérique, dû aux orages, présente des résonances pour les valeurs suivantes (à 0,5 Hz près) de la fréquence, appelées *fréquences propres* par la suite : 8, 14, 20, 26 Hz ...

On envisage la propagation, dans l'atmosphère, d'une onde électromagnétique plane, progressive et monochromatique. La longueur d'onde λ_n , la pulsation ω_n , la fréquence f_n et le module du vecteur d'onde k_n de cette onde sont indexés par l'entier n strictement positif. Le champ magnétique de cette onde se met sous la forme :

$$\vec{B}_n^{(+)}(x, t) = B_{0n} \cos(\omega_n t - k_n x) \vec{e}_y.$$

Définir chacun des termes : « onde électromagnétique », « plane », « progressive » et « monochromatique ».

EXERCICE IV : POMPE A CHALEUR GEOTHERMIQUE

Cette partie traite du fonctionnement d'une pompe à chaleur (PAC) géothermique. Après quelques rappels et généralités, nous aborderons l'étude détaillée d'une PAC géothermique.

Le fluide caloporteur utilisé dans la PAC est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, de nom commercial $R-134a$. Il sera désigné plus simplement "fluide" dans la suite. Lorsqu'il est à l'état gazeux, le fluide est supposé suivre la loi des gaz parfaits. On donne la valeur numérique de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Lorsqu'il est à l'état liquide, le fluide est supposé être indilatable et incompressible.

On note :

- $M = 102,0 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du fluide ;
- c_V la capacité thermique massique à volume constant du fluide à l'état gazeux ;
- c_P la capacité thermique massique à pression constante du fluide à l'état gazeux ;
- $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 1,18$ le rapport des capacités thermiques massiques à pression et à volume constant ;
- $l_V(T)$ l'enthalpie massique de vaporisation du fluide à la température T ;
- $h_V(T)$ l'enthalpie massique de la vapeur saturante à la température T ;
- $h_L(T)$ l'enthalpie massique du liquide saturant à la température T ;
- La température du point critique du fluide vaut : $T_{crit} = 373 \text{ K}$.

Les données numériques utiles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

$T \text{ (K)}$	$p_{sat} \text{ (bar)}$	$h_V(T) \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{)}$	$h_L(T) \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{)}$
323	13,2	421,9	270,5
288	4,88	405,6	220,1

Tableau 1 - Données thermodynamiques relatives au fluide étudié.
 p_{sat} est la pression de vapeur saturante du fluide à la température donnée.

Rappels et généralités

IV.1 Dessiner l'allure du diagramme de Clapeyron d'un fluide. On rappelle que le diagramme de Clapeyron porte en abscisse le volume massique v et en ordonnée la pression p pour les différents états de la matière d'un corps. On se restreindra ici aux états liquide et gaz. Placer les domaines : liquide, gaz, mélange liquide – gaz. Définir et placer sur ce diagramme : la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, le point critique. Dessiner l'allure de trois isothermes de températures T_a, T_{crit}, T_b avec : $T_a < T_{crit} < T_b$, où on rappelle que T_{crit} désigne la température du fluide à l'état critique.

Recommencer avec un diagramme (p - h).

IV.2 a. Rappeler la relation entre $l_V(T)$, $h_V(T)$ et $h_L(T)$.

b. Rappeler la relation entre c_P , R , M et γ .

c. Rappeler l'expression de l'enthalpie massique d'un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique à la température T en fonction de M , γ , R et de T .

IV.3 On considère une PAC fonctionnant entre deux thermostats idéaux, c'est-à-dire dont la température demeure constante au cours du fonctionnement de la PAC. Soient T_c et $T_f < T_c$, les valeurs de température de chacun de ces thermostats. On note w , q_c et q_f les transferts d'énergie par unité de masse algébriquement échangés par le fluide au cours d'un cycle respectivement sous forme de :

- travail ;
- transfert thermique avec le thermostat à la température T_c ;
- transfert thermique avec le thermostat à la température T_f .

a. Rappeler le signe de w , q_c et q_f . Rappeler la définition de l'efficacité de la PAC, notée e , en fonction de w et q_c . Quel est le domaine de définition de e ?

b. Montrer que la valeur de e est majorée par $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$, appelée efficacité de Carnot de la PAC.

Dans quel cas a-t-on $e = e_C$?

Etude d'une PAC

On considère une PAC destinée à chauffer l'intérieur d'une maison en hiver. Le fluide de la PAC subit le cycle thermodynamique suivant :

- Etape (1) \rightarrow (2) : à partir d'un état de vapeur saturante (1) à la température $T_f = 288 \text{ K}$ et la pression p_f , le fluide subit une compression adiabatique supposée réversible qui l'amène à un état (2), vapeur sèche à la pression p_c et à la température T_2 .
- Etape (2) \rightarrow (3) : le fluide est mis en contact avec un premier thermostat à la température $T_c = 323 \text{ K}$, ce qui a pour effet de le refroidir de façon isobare à l'état de vapeur saturante à la température T_c puis de le liquéfier entièrement. On note (3) l'état final de cette transformation, où le fluide est à l'état de liquide saturant.
- Etape (3) \rightarrow (4) : le fluide passe dans un robinet à laminage, ce qui lui fait subir une détente de Joule-Kelvin. A l'état final, noté (4), le fluide diphasé est à la pression p_f et possède un titre massique en vapeur noté x .
- Etape (4) \rightarrow (1) : le fluide dans l'état (4) est mis en contact avec le second thermostat à la température T_f , ce qui a pour effet de le ramener à l'état (1).

Pour une PAC traditionnelle, dite air-air, le rôle du thermostat à la température T_f est joué par l'air extérieur à la maison.

Dans une PAC géothermique, ce même thermostat est constitué par un fluide frigorigène, en général de l'eau glycolée, c'est-à-dire un mélange d'eau et d'éthane-1,2-diol. L'eau glycolée est en contact thermique *via* un échangeur thermique avec l'eau d'une nappe souterraine : on parle de PAC sur aquifère.

IV.4 Allure du cycle.

- a. Dessiner le cycle thermodynamique décrit par le fluide de la PAC dans le diagramme de Clapeyron. On fera figurer les isothermes T_c et T_f , ainsi que les points représentatifs des états (1), (2), (3) et (4). *Recommencer avec le diagramme (p-h).*
- b. Préciser lors de quelle(s) étape(s) le transfert thermique q_c est réalisé. Même question pour q_f .
- c. Préciser, lors de l'étape (2) \rightarrow (3), ce qui concrètement joue le rôle du thermostat.

IV.5 Intérêt d'une PAC sur aquifère.

- a. Par quoi est représenté le travail w sur le diagramme de Clapeyron ?
- b. Montrer qu'en augmentant T_f , T_c étant fixée par ailleurs, on augmente l'efficacité de la PAC. On demande de raisonner de façon qualitative sur l'efficacité de la PAC, donc sur les échanges d'énergie et non sur l'efficacité de Carnot de la PAC.
- c. Justifier l'avantage d'une PAC sur aquifère par rapport à une PAC air-air.

IV.6 Détermination de q_c .

- a. Déterminer la température au point (2), T_2 , en fonction de T_f , γ , p_f et p_c . Calculer numériquement T_2 .
- b. Déterminer q_c en fonction de R , γ , M , de la différence de température $T_c - T_2$ et de $l_V(T_c)$. Calculer numériquement q_c .
- c. Comparer numériquement les deux termes intervenant dans l'expression de q_c . Commenter.

IV.7 Détermination du titre en vapeur à l'état (4).

- a. Lors de l'étape (3) \rightarrow (4), le fluide subit une détente de Joule-Kelvin. Citer la fonction d'état conservée lors d'une telle détente (aucune démonstration n'est demandée).
- b. A l'aide des données du **tableau 1** (page 11), déterminer littéralement puis numériquement le titre en vapeur à l'état (4), noté x .

IV.8 Déterminer q_f en fonction de x et $l_V(T_f)$. Calculer numériquement q_f .

IV.9 Exprimer littéralement puis calculer numériquement w .

IV.10 Efficacité de la PAC.

- a. Exprimer littéralement puis calculer numériquement l'efficacité e de la PAC.
- b. Exprimer littéralement puis calculer numériquement l'efficacité de Carnot, e_C . A-t-on $e = e_C$? Expliquer lors de quelle(s) étape(s) il y a irréversibilité, ainsi que l'origine physique précise de celle-ci.

Fin de l'énoncé.