

I - Thermochimie de l'aluminium

On donne les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S° à 298 K :

	Al (s)	Al (l)	Al ₂ O ₃ (s)	C (graphite)	CO (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)		10,9	-1674		-110	
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	28	40	51	6	197	205

1°) Dédurre de ces données la température de fusion de l'aluminium. La valeur expérimentale est 933 K ; commenter.

2°) Les données permettent de calculer les enthalpies libres molaires standard de formation du monoxyde de carbone et de l'oxyde d'aluminium, les réactions étant écrites pour une demi mole de dioxygène. Les fonctions correspondantes sont tracées par le fichier **Sujet 1PhCh PSI 2010.g2d**. Identifier les courbes (1) et (2) et discuter la possibilité de réduction de l'oxyde d'aluminium par le carbone. Sous quel état physique obtient-on alors le métal ?

3°) Cette méthode de préparation de l'aluminium présente-t-elle des analogies avec la pyrométallurgie du zinc ? Si oui, lesquelles ?

II – Conductivité d'un métal.

Un conducteur ohmique est constitué d'ions fixes aux nœuds du réseau cristallin et d'électrons libres responsables de la conduction électrique. La densité volumique des électrons est n . Un électron de masse m et de charge $-e$ subit les forces dues au champ électromagnétique et les forces liées aux chocs avec les ions modélisées par une force de frottement fluide de coefficient λ . La conductivité électrique statique du conducteur est σ_0 .

1°) Exprimer λ en fonction des différents paramètres du conducteur. En déduire l'expression d'une constante de temps, τ , caractéristique du mouvement de l'électron. Application numérique pour le sodium, $\sigma_0 = 2.10^7 \Omega^{-1}.m^{-1}$ et $n = 3.10^{28} m^{-3}$. Commenter le résultat.

2°) On applique un champ électrique uniforme périodique de forme « carrée », de période T , à ce conducteur de forme cylindrique d'axe z et de section S ; ainsi $\vec{E} = E_0 \vec{u}_z$ pour une demi période, et $\vec{E} = -E_0 \vec{u}_z$ pour la demi-période suivante.

a-Dans le cadre du modèle, et sans plus de détails sur d'éventuels phénomènes de propagation, préciser l'allure du courant, $i(t)$, dans le conducteur.

b-Montrer qualitativement que ce champ électrique provoquerait nécessairement un champ magnétique très intense. Quelle en serait la direction ?

3°) On applique maintenant un champ sinusoïdal de pulsation ω : $\vec{E} = E_0 \exp(i\omega t) \vec{u}_z$.

a- De quelle manière une étude d'un tel champ peut-elle permettre l'étude du 2°) ?

b- Exprimer la vitesse \vec{v} d'un électron en régime sinusoïdal établi. En déduire la conductivité complexe $\underline{\sigma}$. Quelles conséquences cette expression de la conductivité a-t-elle ?

c- Indiquer l'ordre de grandeur de la fréquence f_c pour laquelle la conductivité est réduite, en module, d'un facteur 100 par rapport à σ_0 . A quel type de rayonnement cette onde appartient-elle ?

4°) On suppose maintenant que $f \gg f_c$.

a- Quelle est alors l'expression approchée de $\underline{\sigma}$? Quelle force a-t-on dans ce cas négligé ? Que devient l'effet Joule ?

b- Comparer les amplitudes des vecteurs densité de courant de conduction \vec{j} et de « déplacement » $\vec{j}_d = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$; on discutera du rapport de leurs amplitudes en introduisant une fréquence f_p associée à la pulsation « plasmon »

$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$. Comparer f_c à f_p dans le cas du sodium. A quel type de rayonnement cette onde appartient-elle ?

c-En utilisant l'équation de conservation de la charge, montrer qu'un régime sinusoïdal non amorti est possible pour la pulsation ω_p ; discuter. Décrire le type d'oscillations correspondantes pour les électrons.

Commentaires :

Chimie : L'exercice de chimie ne pose pas de difficultés particulières à qui connaît son cours sur les diagrammes d'Ellingham ; le recours au logiciel évite tout calcul numérique fastidieux, en permettant de trouver par simple clic les équations des droites. L'étudiant doit cependant s'attendre à ce qu'on lui demande de démontrer précisément ses affirmations ; pour attribuer des domaines d'existence aux différents solides, il importe de faire un calcul d'affinité, par exemple, et non d'invoquer seulement une quelconque « règle d'Ellingham » apprise par cœur.

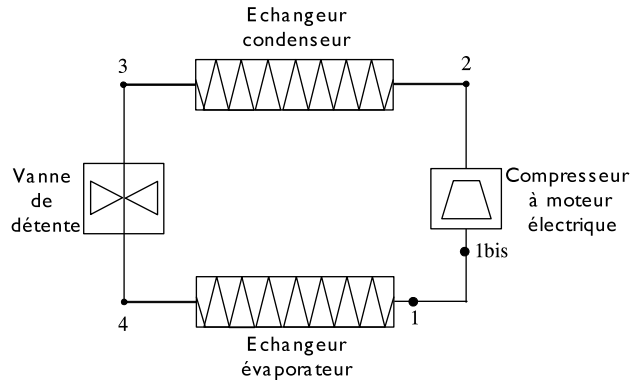
Physique : L'exercice de physique est lui aussi assez classique ; des questions d'ordre qualitatif, ainsi que des demandes de commentaires, permettent de tester la réelle compréhension du phénomène physique, au-delà de l'aptitude à mener sans erreur des calculs littéraux et des applications numériques. Ces commentaires doivent reposer sur des connaissances précises (équations, lois fondamentales). On apprécie aussi que les candidats possèdent un minimum de culture scientifique (4°) b)

I Machine frigorifique

Le diagramme fourni en annexe indique les points représentatifs des états du corps pur R134A avec en abscisse l'enthalpie massique h et en ordonnée la pression p . Quelques isothermes y sont représentées en rouge et quelques isentropes en noir. Dans la zone entre les deux courbes bleues, le R134A est sous forme de mélange liquide-vapeur.

1) L'enceinte d'une machine frigorifique est considérée comme adiabatique pour la durée de l'expérience. Cette machine doit pouvoir refroidir 20 litres d'eau de 10°C en une durée de 15 minutes. La capacité massique de l'eau est $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}$. Estimer la valeur de la puissance thermique que doit capter le fluide frigorigène de l'installation.

2) Une machine frigorifique utilise le R134A comme fluide frigorigène. Il parcourt le cycle représenté ci-contre ainsi que sur le diagramme fourni en traits pointillés verts. Les points 1 et 1bis correspondent respectivement à la sortie immédiate de l'échangeur et à l'entrée immédiate du compresseur. Les deux sont reliés par le conduit d'aspiration du compresseur.



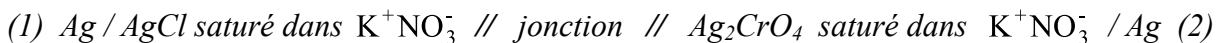
Indiquer les points 2, 3 et 4 sur le diagramme (on ébauchera le diagramme au tableau, ne rien écrire sur le sujet) puis lire les valeurs de p , h et T correspondant aux cinq points. Qualifier chacune des transformations que subit le fluide

3) La source froide est l'enceinte du réfrigérateur. Le fluide, en circulant dans l'échangeur, reçoit une puissance utile de $P_{th} = 1 \text{ kW}$ de la source froide. Soit D_m le débit massique en régime permanent d'écoulement du fluide dans l'échangeur où il ne reçoit aucun travail autre que celui de transvasement dû aux forces de pression. Dans toute l'étude, on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle. A l'aide d'un bilan d'enthalpie appliqué au fluide entre 4 et 1 en régime permanent, établir la relation entre D_m à P_{th} , h_1 et h_4 puis calculer sa valeur numérique.

4) Calculer à l'aide du diagramme x_v^0 , la fraction en vapeur du mélange liquide vapeur au point 4.

II Détermination d'un produit de solubilité

On constitue la pile représentée symboliquement ci-dessous :



On constate que (2) en constitue le pôle positif.

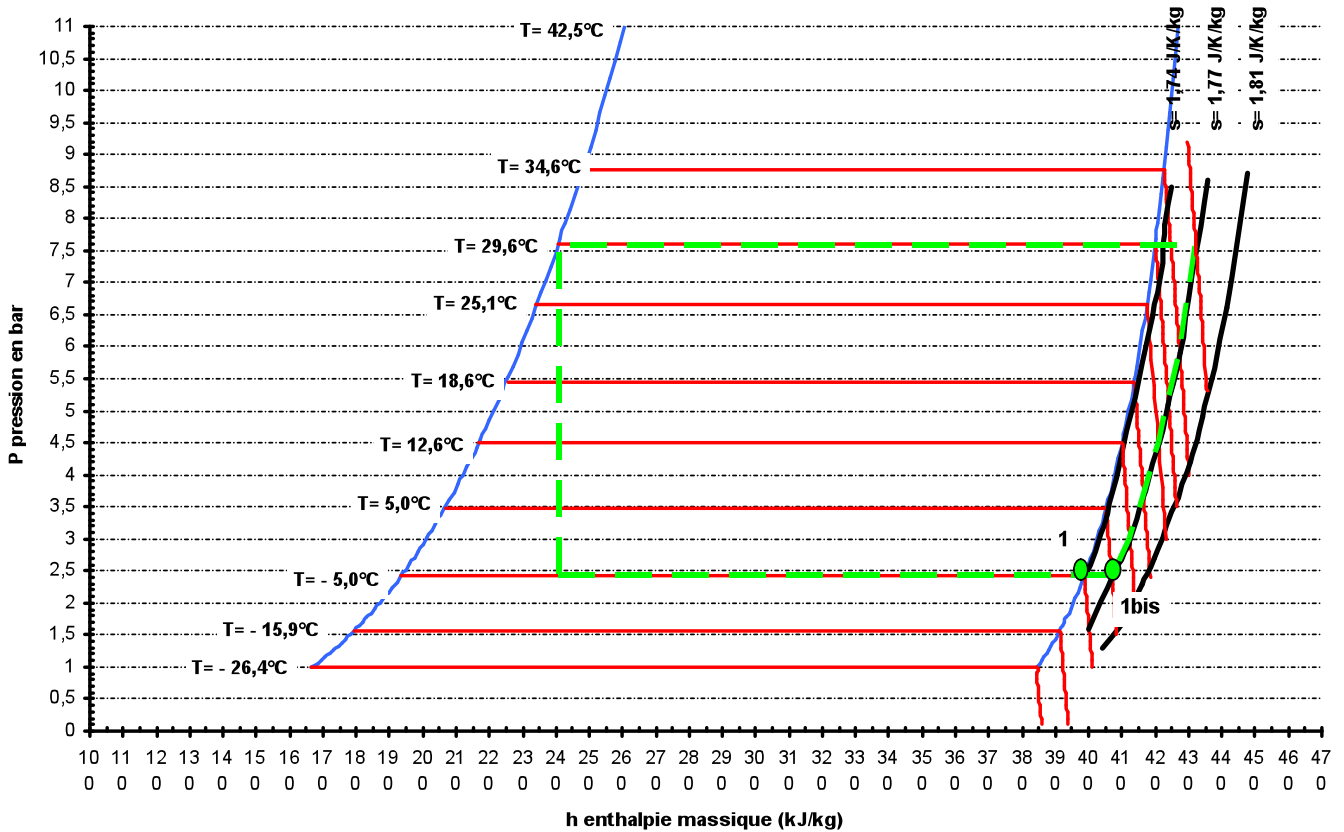
1) Donner un schéma de la pile. Écrire la demi équation redox qui a lieu à chaque électrode en précisant son sens. Indiquer le sens de passage du courant dans le circuit. A quoi sert le nitrate de potassium dissous dans la solution aqueuse de chacun des compartiments ?

2) Exprimer la concentration en ions argent dans chacun des deux compartiments en fonction du produit de solubilité du chlorure d'argent et de celui du chromate d'argent.

3) On mesure pour cette pile une force électromotrice 0,06 V. Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent connaissant celui du chlorure d'argent ($pK_s = 9,8$).

4) On rappelle que la solubilité d'un corps est la quantité de matière de ce corps qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Déduire de l'expérience décrite la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure.

Z3509 - Fluide frigorigène R134a



Commentaires

Physique : L'exercice de thermodynamique présente un diagramme P en fonction de h grâce auquel les candidats doivent définir avec précision le cycle d'une machine frigorifique. Le bilan en système ouvert se fait dans le cadre d'un modèle à une dimension. Pour ce faire il faut être rigoureux dans la définition du système et faire le bilan entre t et t+dt : on ne multiplie pas (ou divise) par dt au hasard, et les dérivées partielles ne se transforment pas en dérivées totales par une simple coup de baguette magique.

Chimie : C'est un exercice assez classique d'oxydoréduction sur les piles. Les questions sont précises et doivent donner lieu à des réponses elles aussi précises et justifiées..