

## DS n°2 corrigé

## 1 Aspects thermodynamiques de l'atmosphère, Centrale Tsi 2011

## Équilibre isotherme de l'atmosphère

1. En considérant que l'air est constitué de diazote à 80% de de dioxygène à 20% :

$$M_a = 0,8M_{N_2} + 0,2M_{O_2} = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}.$$

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit  $PV = nRT = \frac{mRT}{M_a}$  d'où  $\mu = \frac{m}{V} = \frac{PM_a}{RT} = \frac{P}{R_a T}$  avec  $R_a = \frac{R}{M_a} = 288 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

2. Une tranche d'air d'épaisseur  $dz$  et de section  $S$  est en équilibre lorsque les forces de pression exercées par l'air extérieur et son poids se compensent.

Le P.F.D. appliqué sur cette tranche à l'équilibre s'écrit :  $\mu \vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}}(P) = \vec{0}$

projeté sur l'axe vertical on a :  $0 = -\mu g - \frac{dP}{dz}$ .

On obtient :  $\frac{dP}{dz} = -\mu g$ .

3. Dans le cadre de l'atmosphère isotherme :  $\frac{dP}{dz} = -\frac{Pg}{R_a T_0}$ .

On obtient par intégration après séparation des variables  $P$  et  $z$  :  $P(z) = P_0 e^{-gz/(R_a T_0)}$ .

Soit  $H = \frac{R_a T_0}{g}$  la longueur caractéristique de variation de la pression.  $H = 8,82 \text{ km}$ .

$$\mu(z) = \frac{P(z)}{R_a T_0} = \frac{P_0}{R_a T_0} e^{-gz/(R_a T_0)} = \mu_0 e^{-z/H}$$

## Stabilité de l'atmosphère isotherme

4.  $C_{vm} = \frac{R}{\gamma-1}$  et  $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$

$$c_p = \frac{C_{pm}}{M_a} = \frac{\gamma R_a}{\gamma-1} = 1,01 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

5. La parcelle d'air est en équilibre thermique donc  $T_1 = T_0$  et en équilibre mécanique donc  $P_1 = P(z_0)$ .

6.  $\delta P_1 = P_1(z_0 + \epsilon) - P_1(z_0) = P(z_0 + \epsilon) - P(z_0) = \left(\frac{dP}{dz}\right)_{z_0} \epsilon$  avec  $P(z) = P_0 e^{-gz/(R_a T_0)}$

On obtient :  $\delta P_1 = -\frac{g}{R_a T_0} P(z_0) \epsilon = -g \mu(z_0) \epsilon$ .

De même :  $\delta \mu = \left(\frac{d\mu}{dz}\right)_{z_0} \epsilon$  avec  $\mu(z) = \mu_0 e^{-gz/(R_a T_0)}$ .

On obtient :  $\delta \mu = -\frac{g}{R_a T_0} \mu(z_0) \epsilon$ .

7. La parcelle d'air subit une transformation adiabatique réversible. On peut donc appliquer la loi de Laplace :  $PV_1^\gamma = cste$ .

En différenciant cette relation, on obtient :  $P_1 \gamma V_1^{\gamma-1} \delta V_1 + \delta P_1 V_1^\gamma = 0$ .

Finalement :  $\delta V_1 = -\frac{\delta P_1 V_1(z_0)}{P(z_0) \gamma} = \frac{g \epsilon V_1(z_0)}{R_a T_0 \gamma}$

8. A l'altitude  $z_0 + \epsilon$ , la poussée d'Archimède a pour expression :  $\vec{\Pi}_A = \mu(z_0 + \epsilon) V_1(z_0 + \epsilon) g \vec{e}_z$  avec au premier ordre :  $\mu(z_0 + \epsilon) = \mu(z_0) \left(1 - \frac{g\epsilon}{R_a T_0}\right)$  et  $V_1(z_0 + \epsilon) = V_1(z_0) \left(1 + \frac{g\epsilon}{R_a T_0}\right)$ .

Au premier ordre en  $\epsilon$  on obtient alors l'expression approchée de la poussée d'Archimède :

$$\vec{\Pi}_A = \mu(z_0) V_1(z_0) \left(1 + \frac{g\epsilon}{R_a T_0} \frac{1-\gamma}{\gamma}\right) \vec{e}_z.$$

A l'altitude  $z_0$  la parcelle était en équilibre sous l'action de son poids et de la poussée d'Archimède à cette altitude donc  $m_1 = \mu(z_0) V_1(z_0)$ .

Le poids de la parcelle a donc pour expression  $\vec{P} = -\mu(z_0) V_1(z_0) g \vec{e}_z$ .

La résultante des forces exercées est donc égale à  $\vec{R} = \mu(z_0) V_1(z_0) \frac{g\epsilon}{R_a T_0} \frac{1-\gamma}{\gamma} g \vec{e}_z = -\mu(z_0) V_1(z_0) \frac{g\epsilon}{c_p T_0} g \vec{e}_z$ .

9. La projection sur l'axe vertical du P.F.D. appliqué à la parcelle permet d'écrire :

$$\mu(z_0) V_1(z_0) \ddot{\epsilon} = -\mu(z_0) V_1(z_0) \frac{g^2 \epsilon}{c_p T_0}.$$

On retrouve alors l'équation demandée :  $\ddot{\epsilon} + N^2 \epsilon = 0$  avec  $N = \frac{g}{\sqrt{c_p T_0}}$ .

$g$  s'exprime en  $m.s^{-2}$ ,  $c_p$  en  $J.K^{-1}kg^{-1}$  soit en  $m^2s^{-2}$  et  $T_0$  en  $K$ . On retrouve donc bien que  $N$  est homogène à une pulsation.

La parcelle oscille avec une période  $T = \frac{2\pi}{N} = 17,8 \text{ ms}$ .

Suite à une perturbation verticale, la parcelle oscille autour de sa position d'équilibre. L'atmosphère isotherme est donc stable.

Le modèle de l'atmosphère isotherme n'est cependant pas applicable dans la troposphère où la température varie plutôt linéairement avec l'altitude. Il conviendrait mieux dans la stratosphère entre 10 et 20 km d'altitude.

## Étude thermodynamique d'un cyclone tropical

10. Cf cours pour la démonstration rapide.

Le premier principe appliqué à un système en écoulement entre l'entrée e et la sortie s de la surface de contrôle s'écrit :  $\Delta_e^s(H + E_c + E_p) = W' + Q$ . (le sujet insiste pour ne pas passer en notation massique)

Le travail utile  $W'$  correspond au travail mécanique effectivement échangeable c'est-à-dire un travail autre que celui des forces de pression amont et aval qui permettent la circulation du fluide. Le travail utile est généralement un travail qui met en mouvement des pièces mécaniques à l'intérieur de la surface de contrôle comme dans une turbine, un compresseur ou une pompe.

### Première étape du cycle de A à B

11.  $\Delta H_{ma} = 0$  car la transformation est isotherme et  $\Delta S_{ma} = -m_a R_a \ln \frac{P_B}{P_A}$

12.  $\Delta H_{\delta m_v} = \delta m_v \ell_{vap}$  et  $\Delta S_{\delta m_v} = \delta m_v \frac{\ell_{vap}}{T_0} - \delta m_v R_a \ln \frac{P_B}{P_A}$

13. Le second principe appliqué à (S) s'écrit :  $\Delta S = \Delta S_{ma} + \Delta S_{\delta m_v} = \frac{Q_1}{T_0}$ , la transformation étant isotherme et réversible.

On en déduit  $Q_1 = -m_a R_a T_0 \ln \frac{P_B}{P_A} + \delta m_v \ell_{vap}$  en tenant compte de  $m_a \gg \delta m_v$ .

14.  $\Delta_A^B(H + E_c + E_p) = W'_1 + Q_1$

$$\Delta_A^B H = \Delta_A^B H_{ma} + \Delta_A^B H_{\delta m_v} = \delta m_v \ell_{vap}$$

$$\Delta_A^B E_c = \frac{1}{2} m_a V_B^2 - \frac{1}{2} m_a V_A^2 \text{ si on considère que la vitesse de l'eau est nulle en A et que } m_a \gg \delta m_v.$$

$$\Delta_A^B E_p = 0, \text{ le système étant constamment à la même altitude.}$$

$$\text{On en déduit : } W'_1 = \frac{1}{2} m_a V_B^2 - \frac{1}{2} m_a V_A^2 + m_a R_a T_0 \ln \frac{P_B}{P_A}.$$

15. Si  $V_B \gg V_A$  alors

$$W'_1 = \frac{1}{2} m_a V_B^2 + m_a R_a T_0 \ln \frac{P_B}{P_A}$$

### Seconde étape du cycle de B à C

16. La transformation étant adiabatique et se faisant sans travail utile :  $\Delta_B^C(H + E_c + E_p) = 0$ .

$$\Delta_B^C H = m_a c_p (T_1 - T_0) - \delta m_v \ell_{vap}$$

$$\Delta_B^C E_c = \frac{1}{2} m_a V_C^2 - \frac{1}{2} m_a V_B^2$$

$$\Delta_B^C E_p = m_a g (z_C - z_B)$$

$$\text{On en déduit } z_C - z_B = -\frac{c_p}{g} (T_1 - T_0) + \frac{\delta m_v}{m_a g} \ell_{vap} - \frac{1}{2g} V_C^2 + \frac{1}{2g} V_B^2$$

Si  $V_C \ll V_B$  alors

$$z_C - z_B = -\frac{c_p}{g} (T_1 - T_0) + \frac{\delta m_v}{m_a g} \ell_{vap} + \frac{1}{2g} V_B^2$$

### Dernières étapes du cycle de C à D puis A

17.  $\frac{P_D}{P_C} = e^{-g(z_D - z_C)/R_a T_1}$  d'après les résultats relatifs à l'atmosphère isotherme.
18. La transformation étant isotherme et réversible :  $\Delta S = \frac{Q_3}{T_1}$  avec  $\Delta S = -m_a R_a \ln \frac{P_D}{P_C} = \frac{m_a g(z_D - z_C)}{T_1}$ .  
On en déduit  $Q_3 = m_a g(z_D - z_C)$ .
19. L'application du premier principe permet d'écrire :  $\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = W'_3 + Q_3$  avec  $\Delta H = 0$  car la transformation est isotherme.  
On en déduit  $W'_3 = \frac{1}{2} m_a (V_D^2 - V_C^2) + m_a g(z_D - z_C) - m_a g(z_D - z_C)$  d'où  $W'_3 = \frac{1}{2} m_a (V_D^2 - V_C^2)$ .

### Bilan thermodynamique global

Le rendement du moteur est défini par la relation :  $\eta = \frac{-W'}{Q_1}$  car la chaleur nécessaire au fonctionnement du moteur est apportée lors de la vaporisation de l'eau. Il faut donc suffisamment d'humidité, ce qui n'est pas forcément le cas au dessus des terres.

Il s'agit d'une machine idéale donc son rendement a pour expression :  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_0}$

On obtient  $W' \approx W'_1 = -\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) Q_1$ .

20.  $W'_1 = \frac{1}{2} m_a V_B^2 + m_a R_a T_0 \ln \frac{P_B}{P_A} = -\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) \left(-m_a R_a T_0 \ln \frac{P_B}{P_A} + \delta m_v \ell_{vap}\right)$

On obtient la relation demandée :

$$V_B^2 = 2R_a T_1 \ln \frac{P_A}{P_B} - 2 \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) \frac{\delta m_v \ell_{vap}}{m_a}$$

### Ordres de grandeurs

21.  $V_B = 80 \text{ m.s}^{-1}$  soit une vitesse de  $288 \text{ km.h}^{-1}$  et  $z_C - z_B = 11 \text{ km}$ . Les ordres de grandeur sont corrects.
22. La puissance utile développée par le cyclone correspond au travail utile récupéré par seconde (avec  $W' < 0$ ).  
On obtient donc  $P' = -\frac{1}{2} D_{m_a} V_B^2 + D_{m_a} R_a T_0 \ln \frac{P_A}{P_B}$   
 $D_{m_a} = 2,76 \cdot 10^9 \text{ kg.s}^{-1}$  et  $\frac{\delta m_v}{m_a} = \frac{D_{mv}}{D_{m_a}}$  donc  $D_{mv} = 5 \cdot 10^6 \text{ kg.s}^{-1}$ .  
Le débit d'eau est énorme mais c'est ce qui permet au cyclone de développer une puissance de  $10 \text{ TW}$ , bien supérieure à la puissance d'une centrale nucléaire.

## Une fissure dans un sous-marin

1.

$$\boxed{\frac{dP}{dh} = \rho g}$$

attention au signe.

2. L'intégration de l'équation précédente conduit à

$$P(z) = P_0 + \rho g h$$

environ 40 bar à 400m

3. On a donc

$$\chi = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dP}$$

et par ailleurs

$$\frac{dP}{dh} = \rho g$$

d'où

$$\frac{d\rho}{\rho^2} = g\chi dh$$

qui s'intègre selon

$$\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} = g\chi h$$

ou encore

$$\boxed{\rho = \frac{\rho_0}{1 - \rho_0 g \chi h}}$$

4. l'équation locale de la statique s'écrit alors

$$dP = \frac{\rho_0 g}{1 - \rho_0 g \chi h} dh$$

On intègre :

$$\boxed{P = P_0 - \frac{1}{\chi} \ln(1 - \rho_0 g \chi h)}$$

5.  $\rho_0 g \chi h \simeq 1.910^{-3}$ , l'utilisation d'un DL semble appropriée.

6. un DL à l'ordre 2 donne :

$$P(z) = \underbrace{P_0 + \rho_0 g h}_{\text{terme principal}} + \underbrace{\frac{1}{2} \rho_0^2 g^2 \chi h^2}_{\text{terme correctif}}$$

7. L'écart relatif vaut donc  $\frac{P_{comp} - P_{incomp}}{P_{incomp}} = \frac{\frac{1}{2} \rho_0^2 g^2 \chi h^2}{P_0 + \rho_0 g h} \simeq 0.01\%$ . Le modèle compressible semble donc très bien adapté.

8. L'invariance par rotation d'angle  $\theta$  du système indique  $v$  est indépendante de  $\theta$ . Par ailleurs  $div(\vec{v}) = 0 = \frac{\partial v}{\partial z}$  indique  $v$  est indépendante de  $z$ .  
 $v$  ne dépend donc que de  $r$ .

9. La paroi est immobile et les conditions aux limites pour un fluide visqueux sont l'égalité des vitesses du fluide et de la paroi au niveau de la paroi.
10. Ce système est fermé, le régime est stationnaire, son accélération est donc nulle et donc

$$\Sigma \vec{f} = \vec{0}$$

**rem** : si le système d'étude était une particule de fluide, on conclurait de façon identique en disant que l'accélération locale est nulle de part l'hypothèse de régime permanent et que le terme convectif est nul aussi car la particule se déplace selon Oz à r constant.

11. Les forces s'exerçant sur lui sont : les forces de pression en  $z = 0$  :

$$\pi r^2 (P_e) \vec{u}_z$$

et  $z = h$  :

$$-\pi r^2 P_s \vec{u}_z$$

et la force de viscosité :

$$\eta 2\pi r L \frac{dv}{dr} \vec{u}_z$$

$\frac{dv}{dr}$  étant négative, la force de viscosité ralentit le fluide conformément au sens physique (le fluide externe est plus lent)

12. On projette selon Oz :

$$\pi r^2 (P_e - P_s) + \eta 2\pi r L \frac{dv}{dr} = 0$$

et donc :

$$\boxed{\frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P r}{2\eta L} < 0}$$

13. On intègre la relation précédente  $v(r) = -\frac{\Delta P}{4\eta L}(r^2) + C$

$$v(R) = 0 \Rightarrow 0 = -\frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2) + C \Rightarrow C = \frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2)$$

ce qui donne bien le résultat

14.  $D_v = \iint v dS = \iint v(r) r dr d\theta = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L}$

On trouve  $D_v = 3,2 \cdot 10^{-8} m^3 \cdot s^{-1}$  et donc environ 2.7 l par jour.

15. On calcule la vitesse débitante  $D_v = v_d S \Rightarrow v_d = \frac{D_v}{\pi R^2} = \frac{R^2 \Delta P}{8\eta L} = v_{max}/2$

Enfin

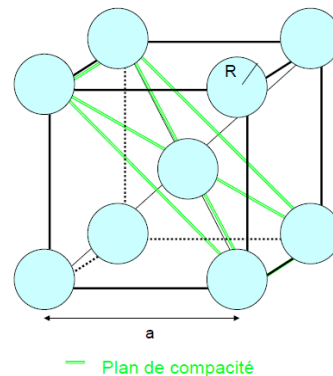
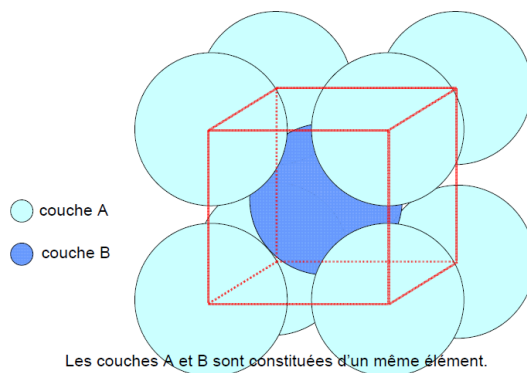
$$\boxed{Re = \frac{\rho(2R)v_d}{\eta}} \simeq 200$$

L'écoulement est laminaire comme supposé.

## Mines-Ponts PSI 2015

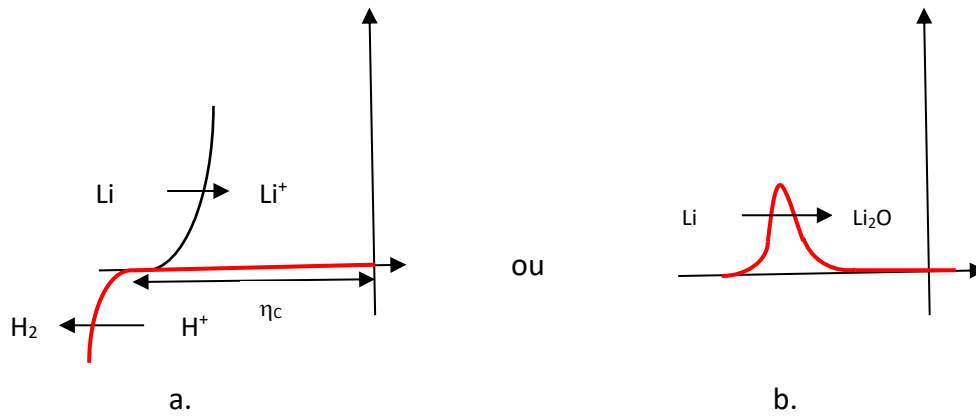
### Partie A

1. La configuration électronique s'établit à partir des règles de Klechkowski et Pauli ; pour le Lithium ( $Z = 3 : {}^3\text{Li}$ ) :  $1s^2 2s^1$  ; il appartient à la famille des alcalins.
2. Rappelons que l'énergie de première ionisation correspond à :  $\text{Li}_{(g)} \rightarrow \text{Li}^+_{(g)} + e^-$ .  
Tous ces métaux ont la même configuration électronique, mais plus on descend dans la colonne, plus l' $e^-$  externe  $ns^1$  est éloigné du noyau, moins il est lié à celui-ci et donc plus l'atome est facile à ioniser.
3. Le potentiel d'électrode est très bas ! Les accumulateurs au lithium tirent profit de cette propriété : les fem des cellules Li-ion ou Li-Po sont de l'ordre de 3 V.
4. On écrit  $6 \cdot x_6 + 7 \cdot (1 - x_6) = 6,951$  d'où  $x_6 = 0.049$ , il y a 4.9 % de  ${}^6\text{Li}$ .
5.
  - Un atome à chaque sommet et un atome au centre de chaque maille soit  $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$  atomes par maille.
  - La coordinence est le nombre de plus proches voisins soit 8 ici.



6. La tangence se fait sur la grande diagonale du cube soit  $4r_{\text{atomique}} = a\sqrt{3}$ .  
D'où  $a = 358$  pm.
7.  $\text{Li} + \text{H}^+ = \text{Li}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$
8. En écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre, on obtient :  
 $-3.0 + 0.06 \log([\text{Li}^+]) = 0.06 \log(h/P_{\text{H}_2}^{1/2})$ , soit  $\log(K^\circ) = 3.0/0.06 = 50$  ; oui on s'attend à ce que la réaction soit totale.
9. Le problème est cinétique ; il y a deux explications possibles suivant les conditions expérimentales non précisées ici :
  - a. La réaction est bloquée ou ralentie cinétiquement à cause d'une surtension cathodique très importante de  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur Li.
  - b. La réaction permet la formation d'une couche d'oxyde  $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$  qui passive le métal (ou le métal est déjà passivé s'il a été en contact prolongé avec l'air)

10. Ci-dessous les courbes correspondant aux deux hypothèses :



R : Bien que moins que les autres alcalins (Na par exemple), le lithium réagit assez bien avec l'eau : [http://www.dailymotion.com/video/x94snm\\_lithium-dans-l-eau\\_tech](http://www.dailymotion.com/video/x94snm_lithium-dans-l-eau_tech)

## Partie B

11. 1 mole de spodumène correspond à 8 moles de  $\text{H}^+$  donc 4 moles d'acide sulfurique (diacide fort).

La densité de l'acide sulfurique vaut 2 donc  $1 \text{ cm}^3$  contient 2 g ; dans ce  $\text{cm}^3$ , il y a  $(0.93 \cdot 2) / 98$  mol d'acide sulfurique, donc le volume correspondant à 4 moles est  $V = (4 \cdot 98) / (0.93 \cdot 2) = 0.2 \text{ L}$  environ.

12.  $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

- Début de précipitation : l'aluminium est à 1% de  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  donc sa concentration en début de précipitation est  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$ . En écrivant que le  $K_s$  est vérifié pour cette concentration,  $[\text{OH}^-]^3 = K_s / 10^{-3}$ , soit  $\text{pH} = 4$ .
- Pour 99.9 % de précipitation, il reste 0.1 % des ions  $\text{Al}^{3+}$  présents initialement donc  $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  ; avec le même raisonnement,  $\text{pH} = 5$ .

13. Le document de la page 3. indique que le lithium (sous-entendu  $\text{Li}^+$ ) est précipité par le carbonate de sodium : ce dernier est donc nécessairement plus soluble que le carbonate de lithium.

R : Les tables donnent :  $K_s(\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)}) \sim 8 \cdot 10^{-4}$  et  $K_s(\text{Na}_2(\text{CO}_3)_{(s)}) \sim 6 \cdot 10^{-9}$ .

14.  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)} + 2\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$  ou plutôt :  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)} + 2\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$  ou (d)  
La réaction est équilibrée avec des  $\text{H}^+$  car le milieu est acide.

## PARTIE C

15. Compte-tenu des données du document 3, il ne peut se produire que (tout est fait expérimentalement pour !) :

A l'anode, oxydation :  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$

A la cathode, réduction :  $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}$

Soit  $2\text{Li}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{Li}_{(l)}$

16. Les électrons provenant du générateur arrivent à l'électrode - : c'est la cathode(a)  
L'électrode + est celle où arrive le courant issu du générateur : c'est l'anode (b).  
Ainsi, 1 =  $\text{Li}^+$ , 2 =  $\text{Li}_{(l)}$  ; 3 =  $\text{Cl}^-$  et 4 =  $\text{Cl}_{2(g)}$
17. Avec les données, on peut seulement calculer  $e \sim \Delta E^\circ = 4.4 \text{ V}$  à courant nul (on ne dispose pas des activités, ni de la résistance de la cellule).  
Le document donne entre 6 et 7.5 V soit au moins 1.6 V d'écart ; la différence provient de la chute ohmique dans l'électrolyseur.
18. 275 kg de Li de masse molaire  $6.9 \text{ g.mol}^{-1}$  correspondent à 39855 moles et 1400 kg de  $\text{Cl}_2$  de masse molaire  $71 \text{ g.mol}^{-1}$  correspondent à 19718 moles ; comme  $39855/19718 \sim 2$ , le résultat est bien cohérent.
19.  $j$  vaut entre 6 et 7  $\text{kA.m}^{-2}$  ; pour un Li produit,  $1 e^-$  est échangé.  
Les 39855 moles/jour correspondent à 0.46 mol/s, donc  $i = 96500 \cdot 0.46 = 44.4 \text{ kA}$ .  
Or  $i = j \cdot S$ , d'où  $S = 44.4/6$  ou 7 soit environ  $7 \text{ m}^2$ .
20. Si on prend 7 V on a  $44.4 \cdot 7 = 310 \text{ kW}$  environ ; en 24 h,  $E = 24 \cdot 3600 \cdot 310 = 26.8 \text{ MJ}$ , soit  $26.8 \cdot 10^6 / 3600 = 7440 \text{ kWh}$  soit  $27 \text{ kWh.kg}^{-1}$ .  
On a bien une valeur légèrement sous-estimée par rapport au document ; la différence provient du chauffage de la cellule qui est inclus dans la consommation électrique.