

✱ Banque filière PT ✱

Epreuve de Physique II-A

Durée 4 h

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie. Il est conseillé au candidat de répartir son temps entre ces deux problèmes de manière équilibrée.

La composition doit **impérativement** être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément. Chaque copie et chaque page intercalaire doit indiquer l'indication «Thermodynamique» ou «Chimie».

CHIMIE

Données thermodynamiques standard à 298 K et conventions adoptées dans le problème.

a) Enthalpies et entropies standard

Composé	$Al_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$Al_2O_{3(s)}$
$S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	28,3	197,6	205,0	5,7	51
$\Delta_{formation} H^0 (kJ.mol^{-1})$	0	-110,5	0	0	-1676

Composé	Al	$Al_2O_{3(s)}$
$\Delta_{fusion} H^0 (kJ.mol^{-1})$	10,9	108,8
$\Delta_{vap} H^0 (kJ.mol^{-1})$	284,2	--

b) Températures de fusion et d'ébullition

Composé	Al	$Al_2O_{3(s)}$	C
$T_{fusion} (K)$	933	2318	>3823
$T_{ébullition} (K)$	2740	3253	--

Masses molaires: $M(Al) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Schémas de l'annexe : (Voir en fin de sujet).

- fig. 1 $pS = f(pH)$, cas de $Al(OH)_3$.
- fig. 2 diagramme d'Ellingham.

Tournez la page S.V.P.

$K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33}$; β constante de formation de $[Al(OH)_4]^- = 10^{35}$.

$E^0(Al^{3+} / Al) = -1,66 V$; $E^0(H^+ / H_2) = 0,00 V$; $E^0(O_2 / H_2O) = 1,23 V$; $P(H_2) = P(O_2) = 1 bar$.

$\frac{2,3RT}{F} = 0,06 Volt$ à $298 K$; $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$; $F = 96500 C$.

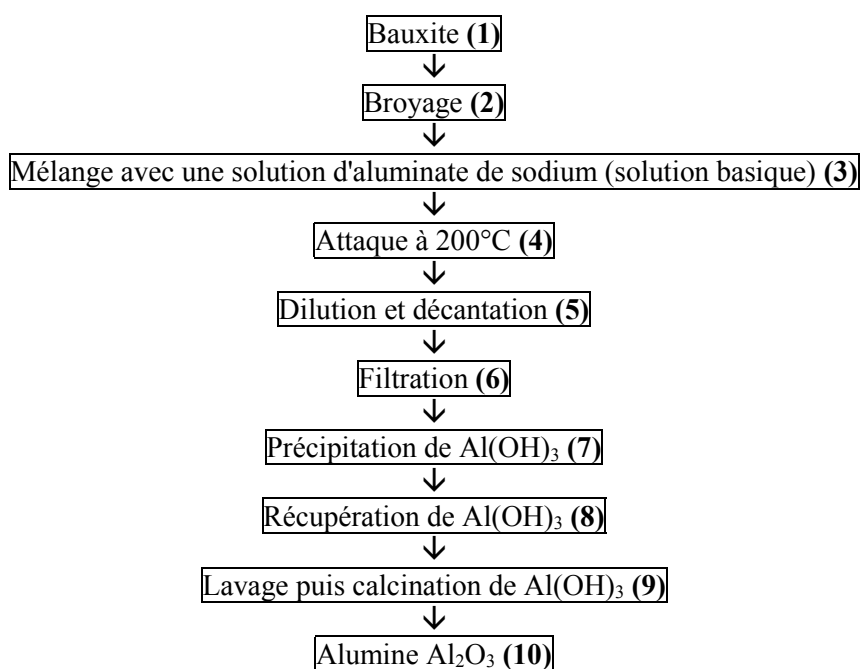
L'Aluminium

L'aluminium est un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre : il y en aurait environ 8 % dans l'épipérissphère connue (couche de 16 km de profondeur, à partir de la surface terrestre). Ce métal, aux très nombreuses applications, est obtenu industriellement par électrolyse de l'alumine. L'alumine est présente dans de nombreuses espèces minérales, notamment les argiles et les schistes. On sait actuellement extraire l'alumine des argiles, mais le procédé n'est pas économiquement rentable. Aussi, mis à part deux exceptions locales, le seul minerai industriellement utilisé est-il la bauxite. On n'utilise que les bauxites rouges, à teneur peu élevée en silice (inférieure à 8 %). Par exemple, une bauxite rouge böhmitique de l'Hérault contient en moyenne 54 % d' Al_2O_3 , 20 % de Fe_2O_3 , 4 % de SiO_2 , 3 % de TiO_2 , 19 % de H_2O . On se propose de discuter, dans ce problème, de l'obtention de l'aluminium à partir de son minerai, puis d'étudier quelques propriétés chimiques de l'aluminium.

I) Obtention d'aluminium à partir de son minerai

I.1) Production de l'alumine

On utilise maintenant de manière universelle le procédé Bayer, dont le schéma de principe (très simplifié) est fourni ci-dessous :



a) Pourquoi est-il nécessaire de broyer le minerai ?

b) En vous aidant du diagramme $pS = f(pH)$ donné en annexe (voir en fin de sujet) et en supposant que les divers oxydes sont insolubles dans ces conditions, indiquer dans quelle espèce chimique se trouve engagé l'élément aluminium après l'attaque basique (étape n° 4) ? En déduire dans quelle phase (liquide ou solide) il se trouve.

c) Pourquoi chauffe-t-on le milieu réactionnel dans l'étape n° 4 ? Dans l'étape n° 5, on ajoute un "floculant" dans le milieu. Quel est son rôle ?

d) Quelle(s) est (sont) alors l'(les) espèce(s) chimique(s) que l'on récupère sur le filtre (étape n° 6), et quelle(s) est (sont) l'(les) espèce(s) chimique(s) présente(s) dans le filtrat ?

Tournez la page S.V.P.

e) La calcination (étape n° 9) a lieu entre 1200 et 1300 °C. Sous quelle forme physique se trouve l'alumine obtenue ?

f) Ecrire l'équation de déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium en alumine (étape n° 9).

1.2) Production de l'aluminium par électrolyse d'un bain contenant l'alumine

L'aluminium est préparé par électrolyse d'un bain que l'on considère, en première approximation, comme un mélange de deux composés, la cryolithe (AlF_3 , 3 NaF) d'une part, et l'alumine (Al_2O_3) d'autre part.

a) Rappeler ce qu'est un mélange binaire : on discutera le cas des équilibres solide - liquide (étude isobare), avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide, d'une part, puis le cas des équilibres solide - liquide (étude isobare), avec miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide, d'autre part. On utilisera dans chacun des cas ci-dessus la représentation graphique habituelle $T = f(x)$, expression dans laquelle x représente la fraction molaire de l'un des constituants. Indiquer succinctement l'état de la matière, ainsi que la variance du système, dans les différents domaines du diagramme.

b) La cryolithe et l'alumine forment un eutectique à 18,5 % en alumine (% massique)

- En quoi consiste ce phénomène physico-chimique ? (On utilisera un binaire ayant l'allure appropriée).
- Indiquer pourquoi il est intéressant dans notre cas.

c) Une étude simplifiée de l'électrolyse conduit à considérer la cryolithe comme un simple solvant dans lequel l'alumine se décompose selon l'équation :



L'anode de la cuve est en carbone ; elle est consommée au cours du processus électrolytique, et il se dégage du dioxyde de carbone à cette électrode. Ecrire l'équation - bilan de l'électrolyse.

d) Une cuve classique possède, en France, 18 anodes plates de 350x650 mm chacune. Quelle est l'intensité du courant circulant dans la cuve si la densité de courant vaut 1 A/cm^2 ? Industriellement, on applique une d.d.p. moyenne de 4,4 V pour une série de cuves d'électrolyse. Le "rendement en courant" de la cuve valant 90 %, combien d'énergie électrique doit-on consommer pour fabriquer 1 kg Aluminium ?

1.3) Production de l'aluminium par réduction thermique de l'alumine

Une alternative à la production de l'aluminium par voie électrolytique est l'utilisation de la "voie thermique", qui a été sérieusement étudiée au plan industriel, et que l'on propose de discuter ci-dessous.

On considère le diagramme d'Ellingham fourni en annexe (voir en fin de sujet).

1) Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham, et justifier le fait que le diagramme se compose d'un ensemble de segments de droites.

2) Donner une interprétation des changements de pente ayant lieu aux différents points de transition entre phases ou entre variétés allotropiques. Discuter, en fonction de $\Delta_r S^\circ$, le signe de l'évolution de la valeur de la pente en ces points.

3) Après avoir rappelé ce qu'est une température d'inversion, notée T_i , montrer que le carbone peut réduire l'alumine au-dessus d'une température que l'on calculera. Sous quelle phase se trouve l'aluminium ainsi recueilli si la réaction a lieu à 2600 °C ?

4) Déterminer l'enthalpie et l'enthalpie libre de la réaction envisagée dans la question précédente, relative à une mole de Al_2O_3 , à 2600 °C. Quelles informations vous apportent les signes et les valeurs absolues de ces deux grandeurs ?

5) Comparer la quantité d'énergie à mettre en œuvre dans les deux procédés (voie électrochimique et voie thermique) pour préparer 1 kg d'aluminium. Conclusion ?

Tournez la page S.V.P.

II) L'aluminium.

On propose, dans cette partie, d'étudier le comportement électrochimique de l'aluminium en solution aqueuse, à la température de 298 K.

II.1) Tracé du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'aluminium

Après avoir rappelé les principes de base de la construction d'un tel diagramme, tracer un diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié de l'élément aluminium. On considère uniquement les espèces chimiques Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Les concentrations en espèces dissoutes seront prises égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On confondra activité et concentration. Echelle : 1 cm par unité de pH en abscisse, et 1 cm pour 0,2 V en ordonnée.

II.2) Etude du diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'aluminium

- 1) Déterminer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation sur le diagramme.
- 2) Superposer à ce premier diagramme, celui de l'eau. Quelles conclusions peut-on en tirer quant à l'attaque éventuelle de l'aluminium par l'eau ?
- 3) Finalement, qu'est ce qui justifie l'emploi de l'aluminium dans de nombreuses constructions extérieures ?

Fin du problème de chimie.

THERMODYNAMIQUE

Etude du cycle Beau de Rochas à admission partielle

Dans un moteur thermique, un piston se déplace dans un cylindre entre deux positions extrêmes: le point mort haut (noté PMH) et le point mort bas (noté PMB). Le volume balayé s'appelle la cylindrée (notée Cy). Le volume d'une même masse de fluide (pendant le temps de fermeture des soupapes) varie donc entre une valeur maximale V_1 et une valeur minimale V_2 (on a donc $V_1 - V_2 = Cy$). La régulation de la puissance d'un moteur à allumage commandé est effectuée en diminuant la pression et la quantité de mélange introduit dans le cylindre au moyen d'une vanne papillon. Le moteur est supposé constitué d'un seul cylindre. Le fonctionnement d'un moteur thermique quatre temps à allumage commandé, à admission partielle, peut se schématiser, en diagramme de Clapeyron, suivant le cycle donné en annexe III (voir en fin de sujet).

0-1 : soupape d'admission ouverte : admission, à pression constante, du mélange dans le cylindre (soupape d'échappement fermée).

1-2 fermeture de cette soupape : compression supposée adiabatique.

2-3 allumage et combustion stœchiométrique instantanée : apport de chaleur isochore.

3-4 détente supposée adiabatique.

4-5 ouverture de la soupape d'échappement : échappement (les produits de combustion se détendent dans la conduite d'échappement).

5-6 : balayage, à pression constante, du cylindre (le gaz d'échappement est repoussé vers l'extérieur lors de la remontée du piston).

6-0 : fermeture de la soupape d'échappement : évolution des gaz résiduels supposée isochore (hypothèse simplificatrice).

Hypothèses :

- le fluide gazeux (mélange air - carburant, puis produits de combustion) en évolution dans le moteur est assimilé à de l'air, supposé se comporter comme un *gaz parfait* défini par sa capacité thermique massique à pression constante, notée c_p et par sa capacité thermique massique à volume constant, notée c_v .
- Toutes les évolutions sont supposées *réversibles*.
- On raisonnera pour une masse unitaire de gaz située dans le cylindre (entre la fermeture et l'ouverture des soupapes : évolution 1-2-3-4).
- Les énergies cinétiques et potentielles seront négligées.

Définitions :

- *Pouvoir comburivore du carburant*, noté P_{co} : c'est le rapport entre la masse d'air et celle de carburant lorsque la combustion est stœchiométrique.
- *Pouvoir calorifique inférieur du carburant*, noté P_{ci} : c'est la quantité de chaleur libérée par la combustion stœchiométrique (à volume constant) d'un kg de carburant.

Notations : on notera

- P_1 et T_1 : pression et température du gaz aspiré dans le cylindre.
- P_5 : pression d'échappement.
- $\gamma = c_p/c_v$ et $r = c_p - c_v$
- $\epsilon = V_1/V_2$, appelé taux volumétrique de compression ; $\lambda = P_3/P_2$ et $b = P_5/P_1$.

Tournez la page S.V.P.

Etude des évolutions 1-2, 2-3 et 3-4 (soupapes fermées).

- 1) Exprimer littéralement les températures T_2 , T_3 , T_4 et les pressions P_2 , P_3 , P_4 en fonction de T_1 , P_1 , ε , γ et λ .
- 2) Donner l'expression littérale des travaux massiques (w_{1-2} , w_{2-3} et w_{3-4}) et des quantités de chaleur massiques (q_{1-2} , q_{2-3} et q_{3-4}) échangés lors de ces trois évolutions. Ces quantités seront exprimées en fonction de T_1 , c_v , ε , γ et λ .

Etude de la combustion (supposée stœchiométrique).

- 3a) Exprimer littéralement la quantité de chaleur massique q_{2-3} en fonction de P_{ci} et P_{co} . En déduire l'expression littérale de T_3 et λ en fonction de c_v , T_2 , P_{ci} et P_{co} .
- 3b) Application numérique : $T_1 = 293$ K, $b = 2$, $P_5 = 1$ bar (donc $P_1 = 0,5$ bar), $\varepsilon = 8$, $\gamma = 1,40$, $c_v = 713$ J.kg⁻¹.K⁻¹, $P_{co} = 15$ kg d'air par kg de carburant et $P_{ci} = 41500$ kJ/kg de carburant. Calculer T_2 , P_2 , T_3 , λ , P_3 , T_4 et P_4 .

Etude des évolutions de transvasement (0-1 et 5-6).

- 4a) Exprimer littéralement les travaux massiques w_{01} , w_{56} en fonction de T_1 , c_v , ε , γ et b .
- 4b) Préciser la valeur numérique des travaux échangés lors des évolutions 4-5 et 6-0.

Etude globale du cycle.

- 5a) Exprimer littéralement le travail massique utile, noté w_u fourni par le cycle. Cette quantité sera exprimée en fonction de T_1 , c_v , ε , γ et b .
- 5b) En déduire l'expression littérale du rendement de ce cycle, noté η_{th} , en fonction de ε , γ et b .
- 5c) Application numérique : $b = 2$, $\varepsilon = 8$, $\gamma = 1,40$ et λ calculé lors de la question 3b.

Etude du cas particulier du cycle atmosphérique Beau de Rochas.

Ce cycle est obtenu lorsque la pression d'admission est égale à la pression d'échappement : c'est à dire pour $b = 1$.

- 6a) Donner l'expression littérale du rendement de ce cycle, noté $\eta_{th,0}$, en fonction de ε et γ .
- 6b) Application numérique : $\varepsilon = 8$ et $\gamma = 1,40$.

Comparaison du cycle Beau de Rochas atmosphérique et celui à admission partielle.

En réalité, nous étudions un moteur dont la cylindrée Cy est égale à 2 litres (on rappelle que $V_1 - V_2 = Cy$). On ne raisonne donc plus pour une masse unitaire de gaz. On supposera (hypothèse simplificatrice) que $T_0 = T_1$.

- 7a) Pour chacun de ces cycles, donner l'expression littérale de la masse de gaz aspirée dans le cylindre en fonction de P_5 , T_1 , r , Cy et b . On notera M la masse aspirée lors du cycle à admission réduite et M_0 celle aspirée lors du cycle atmosphérique.
- 7b) Application numérique : calculer M pour chaque cycle avec $P_5 = 1$ bar, $T_1 = 293$ K, $r = 285,2$ J.kg⁻¹.K⁻¹, $Cy = 2$ litres et $b = 2$.
- 7c) On note w_u le travail utile massique pour le cycle à admission partielle et $w_{u,0}$ celui correspondant au cycle atmosphérique. Donner l'expression littérale du coefficient k ainsi défini : $k = (M \cdot w_u) / (M_0 \cdot w_{u,0})$. On exprimera k en fonction de η_{th} , $\eta_{th,0}$ et b .
- 7d) Application numérique : Calculer k avec $b = 2$, η_{th} et $\eta_{th,0}$ calculés précédemment.
- 7e) Donner une signification au coefficient k .

Fin du problème de physique. Voir les annexes sur les pages suivantes.

ANNEXE I

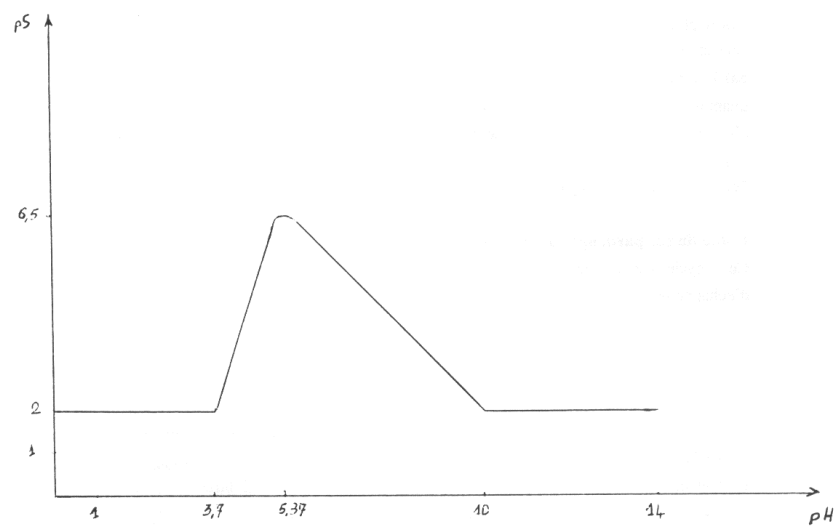


fig. 1 : Solubilité de Al(OH)_3 en fonction du pH.
Cas d'une solution pour laquelle $S_{\text{max}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

ANNEXE II

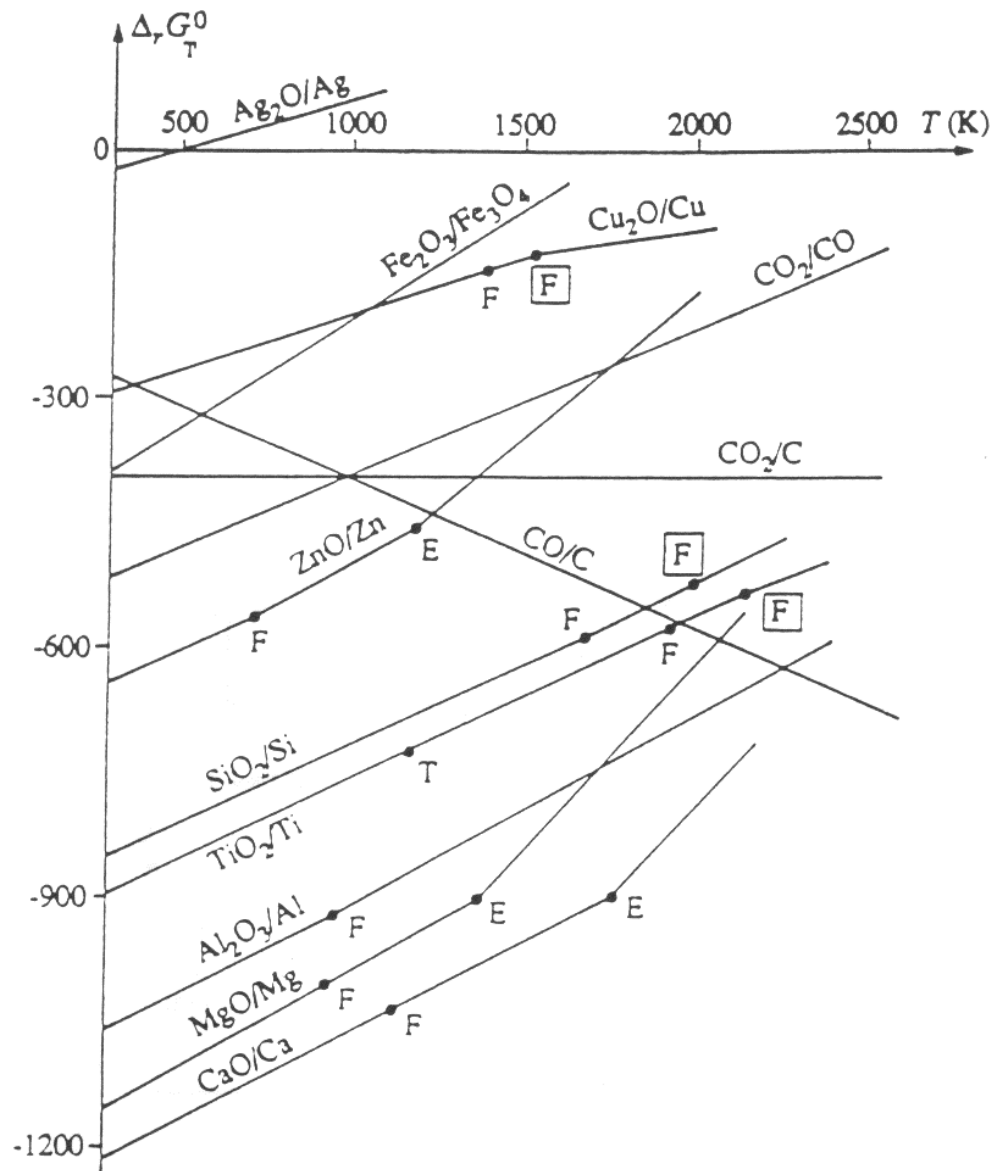


fig. 2: Diagramme d'Ellingham.

ANNEXE III

