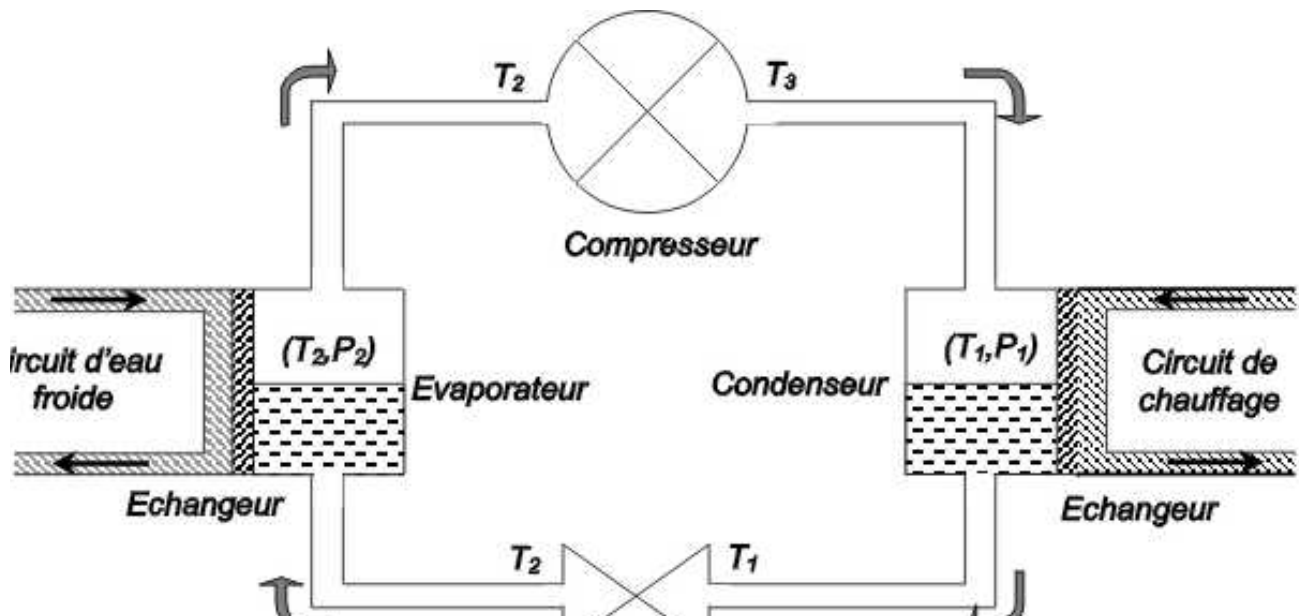


## DEVOIR SURVEILLÉ N°4 A

## PROBLÈME N°1 ETUDE D'UNE POMPE À CHALEUR

Le principe d'une pompe à chaleur fonctionnant selon un " cycle à compression " est le suivant (voir figure ci-dessous) :



Un liquide réfrigérant sous haute pression  $P_1$  passe à travers une petite ouverture (un détendeur) vers une zone de pression plus faible  $P_2$ . Le liquide y subit une détente de Joule-Thomson durant laquelle une partie se vaporise. Le réfrigérant, partiellement vaporisé, entre ensuite dans un évaporateur (et se trouve en contact avec un circuit d'eau froide qui constitue la " source froide ", dont la température est néanmoins plus élevée que celle du réfrigérant), où il absorbe de la chaleur et s'évapore complètement à température et pression constantes. La vapeur toujours à basse pression  $P_2$  est ensuite comprimée dans un compresseur et ressort à l'état de vapeur chaude à la même haute pression  $P_1$ . Il est alors temps de mettre en contact dans le condenseur (par l'intermédiaire d'un échangeur) cette vapeur chaude avec l'eau du circuit de chauffage (qui circule dans le sol de l'habitation et qui constitue la "source chaude ", dont la température est cependant plus faible que celle du réfrigérant sortant juste du compresseur). L'eau de chauffage reçoit de l'énergie thermique alors que la vapeur chaude se condense entièrement à pression constante  $P_1$ . Le liquide, sortant du condenseur, rencontre de nouveau le détendeur et le cycle se poursuit...

Les fluides réfrigérants les plus utilisés sont les fréons (comme le fréon 22,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , dans le cadre de cet exercice), l'ammoniaque, le dioxyde de carbone ou de soufre... L'utilisation des fréons comme liquides réfrigérants est soumise à caution actuellement car les fréons ont une influence néfaste sur la couche d'ozone atmosphérique. Ils tendent à être remplacés désormais par des alcanes.

Notations et données (les calculs seront réalisés pour une masse  $m = 1 \text{ kg}$  de fréon) :

- En traversant le détendeur, le fréon liquide subit une détente adiabatique passant de  $(P_1, T_1)$  à  $(P_2, T_2)$ .  
On donne :  $T_1 = 305\text{K}$ ,  $T_2 = 273\text{K}$ ,  $P_1 = 12,65 \text{ bars}$  et  $P_2 = 5 \text{ bars}$ .
- Dans l'évaporateur, il subit une évaporation complète sous la pression de vapeur saturante constante  $P_2$  et à la température  $T_2$ .
- Le fréon gazeux sort du compresseur à la température  $T_3$  et sous la pression  $P_1$ .
- Dans le condenseur, le fréon gazeux se refroidit, puis se liquéfie complètement sous la pression de vapeur saturante  $P_1$  et à la température  $T_1$ .

$\ell_V(T)$  représente la chaleur latente massique de vaporisation du fréon à la température  $T$ .

On donne :  $\ell_V(T_1) = 219\text{kJ.kg}^{-1}$  et  $\ell_V(T_2) = 244,5\text{kJ.kg}^{-1}$ .

- La capacité thermique massique du fréon liquide  $c_\ell$  est indépendante de  $T$  et de  $P$  et vaut  $c_\ell = 1,38 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Le fréon gazeux est assimilé à un gaz parfait de masse molaire  $M=86,5 \text{ g.mol}^{-1}$ , pour lequel  $\gamma = 1,20$  (la constante des gaz parfaits est  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).
- L'énergie cinétique macroscopique ainsi que l'énergie potentielle de pesanteur sont négligées dans tout l'exercice et l'installation fonctionne en régime permanent.

On rappelle que la constante des gaz parfaits est  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Pour un gaz parfait, l'entropie varie selon :

$$S(T, P) = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S(T_0, P_0)$$

Pour une phase condensée,  $S(T) = C \ln T + C^{\text{te}}$

## 1 Questions préliminaires

1. Démontrer avec soin et en justifiant les différentes étapes la relation générale liant, lors de la traversée d'un organe de machine, la variation d'enthalpie massique, la variation d'énergie cinétique massique, le transfert thermique massique et le travail massique autre que celui des forces de pression, lorsque le système est ouvert et fonctionne en régime permanent. On utilisera avec profit cette relation dans la suite du problème.
2. Rappeler le principe de fonctionnement général d'une pompe à chaleur ditherme. Retrouver le théorème de Carnot et calculer l'efficacité de Carnot.
3. Déterminer la capacité thermique massique à pression constante du fréon sous forme vapeur.
4. Représenter les 4 états du fluide circulant dans la pompe à chaleur dans un diagramme de Clapeyron ( $p, v$ ) dans lequel apparaîtront deux isothermes pertinentes<sup>1</sup>.
5. Montrer que le sens du cycle est caractéristique d'une machine réceptrice.

## 2 Etude du cycle

1. *Passage dans le détendeur à parois adiabatiques* : démontrer que la détente est isenthalpique. En déduire la fraction massique  $x_V$  de fréon gazeux à la sortie du détendeur en fonction de  $c_\ell$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $\ell_V(T_2)$ <sup>2</sup>. Effectuer l'application numérique. Calculer la variation d'entropie  $\Delta s_1$  du fréon.
2. *Passage dans l'évaporateur* : évaluer le transfert thermique  $q_2$  reçu par le fréon. Calculer sa variation d'entropie  $\Delta s_2$ .
3. *Etude de la compression* : en supposant la compression adiabatique réversible, déterminer  $T_3$  puis le travail reçu  $w_3$  par le fréon en fonction des données. Calculer la variation d'entropie  $\Delta s_3$  du fréon.
4. *Passage dans le condenseur* : calculer le transfert thermique  $q_4$  reçu par le fréon puis sa variation d'entropie  $\Delta s_4$ .
5. Définir l'efficacité  $e$  de cette pompe à chaleur et l'évaluer numériquement. Quel avantage présente ce chauffage par rapport au chauffage électrique ? Comparer cette efficacité à celle d'une machine de Carnot pour laquelle la source chaude est à  $T_1$  et la source froide à  $T_2$ . Commenter.
6. Tracer l'allure du cycle dans un diagramme ( $p, h$ ) sur lequel on aura tracé l'allure de la courbe de saturation ainsi que les isothermes pertinentes. Représenter graphiquement les grandeurs  $q_2$ ,  $q_4$  et  $w_3$ .

1. Cette question est posée pour vous aider ! Même si l'énoncé ne le précise pas, pensez à faire ce schéma...

2. On choisira un chemin judicieux sur le graphe de la question 4

## II. CHIMIE

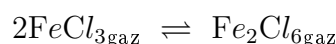
Le chlorure de fer III anhydre  $FeCl_3$ , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un acide de Lewis assez puissant utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur,  $FeCl_3$  fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de fer III gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former  $Fe_2Cl_6$  gaz.

On rappelle que la constante des gaz parfaits est  $R=8,31J.mol^{-1}.K^{-1}$ .

Numéros atomiques :  $Z(C) = 6$ ,  $Z(O) = 8$ ,  $Z(Cl) = 17$ ,  $Z(Fe) = 26$ ,  $Z(I) = 53$

1. Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ? Donner la formule de Lewis de l'atome de chlore.
2. A quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
3. Donner la formule de Lewis de l'ion chlorure  $Cl^-$ . Justifier la stabilité de cet ion.
4. Donner la formule de Lewis du dichlore  $Cl_2$  et du phosgène  $COCl_2$  où l'atome de carbone est central.
5. Le chlore peut former de nombreux composés avec les autres atomes d'halogènes comme par exemple  $ICl_3$  et  $ICl_4^+$  l'iode étant l'atome central. Peut-on obtenir le même type de composés en remplaçant l'iode par un atome de fluor ?

On étudie en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $FeCl_3$  de constante  $K_1(T)$  à température  $T$  donnée :



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{tot} = 2p^0 = 2\text{bar}$ . A la température  $T_1 = 650K$ , la constante d'équilibre vaut  $K_1(T_1) = 175,5$  et à la température  $T_2 = 750K$ , elle vaut  $K_1(T_2) = 20,8$ .

Initialement le système contient  $n_1$  moles de  $FeCl_3$  et  $n_1$  moles de  $Fe_2Cl_6$ . Soit  $n_{tot}$  la quantité totale de moles du système.

6. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de la pression standard  $p^0$ .
7. Exprimer le quotient de réaction  $Q$ , en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $p_{tot}$ , de  $p^0$  et de  $n_{tot}$ . Déterminer la valeur de  $Q$  à l'instant  $t = 0$ . Que peut-on en déduire ?
8. Déterminer l'enthalpie standard de réaction supposée indépendante de la température. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? A partir d'un état d'équilibre du système, quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante ?
9. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction en la supposant indépendante de la température. Commenter son signe.
10. A partir d'un état d'équilibre du système, quel est l'effet d'une augmentation de pression ?

### III. CHIMIE

Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène.

#### Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg.m}^{-3}$

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

$$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$$

$$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$$

$$T_f(\text{PbS}) = 1\,387 \text{ K}$$

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Composé	PbS (s)	O <sub>2</sub> (g)	PbO (l)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
$C_p^0$	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1

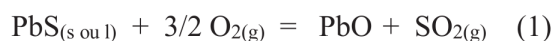
On supposera que, dans le domaine de température étudié,  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.

Les phases solides sont non miscibles.

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

#### Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



**Q24.** Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0_1$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0_1$  de la réaction (1) sont différentes pour  $T > 1\,161 \text{ K}$  et  $T < 1\,161 \text{ K}$ .

Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0_1$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0_1$  de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.

**Q25.** La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

**Q26.** Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

**Q27.** Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0_1(T)$  de la réaction en fonction de la température  $T$  pour le domaine  $T > 1\,161 \text{ K}$ .

- Q28.** Calculer la constante d'équilibre  $K_1^0$  de la réaction à 1 273 K. Conclure.
- Q29.** Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la pression  $P$  exprimée en bar et des quantités de matière  $n$  pour  $O_2$ ,  $n'$  pour  $SO_2$  et  $N$  pour la totalité des gaz.
- Q30.** Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
- Q31.** On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène  $O_2$  et 80 % de diazote  $N_2$ ), sont portés à 1 273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

- Q32.** En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1 273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?  
On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950 °C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950 °C et 1 114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

### Réduction du monoxyde de plomb

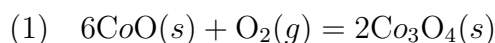
Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2)



- Q33.** D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0_2(T)$  de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut  $\Delta_r G^0_2(T) = 54,1 - 0,221 T$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer la constante d'équilibre  $K^0_2$  de la réaction à 873 K. Conclure.

## IV. OXYDES DE COBALT

On étudie l'équilibre entre les deux oxydes de cobalt :



- Déterminer  $\Delta_r G^0_1(T)$  dans l'approximation d'Ellingham.
- Déterminer la constante d'équilibre  $K^0_1$  à 1150 K et en déduire la pression en dioxygène d'équilibre  $p_{eq}$  à cette température.
- Définir puis calculer la variance lorsqu'il y a équilibre entre les deux oxydes. Conclure.
- Un récipient de volume 10,0 L contient initialement 1,00 mol de CoO et 0,30 mol de  $O_2$  gazeux sous 1150 K. Indiquer si CoO est oxydé. Justifier.
- On comprime le récipient jusqu'à un volume final  $V_F = 1,0$  L. Rechercher pour quels volumes l'oxydation de CoO a lieu.

On donne à 298 K

	$O_2$	$CoO(s)$	$Co_3O_4(s)$
$\Delta_f H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-237,9	-891
$S^0_m$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205,2	53,0	102,5