Devoir Surveillé 2

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

La chimie représentera la moitié des points.

Partie I - Optimisation thermique d'une pièce

Données

Surface au sol : $80\,\text{m}^2$; largeur : $10,0\,\text{m}$; longueur : $8,0\,\text{m}$; hauteur sous plafond : $3,0\,\text{m}$
Tous les murs donnent sur l'extérieur
Température intérieure : $T_0 = 20,0\,^\circ\text{C}$, supposée uniforme
Température extérieure : $T_1 = 5,0\,^\circ\text{C}$, supposée uniforme
Surface vitrée : deux baies vitrées de $6,0\,\text{m}^2$ chacune
Épaisseur de vitre : $e = 4,0\,\text{mm}$
Conductivités thermiques (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) :
$\lambda_v = 1,0$; $\lambda_{air} = \frac{1}{3}10^{-1} \simeq 0,033$; $\lambda_{ar} = 0,020 = \frac{1}{5}10^{-1}$
Capacité thermique de la pièce : $C = 3,0\cdot 10^5\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
Puissance développée par la pompe à chaleur : $P = 300\,\text{W}$
Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : M($H$) =1,0 ; M($C$) =12,0 ; M($O$) = 16,0
Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$
Masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,80\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Aides au calcul

$46/11 \simeq 4,2$	$52/3 \simeq 17$
$11/46 \simeq 0,24$	$3/52 \simeq 5,8\cdot 10^{-2}$
$5,0/46 \simeq 0,11$	$52\times 3 \simeq 1,6\cdot 10^2$
$46/5,0 \simeq 9,2$	$\ln(3/2) \simeq 0,41$

I.1. Intérêt d'un double vitrage

Parmi les différents éléments constitutifs d'une habitation, les fenêtres jouent un rôle important dans le comportement thermique de l'habitation.
On cherche ici à montrer l'intérêt d'utiliser un double vitrage en commençant par étudier l'effet d'un simple vitrage.

On s'intéresse d'abord à un simple vitrage. On considère une paroi vitrée de surface S, d'épaisseur e, homogène, de conductivité thermique λ_v, constante et uniforme dans la paroi (voir **figure 1**).

On ne tient compte que des transferts thermiques par conduction. On considère la conduction comme unidimensionnelle selon $\vec{e_x}$ et en régime stationnaire. Ainsi, les grandeurs ne dépendent que de x.

On note $\Phi(x)$ le flux thermique à travers une surface S constante et $j_{th}(x)$ la densité surfacique de flux thermique.

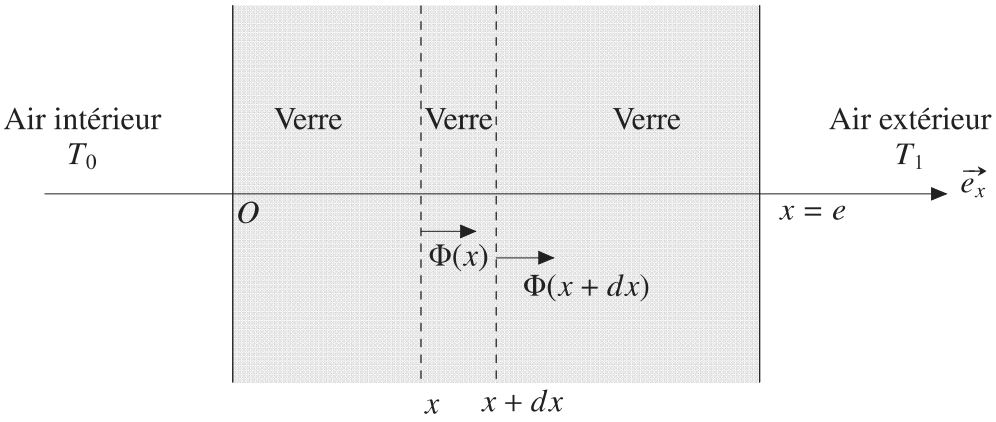

Figure 1 – Simple vitrage

Q1. Rappeler la loi de Fourier tridimensionnelle, qui régit le transfert thermique par conduction, ainsi que sa simplification dans le cas unidimensionnel selon $\vec{e_x}$.

Q2. Donner la relation entre $\Phi(x)$ et $j_{th}(x)$.
Donner l'unité dans le Système International de $\Phi(x)$.

Q3. On rappelle que l'on se place en régime stationnaire. Justifier que le flux thermique est alors le même à travers toutes les sections de la paroi.

Q4. En déduire que la température varie suivant une fonction affine de la position x à travers la paroi vitrée.

Q5. Déterminer cette fonction affine en fonction de T_0, température à l'intérieur de la pièce et de T_1, température à l'extérieur de la pièce.

Q6. Tracer l'allure de la courbe représentative de $T(x)$ pour $x \in [-e, 2e]$.

Dans le cas présent, on peut définir la résistance thermique R_{th} d'une paroi de surface S (exemple : vitre, mur, ...) par la relation $R_{th} = \dfrac{\Delta T}{\Phi}$, avec ΔT la différence de température entre les deux extrémités de la paroi et Φ le flux thermique à travers la surface S de la paroi.

Q7. R_{th} étant définie positivement, donner l'expression de R_{th} pour la paroi vitrée de surface S en fonction de e, λ_v et S.

Q8. Faire l'application numérique avec les valeurs proposées dans les données pour une baie vitrée en simple vitrage.

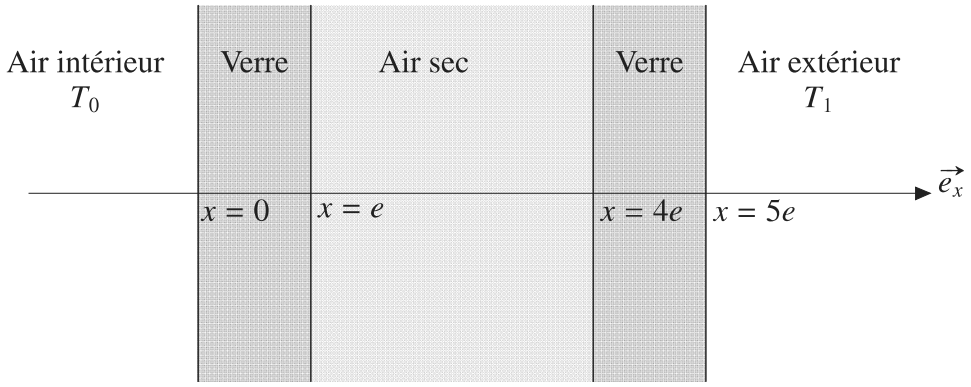

Figure 2 – Double vitrage

On considère désormais une baie vitrée de même surface mais en double vitrage. Elle est composée de deux parois vitrées identiques de surface S, d'épaisseur e, homogènes, de conductivité thermique λ_v, séparées par une couche d'air sec homogène, de surface S, d'épaisseur $3e$ et de conductivité thermique λ_{air} (voir **figure 2**).

On considère à nouveau qu'il n'y a que des transferts thermiques par conduction, sans mouvement fluide dans la couche d'air sec.

Comme en **Q3**, le flux, noté ici Φ', est le même à travers toutes les sections de la paroi entre $x = 0$ et $x = 5e$.
On note R_{tot} la résistance thermique totale de la paroi.

Q9. Quelle analogie peut-on faire avec les résistances électriques ?

Q10. Exprimer R_{tot} pour la paroi double vitrage en fonction de S, e, λ_{air} et λ_v.

Q11. Calculer numériquement R_{tot} pour une baie vitrée en double vitrage. Commenter.

Afin d'améliorer l'isolation thermique, il existe des fenêtres double vitrage à lame d'argon, de conductivité thermique λ_{ar}. L'isotope majoritaire de l'argon sur Terre est l'isotope $^{40}_{18}Ar$.

Q12. Donner la composition de l'atome d'argon $^{40}_{18}Ar$.

Q13. Écrire la configuration électronique de l'argon dans son état fondamental.

Q14. En déduire sa position dans la classification périodique des éléments (numéros de ligne et colonne).

Q15. À quelle famille appartient-il ?

Q16. Calculer numériquement la résistance thermique R_{tot} pour une baie vitrée double vitrage à lame d'argon.

Q17. Comparer les résistances thermiques des trois types de parois vitrées évoqués dans ce sujet. Commenter.

I.2. Utilisation d'une pompe à chaleur

Un autre point important dans une maison est la qualité des appareils de chauffage. On s'intéresse ici à l'étude du fonctionnement d'une pompe à chaleur et de son efficacité.

L'intérieur de la maison est chauffé grâce à une pompe à chaleur cyclique ditherme, ce qui permet notamment de compenser les pertes thermiques de la maison.
L'intérieur de la maison tient lieu de source chaude à la température T_0 et l'extérieur de la maison tient lieu de source froide à la température T_1.
Le système considéré est alors le fluide caloporteur contenu dans la pompe à chaleur. Les transformations qu'il subit sont supposées réversibles.

On suppose pour le moment qu'il n'y a aucune perte thermique entre la maison et l'extérieur.

Q18. Faire un schéma de principe de la pompe à chaleur en représentant le système fluide, la source chaude, la source froide, le travail W fourni au fluide par le moteur de la pompe à chaleur et les transferts thermiques Q_C et Q_F, reçus algébriquement par le fluide de la part, respectivement, de la source chaude et de la source froide. On précisera le signe de ces transferts algébriques.

Q19. L'efficacité ε d'une pompe à chaleur est donnée par le rapport $\varepsilon = \dfrac{-Q_C}{W}$. Justifier cette expression.

Q20. En appliquant les deux principes de la thermodynamique au fluide, exprimer l'efficacité de la pompe à chaleur en fonction de T_0 et T_1. Calculer numériquement ε.

Le système pris en compte maintenant est l'air contenu à l'intérieur de la maison. On ne considère comme échanges d'énergie que le transfert thermique Q_C apporté par la pompe à chaleur et le transfert thermique Q' dû aux déperditions d'énergies.

On ne considère plus le régime comme stationnaire. On cherche ici à évaluer les pertes thermiques.

On note $\delta Q' = -aC(T-T_1)dt$ le transfert thermique algébrique et élémentaire avec l'extérieur pendant dt, avec C la capacité thermique de la pièce et a une constante positive. La température de la pièce étant initialement T_0, la pompe est arrêtée. La pièce se refroidit et la température tombe à $T_f = 15\,^\circ\text{C}$ au bout de 3 heures.

Q21. Commenter le signe de $\delta Q'$. Qui reçoit effectivement ce transfert thermique ?

Q22. Déterminer l'unité de a.

Q23. En faisant un bilan énergétique sur l'intérieur de la maison, la pompe à chaleur étant éteinte, montrer qu'on obtient une équation différentielle du premier ordre sur la température de la forme

$$\frac{dT(t)}{dt} + aT(t) = B \tag{1}$$

avec B une constante à déterminer.

Q24. Résoudre cette équation pour exprimer l'évolution de $T(t)$.

Q25. En déduire l'expression de a. Faire l'application numérique.

Pour la suite, on prendra $a = 10^{-3}$ USI.

Une fois la température T_f atteinte, on met de nouveau en marche la pompe à chaleur.

Q26. Donner la relation liant la puissance P développée par le moteur de la pompe au travail δW fourni par celui-ci pendant une durée dt.

Q27. Déterminer la nouvelle équation différentielle portant sur $T(t)$.
On ne cherchera pas à résoudre cette équation différentielle.

PROBLÈME 2
Le stockage de l'électricité

Les parties **I** à **IV** sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

Aide au calcul					
$\frac{20}{12} \approx 1{,}7$	$72 \cdot 12 = 864$	$8{,}3 \cdot 0{,}6 \approx 5$	$\frac{122}{46} \approx 2{,}65$	$\frac{256}{0{,}7} \approx 366$	$9{,}65 \cdot 1{,}1 \approx 10{,}6$
	$\frac{72}{12} = 6$	$\frac{8{,}3}{0{,}6} \approx 14$	$\frac{46}{1{,}22} \approx 37{,}7$	$256 \cdot 0{,}7 \approx 179$	$\frac{9{,}65}{1{,}1} \approx 9$
$\frac{12}{20} = 0{,}6$	$\frac{12}{72} \approx 0{,}17$	$\frac{0{,}6}{8{,}3} \approx 0{,}07$	$1{,}22 \cdot 46 \approx 56$	$\frac{20}{18} \approx 1{,}1$	$\frac{1{,}1}{9{,}65} \approx 0{,}11$

Partie I – Définition du cahier des charges

On estime à 20 kW la puissance nécessaire pour faire rouler une voiture sur route plate par vent nul. On souhaite comparer différents moyens permettant d'utiliser cette voiture pendant une heure.

Voici quelques données techniques :

- énergie massique du carburant sans plomb 98 : $W_1 = 12{,}3$ kW.h.kg^{-1} ;
- constante des gaz parfaits $R = 8{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;
- pression ambiante : $P_0 = 1$ bar $= 10^5$ Pa ;
- température ambiante : $\theta_0 = 25$ °C ;
- masse molaire de l'hydrogène H : $M_H = 1{,}0$ g.mol^{-1}.

Q28. Calculer l'énergie nécessaire pour assurer ce trajet d'une heure en watt.heures (W.h) puis en joules.
Q29. Calculer la masse m_1 de carburant sans plomb 98 nécessaire.

En menant le même raisonnement, on peut prouver qu'il faudrait installer une batterie lithium-ion pesant $m_2 = 160$ kg ou stocker $m_3 = 0{,}600$ kg de dihydrogène pour alimenter une pile à combustible.

Q30. Le dihydrogène étant considéré comme un gaz parfait, quel volume occuperait une telle quantité de dihydrogène s'il était stocké à pression et température ambiantes ?

Q31. Dans le but d'assurer l'autonomie des voitures dans un avenir proche :

- à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des batteries ?
- à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des piles à combustible ?

Partie II – Problématique du stockage

Pour pallier le problème identifié en partie **I**, des études s'intéressent à l'acide méthanoïque comme carburant potentiel pour des piles à combustible. L'acide méthanoïque de formule *HCOOH* est naturellement sécrété par des fourmis, d'où son nom usuel d'acide formique.

On donne les masses molaires M, les numéros atomiques Z et les nombres de masse A des atomes suivants :

- Pour l'hydrogène H : $M_H = 1{,}0$ g.mol^{-1}, $Z_H = 1$, $A_H = 1$;
- Pour l'oxygène O : $M_O = 16{,}0$ g.mol^{-1}, $Z_O = 8$, $A_O = 16$;
- Pour le carbone C : $M_C = 12{,}0$ g.mol^{-1}, $Z_C = 6$, $A_C = 12$.

Q32. Donner la représentation de Lewis de l'acide méthanoïque en précisant les règles utilisées.

Pour une solution aqueuse d'acide formique de concentration initiale 10^{-2} mol.L^{-1}, la mesure du pH à l'équilibre donne $pH = 2{,}9$.

Q33. D'après ces données, l'acide formique est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier précisément votre réponse.

Dans la suite de cette partie, le candidat pourra se référer au **document 4**, d'après le communiqué de presse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010.

Document 4 – De l'acide formique au dihydrogène

Le dihydrogène est souvent désigné comme le futur remplaçant des carburants fossiles. Il est facilement produit à partir d'énergie électrique. Écologique et performant, il n'en présente pas moins de nombreux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans d'encombrantes bouteilles pressurisées, autant d'obstacles à son utilisation, que les scientifiques de l'EPFL et leurs confrères du Leibniz-Institut für Katalyse ont levés, en stockant le dihydrogène sous la forme d'acide formique. Grâce à un catalyseur et au CO_2 présent dans l'atmosphère, les scientifiques ont transformé le dihydrogène en acide formique.

Plutôt qu'une lourde bouteille de fonte remplie de dihydrogène sous pression, ils obtiennent ainsi une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Une solution pour accumuler l'énergie des sources renouvelables comme le solaire ou l'éolien, ou alimenter la voiture de demain.

En novembre 2010, seconde étape. Les laboratoires sont parvenus à provoquer le phénomène inverse : par le biais d'une catalyse, l'acide formique retourne de manière totale à l'état de CO_2 et de dihydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un prototype fonctionnel, peu encombrant et d'une puissance de deux kilowatts est d'ores et déjà au point. […] Autre avantage par rapport au stockage conventionnel, le procédé permet de stocker presque le double d'énergie à volume égal. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène contre à peine 28 grammes pour un même volume de dihydrogène pur pressurisé à 350 bars.

On donne :
- densité de l'acide formique par rapport à l'eau : $d = 1{,}22$;
- masse volumique de l'eau liquide : $\mu_{eau} = 1{,}0 \cdot 10^3$ kg.m^{-3}.

Q34. Donner deux avantages que revêt l'utilisation de l'acide formique en tant que combustible plutôt que le dihydrogène.
Q35. Établir l'équation chimique permettant de créer du dihydrogène à partir de l'acide formique.
Q36. En déduire que l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène » est vérifiée.
Q37. Le projet de recherche envisage de réduire dans un premier temps le dioxyde de carbone en acide formique grâce à l'énergie électrique fournie par des panneaux solaires, puis dans un second temps d'utiliser une pile à combustible à acide formique pour obtenir de l'électricité. Commenter l'intérêt de chacune de ces deux opérations.

Partie III – Chimie du stockage

Le diagramme potentiel-pH présenté en **figure 2** positionne les domaines de prédominances des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO_2, l'acide formique $HCOOH$ et enfin l'ion méthanoate $HCOO^-$. En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau. On prendra à une température de 298 K : $\frac{RT}{\mathcal{F}} ln(10) = 0{,}06$ V.

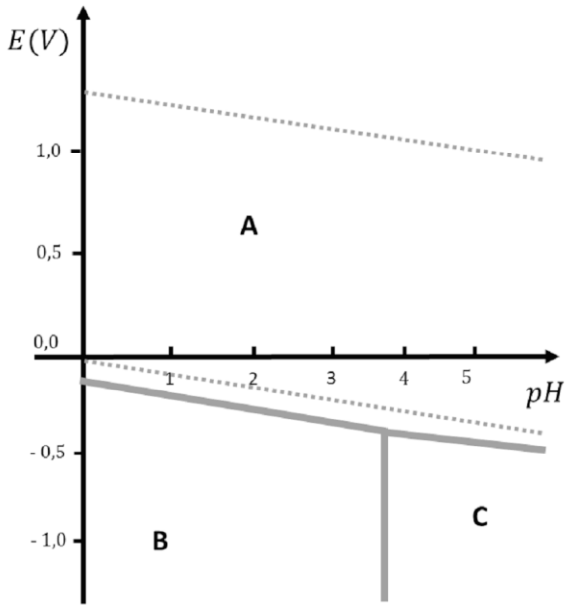

Figure 2 – Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration en espèce dissoute : $C_t = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
- pression partielle des gaz : $P_{gaz} = P^0 = 1$ bar.

Q38. Affecter les espèces dans les domaines repérés **A**, **B** et **C** en détaillant votre raisonnement.
Q39. Déterminer le *pKa* du couple acide base $HCOOH/HCOO^-$. Justifier votre réponse.
Q40. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces **A** et **B**.
Q41. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de *pH* = 2,9 ?

Partie IV – Pile à combustible

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction. Les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène présent dans l'air. Les couples d'oxydo-réduction mis en jeu sont ceux de l'eau : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ (ou $H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}$). Pour mettre en œuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. La réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur dont on ne mentionnera plus la présence par la suite. La pile débite dans une charge résistive modélisée par une résistance R.

Q42. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile.
Q43. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.
Q44. Recopier et compléter le schéma de la pile à hydrogène présenté en **figure 3** en repérant les espèces en présence à l'anode et à la cathode. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges. Indiquer les polarités des électrodes.

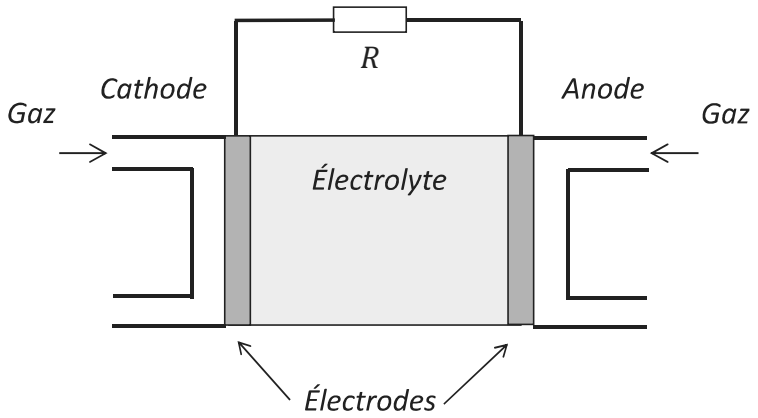

Figure 3 – Pile à combustible débitant sur une résistance R

Q45. Quelle est l'utilité de l'électrolyte ?

On estime à 500 moles la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture sur une distance de 100 kilomètres.

Q46. Quelle est la quantité de matière de porteurs de charge n_{e^-} nécessaire pour parcourir 100 kilomètres ?
Q47. Quelle est la charge électrique Q libérée par ces porteurs de charge ? On donne le nombre de Faraday $\mathcal{F} = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$.
Q48. En réalité, la pile à hydrogène est constituée de 256 cellules câblées en série, délivrant une tension de 0,7 V chacune. Elle développe par ailleurs une puissance totale de 20 kW. Déterminer le temps nécessaire pour parcourir la distance désirée de 100 kilomètres. Votre démarche sera clairement exposée.
Q49. Calculer la vitesse en km/h du véhicule équipé d'une telle pile à hydrogène. Conclure sur les améliorations à apporter à ce projet pour voir les voitures rouler à l'acide formique.