Problème I - Le bismuth

Le bismuth est un élément utilisé dans les industries pharmaceutique et cosmétique ainsi que dans la production d'alliages spéciaux. Le problème proposé aborde certaines propriétés de cet élément. Les quatre parties I.A, I.B, I.C et I.D sont indépendantes.Les données numériques nécessaires sont rassemblées à la fin du problème.

I.A - Étude structurale

I.A.1) Le bismuth a pour numéro atomique $Z = 83$, il appartient à la 6$^{\text{ème}}$ ligne et à la 15$^{\text{ème}}$ colonne de la classification périodique. Il donne avec le fluor deux composés de formule BiF_3 et BiF_5.

a) Préciser la configuration électronique de la couche de valence du bismuth.

b) Montrer la compatibilité des formules des deux dérivés fluorés BiF_3 et BiF_5 avec les structures électroniques des atomes de bismuth et de fluor. Donner les représentations de Lewis ainsi que les structures géométriques des deux composés fluorés $(Z(F) = 9)$.

I.A.2) L'étude du diagramme (T, p) pour le bismuth montre que, pour la fusion, dp/dT est négatif.

a) Connaissez-vous un autre corps pur présentant cette propriété ?

b) En utilisant l'égalité des potentiels chimiques d'un corps pur dans deux phases (1) et (2) en équilibre, établir que, le long de la courbe $p = f(T)$, on vérifie

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

où s_i et v_i sont respectivement l'entropie massique et le volume massique du corps pur dans la phase i. Justifier qu'usuellement $s_{liquide} > s_{solide}$. En justifiant votre réponse indiquez si, lors de sa fusion à $271°C$ sous un bar, le bismuth solide flotte ou non sur le bismuth liquide.

I.A.3) À l'état solide, l'oxyde de bismuth (III), présente une structure cubique telle que les ions oxyde occupent les centres des arêtes et les centres des faces du cube alors que les ions Bi^{3+} ont pour coordonnées : $(1/4; 1/4; 3/4)$; $(1/4; 3/4; 1/4)$; $(3/4; 1/4; 3/4)$; $(3/4; 3/4; 1/4)$. On admettra une tangence anion-cation.

a) Dessiner cette structure : vérifier la stœchiométrie de l'oxyde et préciser la coordinence de chaque ion par rapport à l'autre.

b) Déterminer la masse volumique de l'oxyde de bismuth (III).

c) Calculer la compacité de cet oxyde.

I.B - Obtention du bismuth

Dans cette partie on se placera dans les conditions des approximations d'Ellingham.

I.B.1) Le bismuth se trouve principalement dans la nature sous forme de sulfure de bismuth (III) Bi_2S_3. L'obtention du métal Bi commence par un grillage de ce sulfure solide par le dioxygène avec formation d'oxyde de bismuth (III) Bi_2O_3 et de dioxyde de soufre. Écrire l'équation-bilan relative au grillage d'une mole de Bi_2S_3 et déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à $500\ \mathrm{K}$. Conclure.

I.B.2) Dans une seconde étape nous admettrons, pour simplifier, que Bi_2O_3 est réduit par du carbone graphite pur avec uniquement formation de dioxyde de carbone.

a) Établir, en précisant les domaines de validité, les expressions $\Delta_r G° = f(T)$ pour les couples Bi_2O_3/Bi et CO_2/C en se limitant à l'intervalle de température $300\ \mathrm{K} - 1800\ \mathrm{K}$, chaque réaction d'obtention d'oxyde considérée ne mettant en jeu qu'**une mole** de dioxygène.

b) Tracer sur un même graphe les courbes $\Delta_r G° = f(T)$ pour ces deux couples en prenant impérativement comme échelle : en abscisse $1\ \mathrm{cm}$ pour $100\ \mathrm{K}$ et en ordonnée $4\ \mathrm{cm}$ pour $100\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

c) Déterminer la pression de corrosion du bismuth par le dioxygène à $750\ \mathrm{K}$.

d) Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth (III) par le carbone à $750\ \mathrm{K}$ et la constante d'équilibre de la réaction correspondante. Conclure.

I.C - Diagramme $E = f(pH)$

On considère le diagramme $E = f(pH)$ pour les degrés 0, III,IV et V du bismuth tracé pour une concentration en espèce dissoute égale à $0,10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Les espèces présentes sont, dans le désordre : $Bi(s)$, $Bi_4O_7(s)$, Bi^{3+}, $Bi_2O_4(s)$, $Bi_2O_5(s)$ et $Bi(OH)_3(s)$.

I.C.1) Identifier, en justifiant, chacune des espèces repérées par les lettres A à F.

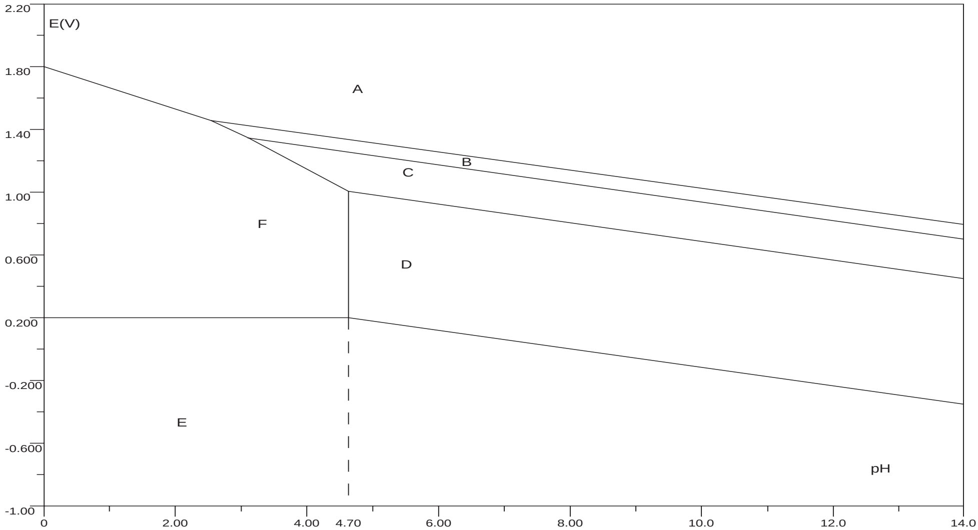
I.C.2) À l'aide du graphe, déterminer la constante de l'équilibre existant entre les espèces contenant l'élément bismuth au degré III et les ions hydroxyde.

I.C.3) Retrouver les pentes théoriques des frontières entre les espèces : A et F ; B et F ; C et F. On prendra $RT/F \ln(x) = 0,060 \log(x)$.

I.C.4) Quel est le degré d'oxydation du bismuth dans Bi_4O_7 ? Proposer une interprétation structurale plausible.

I.C.5) À $pH = 2$ on broie du bismuth et du pentaoxyde de dibismuth Bi_2O_5 ; qu'obtient-on ? Écrire l'équation-bilan de la réaction observée.

I.C.6) On donne $E°(O_2/H_2O) = 1,23\ \mathrm{V}$ et $E°(H_2O/H_2) = 0,00\ \mathrm{V}$. Superposer les courbes correspondantes au diagramme $E = f(pH)$ et discuter de la stabilité des espèces bismuthées considérées en présence d'eau.



I.D - Étude cinétique

Certains isotopes du bismuth, tel ^{210}Bi sont radioactifs, et participent à des familles radioactives ; nous nous intéresserons à la famille :

$$^{210}Bi \rightarrow {}^{210}Po \rightarrow {}^{206}Pb$$

Dans ces réactions naturelles, toutes deux du premier ordre, la période ou demi-vie ou temps de demi-réaction du bismuth est $T_1 = 5,02$ jours et la constante de vitesse associée est notée λ_1, la période ou demi-vie du polonium est $T_2 = 138,4$ jours et la constante de vitesse associée λ_2 ; le plomb ^{206}Pb est stable.

I.D.1) Indiquer quelles transformations fondamentales ont lieu au cours des deux étapes précitées. On pourra faire un bilan des particules élémentaires en précisant leur nature et leur nombre. Chaque réaction n'implique qu'un seul type de particule élémentaire chargée.

I.D.2) On considère un échantillon contenant à l'instant $t = 0$, une quantité $N_o(Bi)$ d'atomes de bismuth ^{210}Bi et une quantité $N_o(Po)$ d'atomes de ^{210}Po et une quantité $N_o(Pb)$ atomes de ^{206}Pb.

a) Exprimer, les quantités de chaque élément à l'instant t soit $N(Bi)(t)$, $N(Po)(t)$ et $N(Pb)(t)$ en fonction du temps t, des constantes λ_1 et λ_2 et de $N_o(Bi)$, $N_o(Po)$ et $N_o(Pb)$.

b) Pourquoi ne peut-on avoir, à $t = 0$, $N_o(Po) = 0$ et $N_o(Pb) = 0$?

c) En déduire à quelle date la quantité de ^{210}Po est maximale dans l'hypothèse où : $N_o(Bi) = 50 \cdot N_o(Po)$; exprimer alors le rapport $N(Po)/N_o(Po)$.

d) Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes $N(Bi)(t)$, $N(Po)(t)$ et $N(Pb)(t)$ avec les données de la question I.D.2-c et $N_o(Pb) = 0,5 \cdot N_o(Po)$.

Données : Numéros atomiques : Pb : 82 ; Bi : 83 ; Po : 84. Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$. $R(O^{2-}) = 140\ \mathrm{pm}$ et $R(Bi^{3+}) = 108\ \mathrm{pm}$, $M(Bi) = 209,0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M(O) = 16,0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, $N_A = 6,02 \times 10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$.

Les grandeurs $\Delta_f H°$ et $S°$ sont données à $298\ \mathrm{K}$ alors que les grandeurs $\Delta_{fus} H°$ le sont aux températures de changement d'état correspondants.

	$C(s)$	$CO_2(g)$	$SO_2(g)$	Bi	Bi_2O_3	Bi_2S_3	O_2
$t_{fus}(°\mathrm{C})$				271	817		
$t_{éb}(°\mathrm{C})$				1560	1890		
$\Delta_f H°(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$		–393,5	–296,8	0	–574,1	–143,1	
$S°(\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})$	5,7	213, 7	248, 1	56, 8	151, 5	200, 5	205, 0
$\Delta_{fus} H°(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$				10, 9	28, 5		

Problème II -

Dans ce problème, les trois parties sont indépendantes. Le but de ce problème est d'étudier le fonctionnement d'un moteur réel ditherme du point de vue dynamique, c'est-à-dire que la variable temps interviendra. On s'intéressera donc non seulement au travail fourni, mais aussi à la puissance fournie par le moteur.

II.A - Introduction

Un fluide décrit un cycle de Carnot entre deux sources de chaleur $T_2 = 1000\mathrm{K}$ et $T_1 = 300\mathrm{K}$. On rappelle que le cycle de Carnot est un cycle théorique ditherme constitué de deux isothermes réversibles et de deux adiabatiques réversibles. Le cycle est ici moteur, et le fluide reçoit 1000 J par cycle de la part de la source chaude.

II.A.1)Démontrer l'expression du rendement du moteur. Effectuer l'application numérique.

II.A.2)Quel est le travail fourni, W^f, par le moteur au cours d'un cycle ? Effectuer l'application numérique.

II.A.3)Comment réalise-t-on une isotherme réversible au contact d'une source de chaleur ? Combien cela prend-il de temps théoriquement ?

II.A.4)Quelle est la puissance théorique de ce moteur ? Quel temps théorique Δt faut-il pour soulever une masse de 22 kg de 1 m de hauteur ? Conclusion.

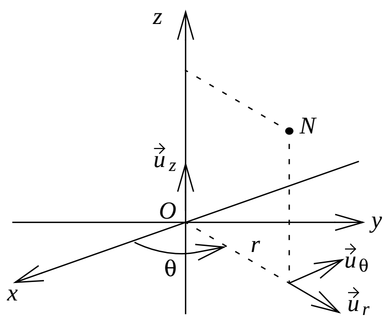
II.B - Diffusion thermique à travers un cylindre

Un matériau, de conductibilité thermique λ, remplit l'espace compris entre deux cylindres infinis coaxiaux d'axe Oz, de rayons R_1 et R_2 ($R_1 > R_2$). La face intérieure est maintenue à la température T_i, la face extérieure à la température T_e. On rappelle que la loi de Fourier concernant la diffusion thermique est $\vec{j}(N) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T(N))$. Dans tout le problème, l'espace sera repéré par un repère cylindrique de centre O, $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$; un point N de l'espace a donc pour coordonnées (r, θ, z). On rappelle l'expression du gradient sur la base locale des coordonnées cylindriques : $\overrightarrow{\text{grad}}(f(r, \theta, z))$, $\left(\frac{\partial f}{\partial r}, \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}, \frac{\partial f}{\partial z}\right)$. On se place en régime stationnaire.

II.B.1)Quelle est la signification physique du signe “moins” dans la loi de Fourier ?

II.B.2)Déterminer la direction du vecteur $\vec{j}(N)$ en tout point N de l'espace.

II.B.3)De quelles variables d'espace dépend le vecteur $\vec{j}(N)$?



II.B.4)

a) Montrer sans calcul que la norme de $\vec{j}(N)$ est inversement proportionnelle à r pour l'espace compris entre les deux cylindres.

b) Déterminer $T(N)$ et $\vec{j}(N)$ pour l'espace compris entre les deux cylindres.

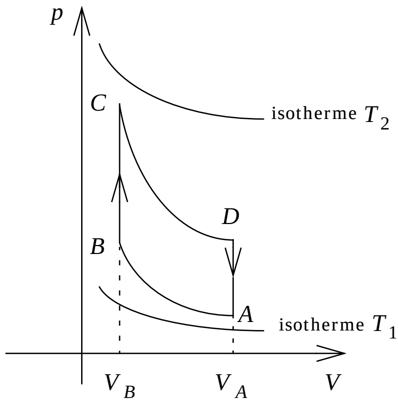
II.B.5)Soit une longueur h du cylindre de rayon R_1. Montrer que le transfert thermique, δQ, reçu pendant dt par l'intérieur de ce cylindre, et pour une longueur h, est proportionnel à la différence des températures $T_e - T_i$ et à dt. Trouver ce coefficient de proportionnalité β en fonction de h, λ, R_1 et R_2.

II.C - Etude dynamique d'un moteur ditherme

Un moteur ditherme fonctionne entre deux sources selon un cycle quasistatique (ci-contre), constitué de deux adiabatiques et de deux isochores. Les températures des sources sont T_2 (source chaude) et T_1 (source froide), avec $T_2 > T_1$. Le cycle est décrit par n moles d'un gaz parfait de capacité thermique molaire à volume constant C_v constante. Pour ce gaz $C_p/C_v = \gamma = 1,4$.

Les différentes phases du cycle sont :

- Phase AB : compression adiabatique quasistatique de durée Δt ; Δt est une grandeur variable ;
- Phase BC : contact du gaz avec la source chaude T_2 par l'intermédiaire des parois $\mathcal{C}_2$ du cylindre qui le contient pendant le temps Δt ;
- Phase CD : détente adiabatique quasistatique de durée Δt ;
- Phase DA : contact du gaz avec la source froide T_1 par l'intermédiaire des parois $\mathcal{C}_1$ du cylindre qui le contient pendant le temps Δt.



On donne en annexe un mécanisme sommaire permettant de réaliser ce cycle ; la compréhension de cette annexe n'est pas indispensable à la résolution du problème. On notera simplement qu'à un cycle correspond un tour de l'arbre moteur. Chaque grandeur - pression p, volume V et température T - du gaz en un point du cycle sera indicée par la lettre de ce point. On notera "a" le rapport volumétrique $V_A/V_B = V_D/V_C = a$. On donne : $T_1 = 300\mathrm{K}$, $T_2 = 1000\mathrm{K}$, $a = 10$, $n = 0{,}05\ \mathrm{mol}$, constante des gaz parfaits $R = 8,31\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

II.C.1)Bilans thermodynamiques. Pour cette question, on prendra $T_A = 350\mathrm{K}$ et $T_C = 900\mathrm{K}$.

a) Le cycle est-il réversible ? Justifier sans calcul en trois lignes maximum.

b) Déterminer les transferts thermiques reçus par le gaz au cours de chaque phase en fonction des grandeurs aux points A et C.

c) Déterminer la variation d'entropie du gaz au cours de chaque phase. Déterminer les variations d'entropie de chaque source au cours du cycle.

d) Quelle est la variation d'entropie du système constitué de l'ensemble des sources et du gaz au cours d'un cycle ? Application numérique. Commenter.

Dans la suite du problème T_A et T_C ne sont plus fixées. Que les transferts thermiques aient lieu avec l'une ou l'autre des sources, on supposera que, pendant une durée dt infinitésimale, à l'instant t, ils sont de forme $\delta Q_2 = \alpha(T_2 - T(t))dt$ au cours de la phase BC, et $\delta Q_1 = \alpha(T_1 - T(t))dt$ au cours de la phase DA, où $T(t)$ est la température du gaz à t et α est une constante positive. On prendra $\alpha = 45\mathrm{JK^{-1}s^{-1}}$ pour les applications numériques.

II.C.2)De quelles grandeurs dépend α ?

II.C.3)Les températures en A et C.

a) Déterminer une relation entre T_1, T_A, T_D, τ et Δt. On posera $\tau = \dfrac{nC_v}{\alpha}$. Que représente τ ?

b) Déterminer une relation entre T_2, T_B, T_C, τ et Δt.

c) Déduire des questions précédentes T_C et T_A en fonction de T_1, T_2, τ, a, γ et Δt.

II.C.4)Les cycles réels limites.

a) Quelles sont les limites de T_A et de T_C lorsque Δt tend vers zéro ? On les notera T_A' et T_C'. Quelle relation existe-t-il entre T_A' et T_C' ? Commenter.

b) Quelles sont les limites de T_A et de T_C lorsque Δt tend vers l'infini ? On les notera T_A'' et T_C''.

c) Représenter graphiquement, dans le diagramme (p, V), les deux cycles limites (pour Δt tendant vers zéro, puis pour Δt tendant vers l'infini) ; on fera figurer impérativement les isothermes T_2 et T_1 sur le graphique.

d) Quel est le travail fourni par le moteur, noté W^f_{min} dans le cas où Δt tend vers zéro ?

e) Quel est le travail fourni par le moteur, noté W^f_{max} dans le cas où Δt tend vers l'infini ? Exprimer W^f_{max} en fonction de T_1, T_2, a, n et C_v. Dans ce cas limite, le moteur est-il réversible ? Donner la valeur numérique de W^f_{max}.

f) Que pensez-vous de la puissance réelle du moteur dans chacun de ces cas limites ?

II.C.5) La puissance du moteur.

a) Déterminer le travail fourni par le moteur, W^f, au cours d'un cycle, en fonction de W^f_{max}, Δt et τ. En déduire l'expression de la puissance P du moteur.

b) Représenter graphiquement la puissance P du moteur ainsi que le travail fourni, W^f, en fonction de Δt.

c) Critiquer la puissance trouvée pour Δt tendant vers zéro. Déterminer une expression de la valeur supérieure de la puissance du moteur, notée P_{max}.

II.C.6)Etude en charge. Le travail du moteur est transmis sans perte à un arbre S, d'inertie négligeable. Le moteur entraîne une charge qui peut se résumer en un couple de norme Γ.

a) En pratique, un arbre de moteur est soit pesant, soit lié à un volant d'inertie. Quel est l'intérêt thermodynamique de ce volant d'inertie ?

b) Quelle est la relation entre P et Γ en régime stationnaire ?

c) Quelle est la charge maximale Γ_{max} que peut entraîner le moteur ?

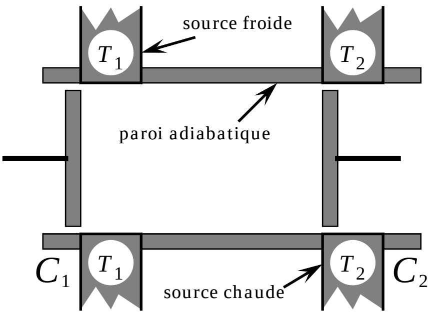
d) La charge Γ étant inférieure à Γ_{max}, déterminer la période de rotation de l'arbre du moteur.

e) Représenter graphiquement la période de rotation du moteur en fonction de la charge Γ. Commenter.

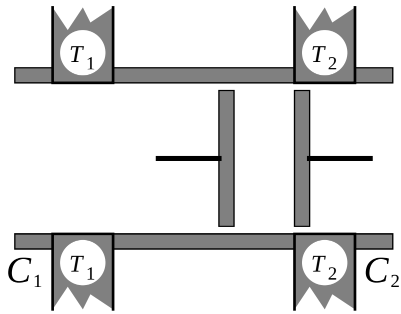
f) Sur l'arbre du moteur se trouve une poulie de rayon 5 cm, sur laquelle est enroulé un fil inextensible lié à une masse de 22 kg, et ceci afin d'élever la masse. En régime permanent, déterminer le temps nécessaire pour élever de 1 m la masse de 22 kg. On prendra $g = 9,81 \mathrm{ms}^{-2}$.

Annexe

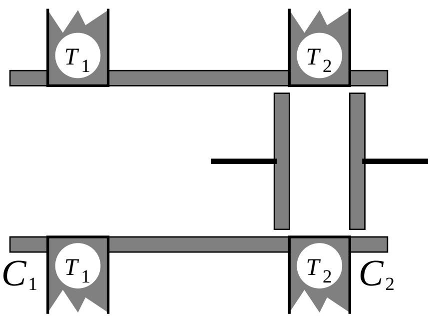
1) Phase DA, contact avec la source froide :



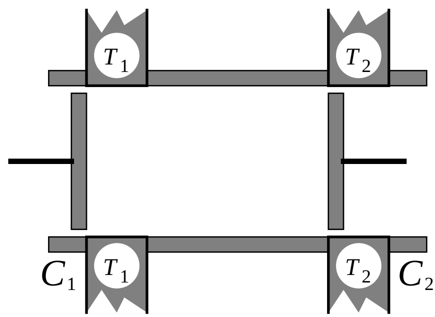
2) Fin de la compression adiabatique, juste avant le point B :



3) Glissement simultané des deux cylindres, mise en contact avec la source chaude, point B ; puis contact avec la source chaude jusqu'au point C :



4) Détente adiabatique, phase CD :



••• FIN •••