

Banque filière PT

Epreuve de Physique II-B

Durée 4 h

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie tous deux notés sur 10 points ; il est vivement conseillé au candidat de répartir son temps de manière équilibrée entre ces deux problèmes.

La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément. Chaque copie et chaque page intercalaire doit indiquer l'indication «Thermodynamique» ou «Chimie» (*à cette seconde partie, penser à joindre les feuilles de papier millimétré*).

Thermodynamique

L'objet de ce problème est d'étudier un moteur thermique fonctionnant au moyen d'un fluide effectuant des cycles de Carnot entre deux sources de températures T_c et T_f avec $T_c > T_f$.

Ceux ci sont composés d'une compression isotherme $A \rightarrow B$ à température T_f , d'une adiabatique $B \rightarrow C$, d'une détente isotherme $C \rightarrow D$ à température T_c et d'une adiabatique $D \rightarrow A$. Toutes ces transformations seront considérées comme réversibles.

Pour les deux premières parties l'on prendra $V_A = 1 \text{ L}$, $V_B = 0,1 \text{ L}$, $T_f = 300 \text{ K}$, $T_c = 800 \text{ K}$.
Le nombre de moles effectuant le cycle est $n = 0,04 \text{ mol}$.

On prendra $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $\gamma = 1,4$.

I) Etude avec un gaz parfait.

1) Déterminer les volumes V_C et V_D . Donner l'allure du cycle en diagramme T-S (S est l'entropie du fluide).

2) Calculer le transfert thermique avec la source chaude.

3) Calculer le travail total reçu par le fluide sur un cycle.

4) En déduire le rendement du cycle.

II) Etude avec un gaz de Van der Waals.

On considère un gaz obéissant à l'équation d'état suivante :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{avec} \quad a = 1,35 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad b = 3,19.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.$$

1) On introduit le coefficient calorimétrique 1 défini par la relation $\delta Q = nC_V dT + l dV$ pour une transformation infinitésimale réversible.

Déterminer 1 (toute expression utilisée sera justifiée).

2) Donner l'expression de la différentielle de l'énergie interne $U(T,V)$, fonction de T et V. En déduire C_V . sachant que, à la limite des grands volumes, C_V tend vers $5/2 \cdot R$. Commenter ce dernier point.

3) En déduire l'expression de l'énergie interne $U(T,V)$ à une constante près.

4) Déterminer également l'expression de l'entropie $S(T,V)$.

5) Quelles sont les équations qui permettraient de calculer V_C et V_D ? On ne demande pas de calculer V_C et V_D .

Une résolution numérique donne $V_C = 0,9777 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ et $V_D = 0,8728 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

Ces valeurs seront admises pour la suite.

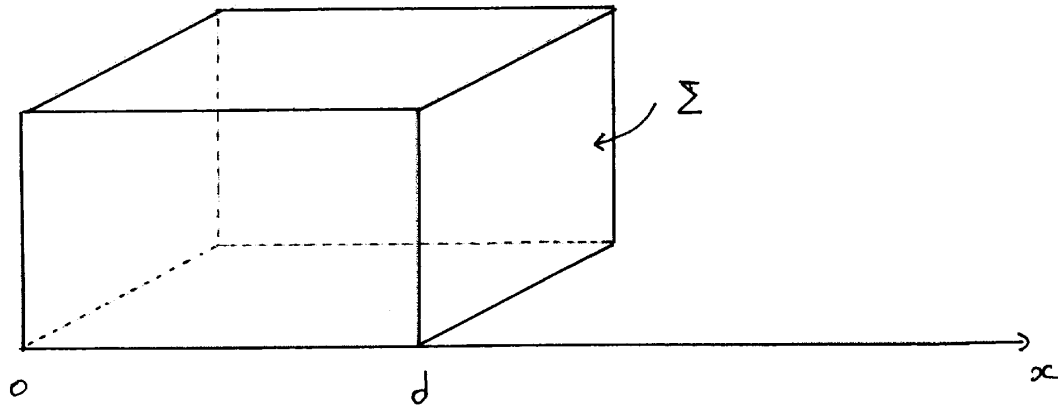
6) Calculer le transfert thermique reçu sur l'isotherme T_c .

7) Calculer le travail total reçu sur un cycle.

8) Calculer le rendement du cycle avec le gaz de Van der Waals. Commenter ce résultat.

III) Etude d'un transfert thermique.

On considère un échantillon de matériau de conductivité thermique λ , d'épaisseur d et de section d'aire Σ orthogonale à un axe Ox . En $x = 0$ se trouve une source de température T_0 , et en $x = d$ une source de température T_1 . On négligera les effets de bords c'est à dire que l'on considèrera que dans le matériau, la température T ne dépend que de x . On se place en régime permanent.



- 1) Déterminer, en la justifiant, l'équation différentielle que vérifie $T(x)$.
- 2) Exprimer $T(x)$ en fonction de x , T_0 , T_1 et d .
- 3) Exprimer le transfert thermique par unité de temps et de surface, Φ , en fonction de $T_0 - T_1$, λ et d .
- 4) En déduire la durée nécessaire, t , à ce qu'un transfert thermique Q traverse le matériau. On introduira la conductance thermique $g = \Sigma\lambda/d$. Que se passe-t-il si T_0 tend vers T_1 ?
- 5) Déterminer l'entropie créée par unité de temps.

IV) Etude de la puissance d'une machine thermique.

On considère un cycle moteur de Carnot fonctionnant entre deux sources T_c et T_f . La paroi du cylindre située entre le fluide et les sources est assimilable au matériau étudié en III et a une conductance thermique g . Le fluide décrit le cycle suivant :

Isotherme $A \rightarrow B$ à température T_1 , adiabatique réversible $B \rightarrow C$, détente isotherme $C \rightarrow D$ à température T_2 et adiabatique réversible $D \rightarrow A$.

Avec $T_f < T_1 < T_2 < T_c$.

On appelle Q_2 le transfert thermique fourni par la source chaude et Q_1 celui reçu par la source froide (sur un cycle).

- 1) Exprimer les durées t_1 et t_2 des transferts thermiques Q_1 et Q_2 .

2) Toutes les transformations étant mécaniquement réversibles, on peut donc écrire $\delta W = -PdV$. Justifiez alors que $Q_2/T_2 - Q_1/T_1 = 0$. En déduire l'expression du rendement.

Les transformations sont-elles réversibles ?

3) Exprimer les transferts thermiques Q_1 et Q_2 en fonction du travail mécanique fourni sur un cycle W_m .

4) Exprimer la durée t_0 d'un cycle en fonction de W_m , T_1 , T_2 , T_c , T_f et g . La durée t_0 est la durée totale des transferts thermiques entre le fluide et les sources. On considérera que les transformations adiabatiques sont suffisamment rapides pour pouvoir négliger leur durée.

5) En déduire l'expression de la puissance P du moteur.

6) On pose $x = T_2/T_1$, et $\theta = T_2 - T_1$

Exprimer $1/P$ en fonction de x , θ , g , T_c , T_f et g .

7) On cherche une condition pour que la puissance soit maximale. Montrer que cela implique : $x^2 = T_c/T_f$, que vaut alors le rendement ?

8) On donne les caractéristiques de 3 centrales électriques.

Pour chacune d'elle comparer le rendement expérimental au rendement prévu à la question 7 ainsi qu'au rendement idéal obtenu en 1.

Centrale de West Thurrock	$T_f = 300 \text{ K}$	$T_c = 840 \text{ K}$	$r = 0,36$
Centrale de Candu	$T_f = 300 \text{ K}$	$T_c = 570 \text{ K}$	$r = 0,30$
Centrale de Lardello	$T_f = 350 \text{ K}$	$T_c = 520 \text{ K}$	$r = 0,16$

CHIMIE

Le magnésium et certains de ses composés .

Les données nécessaires sont regroupées en fin de texte.

I - Etude du magnésium.

- 1) L'élément magnésium.
 - a) Donner la configuration électronique fondamentale de l'élément magnésium Mg ainsi que de l'ion Mg^{2+} .
 - b) A quelle colonne du tableau périodique l'élément magnésium appartient-il ?
- 2) Le métal magnésium.

Le magnésium cristallise dans le réseau hexagonal compact HC.

 - a) Représenter une maille de ce réseau.
 - b) Calculer la hauteur c de la maille en fonction du côté a de l'hexagone puis du rayon R de l'atome de magnésium.
 - c) Combien la maille contient-elle, en propre, d'atomes de magnésium ?
 - d) La masse volumique du magnésium métallique est $\rho = 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$. En déduire le rayon R de l'atome de magnésium.

II - Déshydratation du dihydroxyde de magnésium.

Dans tout le problème, la vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait L'oxyde de magnésium solide MgO réagit sur l'eau vapeur et forme le dihydroxyde de magnésium solide.

- 1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

Son enthalpie standard est supposée indépendante de la température T, on prend :

$$\Delta_r H^0 = -81,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- 2)
 - a) Ecrire l'expression de la loi d'action des masses pour cette réaction.
 - b) Calculer le nombre de degrés de liberté du système à l'équilibre et retrouver ce nombre en calculant la variance V par application de la règle des phases (les solides ne sont pas miscibles entre eux).
 - c) En déduire une représentation graphique $P = f(T)$ des états d'équilibre du système étudié et définir sur le diagramme tracé (en précisant le raisonnement) les domaines d'existence des phases solides .
- 3) A $T_1 = 423 \text{ K}$, la pression de la vapeur d'eau en équilibre avec les 2 phases solides, MgO et $Mg(OH)_2$, est $P_1 = 1,0 \text{ bar}$.

Calculer la pression P_2 de la vapeur d'eau en équilibre avec les 2 solides à $T_2 = 523 \text{ K}$.
- 4) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ dm}^3$ constant, on place une masse $m = 50,0 \text{ grammes}$ d'oxyde de magnésium (dont le volume est négligeable devant V), on fait le vide et on porte l'ensemble à la température T_1 .

On introduit ensuite lentement et progressivement n moles de vapeur d'eau.

A $T_1 = 423 \text{ K}$, la pression de vapeur saturante de l'eau est $P^* = 5,0 \text{ bars}$.

 - a) Calculer l'affinité chimique A_{E1} , du système après l'introduction d'une très faible quantité de vapeur d'eau. Conclusion ?
 - b) Déterminer la quantité minimum de vapeur d'eau n_1 (mole) à introduire pour observer l'existence de l'hydroxyde de magnésium.
 - c) Déterminer la quantité minimum n_2 (mole) de vapeur d'eau à introduire pour observer la disparition de l'oxyde de magnésium.
 - d) Déterminer la quantité minimum n_3 (mole) de vapeur d'eau à introduire pour observer la présence d'eau liquide.

- e) Tracer la courbe représentative $P = f(n)$ pour $n \leq 3$ moles.
- f) Préciser les phases solides présentes sur les différentes parties de ce tracé.

111 - Le magnésium en solution aqueuse.

1) Données : En présence d'ions hydroxydes, les ions magnésium Mg^{2+} donnent un précipité blanc et les ions Fe^{2+} un précipité vert.

Expérience (1): Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Fe^{2+} dans un tube à essai contenant de l'hydroxyde de magnésium, le précipité prend une teinte verte dès les premières gouttes.

- a) Donner le bilan de la réaction (1) traduisant cette observation.
 - b) Que peut-on en conclure ?
- 2) On ajoute une solution d'ions hydroxydes à une solution équimolaire en ions Mg^{2+} et Fe^{2+} toutes deux à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On représente (tracé 1 en fin de texte) les pourcentages des cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pOH = -\log[OH^-]$.
- a) Identifier les 2 courbes tracées, que représentent les 2 points anguleux A et B ?
 - b) Dédire du tracé les produits de solubilité de $Mg(OH)_2$ (K_{s1}) et $Fe(OH)_2$ (K_{s2}).
 - c) Déterminer la constante K_1^0 de la réaction (1).

3) Données : Les ions magnésium Mg^{2+} , forment un complexe soluble MgY^{2-} avec l'ion éthylènediamminetétracétate noté Y^{4-} de constante de formation $\beta = 10^{8,8}$.

On prendra dans cette question $K_{s1} = 10^{-10,6}$ pour le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium.

Expérience (2) : On introduit 10^{-2} mole d'hydroxyde de magnésium dans 100 mL d'eau.

On ajoute ensuite progressivement une solution très concentrée de Na_4Y , sel entièrement dissocié en ions. On observe la disparition totale du précipité.

- a) Donner l'équation bilan de la réaction de dissolution de ce précipité.
 - b) Calculer sa constante d'équilibre K_2^0
- Quelle quantité minimum en ion éthylènediamminetétracétate a-t-on introduite pour observer cette disparition ?

Données :

Masses molaires atomiques :	$Mg = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$	; $O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
Numéro atomique	$Mg Z=12$	
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
Constante molaire des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$	

Tracé 1