

Banque PT (II-B) 2003

CHIMIE

PARTIE A

I.1. Tracé de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température

I.2. On suppose $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.

II.1. Changement de pente caractéristique d'un changement d'état.

II.2.

Pour $1200\text{ K} < T < 2133\text{ K}$: (1) $\text{Zr}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{ZrO}_{2(s)}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZrO}_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Zr}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = -1086 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{ZrO}_{2(s)}) - S^\circ(\text{Zr}_{(s)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = -193.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{d'où } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ = -1086 + 0.1934.T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

Pour $2133\text{ K} < T < 2700\text{ K}$: (1') $\text{Zr}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = \text{ZrO}_{2(s)}$

Considérons la réaction (a) $\text{Zr}_{(s)} = \text{Zr}_{(l)}$

$$(1') = (1) - (a) \text{ donc } \Delta_r G^\circ(1') = \Delta_r G^\circ(1) - \Delta_r G^\circ(a)$$

$$\Delta_r G^\circ(a) = L_{fus} - T \cdot \frac{L_{fus}}{T_{fus}} = 20 - 0.00937.T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

avec

$$\Delta_r G^\circ(1') = -1106 + 0.2028.T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

II.3. il s'agit d'un changement d'état $\text{Zr}_{(s)} = \text{Zr}_{(l)}$

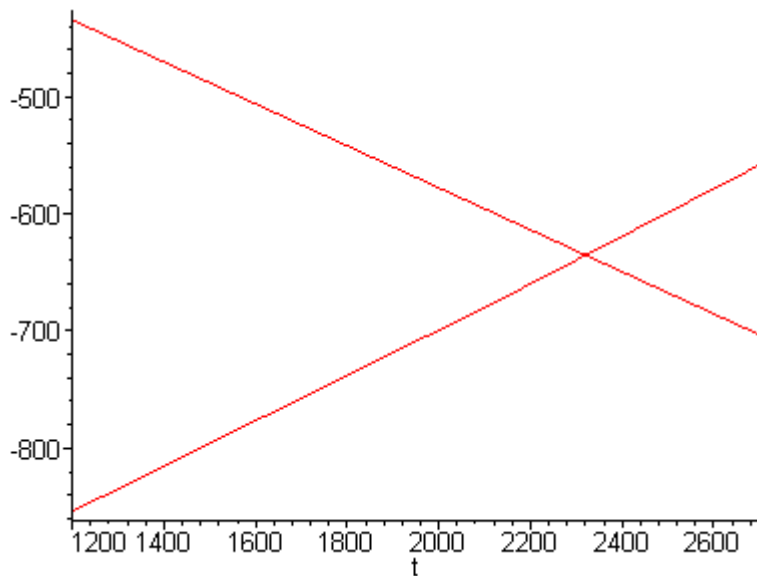
II.4. On sait $S^\circ_{(s)} < S^\circ_{(l)} \ll S^\circ_{(g)}$ donc ici on aura un léger changement de pente .

III.1.a.

$$\Delta_r H^\circ(2) = 2.\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) - 2.\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(s)}) = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(2) = 2.S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - S^\circ(\text{C}_{(s)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 179.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(2) = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ = -220 - 0.179.T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$



Intersection entre les deux courbes $T = 2320.6 \text{ K}$



III.2.b. La variance $v = (n-r-p) + 2 - \varphi = (4-1-0)+2-4=1$

On se fixe la pression $P = 1 \text{ bar}$ donc la température est fixée.

III.2.c. L'équilibre peut être réalisé pour une température $T = 2320.6 \text{ K}$

III.3.a. D'après la règle d'Ellingham, la réduction de la zircone est possible pour des températures supérieures à 2320.6 K .

Calculons l'affinité chimique :

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - R.T.LnQ = -\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(1')(T) - \Delta_r G^\circ(2)(T) > 0$$

soit $\Delta_r G^\circ(1')(T) > \Delta_r G^\circ(2)(T)$

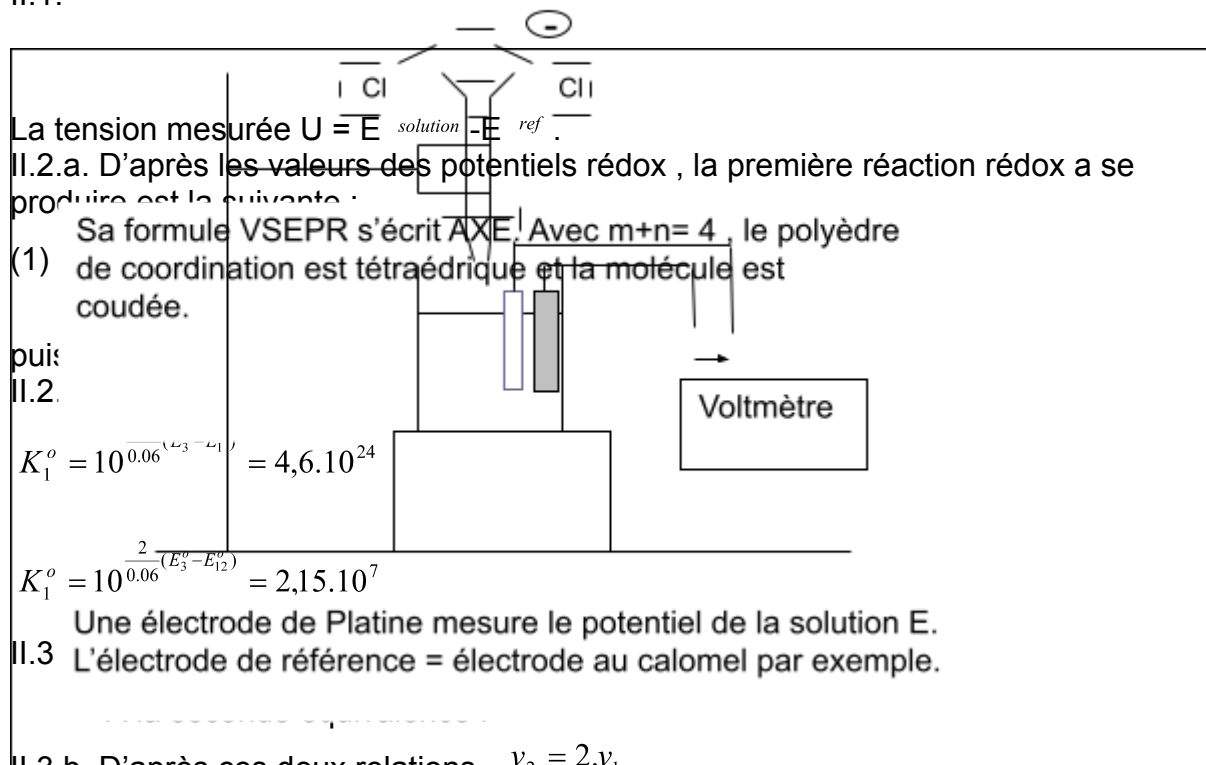
III.3.b. Zr est liquide.

PARTIE B : A PROPOS DES IONS IODURES

I.1. ion I^- n.o. = - I ; I_2 n.o. = 0 ; ion ICl_2^- n.o. = + I

I.2. Structure de Lewis

II.1.



II.3.b. D'après ces deux relations, $v_2 = 2.v_1$

II.3.c. On lit sur la courbe, $v_2 = 5,6 \text{ mL}$ d'où $c_o = 2,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

II.3.d. La réaction (1) est en train de se réaliser et on se place avant le premier point équivalent :

$$[I^-] = \frac{0,1.c_o.v_o}{v_t} \quad \text{et} \quad [I_2] = \frac{0,9.c_o.v_o}{2.v_t} \quad \text{avec le volume total } v_t = v_o \text{ si on néglige la dilution}$$

Le potentiel rédox s'écrit :

$$E = E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 666 \text{ mV}$$

II.3.e. $E = 750 \text{ mV}$ est proche de la valeur précédente mais on pourra quand même repérer la position du premier point équivalent.

CINETIQUE

III.1. $v = k.[H_2O_2]^a.[I^-]^b.[H^+]^c = k_o.[H_2O_2]^a.[I^-]^b$

III.2. Le diiode aussitôt formé se retransforme en I^- donc $[I^-] = \text{cste}$

$$v = k_{app} \cdot [H_2O_2]^a$$

III.3. on suppose $a = 1$ (ordre 1)

On a $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \cdot e^{-k_{app} \cdot t}$ (1)

III.4 A l'instant où la coloration bleue apparaît , tout le thiosulfate a réagi soit

$$V(\text{en L}) \cdot c_{S_2O_3^{2-}} = 2 \cdot x \quad \text{avec } x \text{ le nombre de moles de } H_2O_2 \text{ ayant disparu.}$$

D'où $V(\text{ en L }) = 2 \cdot x$

La concentration en eau oxygénée :

$$[H_2O_2] = \frac{n_{H_2O_2}}{V_t} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 - x}{V(\text{en L}) + 221 \cdot 10^{-3}} = \frac{5 - \frac{V(\text{en mL})}{2}}{V(\text{en mL}) + 221} = \frac{5 - 0,5 \cdot V}{V + 221}$$

III.5. $[H_2O_2]_0 = \frac{n_{H_2O_2}}{V_t} = \frac{0,5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{(V(\text{en mL}) + 221) \cdot 10^{-3}} = \frac{5}{V(\text{en mL}) + 221}$

L'équation (1) s'écrit :

$$\ln\left(\frac{5 - 0,5 \cdot V}{5}\right) = -k_{app} \cdot t$$

Il suffit de tracer $\ln(5 - 0,5 \cdot V)$ en fonction de t .

La régression linéaire donne : $k_{app} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; coefficient de corrélation $r = -0,999$
La réaction est bien d'ordre 1.

III.6. La loi d'Arrhénius : $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$

$$E_a = \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 44,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'où l'énergie d'activation

THERMODYNAMIQUE

CYCLES DE STIRLING ET REVERSIBILITE

A Cycle de Stirling moteur

1.

	A	B	C	D
P (bar)	1	10	20	2
V(10 ⁻³ · m ³)	1	0,1	0,1	1
T(K)	300	300	600	600

2.

Le travail au cours d'un cycle : $W_{cycle} = - \int P.dV$

Le cycle est moteur si $W_{cycle} < 0$, donc dans le diagramme de Clapeyron, si le cycle est parcouru dans le sens horaire, ce qui est notre cas.

3.

- Transformation AB : compression réversible isotherme à la température T₁

$$W_{AB} = -P_1.V_1.Ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 229,7J$$

$$\Delta U_{AB} = 0 = W_{AB} + Q_{AB} \quad (\text{gaz parfait subissant une compression isotherme})$$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = P_1.V_1.Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -229,7J$$

- Transformation BC : isochore

$$W_{BC} = 0$$

$$\Delta U_{BC} = +Q_{BC} = n \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = 249,42J$$

- Transformation CD : détente réversible isotherme à la température T₂

$$W_{CD} = -P_C.V_2.Ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -n.R.T_2.Ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -460,5J$$

$$Q_{CD} = -W_{CD} = P_C.V_2.Ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = +460,5J$$

- Transformation DA : isochore

$$W_{DA} = 0$$

$$\Delta U_{DA} = +Q_{DA} = n \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_1 - T_2) = -249,42J$$

4. $W_{cycle} = W_{AB} + W_{CD} = -230,8J < 0 \Rightarrow$ cycle moteur

$$\eta = \frac{\text{gain}}{\text{coût}} = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 0,32$$

5. Le rendement

$$6. \Delta S_{\text{cycle}} = 0 = S^{\text{éch}} + S^{\text{créée}} \Rightarrow S^{\text{créée}} = -S^{\text{éch}}_{\text{cycle}}$$

- BC et CD : contact thermique avec la source S_2 à $T_2 = 600 \text{ K}$

$$S^{\text{éch}}_{BC+CD} = \int \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{T_2}$$

- AB et DA : contact thermique avec la source S_1 à $T_1 = 300 \text{ K}$

$$S^{\text{éch}}_{AB+DA} = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{T_1}$$

$$S^{\text{créée}}_{\text{cycle}} = -\left(\frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{T_2}\right) - \left(\frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{T_1}\right) = 0,41 \text{ J.K}^{-1}$$

Donc

La cause d'irréversibilité = différence de température entre le système et le milieu extérieur lors des échanges de chaleur.

$$7. \Delta S_{BC} = S^{\text{créée}}_{BC} + S^{\text{éch}}_{BC} \Rightarrow S^{\text{créée}}_{BC} = \Delta S_{BC} - S^{\text{éch}}_{BC}$$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta S_{BC} = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0,576 \text{ J.K}^{-1}$$

$$S^{\text{éch}}_{BC} = \frac{Q_{BC}}{T_2} = 0,41 \text{ J.K}^{-1} \Rightarrow S^{\text{créée}}_{BC} = 0,16 \text{ J.K}^{-1}$$

PARTIE B : UNE AMELIORATION

1.

$$dU = C_V \cdot dT + (l - P) \cdot dV$$

$$dS = C_V \cdot \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} \cdot dV$$

En écrivant que dU et dS sont des différentielles exactes , on montre que

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Pour un gaz parfait : $PV = n \cdot R \cdot T$ d'où

$$C_V \text{ indépendant de } V \Rightarrow C_V(T)$$

2. On remarque $Q_{DA} = -Q_{BC}$

En régime permanent , l'utilisateur n'a donc rien à dépenser pour le chauffage isochore du gaz.

3.a. dépense = Q_{CD}

$$\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{CD}} = 0,5$$

3.b. Le rendement

3.c.

$$\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{CD}} = \frac{Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}}{Q_{CD}} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{CD}} = 1 + \frac{Q_{AB}}{Q_{CD}} = 1 + \frac{n.R.T_1.Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{n.R.T_2.Ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{Carnot}$$

3.d. c'est la valeur maximale .

PARTIE C : Cycle réfrigérateur

1.

Le cycle est décrit en sens contraire. Il s'agit d'un réfrigérateur ou d'une pompe à chaleur.

2. Lors du deuxième temps, la température moyenne du régénérateur augmente. Inversement, lors du quatrième temps, la température moyenne du régénérateur diminue.

3. Le fluide à l'intérieur des 2 cylindres.

4. Le système, gaz parfait + régénérateur, au cours des deuxième et quatrième temps, constitue un système isolé. Le bilan énergétique :

$$\Delta U_{ens} = \Delta U_{gaz} + \Delta U_{cuivre} = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \Delta T_{gaz} + m \cdot c_{P,cuivre} \cdot \Delta T_{cuivre}$$

Lors du deuxième temps, la variation de température du cuivre constituant le régénérateur vaut :

$$\Delta T_{cuivre} = \frac{n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_3 - T_1)}{m \cdot c_{P,cuivre}} = 3,46 K$$

Lors du quatrième temps, la variation de température vaut :

$$\Delta T_{cuivre} = \frac{n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_3 - T_1)}{m \cdot c_{P,cuivre}} = -3,46 K$$

5. La loi de Fourier : $j_{Q_x} = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$

Phénomène irréversible : le transfert thermique se fait toujours dans le sens des températures décroissantes

Pour diminuer l'irréversibilité :

- ΔT très faible
- λ très faible

PARTIE D : TRANSFERT THERMIQUE TRANSVERSAL

1. Cf cours
2. $T(0,t)$, étant une fonction périodique, se décompose en série de Fourier :

$$T(0,t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \cdot \cos(n \cdot \omega \cdot t + \varphi_n)$$

L'équation obtenue en D.1 étant linéaire, on résout cette équation pour une pulsation $n \cdot \omega$ puis on somme pour trouver $T(x,t)$.

3. En notation complexe, la solution envisagée s'écrit :

$$\underline{T} = T_o + A \cdot e^{i(\omega t - \frac{(1-i) \cdot x}{d})}$$

Ses dérivées partielles s'écrivent :

$$\frac{\partial \underline{T}}{\partial t} = i \cdot \omega \cdot \underline{T} \quad \frac{\partial^2 \underline{T}}{\partial x^2} = -\frac{(1-i)^2}{d^2} \cdot \underline{T}$$

$$d = \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda}{\mu \cdot \omega \cdot c_p}}$$

En réinjectant dans l'équation D1, on obtient :

La solution proposée vérifie les conditions aux limites du D2

4. Période $T = 1/25 \text{ s}$. Pulsation $\omega = 157.1 \text{ s}^{-1}$

Matériaux	d (en m)
Al	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Au	$1,34 \cdot 10^{-3}$
Fe	$7,23 \cdot 10^{-4}$
Ag	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Verre	$9,31 \cdot 10^{-5}$

5. En notation réelle : $T = T_o + A \cdot \cos(\omega t - \frac{x}{d}) \cdot e^{-\frac{x}{d}}$

e $\ll$ d on ne voit pas l'atténuation de l'amplitude donc $T = T_o + A \cdot \cos(\omega t - \frac{x}{d})$

Il n'y a pas de pertes observe une meilleure réversibilité.

e = $14 \mu\text{m}$ convi

6. a. $P_{\text{cedéeparlegaz}} = \dots (T_3)$

6. b. Le transfert thermique est un phénomène irréversible

Pour approcher de la réversibilité , on peut choisir un gaz possédant un coefficient λ le plus élevé possible (l'hélium ou l'hydrogène) .

PARTIE E : DISPOSITION DU MATERIAU

1. La température le long de l'axe des z varie nécessairement de T^{-3} à T^{-1} .
2. Non, car ils correspondent à des pertes.
3. Fils de Cuivre tressés.

|