

Banque Filière PT Session 2002

Epreuve de Physique II-B

De manière générale, les réponses aux questions de cours "pures" ne seront pas détaillées. Tout au plus les résultats importants et leurs conséquences seront rappelés. Par contre, l'adéquation des calculs "attendus" aux hypothèses proposées sera discutée en détail.

THERMODYNAMIQUE

On nous annonce que l'on étudie divers aspects d'un moteur "ditherme" et que les "gaz" seront assimilés à des gaz parfait à γ constant, les évolutions étant **mécaniquement** réversibles.

Les "cycles" étudiés sont : **cycle de Carnot** et cycle **de Beau de Rochas** (ou d'Otto).

Sujet donc a priori fort classique et de niveau sup.

Les difficultés apparaissent lorsque l'on réexamine de plus près certaines hypothèses :

- La source chaude n'est pas vraiment une source puisque la chaleur provient de la combustion de l'essence.
- La source froide n'existe pas vraiment non plus puisque l'abaissement de pression est dû à l'ouverture de la soupape d'échappement.

Le cycle n'est donc pas vraiment un cycle et les bilans proposés tant au niveau du premier que du second principe deviennent forcément plus délicats à justifier.

0 Résultats généraux

Pour un gaz parfait à γ constant ($\gamma = 1,4$) on peut utiliser les résultats suivants :

$$PV = nRT \rightarrow nR = \frac{PV}{T} = C ; \text{ A.N.: } C = \frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{1}{3} \text{ J.K}^{-1} \quad (1)$$

C : Constante ayant les dimensions d'une capacité calorifique (J.K^{-1} en S.I.)

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{C}{\gamma - 1} \Delta T \quad \text{Numériquement : } \Delta U = \frac{\Delta T}{1,2} \quad (2)$$

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = C \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \right] \quad \text{Numériquement : } \Delta S = \frac{1}{3} \left[3,5 \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \right] \quad (3)$$

Cette dernière expression, avec l'équation d'état (1), permet de retrouver les diverses formes de l'invariant de Laplace utilisables dans une adiabatique réversible ($\Delta S=0$):

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = Cste; \quad PV^\gamma = Cste; \quad TV^{\gamma-1} = Cste \quad (4)$$

I Moteur de Carnot

I.1 Allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron : (Q de cours !)

I.2

Appelons τ le taux volumique de compression : $\tau := V_A / V_B = 8$

a) $A \rightarrow B$ isotherme (1) $\Rightarrow P_B V_B = P_A V_A \Rightarrow P_B = \tau P_A = 8 \text{ bars}$

(par ailleurs $V_B = V_A / \tau = 0,125 \text{ L}$ et $T_B = T_A = 300 \text{ K}$)

b) $B \rightarrow C$: adiabatique (4) $\Rightarrow T_C / T_B = (P_C / P_B)^{(\gamma-1)/\gamma} = (50/8)^{0,4/1,4} = 1,688.. \Rightarrow T_C = 506,4 \text{ K}$

c) Toujours à l'aide de la relation de Laplace (4)

$$(P_C / P_B)^{(\gamma-1)/\gamma} = (P_D / P_A)^{(\gamma-1)/\gamma} = (T_C / T_B) = (T_D / T_A) \Rightarrow P_C / P_B = P_D / P_A$$

d) A.N. : $P_D = 6,25 \text{ bars}$

I.3 Soit W , le travail **reçu par le gaz** sur un cycle. D'après le premier principe :

$$W + Q = \Delta U = 0 \text{ (cycle)} \Rightarrow -W = W_u = Q$$

Le travail "utile" **fourni par le gaz au système mécanique** est donc égal à la chaleur totale reçue par le gaz. Cette chaleur est plus rapide à calculer puisqu'elle ne comporte que deux termes : les chaleurs échangées le long des isothermes.

Pour une isotherme d'un gaz parfait, mécaniquement réversible :

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = -W = \int PdV = nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$W_u = Q_{AB} + Q_{CD} = nRT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_C \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\text{A.N.: } W_u = -207,9 + 350,9 = 143 \text{ J / cycle}$$

I.4 La chaleur fournie par la source chaude vient d'être calculée : $Q_{CD} = 350,9 \text{ J / cycle}$

I.5 a) Le rendement vaut (définition et A.N.) :

$$\eta = \frac{W_u}{Q_{CD}} = \frac{143}{350,9} = 40,7\%$$

b) L'expression du rendement de Carnot est de portée plus générale que le cas particulier du gaz parfait.

L'énoncé ne semble pas en demander la démonstration mais seulement son expression :

$$\eta_C = 1 - T_f/T_c \quad \text{A.N.: } \eta_C = 1 - 300 / 506,4 = 0,407$$

I.6 Puissance du moteur :

$$P = \frac{W}{t} = \frac{5000 \times W_u}{60} = 11,9 \text{ kW} = 16,2 \text{ Ch}$$

Conclusion : alors que le rendement est plutôt bon par rapport à un moteur thermique réel et que de plus tous les cycles sont moteurs, la puissance spécifique (puissance ramenée à la cylindrée d'environ 1000 cc) est assez modeste. Nous allons le vérifier en la comparant à celle du cycle suivant d'un moteur à essence.

II. Moteur à explosion

Les valeurs numériques au point A sont inchangées. On fait toujours l'hypothèse (plus critiquable ici !) que le nombre total de moles gazeuses est constant et que le gamma est invariable.

Les résultats généraux énoncés en début d'énoncé restent applicables.

II.1 a) A -> B isentropique, d'après "Laplace" (4)

$$P_B = P_A (V_A/V_B)^\gamma = P_A \tau^\gamma \quad \text{A.N. : } P_B = 1 \times 8^{1,4} = 18,38 \text{ bars}$$

$$\text{b) Toujours d'après "Laplace" } T_B = T_A \tau^{\gamma-1} \quad \text{A.N. : } T_B = 300 \times 8^{0,4} = 689 \text{ K}$$

II.2 a) Chaleur apportée par la combustion de l'essence :

$$Q_{BC} = \Pi' \times n' \quad \text{A.N. : } Q_{BC} = 5910 \text{ 000} \times 2 \cdot 10^{-4} = 1182 \text{ J}$$

A ce niveau, il est pratique d'assimiler la combustion de l'essence à un apport de chaleur par une source de chaleur fictive équivalente. L'insistance de l'énoncé sur le caractère adiabatique de l'évolution pour le système global « air + essence » ne peut que conduire à des difficultés stériles pour les élèves.

Si l'on tient vraiment à faire prendre en compte l'aspect chimique du problème, il convient de préciser les fonctions d'état des espèces chimiques : enthalpie et entropie de l'essence et des produits de combustion !

La transformation étant isochore pour le « gaz » recevant cette chaleur :

$$Q_{BC} = C_V \times (T_C - T_B) \quad \text{A.N. La valeur de } C_V \text{ est inchangée soit } C_V = 1/1,2 = 0,833.. \text{ JK}^{-1}$$

On en déduit la température demandée :

$$\Rightarrow T_C = 689 + 1418 = 2107 \text{ K}$$

Valeur satisfaisante puisque l'on nous propose d'arrondir pour la suite à : $T_C = 2100 \text{ K}$.

b) La pression dans une isochore variant linéairement avec la température, on trouve :

$$P_C = P_B \times (T_C/T_B) \quad \text{A.N. : } P_C = 56,2 \text{ bars}$$

c) On constate que l'on dépasse de 10 % la pression maximale admise (50 bars) mais heureusement nos calculs sont assez grossiers et l'énoncé nous rassure sur ce point ...

II.3 Par comparaison des adiabatiques réversibles AB et CD on obtient (toujours l'invariant de Laplace) :

$$T_D / T_C = T_A / T_B \Rightarrow T_D = 914 \text{ K}$$

II.4 a) Par le même raisonnement qu'en I.3 on écrit, pour tout le cycle :

$$W_u = Q_{\text{total}} = Q_{BC} + Q_{DA} = C_V(T_C - T_B) + C_V(T_A - T_D)$$

A.N. : $W_u = 1176 - 512 = 664 \text{ J / cycle}$

b) $Q_{DA} = - 512 \text{ J / cycle}$

A nouveau, nous avons effectué ce calcul dès la question précédente.

Vu l'ordre des questions l'examinateur attendait sans doute un calcul de travail (plus fastidieux) par l'intégration de $\delta W = -PdV$ sur chaque transformation.

II.5 a) b) Peut-on écrire $\Delta U = 0$ sur ce "cycle" ??

Franchement, il n'est pas possible de répondre simplement à cette question puisque les hypothèses sont très floues (cf. introduction).

On peut répondre NON puisque ce n'est pas un cycle : l'essence a été brûlée et cela semble bien irréversible !!

Par ailleurs le paragraphe sur la vaporisation (cf. IV) semble montrer que l'essence fait bien partie du mélange gazeux considéré...

On peut répondre OUI puisque l'on suppose constant le nombre de moles gazeuses et que l'on a toujours gardé gamma constant. Les calculs effectués ci-dessus correspondent à cette approximation.

On peut enfin se demander quel est l'intérêt de cette question ambiguë qui risque de faire douter les candidats les plus scrupuleux.

II.6 On continue à définir le rendement comme le rapport du travail utile à la chaleur "payante" :

$$\eta = W_u / Q_{BC} = 664 / 1176 = 56,4 \%$$

II.7 En tenant compte du fait que seulement la moitié des cycles est "moteur", on trouve :

$$P = \frac{W}{t} = \frac{5000 \times W_u}{2 \times 60} = 27,7 \text{ kW} = 37,6 \text{ Ch}$$

III . Bilan entropique

Dans un bilan entropique d'un système cyclique en contact avec des thermostats il est délicat de parler d'entropie créée au sein du fluide. Cela contribue à entretenir l'aspect "magique" de la notion d'entropie : cette grandeur créée à partir de rien ...Puis cela est foncièrement FAUX : l'entropie est créée au niveau des frontières entre le système et les sources : là où existent des gradients de température que l'on ignore superbement lorsque l'on parle de LA température du fluide à un instant donné !

Bref, plutôt que d'essayer de distinguer arbitrairement entropie "échangée" et entropie "créée" la méthode que nous allons suivre est de faire un bilan global selon les hypothèses simples suivantes.

• **La variation d'entropie d'une source de température fixée T_S fournissant la chaleur Q_S s'écrit :**

$$\bullet \Delta S_S = - Q_S / T_S$$

Le signe moins provenant de la convention : chaleur fournie et non chaleur reçue par le thermostat.

L'expression est valable que l'échange soit ou non réversible !

• **La variation d'entropie d'un fluide dans un cycle est nulle** (fonction d'état)

• **La variation d'entropie d'un système en évolution adiabatique s'écrit :**

$$\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$$

L'égalité étant atteinte pour une évolution totalement réversible.

a) La variation d'entropie de l'ensemble « fluide + 2 sources » (en évolution globalement adiabatique) s'écrit

$$S_{\text{créée}} = 0 - Q_1/T_1 - Q_2/T_2 \geq 0 \text{ (inégalité de Clausius)}$$

b) L'expression du rendement devient :

$$\eta = \frac{W_u}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - T_1 \left[\frac{1}{T_2} + \frac{S_{\text{créée}}}{Q_2} \right]$$

Pour une évolution entièrement réversible (thermiquement et mécaniquement)

$$S_{\text{créée}} = 0 \rightarrow \eta = \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

c) Dans l'expression générale du rendement, tous les termes et facteurs étant positifs, il est facile de voir que le rendement augmente si $S_{\text{créée}}$ diminue et/ou si T_1 diminue.

Il faut donc faire la chasse aux sources d'irréversibilité et essayer d'abaisser la température de la source froide. Comme en pratique il s'agit souvent de l'ambient, on n'en est pas vraiment maître ! On peut néanmoins en déduire qu'une centrale thermique aura un meilleur rendement en hiver qu'en été.

III. 2 La création d'entropie dans cette évolution est mesurée par la variation d'entropie globale des deux systèmes en interaction : fluide en évolution isochore + source froide :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S_{GP} - \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{avec dans l'évolution isochore du gaz parfait :}$$

$$\Delta S_{GP} = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \int \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_A}{T_D}\right)$$

Par ailleurs, la variation d'entropie de la source froide s'écrit :

$$-\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{C_V(T_A - T_D)}{T_A} \quad \text{On en déduit :}$$

$$S_{\text{créée}} = C_V \left[\frac{T_D}{T_A} - 1 - \ln\left(\frac{T_D}{T_A}\right) \right] \quad \text{En notant } x \text{ le rapport } \frac{T_D}{T_A}, \text{ il est intéressant de vérifier graphiquement}$$

que $f(x) = x - 1 - \ln(x)$ est bien une fonction positive pour $x > 0$ passant par un minimum nul pour $x = 1$.

$$\text{Application numérique : } \frac{T_D}{T_A} = \frac{914}{300} = 3,047 \rightarrow f(x) = 0,933$$

$$\text{et donc } S_{\text{créée}} = C_V \times f(x) = 0,777 \text{ J.K}^{-1}$$

L'irréversibilité est de nature thermique : le fluide et la source sont à des températures différentes lors de l'échange de chaleur.

III.3 De nouveau, il n'apparaît pas évident de parler de création d'entropie **au sein du fluide (de l'air ?)** lors de l'évolution BC. Par contre, si l'on considère la combustion irréversible de l'essence, il y a création d'entropie par irréversibilité chimique. (Voir remarques en II. 2)

IV. Vaporisation

IV.1 Admettons que l'essence soit sous forme de vapeur assimilable à un G.P.

Sa pression partielle au point A vaut alors :

$$P' = n'RT_A / V_A$$

Plus simplement, en exploitant la linéarité entre pression partielle et nombre de moles on peut écrire :

$$P' = (n'/n) \times P_A = (2.10^{-4} / 4.10^{-2}) \times P_A = 5 \text{ mbar}$$

On constate $P' \ll P_{\text{sat}}(T_A)$: la vapeur est bien sèche non saturante.

On vérifie au passage que la valeur proposée pour n est bien cohérente avec la valeur adoptée au début du problème pour la constante $C = nR = 1/3 \text{ J.K}^{-1}$

IV.2 Relation de Clapeyron :

Avec les hypothèses proposées, on intègre facilement la relation de Clapeyron, supposée "connue" :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L(T)}{T \times (V_v - V_l)} \approx \frac{A_1 - B_1 T}{T \times (RT/P)} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \left(\frac{A_1}{T^2} - \frac{B_1}{T} \right) dT \text{ qui s'intègre en :}$$

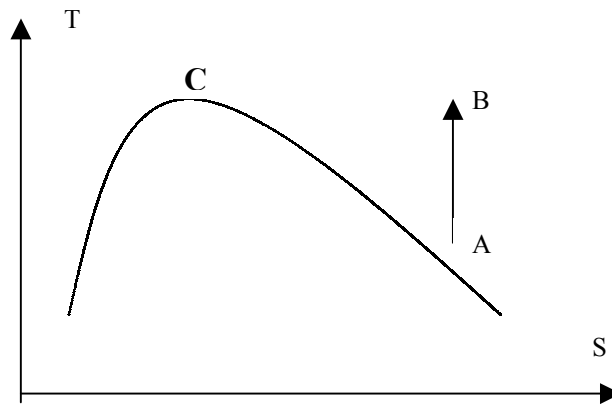
$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{1}{R} \left(A_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + B_1 \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) \right) \quad \text{en prenant } T_o = 300 \text{ K}, P_o = 0,15 \text{ bar}, T = 689 \text{ K}$$

$$\text{On trouve : } \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = 4,529.. \rightarrow P = 13,9 \text{ bar} : \text{Pression de vapeur saturante de l'essence à } T=T_B$$

Or la pression partielle de l'essence, toujours supposée à l'état de vapeur sèche et de GP est alors :

$$P'_B = \frac{n'}{n} P_B = \frac{P_B}{200} = \frac{18,38}{200} = 0,0919 \text{ bar} \ll 13,9 \text{ bar} : \text{hypothèse vérifiée.}$$

IV.3 Dans le diagramme entropique (non fourni !) l'évolution AB est verticale ascendante. D'après l'allure « générale » de la courbe de saturation, il est logique que l'on reste dans la zone de vapeur sèche.



V. Echanges thermiques

V.1 a) Loi de Fourier $\mathbf{j}_{th} = -\lambda \text{ Grad}(T)$
Cas unidimensionnel (x)

$$j_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

b) Bilan thermique sans source de chaleur (premier principe)

Sous forme intégrale : **Flux de chaleur sortant** = $-dU / dt$

Où U est l'énergie interne du domaine étudié.

Le flux sortant est justement le flux du vecteur \mathbf{j}_{th}

Sous forme locale : (par unité de volume)

Le flux sortant par unité de volume est **par définition** la divergence de \mathbf{j}_{th}

L'énergie interne par unité de volume vaut simplement $u = \mu c T + Cste$

Dans le cas unidimensionnel, la divergence de j prend une forme très simple :

$$\text{Div}(j) = \frac{\partial j_x}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Par ailleurs} \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \mu c \frac{\partial T}{\partial t}$$

On retrouve bien le bilan proposé.

Il est probable que l'examineur attendait plutôt le raisonnement classique sur un "petit cylindre" avec comparaison des flux sortant par chaque face. Mais faut-il vraiment redécouvrir à chaque utilisation les propriétés de la divergence ?

Par ailleurs, on va rapidement s'empresse de ne pas utiliser ce résultat général...

V.2 Régime permanent

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \rightarrow T(x) = Ax + B, \text{ avec les C.L. : } T(x) = T' + (T'' - T') \frac{x}{d}$$

$$b) P_{th} = j_x \times S = -\lambda \frac{(T'' - T')}{d} S = \frac{\lambda S}{d} (T' - T'') \rightarrow R_{th} := \frac{(T' - T'')}{P_{th}} = \frac{d}{\lambda S}$$

$$c) \quad \text{A.N. : } R_{th} = \frac{1}{300} K.W^{-1} = 3,33 \cdot 10^{-3} K.W^{-1}$$

Notons que la conductance thermique $G_{th} = \frac{1}{R_{th}} = 300 W.K^{-1}$ est nettement plus "parlante".

V.3 Bilan pratique

a) La résistance thermique pratique proposée est nettement plus élevée que celle calculée.

Sans doute à cause de la présence de résistances convectives.

Avec les valeurs proposées, l'application est immédiate :

$$P_{th} = \frac{670 - 330}{0,027} = 12,6 kW$$

b) La durée de deux aller-retours vaut : $T = 2 \times 60 / 5000 = 24 \text{ ms}$

La chaleur évacuée vaut donc :

$$\mathbf{Q_{refr} = P_{th} \times T = 302 \text{ J/cycle}}$$

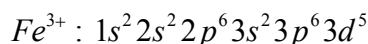
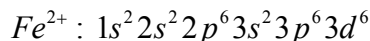
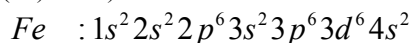
c) Nous avons calculé en II.4 les pertes à l'échappement : $-\mathbf{Q_{DA} = 512 \text{ J/ cycle}}$

Finalement $Q_{refr} / Q_{échapp} = 302 / 512 = 60 \%$: même ordre de grandeur ...

CHIMIE : A PROPOS DU FER

I. ETUDE STRUCTURALE

I.1 Configurations électroniques ($Z(\text{Fe}) = 26$) :



I.2 Structure cristalline du fer γ : cubique à faces centrées.

a) Nous n'avons pas l'ambition dans ce corrigé de représenter la maille, ni de localiser les sites : questions de cours très bien traitées dans les manuels.

Nous nous contenterons de donner les résultats numériques appliqués au cas précis du fer.

b) **Détermination du rayon atomique du fer γ**

Densité $d = 7,87$. On en déduit sa masse volumique : $\rho = 7\,870 \text{ kg.m}^{-3}$

Calculons d'abord le paramètre cristallin a : longueur de l'arête de la maille cubique.

La masse d'un atome vaut $m = M/\text{Na} = 56 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 9,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg / atome}$

Dans le réseau cfc, association de 4 réseaux cubiques simples, il y a en propre : $N = 4$ atomes par maille.

La masse volumique peut donc s'exprimer selon : $\rho = \frac{N \times m}{V} = \frac{N \times m}{a^3}$

On en déduit facilement : $a = 3,616 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Les atomes sont assimilés à des sphères de rayon R , jointives selon les diagonales des faces, donc :

$$a\sqrt{2} = 4R$$

Finalement : $R = 1,278 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

c) **Taille des atomes interstitiels.**

Sachant que ce sont les sites octaédriques qui sont les plus « spacieux », et que le site octaédrique le plus simple à visualiser est situé au centre de la maille, il est facile de mesurer le rayon r_o du plus grand atome interstitiel pouvant être placé sans distorsion.

Il doit être jointif avec les atomes de fer occupant les centres des faces.

On en déduit : $2r_o + 2R = a \Rightarrow r_o = a/2 - R = 53 \text{ pm}$ (0,053 nm)

Il n'est donc pas possible d'insérer du carbone de rayon atomique $r = 91 \text{ pm}$ sans distorsion.

On comprend ainsi pourquoi une fonte contient un pourcentage assez limité de carbone interstitiel.

II. STOECHIOMETRIE DE L'ORTHOPHENANTROLINE

II.1. Introduisons la notation simplifiée $\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+} \rightarrow C$ (comme complexe)

L'absorbance totale s'écrit donc :

$$A = \ell \{ \epsilon_1 [\text{Fe}^{2+}] + \epsilon_2 [C] \}$$

II.2. Par application immédiate des définitions :

$$[\text{phen}]_0 = R c_0 \quad ; \quad [\text{Fe}^{2+}]_0 = (1 - R) c_0$$

II.3. a) Dans les conditions stœchiométriques :

$$[\text{phen}]_0 = n \times [\text{Fe}^{2+}]_0 \Rightarrow R_S c_0 = n \times (1 - R_S) c_0$$

$$R_S = \frac{n}{n+1}$$

b) Si $R < R_S$ alors phen est limitant et réciproquement si $R > R_S$ alors Fe^{2+} est limitant.

II.4.

a) **Dans le cas $R < R_S$** il reste du Fe^{2+} à l'équilibre : $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{F}] = (1 - R - R/n) c_0$ et l'on a formé du complexe : $[\text{C}] = (R/n) c_0$. Initialement : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = (1 - R) c_0$ et $[\text{C}]_0 = 0$.

La variation d'absorbance vaut donc :

$$\Delta A = \ell \left\{ \varepsilon_1 \Delta [F] + \varepsilon_2 \Delta [C] \right\} = \ell \left\{ \varepsilon_1 \left(-\frac{R}{n} \right) c_0 + \varepsilon_2 \left(+\frac{R}{n} \right) c_0 \right\} = \ell c_0 \frac{R}{n} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

- b) **Dans le cas $R > R_S$** il reste de la phénantroline à l'équilibre mais elle n'est pas absorbante et l'on a formé du complexe : $[C] = (1-R)c_0$, par ailleurs tout le fer ferreux a été consommé. Les variations de concentrations des espèces absorbantes valent donc :

$$\Delta [F] = -(1-R)c_0 ; \Delta [C] = +(1-R)c_0$$

$$\Delta A = \ell(1-R)c_0 \{ \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \}$$

- c) Dans le cas stœchiométrique, les deux expressions doivent être équivalentes, on a :

$$\Delta A = \ell c_0 \frac{R_S}{n} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = \frac{\ell c_0}{n+1} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

II.5 Détermination graphique du coefficient n.

Les résultats ci-dessus montrent que la courbe $\Delta A = f(R)$ est constituée de deux portions rectilignes de pentes différentes, devant se raccorder pour la valeur frontière : $R = R_S = n/(n+1)$.

Les pentes valent respectivement :

$$R < R_S : p_1 = \frac{c_0 \ell}{n} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$R > R_S : p_2 = -c_0 \ell (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

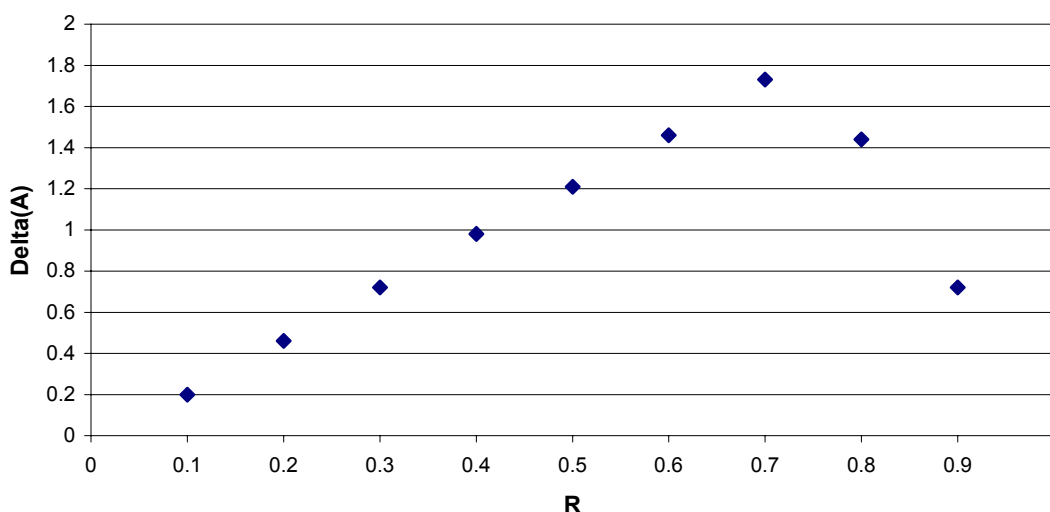
Le rapport des pentes est donc directement lié à n :

$$\frac{p_2}{p_1} = -n$$

On peut donc déterminer de deux manières différentes la valeur de n en exploitant ce graphe :

- Méthode rapide : repérer la valeur frontière : $R_S \cong 0,75 = n/(n+1)$
- Méthode plus longue : comparer les pentes
-

Variation d'absorbance



Ces méthodes confirment la valeur $n = 3$

III. ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOCIATION DU COMPLEXE

III.1. *Rappelons que la chimie organique est strictement hors programme en PT !*

III.2. **Décomposition du complexe selon une cinétique d'ordre 1.**

Toujours avec la notation simplifiée : $\text{Fe(phen)}_3^{2+} \rightarrow \text{C}$
 Noter que l'on nous confirme bien la valeur $n = 3$ sur l'énoncé.
 $\text{C} + 3 \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{phenH}^+$

loi cinétique :

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = -k[\text{C}] \Rightarrow [\text{C}] = [\text{C}]_0 \exp(-kt)$$

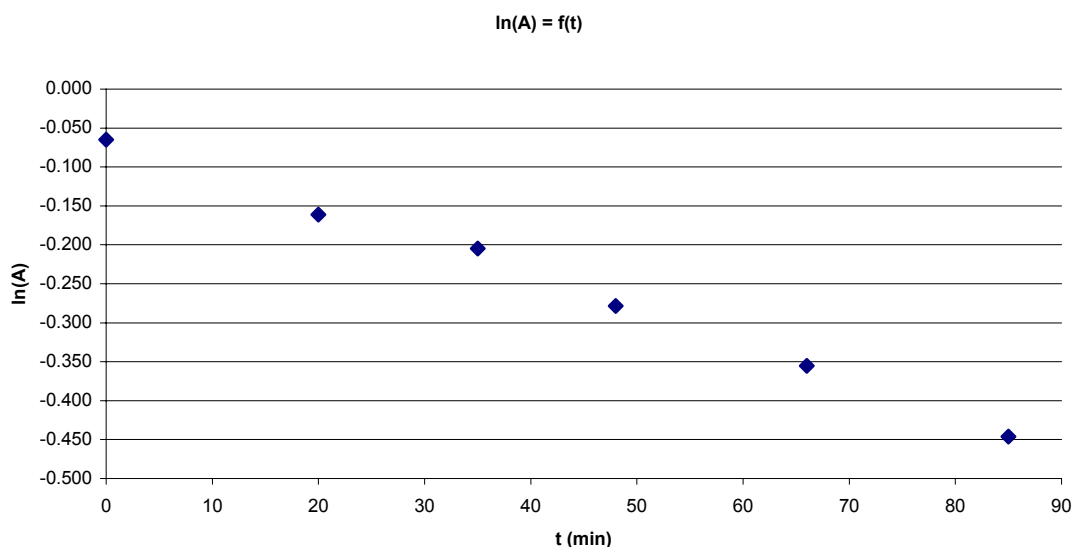
III.3. Suivi spectrophotométrique

On constate que l'on travaille avec un large excès d'acide, certainement afin de masquer l'influence de sa concentration sur la cinétique.

L'absorbance étant une fonction linéaire de la concentration, on a de manière immédiate :

$$A = A_0 \exp(-kt) \Rightarrow \ln(A) = \ln(A_0) - kt$$

Le graphe $\ln(A) = f(t)$ doit donc permettre par une simple mesure de pente de déterminer la constante k .



Le graphe donne des points relativement bien alignés, on mesure : $k \cong 0,00452 \text{ min}^{-1}$ (à 26 °C).

III.4. Energie d'activation

Le **temps de demi-réaction** est défini par : $[\text{C}](t_{1/2}) = C_0 / 2 \Rightarrow$

$$t_{1/2} = \ln(2) / k \cong 153 \text{ min}$$

On se rend compte que les mesures effectuées ont été faites sur une période nettement plus courte que ce temps de demi-réaction. En pratique, cela rend très délicat de conclure sur un ordre de réaction précis !

On peut vérifier à ce propos que les graphes $A = f(t)$ ou encore $1/A = f(t)$ donnent des points qui s'alignent de façon aussi satisfaisante que le graphe $\ln(A) = f(t)$ retenu a priori !

Cette valeur déterminée graphiquement est bien confirmée par la relation donnée dans l'énoncé :

$$\ln(t_{1/2}) = -44,80 + 14900 / T \text{ avec } T = 273 + 26 = 299 \text{ K}$$

Cette relation est conforme par ailleurs à la loi d'Arrhenius qui a proposé :

$$k(T) = A \times \exp(-E_a / RT)$$

On obtient facilement :

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(\ln(2)) - \ln(k) = \ln(\ln(2)) - \ln(A) + E_a / RT = \text{Cste} - (E_a/R) \times (1/T)$$

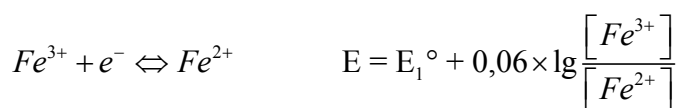
L'énergie d'activation vaut donc :

$$E_a = R \times 14900 = 8,314 \times 14900 \cong 124 \text{ kJ/mol}$$

IV Propriétés oxydo-réductrices du couple de complexes

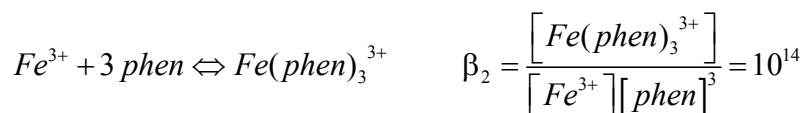
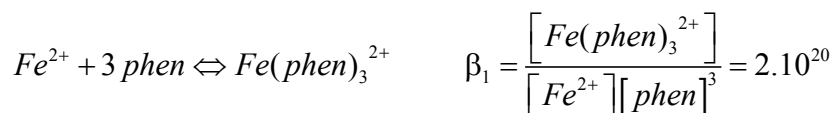
IV.1 Potentiels standards

On nous donne le potentiel du couple ion ferrique / ion ferreux :



Avec $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ à 25°C

On nous demande déterminer le potentiel standard du couple : $Fe(phen)_3^{3+} / Fe(phen)_3^{2+}$
 Pour cela, on utilise les constantes de formation des complexes pour réécrire le rapport ion ferrique / ion ferreux .



$$\rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]} \times \frac{\beta_1}{\beta_2}$$

$$E = E_1^\circ + 0,06 \times \lg \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right) + 0,06 \times \lg \frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]}$$

Le potentiel standard du couple de complexe vaudrait donc :

$$E_c^\circ = E_1^\circ + 0,06 \times \lg \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right) = 0,77 + 0,06 \times \lg(2.10^6) = 1,148 \text{ V}$$

On nous propose de prendre comme valeur $E_c^\circ = 1,06 \text{ V} \dots$

Commentaires

Nous obtenons effectivement cette valeur à condition de remplacer $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ par $E_2^\circ = 0,68 \text{ V}$ mais cette valeur n'est à utiliser (paraît-il) que pour la question IV.4.

Il semble d'ailleurs régner une grande confusion sur la notion de potentiel standard puisque le potentiel du couple de complexe que nous venons de noter E_c° est proposée avec la notation E_1° .

Au delà de la confusion des notations, est-il vraiment satisfaisant de parler de potentiel d'un nouveau couple ou ne s'agit-il pas toujours du même couple ion ferrique / ion ferreux mais dont les concentrations sont réexprimées en fonction d'autres espèces, majoritairement présentes ?

Cette question se pose de manière très aiguë lors d'établissement de diagrammes E / pH surtout lorsque un partenaire du couple est un hydroxyde insoluble !

IV.2

a) Avec la valeur proposée du potentiel standard, nous pouvons écrire le potentiel de la solution :

$$E = 1,06 + 0,06 \times \lg \frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]}$$

$$E = 1,12 \text{ V} \rightarrow \frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]} = 10$$

b) c) Le virage se fait pour un rapport de concentrations nettement supérieur à 1.

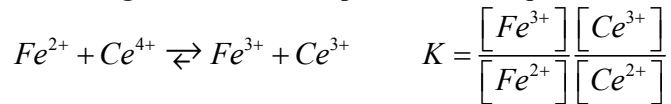
On nous parle de couleurs respectivement « rouge intense » et « bleue pâle »

Ainsi, avant équivalence ($E < 1,06 \text{ V}$) la solution est rouge : complexe ferreux majoritaire.

Après l'équivalence, la solution doit se décolorer : complexe ferrique bleu « pâle ».

Comme le pouvoir colorant de ce complexe est nettement plus faible, il est normal que la décoloration ne soit perceptible (virage) que lorsque le complexe ferrique ne représente plus que 10 % des complexes en solution.

IV.3 Dosage des ions ferreux par les ions cériques



Le volume équivalent correspond à l'introduction des réactifs en quantités stoechiométriques.

La stoechiométrie étant très simple (coeff. identiques), à l'équivalence :

$$n(Fe^{2+}) = n'(Ce^{4+}) \text{ soit } v \times c = v_e \times c' \rightarrow c = \frac{v_e \times c'}{v} = \frac{15 \times 0,1}{100} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

IV.4 Courbe de dosage

a) Allure : Q de cours classique

b) c) Rappelons qu'à tout moment, le potentiel de la solution à l'équilibre est le potentiel de chacun des couples, soit :

$$E = E_2^\circ + 0,06 \times \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_3^\circ + 0,06 \times \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$\lg \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{2+}]} = \frac{E_3^\circ - E_2^\circ}{0,06} = 12,5 = \lg(K)$$

La constante d'équilibre est très élevée $K = 10^{12,5}$ et donc la réaction quasi-totale.

Le réactif limitant a donc sensiblement disparu et le potentiel de la solution se calcule par celui du couple « survivant », sauf à l'équivalence où l'on exploite les deux expressions. En pratique :

$$v = 0,5 v_e : \text{ion cérique limitant et } n(Fe^{2+}) = n(Fe^{3+}) \Rightarrow E = E_2^\circ = \mathbf{0,68 \text{ V}}$$

$$v = 1,5 v_e : \text{ion ferreux limitant et } n(Ce^{4+}) = 0,5 n(Ce^{3+}) \Rightarrow E = E_3^\circ + \mathbf{0,06 \times \lg(1/2) = 1,41 \text{ V}}$$

$v = v_e$: les deux ions réactifs sont en quantités infinitésimales mais égales, de même les produits de réactions sont quantités égales, on a donc :

$$E_{equiv.} = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 1,055 \text{ V}$$

IV.5 Justification de l'emploi de la ferroïne

On constate que le virage de l'indicateur à $V = 1,12 \text{ V}$ se produit très près du potentiel équivalent.

Plus précisément, il se produit légèrement après l'équivalence, on peut appliquer :

$$E = E_3^\circ + 0,06 \times \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \text{ soit } 1,12 = 1,43 + 0,06 \times \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \rightarrow \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \approx 10^{-5}$$

$$\text{On en déduit immédiatement : } v/v_e = 1 + 10^{-5} \cong v_e$$

IV.6 Matériel de dosage

On nous parle ici de suivi potentiométrique, c'est-à-dire que l'on ne se contente pas de repérer l'équivalence par le virage de l'indicateur mais que l'on veut suivre l'évolution du potentiel.

Le matériel classique serait donc : bécher, burette, agitateur, électrode de référence (calomel ou sulfate mercureux), électrode de mesure inerte (platine), voltmètre à haute impédance,

- FIN -