

## Banque filière PT

## Epreuve de Physique II-B

## Thermodynamique

## I) Etude avec un gaz parfait.

- 1) La loi d'évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait pour lequel  $\gamma$  est constant s'écrit sur les variables température et volume :

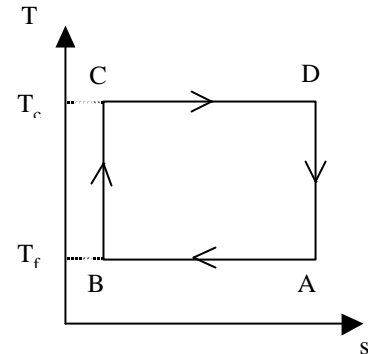
$$T.V^{\gamma-1} = \text{cste}$$

Les volumes  $V_C$  et  $V_D$  demandés s'en déduisent :

$$V_C = V_B \left( \frac{T_f}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 8,61 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_D = V_A \left( \frac{T_f}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 8,61 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

Le tracé de ce cycle de Carnot moteur dans le diagramme entropique est immédiat .



- 2) Transfert thermique  $Q_c$  avec la source chaude. Sur l'isotherme  $T_c$  du gaz parfait :

$$dQ = -dW = p dV = nRT_c \frac{dV}{V} \Rightarrow Q_C^D = nRT_c \text{Log} \left( \frac{V_D}{V_C} \right) = 613 \text{ J}$$

- 3) Le travail total reçu par le fluide sur un cycle se déduit du premier principe :

$$W = -Q_f - Q_c$$

On calcule donc le transfert thermique  $Q_f$  avec la source froide, de la même façon qu'à la question précédente :

$$Q_f = Q_A^B = nRT_f \text{Log} \left( \frac{V_B}{V_A} \right) = -\frac{T_f}{T_c} Q_c$$

donc :

$$W = -Q_c \left( 1 - \frac{T_f}{T_c} \right) = -383 \text{ J}$$

- 4) Le rendement thermodynamique de ce cycle moteur se définit comme  $r = \frac{-W}{Q_c}$ .

On retrouve bien sûr l'expression classique du rendement de Carnot :

$$r = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 0,625$$

## II) Etude avec un gaz de Van der Waals.

- 1) Expression du coefficient calorimétrique  $l$ . L'écriture des différentielles des fonctions énergie interne et entropie :

$$dU(T, V) = nC_v dT + (l - P) dV$$

$$dS(T, V) = \frac{nC_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

conduit par application du théorème de Schwartz à l'expression classique du coefficient  $l$  :

$$l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Soit ici :

$$l = \frac{nRT}{V - nb}$$

2) La différentielle de l'énergie interne  $U(T,V)$  se réécrit donc :

$$dU(T,V) = nC_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

On en déduit :

$$\left( \frac{\partial(nC_V)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial \left( \frac{an^2}{V^2} \right)}{\partial T} \right)_V = 0$$

La capacité thermique à volume constant ne dépend donc pas du volume et est donc, à priori, fonction uniquement de la température. Son expression peut donc être obtenue à la limite « des grands volumes » :

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

On remarque donc que ce gaz de Van der Waals possède une capacité thermique constante identique à celle d'un gaz parfait diatomique. Le domaine de validité correspond au domaine de température pour lequel l'énergie de vibration de la molécule peut être négligée : c'est bien le cas pour le cycle envisagé.

3) L'expression de l'énergie interne  $U(T,V)$  s'obtient alors sans difficulté :

$$dU(T,V) = \frac{5}{2} nR dT + \frac{an^2}{V^2} dV \Rightarrow U(T,V) = \frac{5}{2} nRT - \frac{an^2}{V} + \text{cste}$$

4) L'expression de l'entropie  $S(T,V)$  s'obtient de même :

$$dS(T,V) = \frac{5}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb} \Rightarrow S(T,V) = \frac{5}{2} nR \text{Log} \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \text{Log} \left( \frac{V - nb}{V_0 - nb} \right) + S(T_0, V_0)$$

5) Les volumes  $V_C$  et  $V_D$  s'obtiendraient en exprimant la constance de l'entropie sur les adiabatiques réversibles  $B \rightarrow C$  et  $D \rightarrow A$  :

$$S_B = S_C \Rightarrow \frac{5}{2} \text{Log}(T_f) + \text{Log}(V_B - nb) = \frac{5}{2} \text{Log}(T_c) + \text{Log}(V_c - nb) \text{ permet de calculer } V_C.$$

$$S_D = S_A \Rightarrow \frac{5}{2} \text{Log}(T_c) + \text{Log}(V_D - nb) = \frac{5}{2} \text{Log}(T_f) + \text{Log}(V_A - nb) \text{ permet de calculer } V_D.$$

6) Le nouveau transfert thermique  $Q_c$  s'obtient à partir de l'expression du transfert élémentaire :

$$dQ = \frac{5}{2} nR dT + nR \frac{T dV}{V - nb}$$

Sur l'isotherme  $T_c$  :

$$Q_C^D = nRT_c \text{Log} \left( \frac{V_D - nb}{V_C - nb} \right) = 616 \text{ J}$$

7) De la même façon qu'au § 3 :  $W' = -Q_f' - Q_c'$

$$Q_f' = Q_A' = nRT_f \text{Log} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right) = -\frac{T_f}{T_c} Q_c'$$

et finalement :

$$W' = -Q_c' \left( 1 - \frac{T_f}{T_c} \right) = -385 \text{ J}$$

- 8) Le rendement du cycle de Carnot ne dépendant que de la température des deux sources n'a bien sûr pas varié :

$$r' = \frac{-W'}{Q_c'} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = r = 0,625$$

### III) Etude d'un transfert thermique.

- 1) Equation différentielle vérifiée par  $T(x)$ . La loi de Fourier s'écrit à une dimension suivant  $x$ :

$$\vec{F} = -l \text{grad}(T) \Rightarrow f = -l \frac{dT}{dx}$$

En régime permanent,  $\vec{F}$  est à flux conservatif, donc  $\text{div}(\vec{F}) = 0 = -l \frac{d^2T}{dx^2}$ . La température vérifie donc la loi de Laplace :

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0$$

- 2) Compte tenu des conditions aux limites l'intégration de l'équation précédente donne :

$$T(x) = T_0 + (T_1 - T_0) \frac{x}{d}$$

- 3) Transfert thermique  $f$  par unité de temps et de surface :

$$f = -l \frac{T_1 - T_0}{d}$$

- 4) Durée nécessaire à ce qu'un transfert thermique  $Q$  traverse le matériau :

$$Q = |f| \Sigma t \Rightarrow t = \frac{Q}{|f| \Sigma} = \frac{Q}{l \frac{T_1 - T_0}{d} \Sigma}$$

Soit en introduisant la conductance thermique  $g = l \frac{\Sigma}{d}$  :

$$t = \frac{Q}{g(T_1 - T_0)}$$

- 5) L'entropie créée par unité de temps s'obtient en faisant un bilan d'entropie pour le matériau,

$$dS = dS_{\text{créée}} + dS_{\text{éch}} = 0 \Rightarrow dS_{\text{créée}} = - \left[ \frac{f \Sigma dt}{T_0} + \frac{-f \Sigma dt}{T_1} \right]$$

$$dS_{\text{créée}} = f \Sigma dt \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) = -l \frac{T_1 - T_0}{d} \Sigma dt \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) = l \frac{\Sigma}{d} \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_1 T_0} dt = g \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_1 T_0} dt$$

$$\frac{dS_{\text{créée}}}{dt} = g \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_1 T_0}$$

L'irréversibilité augmente bien avec l'écart de température entre les deux sources.

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

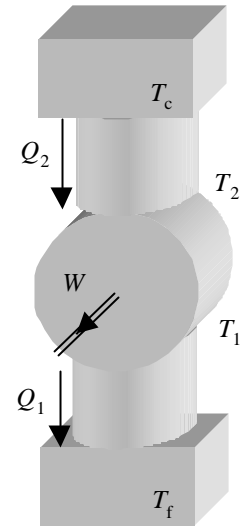
- 1) Les durées  $t_1$  et  $t_2$  des transferts thermiques  $Q_1$  et  $Q_2$  s'écrivent suivant III.4 :

$$t_1 = \frac{Q_1}{g(T_1 - T_f)} ; t_2 = \frac{Q_2}{g(T_c - T_2)}$$

- 2) Le fluide en évolution dans la machine décrit des cycles dithermes réversibles, le second principe (égalité de Clausius) s'écrit donc avec ici  $Q_1$  et  $Q_2$  positifs :

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (\text{a})$$

Les transformations décrites par le fluide sont réversibles mais les transferts thermiques entre les sources et le fluide ne le sont pas.



- 3) Le premier principe sur un cycle s'écrit (comptons  $W_m$  positif puisque l'énoncé ne nous engage pas à travailler algébriquement) :

$$Q_2 - Q_1 - W_m = 0 \quad (\text{b})$$

(a) et (b) donnent :

$$Q_2 = W_m \frac{T_2}{T_2 - T_1} ; Q_1 = W_m \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

- 4) La durée  $t_0$  d'un cycle est donc la somme des durées des deux transferts thermiques entre le fluide et les sources :

$$t_0 = t_1 + t_2 = \frac{Q_1}{g(T_1 - T_f)} + \frac{Q_2}{g(T_c - T_2)} = \frac{W_m}{g(T_2 - T_1)} \left[ \frac{T_1}{T_1 - T_f} + \frac{T_2}{T_c - T_2} \right]$$

- 5) On en déduit la relation donnant la puissance  $P$  du moteur :

$$P = \frac{W_m}{t_0} \Rightarrow \frac{1}{P} = \frac{1}{g(T_2 - T_1)} \left[ \frac{T_1}{T_1 - T_f} + \frac{T_2}{T_c - T_2} \right]$$

- 6) En prenant comme variables le quotient  $x = T_2/T_1$  et la différence  $q = T_2 - T_1$  des températures extrêmes atteintes sur le cycle,  $1/P$  se réécrit :

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{g} \left[ \frac{1}{q - T_f(x-1)} + \frac{1}{T_c \left(1 - \frac{1}{x}\right) - q} \right]$$

- 7) A  $T_c$  et  $T_f$  données,  $1/P$  est une fonction de  $x$  et de  $\theta$  avec :

$$1 < x < \frac{T_c}{T_f} \text{ et } 0 < q < T_2 - T_1$$

La recherche du minimum de la fonction  $1/P$  conduit à l'ensemble des deux conditions nécessaires :

$$\left( \frac{1}{P} \right)'_q = \left( \frac{1}{P} \right)'_x = 0$$

$$\left(\frac{1}{P}\right)'_q \propto \left[2q - T_f(x-1) - T_c\left(1 - \frac{1}{x}\right)\right] \left[T_c\left(1 - \frac{1}{x}\right) - T_f(x-1)\right]$$

$$\left(\frac{1}{P}\right)'_q = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} x = \frac{T_c}{T_f} \text{ impossible} \\ q = q_0 = \frac{1}{2}\left(T_f + \frac{T_c}{x}\right)(x-1) \end{cases}$$

On calcule alors  $\left(\frac{1}{P}\right)(x, q_0)$  :

$$\left(\frac{1}{P}\right)(x, q_0) = \frac{4}{g\left[T_c\left(1 - \frac{1}{x}\right) - T_f(x-1)\right]} \Rightarrow P(x, q_0) = \frac{1}{4}g\left[T_c\left(1 - \frac{1}{x}\right) - T_f(x-1)\right]$$

Et on dérive enfin par rapport à  $x$  la fonction  $P(x, q_0)$  :

$$\frac{dP(x, q_0)}{dx} = \frac{g}{4}\left(\frac{T_c}{x^2} - T_f\right) = 0 \Leftrightarrow x = x_0 = \sqrt{\frac{T_c}{T_f}}$$

La dérivée étant négative sur le reste de l'intervalle, cette valeur correspond bien à un maximum pour la fonction  $P(x, q_0)$ .

En conclusion, la puissance est maximale pour  $\left\{q = q_0 = \frac{T_c - T_f}{2}, x = x_0 = \sqrt{\frac{T_c}{T_f}}\right\}$ , la valeur maximale étant :

$$P_{\max} = P(x_0, q_0) = g\left(\frac{\sqrt{T_c} - \sqrt{T_f}}{2}\right)^2$$

Quant au rendement du cycle  $r = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{x}$  il vaut alors :

$$r_0 = 1 - \sqrt{\frac{T_f}{T_c}} < r_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

La puissance maximale s'obtient donc au détriment du rendement.

8)

	Rendement		
Centrale	Expérimental	$P_{\max} : r_0 = 1 - \sqrt{\frac{T_f}{T_c}}$	Carnot : $r_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$
West Thurrock	0,36	0,40	0,64
Candu	0,30	0,27	0,47
Lardello	0,16	0,18	0,33

Le rendement expérimental est nécessairement inférieur au rendement thermodynamique théorique précédent (irréversibilités thermodynamiques, rendement mécanique).

Si pour les centrales de West Thurrock et Lardello la recherche de la puissance maximale a pu être privilégiée ( $r < r_0 < r_C$ ), en revanche pour celle de Candu, les conditions d'un rendement plus élevé ont peut être été choisies ( $r_0 < r < r_C$ ).

## Banque filière PT

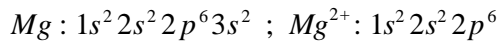
## Epreuve de Physique II-B

## CHIMIE

## I Etude du magnésium.

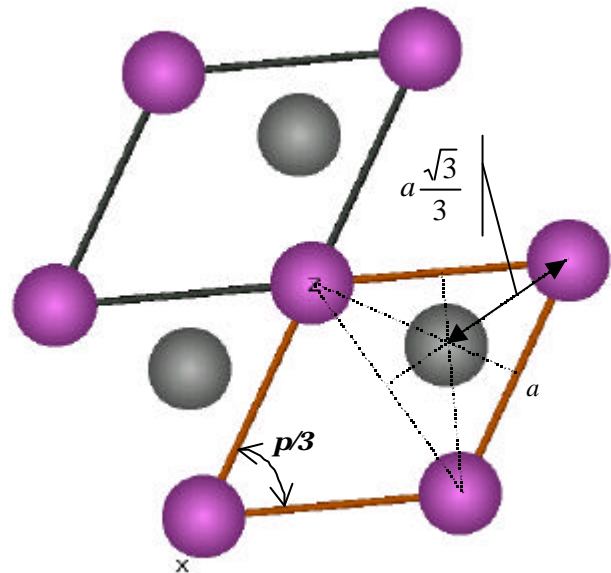
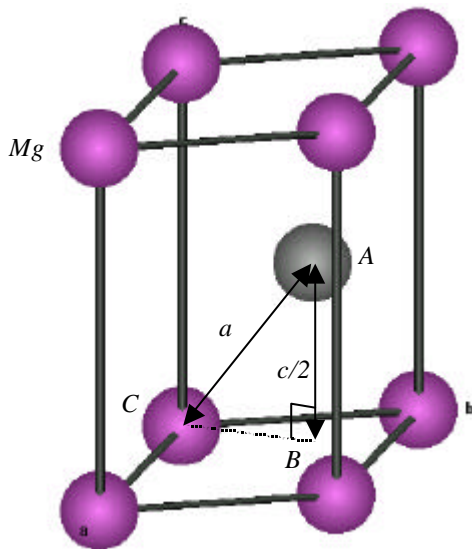
1. L'élément magnésium.

a) Configuration électronique fondamentale



b) L'élément magnésium appartient à la seconde colonne (alcalino-terreux).

2. Le métal magnésium.

a) La maille usuelle est un prisme droit à base hexagonale qui reproduit le cristal à l'échelle microscopique. Cependant cette maille n'est pas une maille *élémentaire*. On raisonne habituellement sur le tiers de la maille précédente constituée d'un prisme droit à base losange.b) Les paramètres  $c$  et  $a$  sont liés.

$$\text{Dans le triangle rectangle } ABC : \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 = a^2 \Rightarrow c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Les atomes étant tangents suivant le côté de la maille :  $a = 2R$ 

D'où :

$$c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

c) La maille « réduite » contient en propre  $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$  atomes de magnésium.d) La surface  $S$  du losange constituant la base de cette maille est :  $S = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$ 

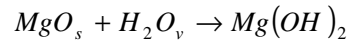
$$\text{Le volume de la maille réduite vaut donc : } V = c \frac{a^2\sqrt{3}}{2} = a^3\sqrt{2}.$$

$$\text{La masse volumique } \rho \text{ du magnésium métallique s'exprime comme : } \rho = 2 \frac{M}{VN_a} = \frac{M\sqrt{2}}{a^3 N_a}$$

On en déduit :  $a = 0,3195 \text{ nm}$  et  $c = 0,160 \text{ nm}$

## II Déshydratation du dihydroxyde de magnésium.

1) Equation bilan de la réaction de l'oxyde de magnésium sur la vapeur d'eau :



2) a) Loi d'action des masses :  $K^0(T) = \frac{1}{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}}$ , en notant  $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$  la pression de vapeur d'eau à l'équilibre.

b) Paramètres intensifs décrivant le système à l'équilibre :  $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $T$  liés par la loi d'action des masses donc un degré de liberté.

La variance  $V$  se calcule par application de la règle des phases :

$$V = C - k - r + 2 - f = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$$

c) Représentation graphique dans le plan pression-température.

La loi de Vant'Hoff s'écrit :

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \ln K^0 = -\ln(\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{cste}$$

soit finalement :

$$\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = a \exp\left(\frac{\Delta_r H^0}{RT}\right)$$

L'affinité du système chimique s'écrit :

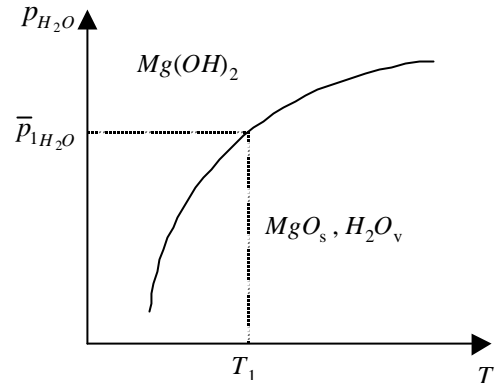
$$A = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q}\right) = RT \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$$

En conséquence, si  $p_{\text{H}_2\text{O}} > \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ , l'affinité est positive, la réaction s'effectue dans le sens « direct » jusqu'à disparition de  $\text{MgO}_s$  pour donner  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

$$p_{\text{H}_2\text{O}} > \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{domaine de stabilité de } \text{Mg}(\text{OH})_2.$$

Inversement :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} < \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{domaine de stabilité de } \text{MgO}_s.$$



3) La loi de Vant'Hoff intégrée entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  donne :

$$\ln\left(\frac{K_2^0}{K_1^0}\right) = \ln\left(\frac{\bar{p}_1}{\bar{p}_2}\right) = -\frac{\Delta H_0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \bar{p}_2 = \bar{p}_1 \exp\left[\frac{\Delta H_0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 81,8 \text{ bars}$$

4)

a) A la température  $T_1$ , la pression de vapeur d'eau  $p$  à l'équilibre vaut  $p = \bar{p}_1 = 1 \text{ bar}$

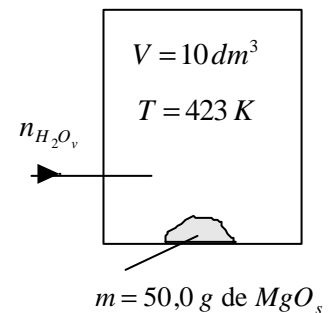
l'affinité chimique s'écrit (cf 2c) :

$$A = RT \ln\left(\frac{p}{\bar{p}_1}\right)$$

Pour des pressions faibles, l'affinité est négative et la vapeur d'eau ne réagit pas avec  $\text{MgO}_s$ .

b) Quantité minimale  $n_1$  de vapeur d'eau à introduire pour observer l'existence de l'hydroxyde de magnésium. La pression d'équilibre est atteinte pour :

$$p = \frac{n_1 RT_1}{V} = \bar{p}_1 \Rightarrow n_1 = \frac{\bar{p}_1 V}{RT_1} = 0,284 \text{ mol}$$



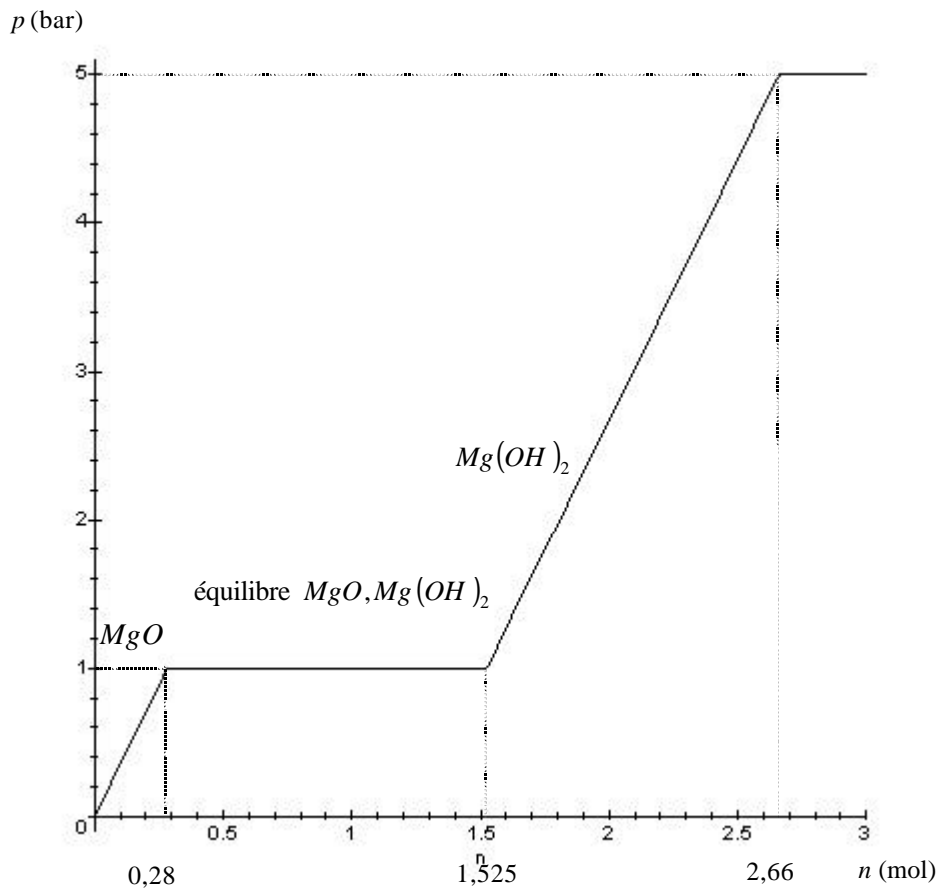
- c) Quantité minimale  $n_2$  de vapeur d'eau à introduire pour observer la disparition de l'oxyde de magnésium. Il faut ajouter, à partir de l'établissement de l'équilibre,  $n_0 = \frac{m}{M_{MgO}} = 1,24 \text{ mol}$  ; donc :

$$n_2 = \frac{\bar{p}_1 V}{RT_1} + n_0 = 1,525 \text{ mol}$$

- d) Quantité minimale  $n_3$  de vapeur d'eau à introduire pour observer la présence d'eau liquide. Il faut que la pression atteigne la valeur de la pression de vapeur d'eau saturante à  $T_1$  soit  $p = 5\bar{p}_1$ , donc :

$$n_3 = 5n_1 + n_0 = 2,66 \text{ mol}$$

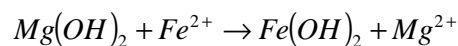
- e) et f)



### III Le magnésium en solution aqueuse.

1)

- a) Bilan de la réaction (1) :



- b) La formation de  $Fe(OH)_2$  dès les premières gouttes versées de  $Fe^{2+}$  montre que l'hydroxyde ferreux est moins soluble que l'hydroxyde de magnésium.

2)

- a) Le premier précipité qui va se former sera donc l'hydroxyde ferreux. Son apparition s'accompagne d'un point anguleux (point B) sur la courbe correspondante. Courbe 2 :  $Fe^{2+}$ .

Lorsque la quasi totalité du fer est précipitée, débute la précipitation de l'hydroxyde de magnésium (point A). Courbe 1 :  $Mg^{2+}$ .

- a) On lit sur le graphique les concentrations en ions  $OH^-$  au début de chaque précipitation :

$$\text{Point B : } [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{Point A : } [OH^-] = 10^{-4,8} \text{ mol.L}^{-1}$$

En supposant que l'ajout d'ions hydroxydes s'effectue sans dilution, les produits de solubilité s'en déduisent :

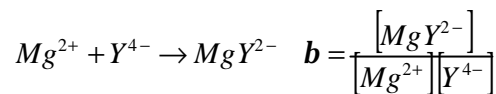
$$K_{s2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 0,1 \times 10^{-14} = 10^{-15} ; K_{s1} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 0,1 \times 10^{-9,6} = 10^{-10,6}$$

- b)

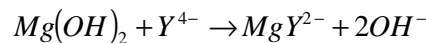
$$K_1^0 = \frac{[Mg^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{4,4}$$

Ce résultat confirme la réponse 1b.

- 3)



- a) Equation bilan de la réaction de dissolution de ce précipité :



- b) Constante d'équilibre  $K_2^0$  :

$$K_2^0 = \frac{[MgY^{2-}][OH^-]^2}{[Y^{4-}]} = b K_{s1} = 10^{-1,8}$$

Lorsque les 0,01 moles de précipité sont entièrement complexées, il est apparu :

$$2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mole d'ions } OH^- \text{ et } 0,01 \text{ mole de } MgY^{2-}.$$

A la limite de la redissolution, on déduit alors :

- la concentration en ion  $Mg^{2+}$  :

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_{s1}}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-10,6}}{4 \cdot 10^{-2}} = 0,25 \cdot 10^{-8,6}$$

- la concentration en  $Y^{4-}$  :

$$[Y^{4-}] = \frac{[MgY^{2-}][OH^-]^2}{K_2^0} = \frac{10^{-1} \times 4 \cdot 10^{-2}}{10^{-1,8}} = 4 \cdot 10^{-1,2}$$

La quantité minimale  $n$  en ion éthylènediamminetétracétate qu'il faut introduire pour observer la dissolution du précipité est donc :

$$n = 0,1 \times 4 \cdot 10^{-1,2} + 0,01 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

*Fin du corrigé*