

Banque PT (II-B) 2003

CHIMIE

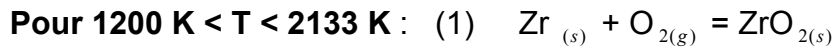
PARTIE A

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.

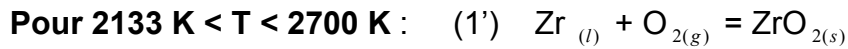
II.2.



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

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

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



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

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

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

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

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

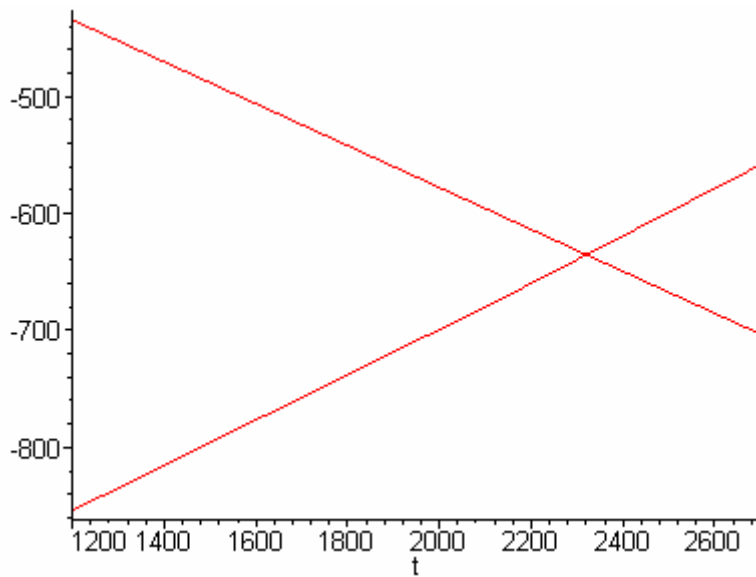
II.4. On sait $S^\circ_{(s)} < S^\circ_{(l)} \ll S^\circ_{(g)}$ donc ici on aura un léger changement de pente .

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 :

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - R.T.\ln Q = -\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(1)(T) - \Delta_r G^\circ(2)(T) > 0$$

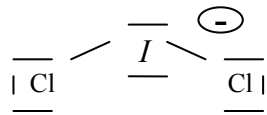
soit $\Delta_r G^\circ(1)(T) > \Delta_r G^\circ(2)(T)$

III.3.b. Zr est liquide.

PARTIE B : A PROPOS DES IONS IODURES

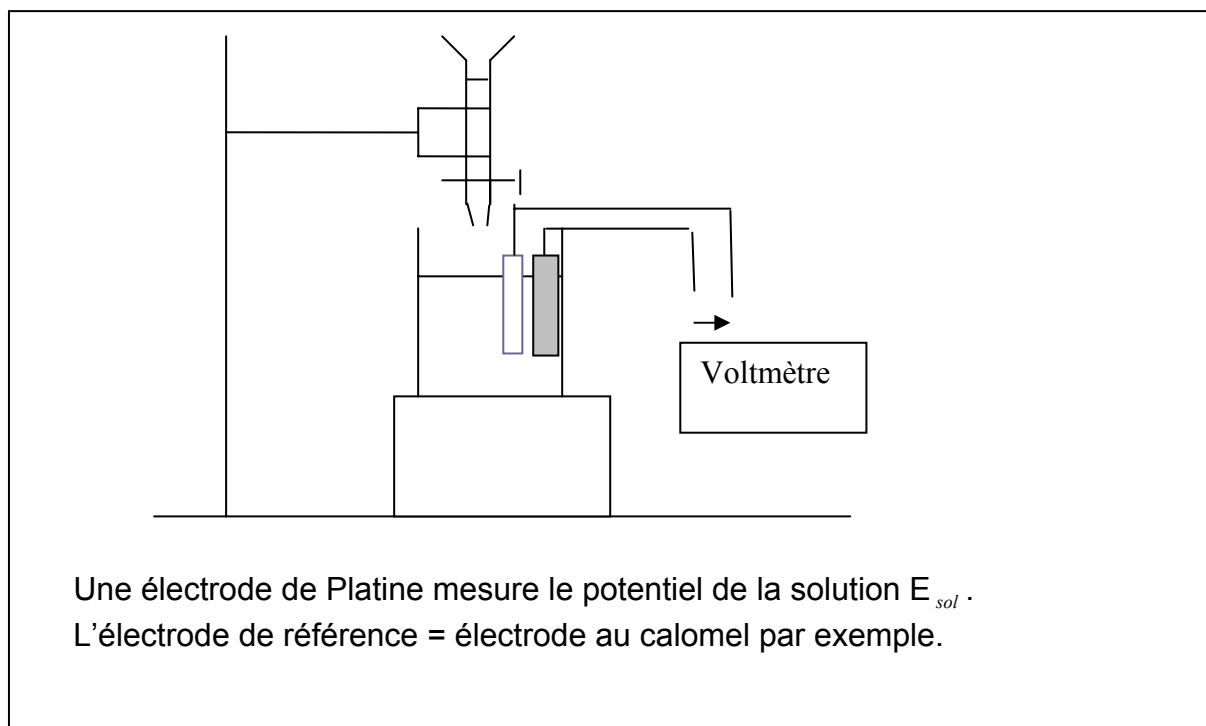
I.1. ion I^- n.o. = -1 ; I_2 n.o. = 0 ; ion ICl_2^- n.o. = +1

I.2. Structure de Lewis



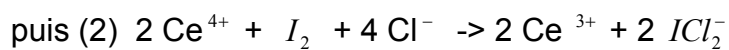
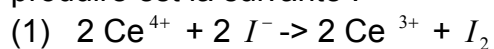
Sa formule VSEPR s'écrit AX_2E_2 . Avec $m+n=4$, le polyèdre de coordination est tétraédrique et la molécule est coudée.

II.1.



La tension mesurée $U = E_{solution} - E_{ref}$.

II.2.a. D'après les valeurs des potentiels rédox, la première réaction rédox à se produire est la suivante :



II.2.b. Les constantes d'équilibre :

$$K_1^o = 10^{\frac{2}{0.06}(E_3^o - E_1^o)} = 4,6.10^{24}$$

$$K_1^o = 10^{\frac{2}{0.06}(E_3^o - E_2^o)} = 2,15.10^7$$

II.3.a.A la première équivalence : $c_o \cdot v_o = c \cdot v_1$

A la seconde équivalence : $c \cdot (v_2 - v_1) = c_o \cdot v_o$

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

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 :

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

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

$$\text{III.1. } v = k \cdot [H_2O_2]^a \cdot [I^-]^b \cdot [H^+]^c = k_o \cdot [H_2O_2]^a \cdot [I^-]^b$$

III.2. Le diode 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)

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

III.4 A l'instant où la coloration bleue apparaît , tout le thiosulfate a réagi soit $V(\text{en L}) \cdot c_{S_2O_3^{2-}} = 2 \cdot x$ avec x le nombre de moles de H_2O_2 ayant disparu.

D'où $V(\text{en L}) = 2 \cdot x$

La concentration en eau

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

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

L'équation (1) s'écrit :

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

Il suffit de tracer $\text{Ln}(5 - 0,5V)$ 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 : $k = A.e^{-\frac{E_a}{R.T}}$

D'où l'énergie d'activation $E_a = \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 44,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

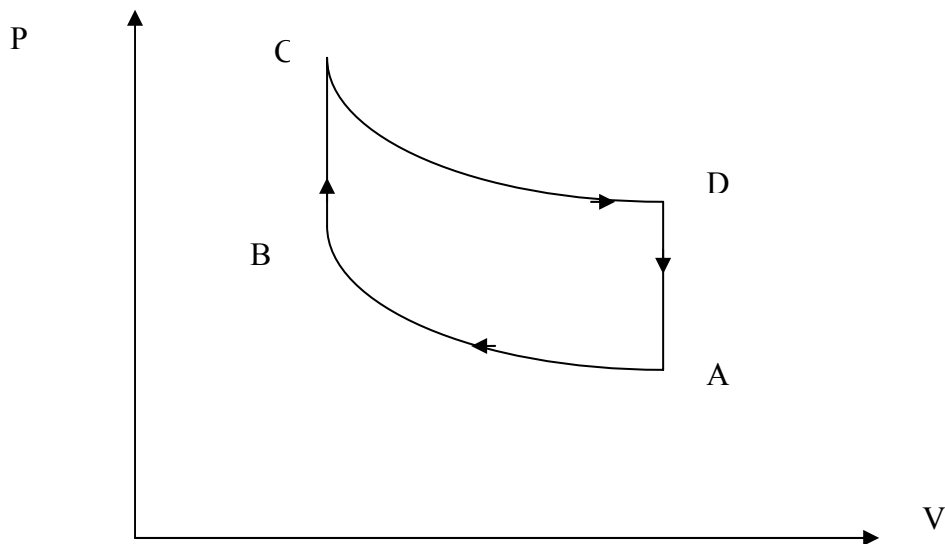
THERMODYNAMIQUE CYCLES DE STIRLING ET REVERSIBILITE

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 , le cycle est moteur.

3.

- Transformation AB : compression réversible isotherme à la température T_1

$$W_{AB} = -P_1.V_1.Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 229.7J$$

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

$$Q_{AB} = -W_{AB} = P_1.V_1.Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -229.7J$$

- 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

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

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

- Transformation DA : isochore

$$W_{DA} = 0$$

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

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

$$5. \text{Le rendement } \eta = \frac{\text{gain}}{\text{coût}} = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 0,32$$

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

- BC et CD : contact thermique avec la source S₂ à T₂ = 600 K

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

- AB et DA : contact thermique avec la source S₁ à T₁ = 300 K

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

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

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

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

Pour un gaz parfait :

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

$$S_{BC}^{éch} = \frac{Q_{BC}}{T_2} = 0,41J \cdot K^{-1} \Rightarrow S_{BC}^{créée} = 0,16J \cdot K^{-1}$$

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

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

Pour un gaz parfait : $PV = n.R.T$ d'où $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$

C_V 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}

3.b. Le rendement $\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{CD}} = 0,5$

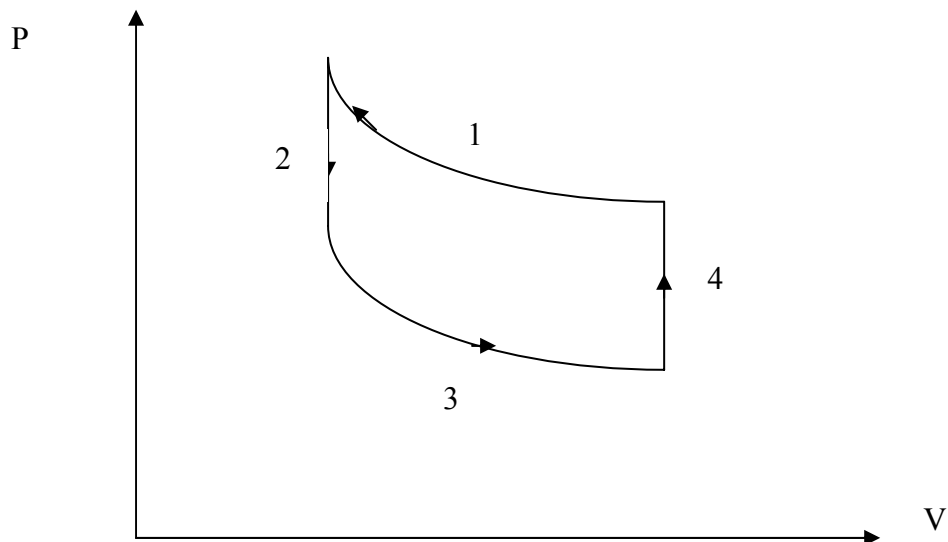
3.c.

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

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.

A l'inverse, 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 :

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

Lors du quatrième temps, la variation de température vaut :

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

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 :

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

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 :

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

Ses dérivées partielles s'écrivent :

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

En réinjectant dans l'équation D1, on obtient : $d = \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda}{\mu \cdot \omega \cdot c_p}}$

La solution proposée vérifie les conditions aux limites du D2

4. Période $T = 1/25$ s . Pulsation $\omega = 157.1$ 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 : $T = T_o + A \cdot \cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \cdot e^{-\frac{x}{d}}$

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

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

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

6. a. $P_{\text{cédée par le gaz}} = D_m \cdot c_{p,\text{gaz}} \cdot (T_1 - T_3)$

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.