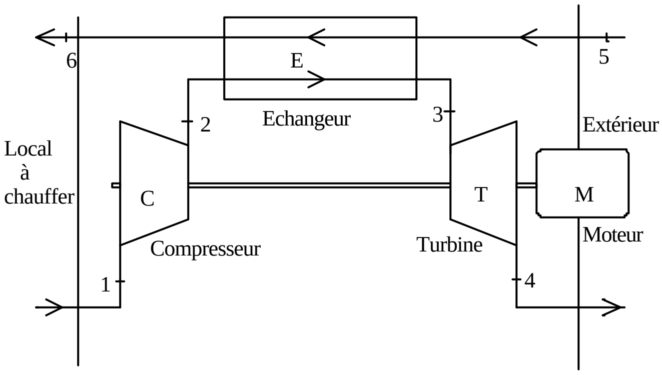
BANQUE FILIERE PT - PHYSIQUE II-A

THERMODYNAMIQUE

Première partie

1) On utilise les relations des fluides en écoulement :



$w_i + q_e = \Delta h + \Delta w_c + \Delta w_z$ (1)

$\Delta h = w_T + q_e + q_f$ (2)

Par hypothèse $\Delta w_c = \Delta w_z = 0$

Il n'y a pas de machine dans l'échangeur donc $w_i = 0$

Pour une évolution réversible $q_f = 0$

Les relations (1) et (2) donnent alors $w_T = 0$

Or, $w_T = \int v.dP \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \boxed{P = cte}$

Dans l'échangeur, les débits pour les transformations 5-6 et 2-3 sont les mêmes.

En régime permanent l'enthalpie de l'échangeur est constante donc : $c_p(T_6 - T_5) + c_p(T_3 - T_2) = 0$

Soit : $T_2 - T_6 = T_3 - T_5 = \Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta T = T_3 - T_5}$

2)

2a) D'après la relation (1) : $w_{ic} = \Delta h)_1^2 = c_p(T_2 - T_1)$

La transformation 1-2 est isentropique donc $T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1.x \Rightarrow \boxed{w_{ic} = c_p T_1 (x-1)}$

2b) De la même manière : $w_{it} = \Delta h)_3^4 = c_p(T_4 - T_3)$ et $T_4 = T_3\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{T_3}{x}$ avec $T_3 = T_5 + \Delta T$

D'où : $\boxed{w_{it} = c_p T_3\left(\frac{1}{x} - 1\right) = c_p(T_5 + \Delta T)\left(\frac{1}{x} - 1\right)}$

2c) La conservation de l'énergie impose : $w_m = w_{ic} + w_{it}$

Soit : $\boxed{w_m = c_p\left[T_1(x-1) + (T_5 + \Delta T)\left(\frac{1}{x} - 1\right)\right]}$

2d) D'après la question 1) : $T_6 = T_2 - \Delta T = T_1.x - \Delta T \Rightarrow \boxed{T_6 = T_1.x - \Delta T}$

2e) La pression en 1 et en 6 étant la même, on peut considérer que, globalement, l'air n'a reçu aucun travail de l'extérieur. La relation (1) se réduit donc à : $q_e = \Delta h$ ou $\boxed{Q_{1-6} = h_6 - h_1}$

Il vient donc : $Q_{1-6} = c_p(T_6 - T_1)$ soit $\boxed{Q_{1-6} = c_p[T_1(x-1) - \Delta T]}$

3) On calcule φ_χ à partir des résultats précédents : $\boxed{\varphi_c = \frac{T_1(x-1) - \Delta T}{T_1(x-1) + (T_5 + \Delta T)\left(\frac{1}{x} - 1\right)}}$ soit $\boxed{\varphi_c = \frac{x^2 - 1{,}068.x}{x^2 - 2x + 1}}$

4)

4 a) φ_c est maximal si sa dérivée $\frac{d\varphi_c}{dx} = 0$.

Cette propriété est vérifiée si $(2x - 1{,}068)(x^2 - 2x + 1) - (2x - 2)(x^2 - 0{,}068x) = 0$

Soit : x^2 - 2;1,073x +1,146 = 0

La seule solution supérieure à 1 est $\boxed{x = 1{,}146}$ soit $\boxed{\varphi_c = 4{,}19}$ et $\boxed{T_6 = 315\,\mathrm{K} = 43°\,\mathrm{C}}$

A partir de la relation $x = \left(\dfrac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ on en déduit enfin : $\boxed{\dfrac{P_2}{P_1} = 1{,}611}$

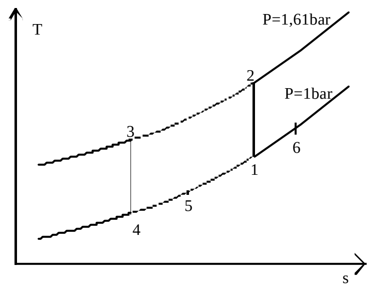
4b) Pour T_6 = 27°C = 300 K, on calcule $x = \dfrac{T_6 + \Delta T}{T_1} = \dfrac{320}{273}$ soit $\boxed{x = 1{,}172}$

On en déduit : $\boxed{\dfrac{P_2}{P_1} = 1{,}743}$ et $\boxed{\varphi_c = 4{,}12}$

4c) Les valeurs du taux de compression et du coefficient d'effet calorifique sont très voisines dans les deux cas.
<u>Les critères de confort et de performance sont donc conciliables.</u>

5) A partir des données de l'énoncé et de la loi de Laplace, on calcule P et T pour les six points. On obtient le tableau suivant:

N° du point	1	2	3	4	5	6
P (bar)	1	1,61	1,61	1	1	1
T (K)	293	335	293	257	273	315



Le cycle se trace alors facilement dans le diagramme (T,s) en faisant figurer les deux isobares P_1 = 1 bar et P_2 = 1,6 bar.

Deuxième partie

6) On calcule successivement :

6a) $\eta_c = \dfrac{w_{isc}}{w_{ic}} = \dfrac{c_p T_1(x-1)}{w_{ic}}$ $\Rightarrow$ $\boxed{w_{ic} = \dfrac{c_p T_1(x)-1}{\eta_c}}$

6b) $\eta_t = \dfrac{w_{it}}{w_{ist}} = \dfrac{w_{it}}{c_p(T_5+\Delta T)\left(\dfrac{1}{x}-1\right)}$ $\Rightarrow$ $\boxed{w_{it} = \eta_t c_p (T_5 + \Delta T)\left(\dfrac{1}{x}-1\right)}$

6c) $w_m = w_{ic} + w_{it}$ $\Rightarrow$ $\boxed{w_m = c_p\left[T_1\dfrac{x-1}{\eta_c} + \eta_t(T_5+\Delta T)\left(\dfrac{1}{x}-1\right)\right]}$

6d) On a : $T_6 = T_2 - \Delta T$ avec $w_{ic} = c_p(T_2 - T_1)$ soit : $T_2 = T_1\left[1 + \dfrac{x-1}{\eta_c}\right]$

Finalement : $\boxed{T_6 = T_1\left[1+\dfrac{x-1}{\eta_c}\right] - \Delta T}$

6e) $Q_{1-6} = c_p(T_6 - T_1)$ soit $\boxed{Q_{1-6} = c_p\left(T_1\dfrac{x-1}{\eta_c} - \Delta T\right)}$

7) $\varphi_c = \dfrac{Q_{1-6}}{w_m}$ soit $\boxed{\varphi_c = \dfrac{T_1\dfrac{x-1}{\eta_c} - \Delta T}{T_1\dfrac{x-1}{\eta_c} + \eta_t(T_5+\Delta T)\left(\dfrac{1}{x}-1\right)}}$

8) Pour T_6 = 300 K et η_c = 0,85 on calcule $x = 1 + \eta_c\left(\frac{T_6+\Delta T}{T_1} - 1\right)$ soit $\boxed{x = 1{,}078}$

On en déduit $\boxed{\frac{P_2}{P_1} = 1{,}30}$ et $\boxed{\varphi_c = 0{,}883}$

<u>On constate une diminution importante du coefficient d'effet calorifique lorsque l'on tient compte de l'irréversibilité dans le compresseur ou la turbine.</u>

9) Les valeurs numériques s'obtiennent à partir des données de l'énoncé et des relations :

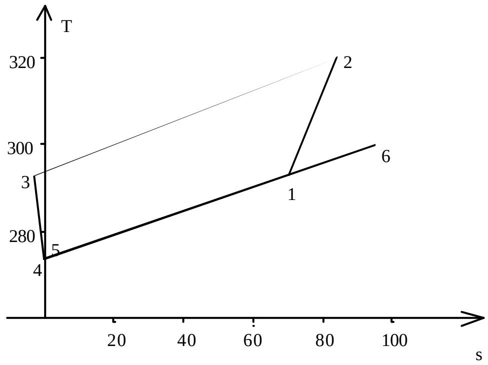
$w_{it} = c_p(T_4 - T_3) = \eta_t(T_5 + \Delta T)(\frac{1}{x} - 1) \Rightarrow T_4 = T_3 + \eta_t(T_5 + \Delta T)(\frac{1}{x} - 1) = 274$ K

$ds = c_p\frac{dT}{T} - v\frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta s = c_p.\ln\frac{T}{T_0} - r.\ln\frac{P}{P_0}$

D'où le tableau de valeurs :

Points	1	2	3	4	5	6
P (bar)	1	1,3	1,3	1	1	1
T (K)	293	320	293	273	273	300
s ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)	70,7	83,8	-4,3	0	0	94,3

Le cycle dans le diagramme Ts est représenté ci-contre.



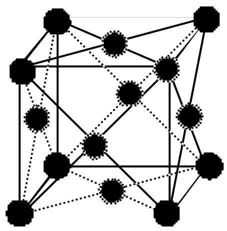
CHIMIE

I) Alliage et bijouterie

1) On utilise la règle de Klechkowsky sue le remplissage des couches électroniques.
Avec Z = 47 et des sous couches électroniques comportant successivement 2, 6 et 10 électrons, les configurations électroniques s'écrivent :

Ag : $\boxed{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} s^1}$: on note une anomalie de remplissage entre les sous couche 4d et 5s

Ag^+ : $\boxed{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}}$



2) a) La maille c.f.c. est représentée ci-contre.
Les atomes d'argent sont assimilés à des sphères tangentes le long d'une diagonale.
Par conséquent : $2a^2 = (4R)^2$
Soit : $\boxed{a = 2\sqrt{2}.R = 407 \text{ pm}}$

b) Par maille, on a 4 atomes, à savoir 1 atome au sommet et 3 atomes aux centres des faces adjacentes. Donc $\boxed{\rho = \frac{4M}{N\ .a^3} = 10{,}6.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$

3) a) Le rayon d'un atome de cuivre est r_{Cu} = 128 pm trop important pour qu'un atome de cuivre puisse se loger dans les cavités du réseau de Ag.
Par conséquent **l'alliage « Ag-Cu » est un alliage de substitution.**

b) Dans ce cas la masse volumique vaut : $\boxed{\rho' = \frac{3{,}52.M_{Ag} + 0{,}48.M_{Cu}}{N\ .a^3} = 10{,}1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$

II) Métallurgie de l'argent

1) a) Le diagramme d'Ellingham et le diagramme $\Delta_r G^0 = f(T)$ des réactions de formation des oxydes écrits avec le même coefficient stoechiométrique relatif au dioxygène et en considérant que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de T.
Puisque $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$ les courbes sont des droites (s'il n'y a pas de changement d'état)

b) $\boxed{\begin{array}{l} 4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O \\ 2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO \end{array}}$

c) Pour une réaction M + O_2 $\rightarrow$ MO l'entropie standard de la réaction est telle que $\Delta_r S^0 = S^0_{MO} - S^0_M - S^0_{O2}$

Soit $S^0)_1$ et $S^0)_2$ les valeurs de l'enthalpie standard avant et après le changement d'état.

Alors : $\Delta S^0)_2 - \Delta S^0)_1 = \left[S^0{}_{MO}\right)_2 - S^0{}_{MO}\left.\right)_1\left.\right] + \left[S^0{}_M\right)_1 - S^0{}_M\left.\right)_2\left.\right]$ et la pente P de la droite du diagramme d'Ellingham est de signe opposé à ΔS^0.

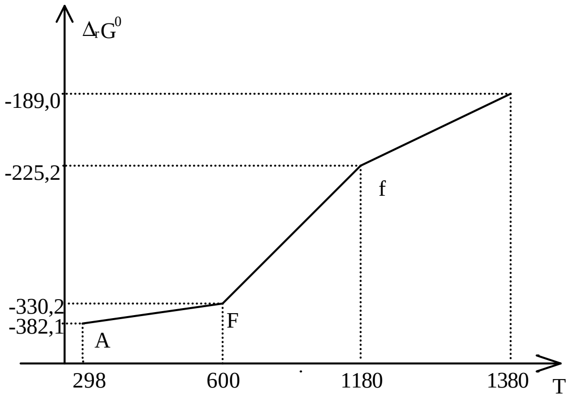
zéro.

Donc :

- $\Delta S^0)_2 > \Delta S^0)_1$ soit $P_1 < P_2$ $\Rightarrow$ $S^0{}_{MO})_2 > S^0{}_{MO})_1$ soit fusion de l'oxyde
- $\Delta S^0)_2 < \Delta S^0)_1$ soit $P_2 < P_1$ $\Rightarrow$ $S^0{}_M)_2 < S^0{}_M)_2$ soit fusion du métal

En conclusion : $\boxed{\begin{array}{l} f \rightarrow \text{fusion de l'oxyde} \\ F \rightarrow \text{fusion du métal} \end{array}}$

2) Le diagramme d'Ellingham du plomb a l'allure ci-contre.



On peut donc calculer la pente des deux courbes :

AF : $P_1 = \dfrac{(-330{,}2 + 382{,}1)10^3}{600 - 298}$ = 171,8 $J.K^{-1}.kg^{-1}$

fF : $P_2 = \dfrac{(-225{,}2 + 330{,}2)10^3}{1160 - 600}$ = 187,5 $J.K^{-1}.kg^{-1}$

On en déduit $\Delta_{fus}S^0 = P_2 - P_1$ = 15,7 $J.K^{-1}.kg^{-1}$

et $\Delta_{fus}H^0 = T_{fus}.\Delta_{fus}S^0$ = 15,7x600 $J.K^{-1}.kg^{-1}$

Cette valeur est valable pour 2 moles.

Finalement : $\boxed{\Delta_{fus}H^0 = 4710\ J.mol^{-1}}$

3) Le diagramme d'Ellingham fourni nous montre que Ag_2O et H_2 dont les domaines de prédominance sont respectivement situés au dessus de la courbe 1 et en dessous de la courbe 3 sont stables dans des zones disjointes du plan.

Par conséquent **Ag_2O et H_2 peuvent réagir selon la réaction : $Ag_2O + H_2$ ® $Ag + H_2O$**

On constate en outre que l'écart entre les deux courbes augmente à partir de 1200 K.

Il faut donc opérer à T >T_2 = 1200 K.

4) Soit la réaction : $4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$

A l'équilibre : $K = \dfrac{(a_{Ag_2O})^2}{a_{O_2}.(a_{Ag})^2} = \dfrac{1}{P_{O_2}(bar)}$

S'il y a décomposition à l'air libre, alors $P_{O_2} = 0{,}2\,bar$ et K = 5.

On en déduit lnK = 1,609 = $-\dfrac{\Delta_r G^0}{RT}$ soit $\Delta_r G^0(kJ) = 13{,}38.10^{-3}.T$

Posons $\Delta_r G^0$ = y. Alors y est l'ordonnée d'un point de la droite d'Ellingham du couple 1 et vérifie donc :

$\dfrac{y - (-28{,}2)}{T - 298} = \dfrac{75{,}1 - (-28{,}2)}{1235 - 298} = 0{,}110$

On remplace y par son expression en fonction de T et on obtient l'équation en T :

$0{,}11.T - 60{,}98 = 13{,}38.10^{-3}.T$ $\Rightarrow$ $\boxed{T_1 = 631\ K}$

5) a) Soit les deux réactions $4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$ $\Delta_r G^0_1$ (1)

$$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO \qquad \Delta_r G^0_2 \qquad (2)$$

D'après le diagramme d'Ellingham , on peut affirmer que $\Delta_r G^0_1 >> \Delta_r G^0_2$ donc $K_2 >> K_1$.

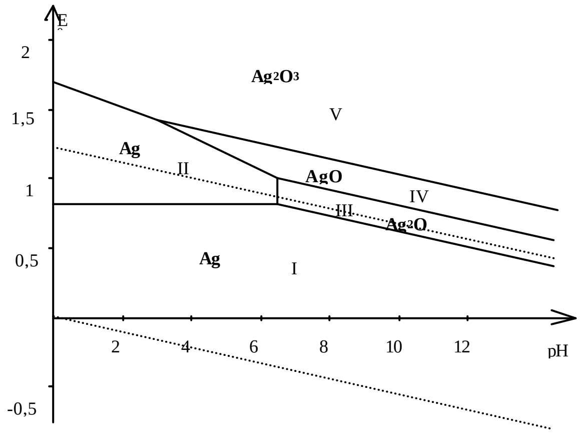
Pour une même valeur de P_{O2}, la réaction (2) est plus déplacée vers la droite que la réaction (1).

Donc **PbO se forme alors que Ag reste sous forme métallique.**

b) Pour que cette réaction se produise correctement, on a intérêt à avoir Pb liquide.

Il faut donc se placer à $T > T_2 = 600$ K.

III) Diagramme E-pH de l'argent



1) Le diagramme est représenté ci-contre.

2) Les espèces susceptibles d'être oxydées par l'oxygène de l'air sont celles situées sous la droite (a). A savoir :

$\boxed{\text{Ag, } Ag^+ \text{ et } Ag_2O \text{ (faiblement)}}$

Les réactions d'oxydation sont les suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{c} 4Ag + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Ag^+ + 2H_2O \\ 4Ag^+ + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4AgO + 4H^+ \\ 2Ag_2O + O_2 \rightarrow 4AgO \end{array}}$$

3) Les espèces susceptibles d'être oxydées par l'oxygène de l'air sont celles situées au-dessus de la droite (b). A savoir :

$\boxed{Ag^+,\ Ag_2O,\ AgO,\ Ag_2O_3}$

<u>Ce résultat est cohérent avec celui de la question II.3</u>

4) Le tableau I de l'énoncé nous donne l'enthalpie libre standard des réactions à 298 K; à savoir :

$4\,Ag + O_2 \rightarrow 2\,Ag_2O \qquad (1) \qquad \Delta_r G^0_1 = -28{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \qquad (3) \qquad \Delta_r G^0_3 = -473{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En faisant la différence (1) - (3) on obtient :

$4\,Ag + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ag_2O + 2\,H_2 \qquad (4) \qquad \Delta_r G^0_4 = \Delta_r G^0_1 - \Delta_r G^0_3 = 445{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Or, la réaction redox du couple Ag_2O/Ag s'écrit :

$4\,Ag + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ag_2O + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad (5) \qquad \Delta_r G^0_5 = ?$

Cette réaction (5) est la somme de la réaction (4) et de la réaction (6) suivante :

$2\,H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad (6) \qquad \Delta_r G^0_6$

Cette réaction (6) est la réaction de définition du potentiel redox de référence (électrode normale à hydrogène).

Donc $E^0_6 = 0$ et $\Delta_r G^0_6 = 4.F.\ E^0_6 = 0$

Finalement $\Delta_r G^0_5 = \Delta_r G^0_4 + \Delta_r G^0_6 = 445{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enfin $\Delta_r G^0_5 = 4.F.\ E^0_5$ soit $E^0_5 = \dfrac{\Delta_r G^0_5}{4\ F} \Rightarrow E^0_5 = \dfrac{445400}{4.6{,}02.10^{23}.1{,}6.10^{-19}}$ soit $\boxed{E^0 = 1{,}16 \text{ V}}$

Cette valeur correspond pratiquement à l'ordonnée de l'intersection, avec l'axe vertical, de la droite séparant les domaines (I) et (III) du diagramme E-pH.