

## Corrigé DS 2

### EXERCICE 1 : DIMENSIONNEMENT DU CHAUFFAGE D'UNE VOITURE DE TGV

**Q37.**  $\delta Q_{\text{in}} = j(x, t)Sdt - j(x + dx, t)Sdt \Rightarrow \boxed{\delta Q_{\text{in}} = -\frac{\partial j}{\partial x} dx S dt}$ .

**Q38.**  $\boxed{dU = \rho S dx c dT}$ .

**Q39.** On applique un premier principe à la tranche d'épaisseur  $dx$  entre deux instants voisins  $t$  et  $t + dt$ . On suppose le système indéformable ce qui revient à négliger le travail des forces de pression vis à vis des transferts thermiques :

$$dU = \delta Q_{\text{in}} + \underbrace{\delta W}_{=0} = -\frac{\partial j}{\partial x} dx S dt \Leftrightarrow \rho S dx c \frac{\partial T}{\partial t} dt = -\frac{\partial j}{\partial x} dx S dt$$

C'est à dire :  $\boxed{\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0}$

**Q40.** La loi de Fourier assure que le vecteur courant thermique est proportionnel au gradient de température. Dans le cas d'un problème à une dimension en cartésienne, la relation prend la forme suivante :

$$\boxed{j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}}$$

$\lambda$  est la conductivité thermique du matériau, le signe « - » assurant que le transfert thermique s'effectue bien du chaud vers le froid.

**Q41.** On reporte la loi de Fourier dans le bilan thermique :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow \boxed{D = \frac{\lambda}{\rho c}}$$

**Q42.** En régime stationnaire, on a  $\forall x \in ]0, e[$ ,  $\frac{d^2 T}{dx^2} = 0$ . Le champ de température est une fonction affine de la position ; compte tenu des conditions initiales on en déduit :

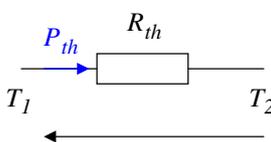
$$\boxed{\forall x \in [0, e], T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{e} \times x}$$

**Q43.** D'après la loi de Fourier :  $j(x) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Rightarrow \boxed{j(x) = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{e}}$ .

Le vecteur courant thermique est uniforme. En régime permanent et en l'absence d'apports en volume, le flux thermique est nécessairement uniforme. Il vient :

$$\boxed{\mathcal{P}_{th} = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{e} S}$$

**Q44.** En convention récepteur, la résistance thermique est le rapport de la différence de température sur le flux thermique traversant le système :



$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\mathcal{P}_{th}} \Rightarrow \boxed{R_{th} = \frac{e}{\lambda S}}$$

**Q45.** Le flux thermique est le produit du vecteur courant thermique par la surface d'échange :

$$\boxed{\mathcal{P}_{cc} = h(T_{2,p} - T_{2,f})S} \Leftrightarrow \frac{T_{2,p} - T_{2,f}}{\mathcal{P}_{cc}} = \frac{1}{hS}$$

**Q46.** La seconde relation ci-dessus assure que  $\boxed{R_{cc} = \frac{1}{hS}}$ .

**Q47.** Le coefficient conducto-convectif prend en compte les **mouvements de convection de l'air au voisinage de la vitre**, ces mouvements sont *a priori* plus importants à l'extérieur qu'à l'intérieur.

**Q48.** En régime stationnaire, il s'agit de l'application du **premier principe industriel** à l'air qui circule de l'extérieur vers l'intérieur et pour lequel on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle vis à vis des variations d'enthalpie :

$$\mathcal{P}_{\text{air neuf}} = D_m \Delta h = D_m c_p (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}})$$

**Q49.** Les passagers se comportant comme des sources d'énergie thermique, la situation la plus défavorable correspond à la **rame vide**.

**Q50.** La structure de la voiture est assimilée à un parallélépipède rectangle de longueur  $L$ , de largeur  $\ell$  et de hauteur  $h$  c'est à dire de surface totale  $2 \times (Lh + \ell h + L\ell)$  à laquelle il faut retrancher la surface des vitres, c'est à dire une surface équivalente :  $\mathcal{A}_{eq,v} = 2 \times (Lh + \ell h + L\ell) - 12L_v H_v \approx 211 \text{ m}^2$ . Pour cette surface équivalente, le flux thermique va traverser le stratifié, l'aluminium et la laine de verre qui sont en série et donc les effets vont s'ajouter pour engendrer la résistance thermique de la structure :

$$R_{th,str.} = \frac{e_{Al}}{\lambda_{Al} \mathcal{A}_{eq,v}} + \frac{e_{st}}{\lambda_{st} \mathcal{A}_{eq,v}} + \frac{e_{lv}}{\lambda_{lv} \mathcal{A}_{eq,v}} \approx \frac{e_{lv}}{\lambda_{lv} \mathcal{A}_{eq,v}}$$

$$\text{A.N : } R_{th,str.} = \frac{24 \times 10^{-3}}{0,051 \times 211} = 2,23 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

L'approximation finale tient compte du fait que la laine de verre est de loin le meilleur isolant et que son épaisseur est très supérieure à celles des deux autres matériaux.

On tient maintenant compte de la résistance thermique des 12 vitres en considérant en série les deux couches de verre, l'air emprisonné et les effets conducto-convectifs. Les 12 vitres sont équivalentes à une unique vitre de surface équivalente 12 fois plus grande, car les vitres sont en parallèle.

$$R_{vit} = \frac{1}{12 \times L_v H_v} \times \left( \frac{e_{vi} + e_{ve}}{\lambda_v} + \frac{e_{air}}{\lambda_{air}} + \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} \right)$$

Là encore on pourrait sans doute négliger la résistance thermique des parois en verre vis à vis de l'air emprisonné.

$$R_{vit} = \frac{1}{12 \times 2 \times 0,84} \times \left( \frac{2 \times 4,0 \times 10^{-3}}{1,15} + \frac{1,2 \times 10^{-2}}{0,03} + \frac{1}{8} + \frac{1}{25} \right)$$

$$R_{vit} = 28,3 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

Les résistances des vitres et de la structure sont en parallèles, cependant la résistance de la structure étant significativement inférieure, le flux thermique s'écoule essentiellement par la structure qui impose la résistance thermique de l'ensemble :

$$\boxed{R_{tot} \approx R_{th,str} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}}$$

La structure ayant été quelque peu simplifiée (pas de prise en compte des portes par exemple, il serait illusoire de donner le résultat avec plus de deux chiffres significatifs).

**Q51.** On considère comme système l'intérieur de la voiture ; **en régime stationnaire les apports doivent compenser les pertes** : la puissance du chauffage  $\mathcal{P}_{ch}$  doit permettre de chauffer l'air qui entre associé à une puissance  $\mathcal{P}_{air\ neuf}$  et de compenser les pertes associées au flux sortant *via* la résistance thermique :

$$\mathcal{P}_{ch} = \mathcal{P}_{air\ neuf} + \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{tot}} \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}_{ch} = D_m c_p (T_{int} - T_{ext}) + \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{tot}}}$$

$$\mathcal{P}_{ch} = \left( 1,2 \times \frac{2100}{3600} \times 1,0 \times 10^3 + \frac{1}{2,2 \times 10^{-3}} \right) \times 24 \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}_{ch} = 28\text{ kW}}$$

**Q52.** Chaque passager fournit une puissance de 60 W ; avec 50 passagers dans la rame, les passagers fournissent 3,0 kW et la puissance de chauffage est réduite à :

$$\boxed{\mathcal{P}_{ch} = 25\text{ kW}}$$

## EXERCICE 2 : CONVERSION ANALOGIQUE - NUMÉRIQUE

Exercice 2 : CAN Flash

1°) Pas de rétroaction sur les ALI  $\rightarrow$  fonctionnement en saturation

Fonction comparateur simple : si  $e > V_-$  sortie en  $+V_{sat}$

2°) Comme aucune intera. n'est faite dans les ALI (supposés d'impédance d'entrée infinie) il s'agit d'un diviseur de tension aux entrées  $V_-$

Pour l'ALI ①  $V_{b(1)} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \times \frac{1}{8R} \times E_{ref} = \frac{E_{ref}}{16}$

$V_{b(1)} = e$  donc si  $e < \frac{E_{ref}}{16}$   $V_{b(1)} < V_{b(0)} \Rightarrow V_{s(1)} = -V_{sat}$

si  $e > \frac{E_{ref}}{16}$   $V_{b(1)} > V_{b(0)} \Rightarrow V_{s(1)} = +V_{sat}$

3°) seuils de basculement :

$$V_{b(0)} = \frac{3R}{8R} E_{ref} = \frac{3}{16} E_{ref} = 1,5V$$

$$V_{b(1)} = \frac{5}{16} E_{ref} = 2,5V$$

avec  $E_{ref} = 8V$

$$V_{b(2)} = \frac{7}{16} E_{ref} = 3,5V$$

$$V_{b(3)} = \frac{9}{16} E_{ref} = 4,5V$$

$$V_{b(4)} = \frac{11}{16} E_{ref} = 5,5V$$

$$V_{b(5)} = \frac{13}{16} E_{ref} = 6,5V$$

Quand  $e$  augmente, les ALI basculent de  $-V_{sat}$  à  $+V_{sat}$  dans l'ordre 1, 2, 3... 7.

4°)

$e$	0	1	2	3	4	5	6	7
sortie de ALI	000000	000001	000011	000011	000111	001111	011111	111111
Code 3 bits $a_2 a_1 a_0$	000	001	010	011	100	101	110	111

(passage d'un codage "thermométrique" à un codage binaire 3 bits)

5°) le code de "sortie des ALI" ne correspond pas du tout à 1 conversion binaire : il s'agit d'un code "thermomètre" c-à-d 1 code correspondant à l'équivalent d'une jauge qui augmenterait progressivement.

... 00000111 → 00001111 → 00011111 → 00111111 etc.

Un décodeur logique numérique sera nécessaire pour la "traduction" en code binaire. Il contiendra des associations de ports logiques (troisième ligne du tableau déjà remplie page précédente).

6°) 16 bits →  $2^{16} = 65536$  niveaux (donc 65535 quanta séparant le niveau le + bas du + haut) - Un CAN parallèle 16 bits demanderait donc 65535 ALI !!, Im réalisable.

7°)  $V_{PE}$  concerne la dynamique la plage analogique d'entrée. Et comme le précise l'énoncé, la pleine échelle est donc divisée en autant de plages qu'il y a d'états possibles de la sortie numérique soit  $2^P$  plages (ou quanta) dans la pleine échelle analogique (mais ce qui donnera 1 plage numérique d'1 quantum de moins →  $2^P - 1$ ).

Pour le CAN 3 bits →  $q_3 = \text{LSB} = \frac{V_{\text{analogique}}}{2^3} = \frac{V_{PE}}{8} = 0,625V$

Pour 1 CAN 16 bits →  $q_{16} = \frac{V_{PE}}{2^{16}} = \frac{5}{65536} = 76,3 \mu V$

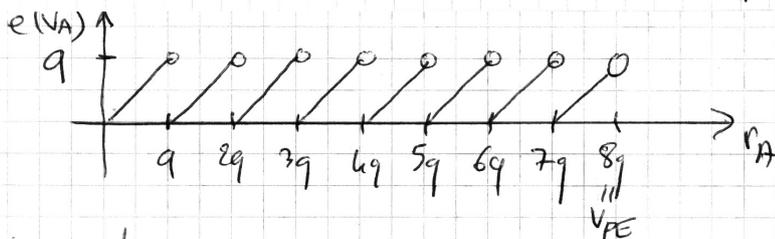
8°)  $e(V_A) = V_A - V_{\text{code}} = V_A - k V_{S1}$  avec  $k$  entier représentant le nb de fois que  $V_A$  contient  $V_{S1}$

$k = \lfloor \frac{V_A}{V_{S1}} \rfloor$  ← partie entière.

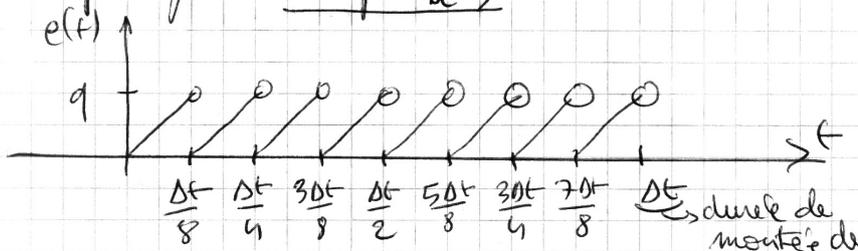
$e(V_A) = V_A - \lfloor \frac{V_A}{V_{S1}} \rfloor \times V_{S1} = V_{S1} \left( \frac{V_A}{V_{S1}} - \lfloor \frac{V_A}{V_{S1}} \rfloor \right)$   
appelé aussi partie fractionnaire et noté  $\left\{ \frac{V_A}{V_{S1}} \right\}$

donc :  $e(V_A) = V_{S1} \times \left\{ \frac{V_A}{V_{S1}} \right\}$

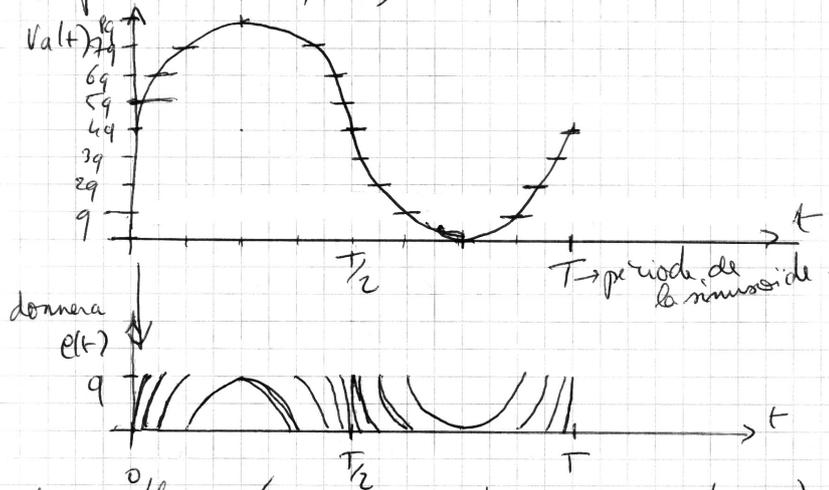
avec bien sûr  $V_{S1} = q = \frac{V_{PE}}{2^P}$



a) Allure temporelle pour 1 rampe  $V_A(t)$ :



b) son 1 sinuséide pleine échelle (composante continue de 2,5V et amplitude de 2,5V)



Les valeurs efficaces (racine carrée de moyenne quadratique) n'ont aucune raison d'être les mêmes - En particulier dans le cas dernier de 3 bits.

Dans le cas de la rampe, on peut se limiter à l'intervalle de temps 0 à  $\frac{\Delta t}{8}$  pour déterminer la valeur efficace puisque le signal est périodique de  $\frac{\Delta t}{8}$   $\Rightarrow e(t) = \frac{8q}{\Delta t} \times t \Rightarrow e^2(t) = \frac{64 \cdot q^2}{(\Delta t)^2} t^2$

$$e_{\text{eff}} = \sqrt{\langle e^2(t) \rangle} = \sqrt{\frac{8}{\Delta t} \times \frac{q^2}{(\Delta t)^2} \times 64 \int_0^{\frac{\Delta t}{8}} t^2 dt}$$

$$e_{\text{eff}} = \sqrt{\left(\frac{8}{\Delta t}\right)^3 \times q^2 \times \left(\frac{\Delta t}{8}\right)^3} = \sqrt{\frac{q^2}{3}} = \frac{q}{\sqrt{3}}$$

$$9^\circ) V_{\text{eff, min}} = \sqrt{\frac{1}{T} \times \int_0^T \left(\frac{V_{PE}}{2} + \frac{V_{PE}}{2} \sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right)\right)^2 dt}$$

$$V_{\text{eff, min}} = \sqrt{\left(\frac{V_{PE}}{2}\right)^2 + \left(\frac{V_{PE}}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2}} = \frac{V_{PE}}{\sqrt{2}} \times \sqrt{\frac{3}{2}}$$

Si pour  $N \geq 6$  on peut utiliser  $e_{\text{eff}} = V_{\text{eff, bruit}} = \frac{q}{\sqrt{3}} = \frac{V_{PE}}{2^N \sqrt{3}}$

$$\text{alors: } SNR = \frac{V_{PE}}{\sqrt{2}} \times \sqrt{\frac{3}{2}} \times \frac{2^N \sqrt{3}}{V_{PE}}$$

$$SNR = \frac{3}{2} \times 2^N = \frac{3 \times 2^{N-1}}{1}$$

mit en  $\log_{10}$ : (pour définir des dB).

$$20 \log_{10} SNR = 20 \log_{10} 3 + (N-1) 20 \log_{10}(2)$$

$$20 \log_{10} SNR = \underbrace{(20 \log_{10} 2)}_{+6\text{dB}} \times N + [20 \log_{10} 3 - 20 \log_{10}(2)]$$

$$\text{car } 20 \log_{10}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = -3\text{dB}$$

On valide donc l'augmentation du  $20 \log_{10} SNR$  de 6dB par bit supplémentaire.

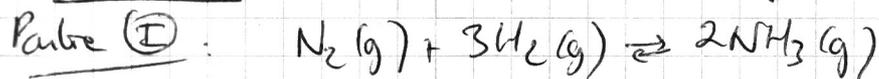
3 à 16 bit  $\rightarrow$  13 supplémentaire

$$\Rightarrow 13 \times 6 = 78\text{dB de plus!}$$

donc 1 erreur relative presque 10000 fois moindre!

## Partie Thermochimie

Exercice (3) : Azote de l'élément Azote.



I.A.1) Variance : nb de degrés de liberté d'un système physico-chimique lorsque l'équilibre est vérifié.  
 les degrés de liberté étant les paramètres intensifs caractérisant la nature de l'équilibre pouvant être fixés indépendamment sans en modifier la nature.

Ici sur les 5 paramètres intensifs initiaux:  $p, T, x_{\text{N}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{NH}_3}$   
 la somme des fractions molaires des gaz donnant 1  
 ainsi que l'équation de la constante d'équilibre donnent  
 2 équations reliant ces 5 paramètres. 3 seulement  
 sont indépendants (en prenant au plus 2 fractions molaires)  
 la variance est donc à priori de (3).

Si  $\text{N}_2$  et  $3\text{H}_2$  sont mis en présence dans leurs proportions stoechiométriques alors on a également à l'équilibre :

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2} \Rightarrow \text{la variance "tombe" alors à 2.}$$

Quand 1 système est divariant, le fait de fixer 2 paramètres comme la température et la pression (par exemple) fixe alors tous les autres et donc la composition relative de la phase gazeuse.

I.A.2) 
$$\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 9,198 T$$

et 
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$
 par définition.

Si  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de  $T$  (Ellingham)

alors nécessairement ici : 
$$\Delta_r H^\circ = -91,88 \text{ kJ/mol}$$
  
 et 
$$\Delta_r S^\circ = -198 \text{ J/K/mol.}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$  car  $\Delta_r G^\circ < 0$  (moins de "désordre" quand la réaction avance)

b) Loi de Lechâtelier : lors d'une augmentation de température, le système déplace son état d'équilibre dans le sens de la modération de l'augmentation de température par réaction chimique <sup>endothermique</sup> soit ici dans le sens indirect puisque  $\Delta H^\circ < 0$ .  
Cela diminuera le rendement.

c)  $A = A^\circ(T) - RT \ln Q$  ↳ quotient de réaction.

avec  $Q = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P_0}\right) \left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)^3} = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^3} \times \frac{P_0^2}{P^2}$   
(en appliquant la loi de DALTON pour les pressions partielles dans un mélange idéal de gaz)

En faisant apparaître les quantités de matière :

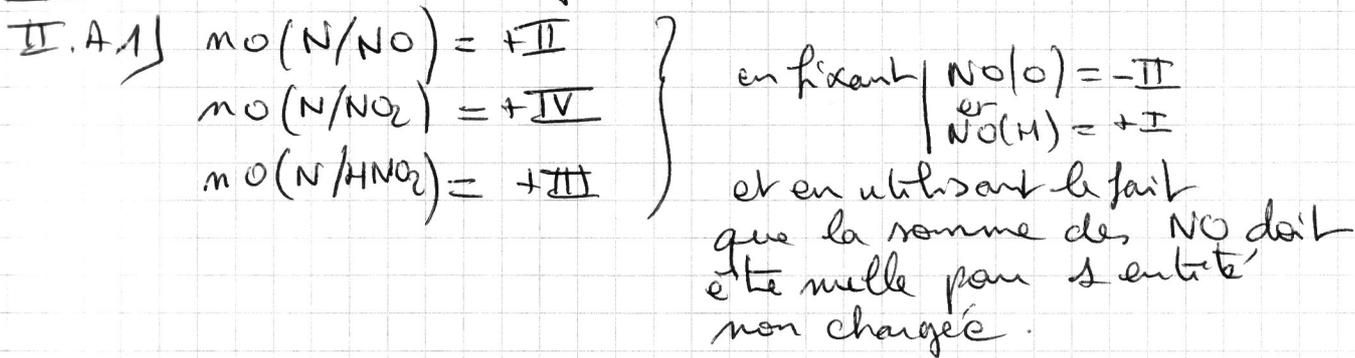
$$x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} \quad \text{etc.}$$

on obtient finalement :

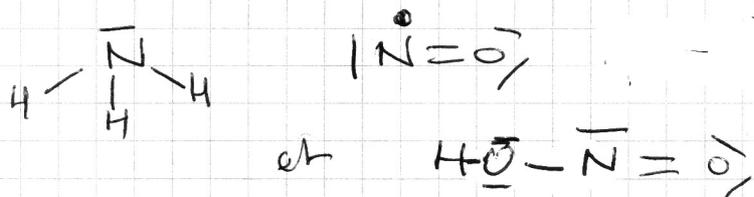
$$A = \underbrace{A^\circ(T)}_{-\Delta_r G^\circ(T)} - RT \ln \left[ \frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{N_2})(n_{H_2})^3} \times (n_{H_2} + n_{NH_3} + n_{N_2})^2 \times \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \right]$$

d) Si, à partir d'un état d'équilibre ( $dT=0$ ), on augmente la pression (le reste étant constant) alors  $Q$  diminue et  $-RT \ln Q$  augmente donc  $A$  devient positif et la réaction (déplacement de l'équilibre initial) se fait dans le sens direct. Augmentation du rendement.  
(On confirme que la conclusion par la loi de modération de Lechâtelier avait été la même puisque  $\Delta_r G^\circ < 0$ )

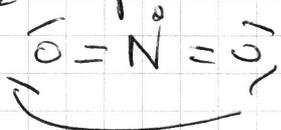
Partie II : II.A) les composés intermédiaires.



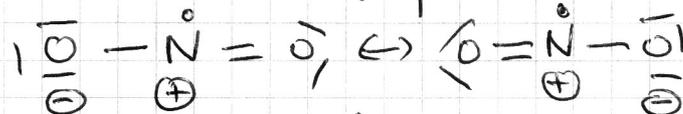
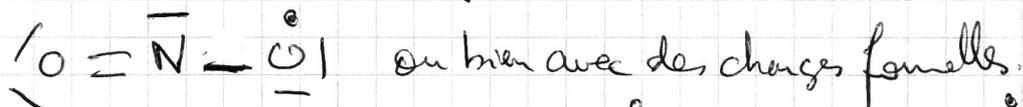
II.A.2)



Pour  $NO_2$  on pourrait envisager sans r\u00e9fl\u00e9chir :

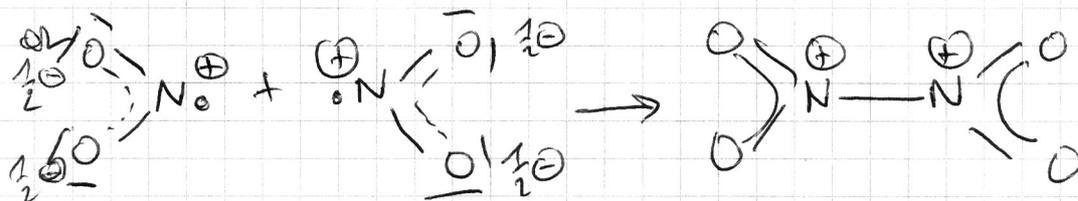
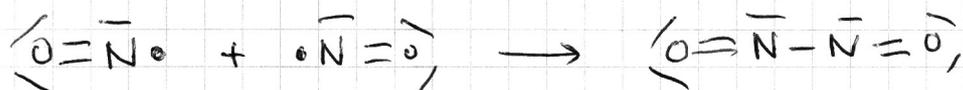


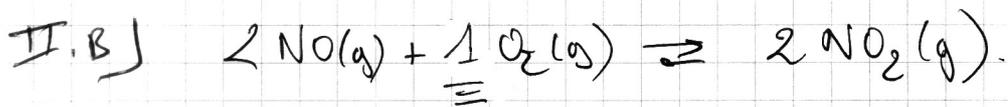
Mais N n'a que 4 cases quantiques disponibles pour faire des liaisons sur sa derni\u00e8re couche donc ne peut pas faire 4 liaisons + 1 orbitale pour  $e^-$  célibataire donc il faut envisager les formes m\u00e9som\u00e8res suivantes :



la r\u00e9alit\u00e9 est 1 superposition de ces 3 formes.

II.A.3) la dim\u00e9risation de NO et  $NO_2$  est justifi\u00e9e par la pr\u00e9sence d' $1 e^-$  célibataire sur l'azote dans leur structure de Lewis :



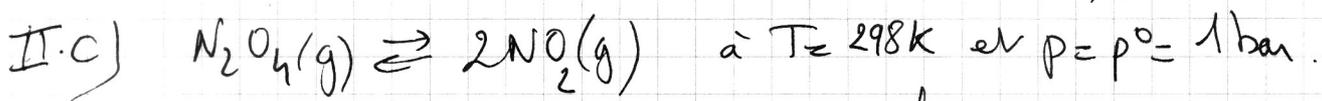


Loi de HESS :  $\begin{cases} \Delta_r H^\circ (\text{K}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) \\ \Delta_r S^\circ (\text{K}) = 2 S^\circ_{\text{NO}_2} - 2 S^\circ_{\text{NO}} - \underline{S^\circ_{\text{O}_2}} \end{cases}$

A.N:  $\Delta_r H^\circ = 2 \times 33,2 - 2 \times 90,3 = 2 \times (-57,1) = -114,2 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta_r S^\circ = 2 \times 240 - 2 \times 198,7 - 205 = 2 \times 41,3 - 205$   
 $\Delta_r S^\circ = 82,6 - 205 = -122,4 \text{ J/K}^{\text{mol}}$

$\Delta_r G^\circ(T) = -114200 + 122,4 T$

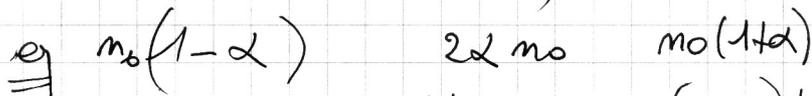
$T = T_i$  pour  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \Rightarrow T_i = \frac{114200}{122,4} \approx 950 \text{ K}$ .



1)  $d = \frac{M_{\text{mélange gazeux}}}{29} \rightarrow \text{en g/mol}$

$d = 2,47 \Rightarrow M_{\text{mélange}} = 2,47 \times 29 = 71,63 \text{ g/mol}$ .

Si le coefficient de dissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4$  vaut  $\alpha$  alors



et donc  $M_{\text{mélange}} = \frac{(1-\alpha) M_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\alpha M_{\text{NO}_2}}{1+\alpha}$

avec  $M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 M_{\text{NO}_2} = 2 \times 46 \text{ g/mol}$ .

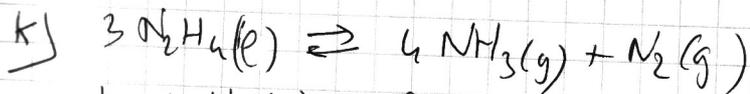
soit  $M_{\text{mélange}} = \frac{92}{1+\alpha} \text{ g/mol}$ .

et donc  $\frac{92}{1+\alpha} \approx 71,6 \Rightarrow 1+\alpha = \frac{92}{71,6}$

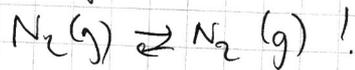
II.C.2)  $K_{298} = \frac{\left(\frac{2\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)}\right)^2}{\left(\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}\right)} \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$   
 $\Rightarrow \alpha \approx \frac{20}{72} \approx 28\%$

A.N:  $K = \frac{4 \times 0,0784}{0,9216} \approx 0,33$

### Partie III :



k.1)  $\text{N}_2(g)$  est le corps pur simple de référence donc ses grandeurs de formation sont tous nuls.



k.2) Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times \Delta_f H^\circ_{(\text{NH}_3)(g)} - 3 \times \Delta_f H^\circ_{(\text{N}_2\text{H}_4)(l)}$$

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times (-46,2) - 3 \times (50,6)$$

$$\Delta_r H^\circ = -184,8 - 151,8$$

A.N :  $\Delta_r H^\circ = -336,6 \text{ kJ/mol}$ .

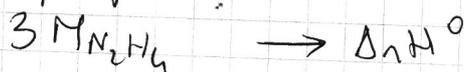
k.3)  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc réaction exothermique.

k.4)  $\Delta_r H^\circ$  pour 1 mol d'avancement donc pour 3 mols

de  $\text{N}_2\text{H}_4(l)$  soit pour 1 masse de  $3M_{\text{N}_2\text{H}_4}$ .

Dans 1 volume  $V_0$  d'1 litre d'hydrazine liquide de départ, on dispose d'1 masse :  $m_0 = \rho_{\text{N}_2\text{H}_4} \times V_0$ .

Une règle de proportionnalité donne :



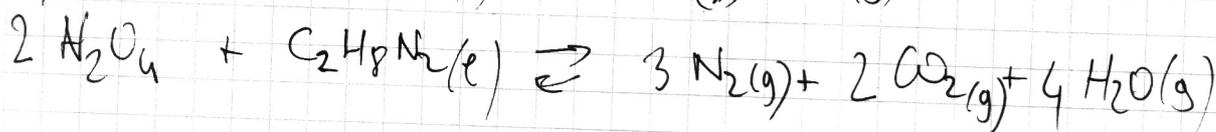
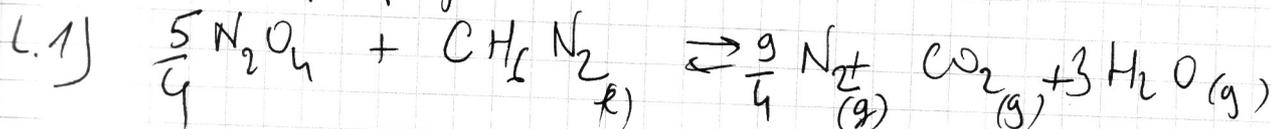
$$\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} \times V_0 \rightarrow \left[ \frac{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} \times V_0}{3M_{\text{N}_2\text{H}_4}} \times \Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ \right]$$

A.N :  $\frac{1000}{3 \times 32} \times (-336,6) \text{ kJ}$  pour  $\Delta H^\circ$

soit 1 libération d'environ :  $3,4 \text{ MJ}$

k.5) Pour libérer  $24 \text{ MJ}$  il faudra donc :  $\frac{24}{3,4} \approx \underline{7 \text{ litres}}$

L) Intérêt des propulseurs.



L.2) Un mélange stœchiométrique de monométhylhydrazine / peroxyde d'azote contient 1 fraction molaire de  $\frac{5}{4} = \frac{5}{9}$  de  $N_2O_4$  et  $\frac{4}{9}$  de  $CH_6N_2$  de masse molaire:

$$M = \frac{5}{9} M_{N_2O_4} + \frac{4}{9} M_{CH_6N_2}$$

Correspondant à 1 quantité de matière

$$\Rightarrow m_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{m_0}{\frac{5}{9} M_{N_2O_4} + \frac{4}{9} M_{CH_6N_2}}$$

dont  $m_1$  constitue la fraction  $\frac{4}{9}$

$$\Rightarrow m_1 = \frac{4}{9} m_0 = \frac{4 m_0}{5 M_{N_2O_4} + 4 M_{CH_6N_2}}$$

$$\text{A.N: } m_1 = \frac{4}{5 \times 92 + 4 \times 46} = \frac{4}{14 \times 46}$$

$$m_1 \approx \frac{4}{644} = \frac{1}{161} \approx \underline{6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

L.3)

$$m_{1 \text{ gaz}} = \left( \frac{9}{4} + 1 + 3 \right) m_1 = \frac{25}{4} \times 6,2 \cdot 10^{-3} = \frac{155}{4} \cdot 10^{-3}$$

$$m_{1 \text{ gaz}} \approx \underline{39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

L.4)

$$m_{2 \text{ gaz}} = 9 \times \frac{m_0}{2 M_{N_2O_4} + M_{CH_6N_2}} = \frac{9}{2 \times 92 + 60}$$

$$m_{2 \text{ gaz}} = \frac{9}{244} \approx \underline{37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

L.5)

$$\frac{m_{1 \text{ gaz}}}{m_{2 \text{ gaz}}} \approx \frac{39}{37} \approx 1,05 \quad \text{donc + de gaz produits}$$

$\Rightarrow$  + de débit

$\Rightarrow$  + de poussée.

## Exercice 4

1. a) Détermination du nombre de degrés de liberté du système : tous les corps sont seuls dans leur phase donc seules la pression et la température sont des variables intensives de description ( $X = 2$ ) et il y a un équilibre chimique ( $Y = 1$ ) donc  $\nu = X - Y = 1$ . On peut également le vérifier à partir de l'expression de la constante d'équilibre  $K^0 = \frac{P_{O_2,eq}}{P^0} = \frac{P_{eq}}{P^0}$ . L'équilibre est **monovariant**. On prend par défaut la température comme variable de description.

⇒ Méthodes 6.3, 6.4 et 6.6.

b) Le fait que le système ne contienne initialement que l'espèce  $CuO_{(s)}$  n'impose aucune relation supplémentaire : l'équilibre reste monovariant.

⇒ Méthode 6.5

2. Expression de la constante d'équilibre :  $K^0 = \frac{P_{O_2,eq}}{P^0} = \frac{P_{eq}}{P^0}$  soit, avec les notations de

l'énoncé,  $K^0(T_1) = \frac{P_1}{P^0}$  et  $K^0(T_2) = \frac{P_2}{P^0}$ . De plus, on sait que

$\Delta_r G^0(T_i) = \Delta_r H^0 - T_i \Delta_r S^0 = -RT_i \ln K^0(T_i)$ . Les données numériques fournies permettent de calculer

$$\Delta_r G^0(T_1) = -8,314 \times 1223 \times \ln\left(\frac{4660}{10^5}\right) = 31177 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et}$$

$$\Delta_r G^0(T_2) = -8,314 \times 1323 \times \ln\left(\frac{29610}{10^5}\right) = 13387 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ On en déduit}$$

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r G^0(T_1) - \Delta_r G^0(T_2)}{T_2 - T_1} = 178 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r H^0 = \Delta_r G^0(T_1) + T_1 \Delta_r S^0 = 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

⚠ Attention aux erreurs de conversions entre  $J \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  !

3. On se place à une troisième température : il faut tout d'abord déterminer la constante d'équilibre à cette température :  $\Delta_r G^0(T_3) = \Delta_r H^0 - T_3 \Delta_r S^0 = 249 \cdot 10^3 - 1273 \times 178 = 22406$

$J \cdot \text{mol}^{-1}$  donc  $K^0(T_3) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T_3)}{RT_3}} = 0,120$  et  $P_3 = 0,120$  bar soit  $P_3 = 0,12 \cdot 10^5$  Pa.

a) Pour une quantité introduite en dioxygène de  $n = 0,01$  mol, le quotient de réaction initial

$$\text{vaut } Q_r = \frac{P_{O_2(0)}}{P^0} = \frac{nRT}{VP^0} = \frac{0,01 \times 8,314 \times 1273}{10 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 0,106 \text{ soit } Q_r < K^0(T_3) : \text{ le système évolue}$$

dans le **sens direct**.

D'après le tableau d'avancement (en mol),

	$4CuO_{(s)} \rightleftharpoons 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$		
initial	0,1	0,01	$n$
à $t_{eq}$	$0,1 - 4\xi_{eq}$	$0,01 + 2\xi_{eq}$	$n + \xi_{eq}$

Si l'équilibre est atteint alors  $n_{O_2,eq} = \frac{P_3 V}{RT_3} = \frac{0,12 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1273} = 0,011$  mol et

$\xi_{eq} = n_{O_2,eq} - n = 1,1 \cdot 10^{-4}$  mol : c'est compatible avec la quantité initiale en  $CuO_{(s)}$  et au final la composition du système est  $n_{CuO,eq} = 0,099$  mol,  $n_{Cu_2O,eq} = 0,010$  mol et  $n_{O_2,eq} = 0,011$  mol.

b) Pour une quantité introduite en dioxygène de  $n = 0,02$  mol, le quotient de réaction initial

$$\text{vaut } Q_r = \frac{P_{O_2(0)}}{P^0} = \frac{nRT}{VP^0} = \frac{0,02 \times 8,314 \times 1273}{10 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 0,212 \text{ soit } Q_r > K^0(T_3) : \text{ le système évolue}$$

cette fois-ci dans le **sens indirect**. Si l'équilibre est atteint alors  $\xi_{eq} = n_{O_2,eq} - n = -9 \cdot 10^{-3}$  mol : c'est incompatible avec la quantité initiale en  $Cu_2O_{(s)}$ . On est dans le cas d'une rupture

d'équilibre avec un avancement limité à  $\xi_f = -\frac{n_{Cu_2O(0)}}{2} = -5 \cdot 10^{-3}$  mol (la réaction est totale

dans le sens indirect). On obtient alors la composition finale suivante :  $n_{CuO,f} = 0,12$  mol,  $n_{Cu_2O,f} = 0$  mol et  $n_{O_2,f} = 0,015$  mol (on peut déterminer  $P_{O_2,f} = 0,15 \cdot 10^5$  Pa >  $P_{O_2,eq}$ )

⇒ Méthode 6.14

4. On applique la loi de Van't Hoff : la réaction est endothermique ( $\Delta_r H^0 > 0$ ) donc une augmentation de la température favorise le sens direct.

⇒ Méthode 6.7

5. L'ajout d'une phase condensée ne modifie pas la composition du système dans son état final : il n'y a donc aucune évolution constatée.

⇒ Méthode 6.12