

Devoir Surveillé 1

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 et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

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.

ATTENTION :

- La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
- Les encres vertes et violettes sont interdites.
- Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

Chauffe-eau

Un chauffe-eau est composé d'une cuve cylindrique fermée généralement en acier émaillé, dans laquelle se trouve un dispositif de chauffage piloté par un thermostat. La cuve est en permanence remplie d'eau. En effet, lorsqu'on puise de l'eau chaude, de l'eau froide remplace au fur et à mesure la quantité d'eau chaude utilisée. Le dispositif de chauffage réchauffe l'eau jusqu'à une température de consigne préalablement définie, puis s'arrête. Si de l'eau est puisée, il se remet en fonctionnement. Il existe plusieurs types de chauffe-eau.

Dans la première partie, ce sujet s'intéresse plus particulièrement :

- 1) aux chauffe-eaux électriques à résistance thermoplongée ;
- 2) aux chauffe-eaux thermodynamiques faisant appel à une pompe à chaleur.

Dans la deuxième partie, on se propose d'étudier les procédés pour entretenir un chauffe-eau. En effet, suivant la composition de l'eau du robinet, du calcaire se dépose sur la cuve et sur le dispositif de chauffage, pouvant conduire à la détérioration de ce dernier.

Aide aux applications numériques

$\frac{2,09}{3,6} \approx 0,58$	$\frac{338}{58} \approx 5,8$	$\frac{280}{58} \approx 4,8$
$\frac{4,33}{2 \times 4,18} \approx 0,51$	$\frac{1,3085 - 1,0336}{1,7184 - 1,0336} \approx 0,40$	$\frac{1,6978 - 1,0336}{1,7184 - 1,0336} \approx 0,97$
$\frac{1,3085 - 1,0336}{1,6978 - 1,0336} \approx 0,41$	$0,851 \times 58 \approx 49$	$0,6 \times 191,84 \approx 115$
$\left(\frac{2,80}{3,38}\right)^{\frac{1,15}{0,15}} \approx 4,23$	$3,746 \times 4,23 \approx 15,9$	

I) Chauffage de l'eau contenue dans la cuve

I.1) Chauffe-eau électrique

On s'intéresse à un chauffe-eau électrique schématisé sur la **Figure 1**.

Données

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Ces données sont supposées indépendantes de la température et de la pression.

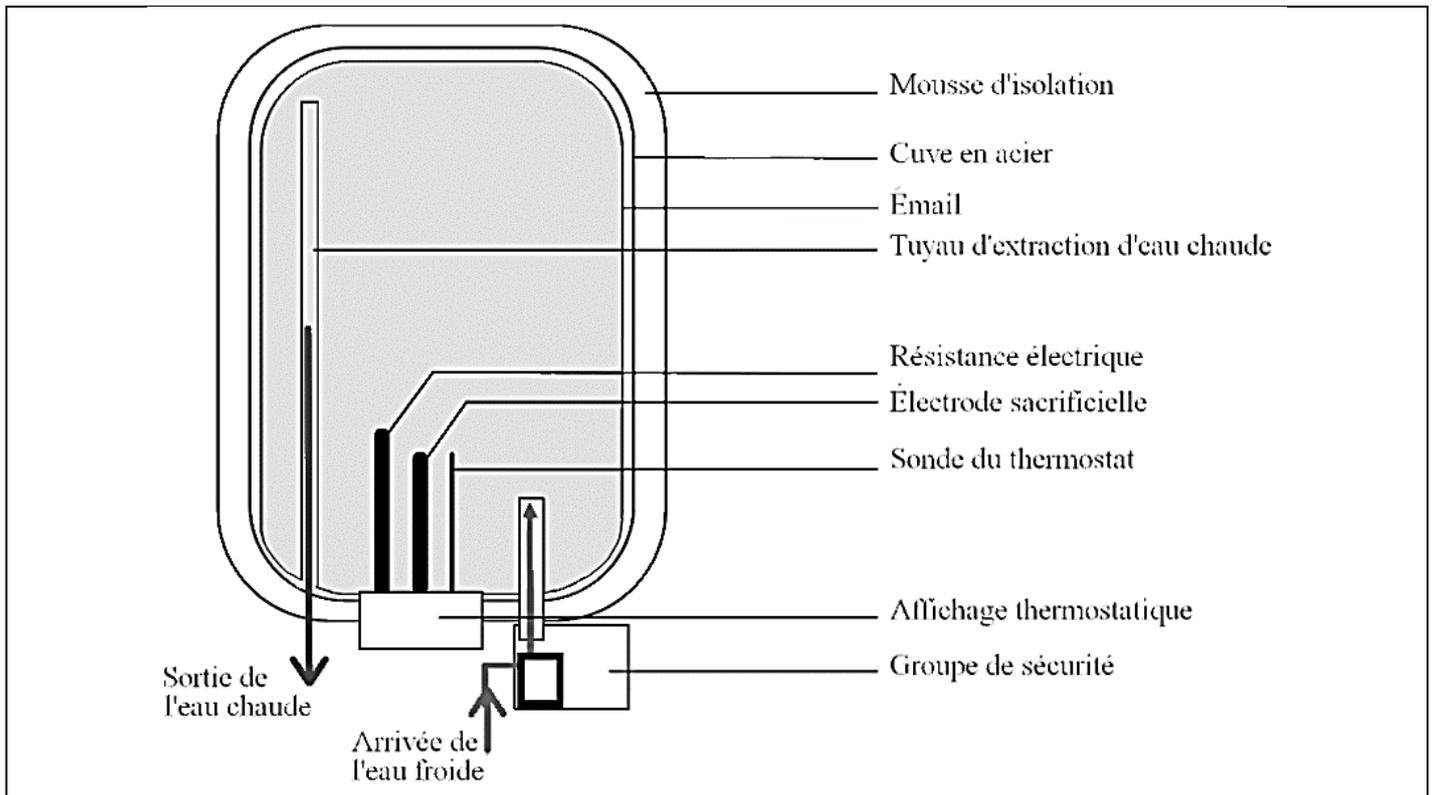


Figure 1 – Schéma descriptif d'un chauffe-eau électrique

Ce chauffe-eau a une puissance électrique égale à $P = 2000 \text{ W}$ et sa cuve contient un volume $V = 200 \text{ L}$ d'eau. Cette cuve est remplie avec de l'eau froide à $T_{e1} = 288 \text{ K}$ ($\theta_{e1} = 15^\circ\text{C}$). Grâce à une résistance chauffante, cette eau est chauffée à $T_{e2} = 338 \text{ K}$ ($\theta_{e2} = 65^\circ\text{C}$).

- 1) Exprimer le premier principe pour une transformation finie. On définira tous les termes entrant dans sa composition avec leur unité.
- 2) Déterminer la valeur du transfert thermique Q nécessaire pour chauffer l'eau.
- 3) En déduire le temps nécessaire Δt pour chauffer l'eau. On précisera le résultat en heures.

I.2) Chauffe-eau thermodynamique

On s'intéresse à la pompe à chaleur d'un chauffe-eau thermodynamique schématisé sur la **Figure 2**. Cette pompe à chaleur est située dans une pièce dont l'air environnant est à la température $T_a = 280 \text{ K}$ ($\theta_a = 7^\circ\text{C}$) que l'on suppose constante. Elle est destinée à maintenir l'eau du chauffe-eau à la température $T_{e2} = 338 \text{ K}$ ($\theta_{e2} = 65^\circ\text{C}$) en prélevant de l'énergie thermique à l'air environnant, grâce à un fluide frigorigène (R134A) qui circule en circuit fermé dans la machine.

On suppose que la pompe à chaleur fonctionne de manière réversible selon un cycle de Carnot.

Au cours d'un cycle, on note W le travail reçu par le fluide de la part du compresseur, Q_f le transfert thermique reçu par le fluide de la part de la source froide et Q_c le transfert thermique reçu par le fluide de la part de la source chaude. On désigne par T_c la température de la source chaude et T_f la température de la source froide.

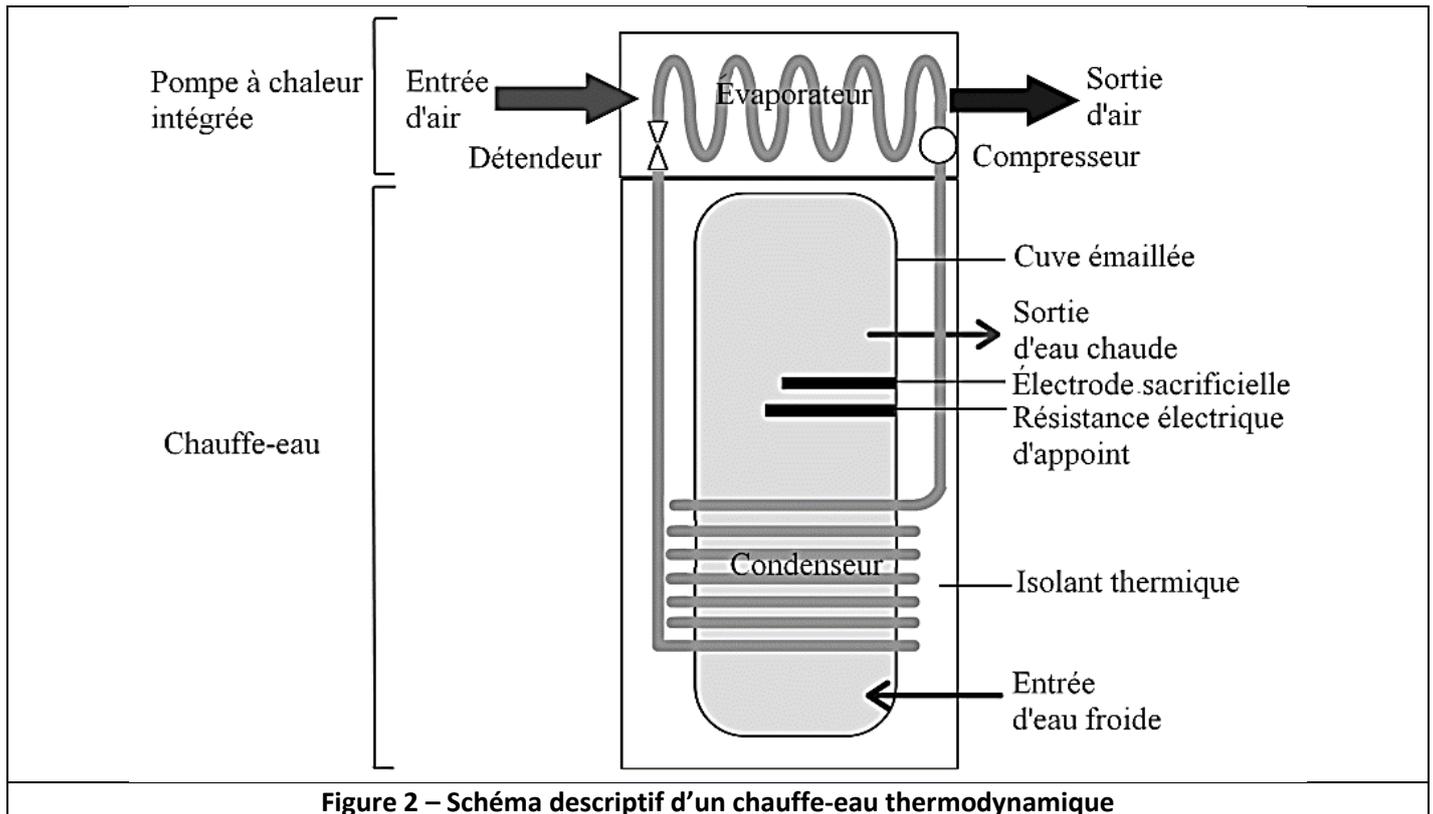


Figure 2 – Schéma descriptif d'un chauffe-eau thermodynamique

A. Efficacité de la pompe à chaleur

- 4) Rappeler le schéma de principe d'une pompe à chaleur ditherme et préciser le signe des échanges d'énergie W , Q_f et Q_c .
- 5) Quel élément joue le rôle de source froide et quel élément joue le rôle de source chaude ?
- 6) Appliquer le premier principe de la thermodynamique au fluide au cours d'un cycle réversible.
- 7) Appliquer le second principe de la thermodynamique au fluide au cours d'un cycle réversible.
- 8) Définir l'efficacité d'une pompe à chaleur.
- 9) En déduire l'expression de l'efficacité maximale e_{max} en fonction de T_c et T_f . Effectuer l'application numérique.
- 10) Dans ces conditions d'utilisation ($T_a = 280 \text{ K}$ et $T_{e2} = 338 \text{ K}$), le constructeur annonce une efficacité de $e = 3,6$. Pour quelle raison est-il différent de e_{max} ?
- 11) Commenter la recommandation suivante du constructeur : « le chauffe-eau thermodynamique trouvera sa place dans une pièce de la maison dont la température n'est pas trop faible notamment en hiver, comme un cellier ou une lingerie. »

B. Cycle parcouru par le fluide frigorigène

On s'intéresse maintenant aux différentes étapes du cycle réalisées par le fluide (R134A) dans la pompe à chaleur.

Le cycle se compose de deux transformations isothermes aux températures $T_{cond} = T_{e2}$ et $T_{evap} = T_a$ et de deux transformations adiabatiques réversibles.

Voici sa description :

- de (1) à (2) : le fluide (R134A) est à l'état de vapeur saturante sèche à la température T_{evap} . Il subit une compression adiabatique réversible.
- de (2) à (3) : l'évolution est isotherme. Dans l'état (3), le liquide est saturant à la pression P_{cond} .
- de (3) à (4) : le fluide subit une détente adiabatiques réversibles. L'état (4) ramène à la même pression que l'état (1). On notera x_4 le taux de vapeur correspondant.
- de (4) à (1) : l'évolution est isotherme. Un transfert thermique a lieu entre le fluide et la source froide.

Données :

Température	Pression	Entropie massique du liquide saturant	Entropie massique de la vapeur saturante sèche
$T_{cond} = 338 \text{ K}$	$P_{cond} = 18,893 \text{ bar}$	$s_l(T_{cond}) = 1,3085 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$s_v(T_{cond}) = 1,6978 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$T_{evap} = 280 \text{ K}$	$P_{evap} = 3,746 \text{ bar}$	$s_l(T_{evap}) = 1,0336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$s_v(T_{evap}) = 1,7184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- Enthalpie massique du liquide saturant à T_{cond} : $h_l(T_{cond}) = 295,71 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Enthalpie massique de vaporisation à T_{cond} : $l_v(T_{cond}) = 131,63 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Enthalpie massique de vaporisation à T_{evap} : $l_v(T_{evap}) = 191,84 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Rapport des capacités thermiques massiques du R134A : $\gamma = 1,15$
- Capacité thermique massique à pression constante du R134A : $c_p = 0,851 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

12) Justifier qu'une transformation adiabatique réversible est isentropique.

13) Rappeler les conditions d'utilisation des lois de Laplace. Retrouver la loi de Laplace reliant température et pression.

14) Schématiser ce cycle dans un diagramme de Clapeyron. Justifier le sens du cycle.

15) Tracer le cycle dans le diagramme entropique du fluide R134a fourni (Annexe 1 à rendre avec la copie). On surlignera notamment les isobares P_{cond} et P_{evap} . On précisera les zones où le fluide est sous forme vapeur, liquide et vapeur + liquide.

16) Tracer le cycle dans le diagramme des frigoristes du fluide R134a fourni (Annexe 2 à rendre avec la copie). On surlignera notamment les isothermes T_{cond} et T_{evap} . On précisera les zones où le fluide est sous forme vapeur, liquide et vapeur + liquide.

17) Retrouver la valeur du taux de vapeur x_4 à partir des données fournies dans le tableau. Vérifier sur les diagramme fournis.

18) Retrouver la valeur l'enthalpie massique h_4 en sortie du détendeur à partir des données fournies. Vérifier sur les diagramme fournis.

19) Retrouver la valeur de la pression P_2 en sortie du compresseur à partir des données fournies. Vérifier sur les diagramme fournis. Expliquez les différences observées.

20) Retrouver la valeur de l'enthalpie massique h_2 en sortie du compresseur à partir des données fournies dans le tableau. Vérifier sur les diagramme fournis. Expliquez les différences observées.

C. Chauffage de l'eau

Lors de l'utilisation de l'eau du chauffe-eau, de l'eau froide remplace l'eau chaude utilisée. L'eau à l'intérieur du chauffe-eau doit alors être ramenée à $T_{e2} = 338 \text{ K}$.

Au cours du chauffage, la température $T_e(t)$ de la masse m_e d'eau, thermiquement isolée dans la cuve, varie.

On s'intéresse à un cycle provoquant la variation élémentaire dT_e de température de l'eau de la cuve.

21) Au contact de quel élément de la pompe à chaleur, l'eau est-elle réchauffée ?

22) Exprimer le transfert thermique δQ_{eau} reçu par l'eau de la part du fluide (R410A) en fonction de m_e , c_e et dT_e .

Le cycle est supposé réversible et au cours de ce cycle, on note δW le travail élémentaire reçu par le fluide (R134A) de la part du compresseur, δQ_f le transfert thermique élémentaire reçu par le fluide (R134A) de la part de la source froide et δQ_c le transfert thermique élémentaire reçu par le fluide (R134A) de la part de la source chaude.

L'air environnant est toujours à la température $T_a = 280 \text{ K}$ ($\theta_a = 7^\circ\text{C}$) que l'on suppose constante.

23) Appliquer le premier principe de la thermodynamique au fluide (R134A) au cours de ce cycle.

24) Appliquer le second principe de la thermodynamique au fluide (R134A) au cours de ce cycle et en déduire une relation liant les transferts thermiques δQ_f et δQ_c aux températures T_a et $T_e(t)$.

25) Exprimer le transfert thermique δQ_c en fonction de m_e , c_e et dT_e .

26) En déduire les expressions du transfert thermique δQ_f et du travail δW en fonction de m_e , c_e , dT_e , T_a et $T_e(t)$.

On suppose initialement que cette masse m_e d'eau est à la température $T_{e1} = 288 \text{ K}$ ($\theta_{e1} = 15^\circ\text{C}$) et qu'elle est chauffée jusqu'à atteindre $T_{e2} = 338 \text{ K}$ ($\theta_{e2} = 65^\circ\text{C}$).

27) Déterminer alors l'expression du travail W reçu par le fluide de la part du compresseur pour faire évoluer la température de l'eau de la cuve de T_{e1} à T_{e2} en fonction de m_e , c_e , T_a , T_{e1} à T_{e2} .

28) L'application numérique donne $W = 4,33 \text{ MJ}$. Quelle serait l'élévation de température si la même énergie W avait été fournie par un chauffe-eau électrique ? Commenter.

On s'intéresse maintenant à l'entropie créée, $S_{cree,eau}$, au cours du chauffage de l'eau.

29) Rappeler et démontrer la première identité thermodynamique sans oublier de préciser les hypothèses nécessaires à son application.

30) Exprimer la variation d'entropie ΔS_{eau} de la masse m_e d'eau lors du chauffage de T_{e1} à T_{e2} en fonction de m_e , c_e , T_{e1} à T_{e2} .

31) Que vaut l'entropie échangée de l'eau avec l'extérieur, $S_{ech,eau}$?

32) En déduire $S_{cree,eau}$.

D. Echange thermique avec la pièce

Au niveau de l'évaporateur, le fluide (R134A) réalise un échange thermique avec l'air de la pièce de capacité thermique à pression constante, C_{air} . On prend ici comme système l'air de la pièce. On suppose que la pression de la pièce est égale à la pression atmosphérique, P_0 .

Au cours du fonctionnement de la pompe à chaleur, la température $T_{air}(t)$ de l'air de la pièce, supposée thermiquement isolée, varie.

On suppose initialement que l'air de la pièce est à la température $T_a = 280 \text{ K}$ ($\theta_a = 7^\circ\text{C}$).

33) Démontrer que l'on peut considérer ici la variation d'enthalpie de l'air ΔH_{air} est égale au transfert thermique Q_{air} reçu par l'air.

34) Quel est le signe de Q_{air} ? L'exprimer en fonction de C_{air} , T_a et $T_{air}(t_{ON})$ lorsque la pompe à chaleur à fonctionner pendant un temps t_{ON} . Commenter.

35) Rappeler et démontrer la deuxième identité thermodynamique.

36) En déduire la variation d'entropie ΔS_{air} lorsque la pompe à chaleur à fonctionner pendant un temps t_{ON} .

II) Entretien du chauffe-eau

II.1) Problème de calcaire

Données

Numéros atomiques : $Z(H) = 1, Z(C) = 6, Z(O) = 8$ Produit de solubilité du carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$

H 2,1																		He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0		Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8		Kr

Document 1. Electronegativité des éléments (échelle de Pauling)

L'eau contient de nombreux ions dissous parmi lesquels figurent les ions calcium en partie responsables de la formation de tartre. Lorsque l'eau est calcaire, le contact direct de la résistance chauffante avec l'eau favorise la formation de tartre qui se dépose sur la résistance et altère sa performance.

- 37)** Préciser le nombre d'électrons de valence des atomes d'hydrogène H , de carbone C et d'oxygène O dans leur état fondamental.
- 38)** L'ion hydrogénécarbonate a pour formule chimique HCO_3^- . Établir la représentation de Lewis de l'ion hydrogénécarbonate.

L'ion hydrogénocarbonate appartient aux couples acido-basiques suivants :

- $H_2CO_{3(aq)}/HCO_{3(aq)}^-$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A1} à 298 K ($H_2CO_{3(aq)}$, appelé acide carbonique, représente le mélange CO_2, H_2O) ;

- $HCO_{3(aq)}^-/CO_{3(aq)}^{2-}$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A2} à 298 K.

39) Donner l'expression de la constante d'acidité K_A associée à un couple acido-basique $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$. En déduire le lien entre $pK_A = -\log(K_A)$ et le pH . On fournit le diagramme de distribution de l'acide carbonique sur la **Figure 3**.

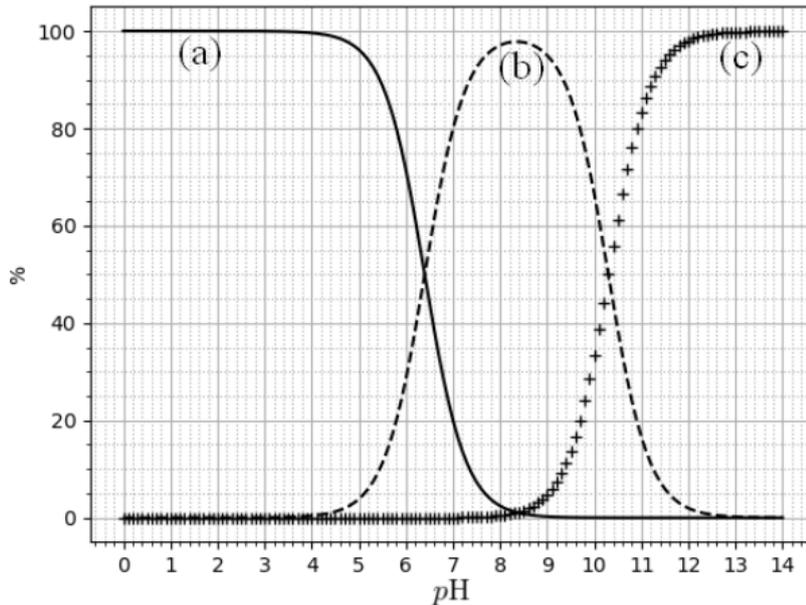


Figure 3 – Diagramme de distribution de l'acide carbonique

40) En expliquant votre démarche, attribuer chaque courbe de distribution ((a), (b) et (c)) à une espèce chimique ($H_2CO_{3(aq)}$, $HCO_{3(aq)}^-$ ou $CO_{3(aq)}^{2-}$).

41) À l'aide du diagramme de distribution de la **Figure 3**, déterminer les valeurs de pK_{A1} et pK_{A2} en justifiant votre réponse.

42) Quelle est l'espèce majoritaire pour $7,4 < pH < 9,3$?

On s'intéresse à la solubilité s du carbonate de calcium (composé majoritaire du calcaire) dans l'eau.

43) Écrire l'équation de dissolution du carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ dans l'eau.

44) Donner l'expression du produit de solubilité K_s du carbonate de calcium en assimilant les activités chimiques des constituants en solution à leurs concentrations.

45) Justifier que, pour $7,4 < pH < 9,3$, la solubilité s du carbonate de calcium est telle que $s = [Ca^{2+}]_{\text{éq}}$ et $s \approx [HCO_3^-]_{\text{éq}}$.

46) En déduire l'expression de $ps = f(pH)$ pour $7,4 < pH < 9,3$.

On fournit les graphes suivants :

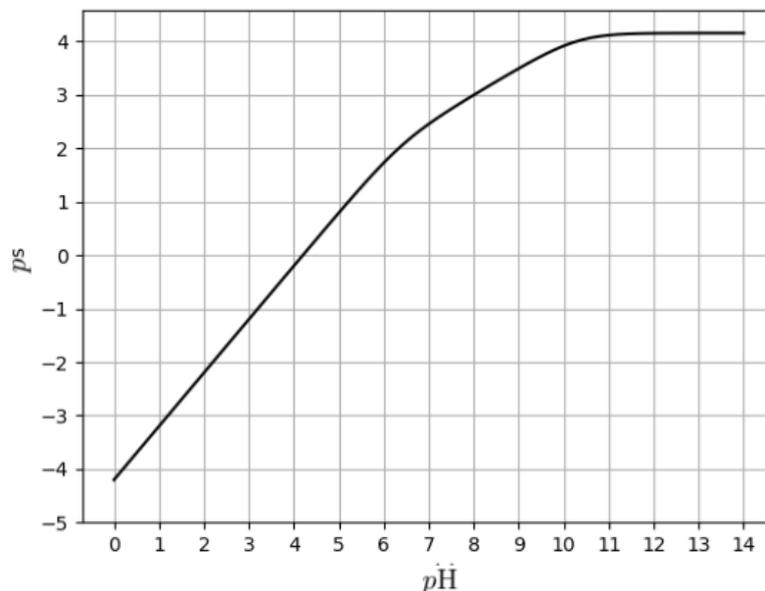


Figure 4 – Evolution du ps de $CaCO_{3(s)}$ en fonction du pH à $T=298\text{ K}$

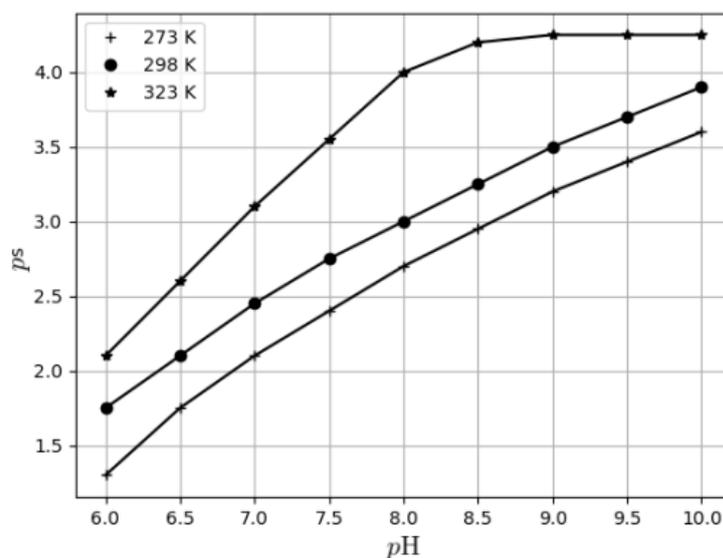


Figure 5 – Evolution du ps de $CaCO_{3(s)}$ en fonction du pH pour différentes températures

- 47) Vérifier la cohérence du résultat précédent avec le graphe fourni sur la **Figure 4**.
- 48) Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque le pH augmente ? Justifier.
- 49) Pour nettoyer le dépôt de calcaire sur la résistance électrique chauffante d'un chauffe-eau, faut-il utiliser une solution acide ou basique ? Justifier.
- 50) Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque la température augmente ? Justifier.

II.2) Electrode sacrificielle de magnésium

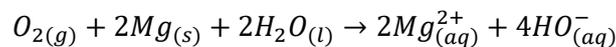
La cuve d'un chauffe-eau est en acier, qui est un alliage essentiellement constitué de fer. Au contact de l'eau, la cuve peut subir un phénomène de corrosion. Pour $7 < \text{pH} < 9$, le fer solide $\text{Fe}_{(s)}$ réagit avec l'eau et conduit à la formation d'ions fer (II) $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, qui à leur tour, réagissent avec le dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ pour former de la rouille $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$.

51) Etablir l'équation de la réaction menant des ions fer (II) $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ à la formation de rouille $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$.

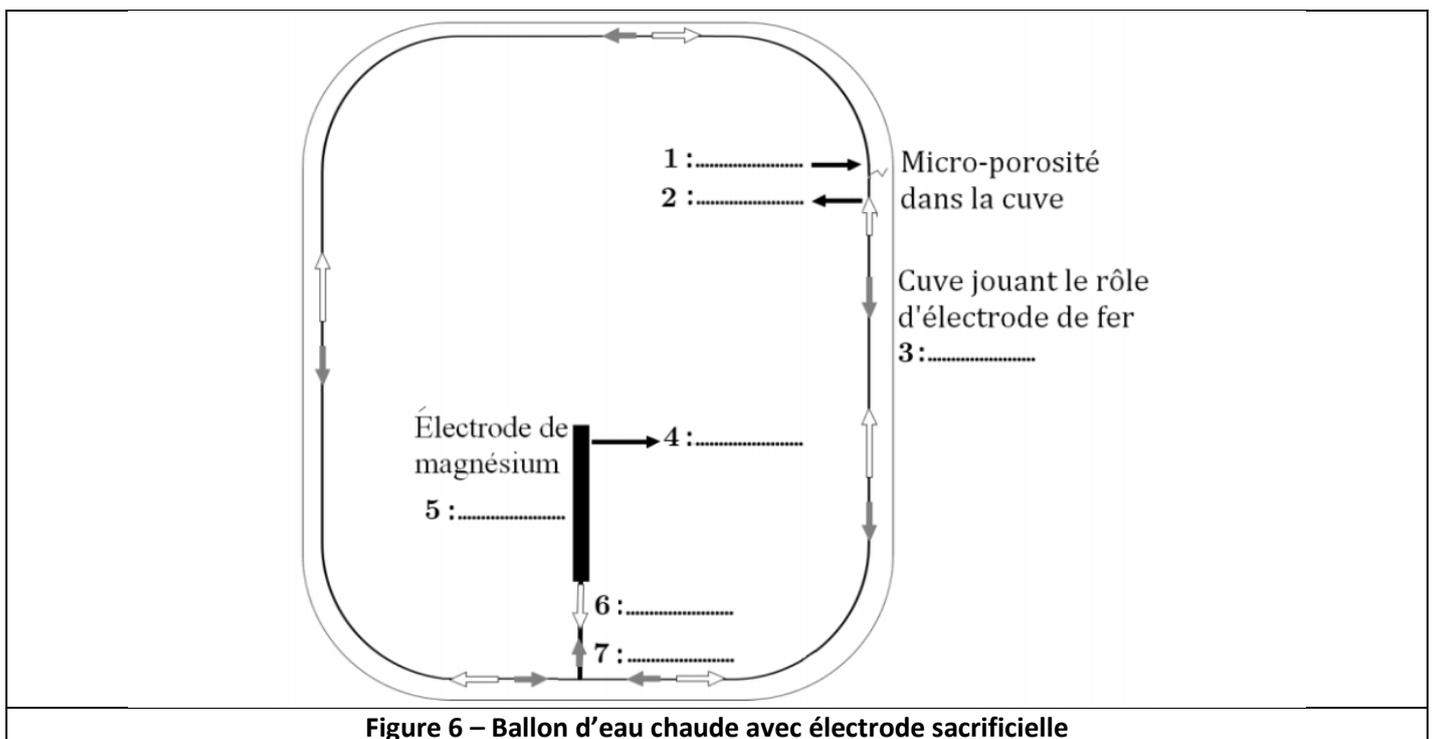
La première protection de la cuve contre la rouille est son émailage, mais l'émail possède naturellement des micro-porosités où la corrosion peut s'amorcer. C'est pourquoi on trouve dans tout chauffe-eau un système de protection supplémentaire contre la corrosion. Une possibilité réside en la présence d'une électrode de magnésium dite « sacrificielle ».

La cuve d'un chauffe-eau en acier est ainsi reliée à une électrode sacrificielle de magnésium qui plonge dans l'eau de la cuve. Le métal le plus réducteur sert alors d'anode et le moins réducteur de cathode. La surface de la cathode se charge en électrons. A l'interface cathode/eau, le dioxygène dissous dans l'eau de la cuve $\text{O}_{2(g)}$ se réduit mais le métal reste intact.

L'équation de la réaction totale qui se produit au sein de la cuve, écrit en milieu basique, est :



Ce phénomène est analogue à une pile en court-circuit, dont un schéma est fourni sur la Figure 6.



52) Rappeler la définition d'une anode.

53) Quel rôle joue l'électrode de magnésium (anode ou cathode) ? Justifier.

54) En déduire la demi-équation d'oxydo-réduction qui se déroule au niveau de l'anode et celle qui se déroule au niveau de la cathode.

55) Associer, à chaque numéro de 1 à 7 de la **Figure 6**, le terme manquant sur les lignes en pointillés, en choisissant parmi les termes suivants :

Anode, cathode, sens des électrons, sens du courant électrique, $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$, $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{HO}_{(aq)}^{-}$.

56) Justifier le nom d'électrode sacrificielle donné à l'électrode magnésium.

57) La consommation de l'électrode sacrificielle favorise-t-elle la formation de calcaire ? Justifier. On se reportera à la figure 6.

