Physique –Chimie MP (2005)

Partie I –

I-A Etude structurale

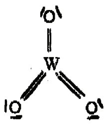
1)a- $1s^2 2s^2 2p^6\, 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10}\, 5p^6\, 6s^2 4f^{14} 5d^4$ ou $[Xe]\, 4f^{14} 5d^4 6s^2$

b- élément de transition car couche 5d incomplète

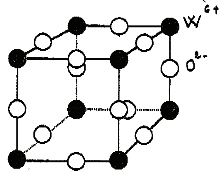
c- en perdant 6 è des couches 6s et 5d (il acquiert une structure stable)

---

2) molécule plane , angle de 120°



ion W^{6+} $8\times(1/8) = 1$ et O^{2-} $12\times(1/4) = 3$

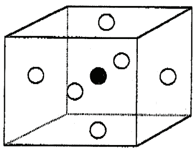


3) a- maille

b- coordinence W/O : 6 (octaèdre)

O/W : 2 ($\in$ à 2 octaèdres)

- par translation ,W^{6+}est au centre du



cube et

O^{2-} au centre des faces

c- compacité $C = (1/a^3)\,[3\times(4/3)\,\pi\, r_o^3 + (4/3)\,\pi r_w^3\,]$ avec $a = 2(r_w + r_o) = 388$pm

$C = 0.51(1)$ structure non compacte

*rayons des cations M^+ :milieu des faces $r_{ion} \le (a - 2\, r_o)/2 = 62$ pm

centre du cube $r_{ion} \le (a\sqrt{2} - 2\, r_o)/2 = 142.3$pm, c'est le site occupé

I-B Electrochromisme

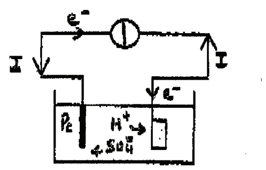
1)x(max théorique)=1

2)minimum d'absorption pour λ=400nm, la substance transmet cette λ , d'où sa couleur bleue

3) $x\, M^+ + WO_3 + x\, e^- = M_xWO_3$, fractions W^{6+}réduits en W^{5+} : 100 x %

4)

une réduction se produit donc cathode



b)au niveau de la cellule : $x\, M^+ + WO_3 + x\, e^- \Leftrightarrow M_xWO_3$

au niveau du platine : $H_2O \Leftrightarrow 2H^+ + 1/2\, O_2 + 2\, e^-$

5) a- (n :nbre de moles de WO_3 transformés) S $Q = x\, n\, F = x\, F\, (\mu l\, S / M)$, $Q = x\, F\, \dfrac{\mu l}{M}$

b- la courbe A =f(Q) présente une asymptote $\forall\ \lambda$, donc la concentration de la substance qui absorbe n'évolue plus. $Q_{lim} = 26$ mC.cm^{-2} (entre 20 et 26)

c- $x_{lim} = \dfrac{Q_{lim} M}{2F\mu l} = 0.5$, formule du bronze $M_{0.5}WO_3$

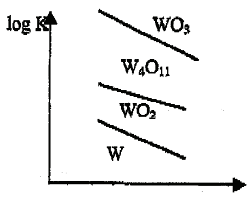
d- au début de l'insertion, les courbes sont assimilables à des droites passant par l'origine donc A est proportionnelle à Q et Q à la concentration en M_xWO_3 donc Beer-Lambert vérifiée pour Q > 8 , courbes non linéaires mais des réactions parasites consomment des charges ,A n'est plus proportionnelle à C , mais Beer-Lambert pas forcément mise en défaut.

6)a- transport plus facile si l'état physique est solide ;(mais moins bon transport des charges)
b- platine non transparent , cher
les 2 électrodes doivent être simultanément transparentes et colorées , au platine ,oxydation donc forme réduite incolore d'où IrO_x ou $Ni(OH)_2$; IrO_x de préférence car bleue aussi .
c- $SQ_{lim} = I\,\Delta t$; $\Delta t = 13$ s , temps de réponse trop long .

I –C Elaboration de la poudre de tungstène métallique

1)a- no : W (0) ; WO_3 (+VI) ; W_4O_{11}(+5.5 soit 2 à +VI et 2 à +V) ; WO_2 (+IV)
 * pour chaque étape , il y a diminution du no , donc réduction
b- couleur bleue : en accord avec le fait que W a un no de VI ou V

2) a- les 3 équilibres ne sont pas simultanés car la valeur numérique de P_{H2o}/P_{H2} est différente ($K_1 \neq K_2^{1/3} \neq K_3^{1/2}$)
b- justification avec $\Delta_rG°$ ou A°….



3) a- $\Delta_rG°_3 = 42{,}5 - 32{,}3.10^{-3}T$ kJ.mol^{-1}
$\Delta_rH°_3 = 42{,}5$ kJ.mol^{-1} >0 endothermique
$\Delta_rS°_3 = 32{,}3$ J.mol^{-1}K^{-1} faible car pas de variation du nombre de moles gazeuses
b- $K°_3 = 0{,}88 \neq 1$ donc T = 1000°C est voisine de la température d'inversion
c- * $A = -\Delta_rG°_3 - 2RT\ln(P_{H2O}/P_{H2}) > 0$ d'où $P_{H2O}/P_{H2} < 0{,}938$
 * l'excès de H_2déplace l'équilibre ds le sens de la formation de W
 * la méthode à contre-courant permet que le mélange le + pauvre en WO_2rencontre H_2 pur valable pour les 2 autres réactions , il faut déshydrater H_2 pour que P_{H2} soit maxi

---

Partie II

II-A Forces thermodynamiques

1) *Cas de la conduction thermique pure*

a- pb unidimensionnel si isolation latérale

régime stationnaire $[\mathbf{j_q}(x)\,\Sigma\,\mathbf{u_x} - \mathbf{j_q}(x+dx)\,\Sigma\,\mathbf{u_x}] = 0$, d'où $\mathbf{j_q}(x) = \mathbf{j_q}(x+dx)$

b- bilan entropique : $dS = \delta S_{entrant} - \delta S_{sortant} + \delta S_{création}$

$$= \left[\frac{j_q(x)\Sigma u_x}{T(x)} - \frac{j(x+dx)\Sigma u_x}{T(x+dx)}\right] dt + \delta S_{création} = 0 \text{ en régime}$$

stationnaire

* d'où δS_e (1^{er} terme entre crochet) et $\delta S_{création} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{j_q}{T}\right] \Sigma\, dx\, dt$,or j_q indépendant de x

* d'où $\sigma = \frac{\delta S_{créat}}{\Sigma dx dt} = j_q \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{T}\right)$,

* dimension $L^{-1}MT^{-3}\theta^{-1}$ ou $WK^{-1}m^{-3}$

* sens de σ : traduit que le système est le siège d'un phénomène irréversible et $\sigma \geq 0$

c- ($\sigma = (4[T_L - T_o]^2)/(L^2 [T_L + T_o]^2)$) $\sigma = 200 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-3}$

2) *Cas de la conduction électrique pure*

a-conservation de la charge électrique en rég stationnaire : div $\mathbf{j} = 0$, $dj/dx = 0$, $j_e$uniforme

b- $\frac{dP}{d\tau} = \frac{dP}{\Sigma dx} = \mathbf{j_e}.\,\mathbf{E}$, soit $dP = \mathbf{j_e}.\,\mathbf{E}.\Sigma\, dx$

en régime stationnaire : $\delta W + \delta Q = 0$ et $\delta Q/T + \delta S_{créat} = 0$,

$$\delta S_{créat} = -\delta Q/T = +\delta W/T = (\mathbf{j_e}.\,\mathbf{E}\, d\tau\, dt)/T$$

$\sigma = \mathbf{j_e}.\,\mathbf{E}/T$

c- $\mathbf{E} = -\nabla V$, $\sigma = -\mathbf{j_e}\nabla V/T$ soit $\sigma = \mathbf{j_e}.\,\boldsymbol{\varphi_e}$

d- $\sigma = j_e^2/(\gamma T) = I^2/(\Sigma^2\, T\, \gamma) = 0{,}578 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-3}$

II-B Théorie de la réponse linéaire d'Onsager

1) loi de Fourier $\mathbf{j_e} = -\lambda\, \nabla T$ ou loi d'Ohm $\mathbf{j_e} = -\gamma\, \nabla V$

2)a- $L_{ee} = \gamma\, T$

b- à $\mathbf{j_e} = 0$, $L_{eq}\boldsymbol{\varphi_q} = -L_{ee}\boldsymbol{\varphi_e}$ (avec $\nabla(1/T) = -\nabla T/T^2$) , $L_{qe} = L_{eq} = L_{ee}\varepsilon\, T$

et $\mathbf{j_q} = L_{qq}(-\nabla T/T^2) + L_{ee}\varepsilon\, T\,(-\nabla V/T) = -\lambda\, \nabla T$ et $\nabla V = -\varepsilon\, \nabla T$, $L_{qq} - L_{ee}\varepsilon^2\, T^2 = \lambda T^2$

c- $\mathbf{j_q} = -(\lambda + \gamma\varepsilon^2 T)(\nabla T) - T\gamma\varepsilon\, \nabla V$ et $\mathbf{j_e} = -\gamma\, \varepsilon\, \nabla T - \gamma\, \nabla V$ d'où la relation $\mathbf{j_q} = \ldots$

la loi de Fourier n'est valable qu'en l'absence de courant électrique dans le milieu.

3) *Effet Peltier*

a-puis. reçue par la sce froide $P_p^F = [\mathbf{j_q}(x_n) - \mathbf{j_q}(x_p)]\,\Sigma = [(\varepsilon_n - \varepsilon_p)\, T_F\, I/\Sigma]\,\Sigma = [(\varepsilon_n - \varepsilon_p)\, T_F\, I$

b-* $P_p^F < 0$ la source froide cède de la puissance à la plaque

* on inverse I , $P_p^F > 0$, c'est la source qui reçoit la puissance

* 1^{er} cas pour réaliser un réfrigérateur

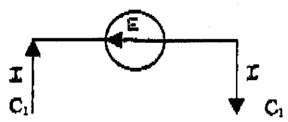
II-C Etude d'un réfrigérateur à effet Peltier

1) a-* puissance reçue par la source chaude $P_p^C = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)\, T_c\, I$

* puissance fournie par le générateur $P_e = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)\, I\, (T_c - T_F)$

b- $P_p^F = -0{,}53$ W , $P_e = 0{,}039$ W

c-$P_e = U\, I$ avec $U = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)\,(T_c - T_F) = 7{,}8$ mV et résistance interne nulle



d-* efficacité $e = \frac{P_p^F}{P_e} = \frac{T_F}{T_c - T_F} = 13.65$

* e_f(Carnot) $= \frac{T_F}{T_c - T_F}$, le fonctionnement du module est réversible

2) a- $[\Sigma\,(j_q(x) - j_q(x+dx))] + P_j = 0$ soit $\Sigma\,(-\frac{\partial j_q}{\partial x}dx) + (\mathbf{j_e}.\mathbf{E})\,\Sigma dx = 0 \Rightarrow \frac{\partial j_q}{\partial x} = \mathbf{j_e}.\mathbf{E}$

avec (4) sur l'axe des x : $j_q = -\lambda_n \frac{\partial T}{\partial x} + \varepsilon_n(T)\,T\,\frac{I}{\Sigma}$ et $\mathbf{E} = [\mathbf{j_e} + \varepsilon\gamma\mathbf{\nabla T}](1/\gamma)$ et $j_e = I/\Sigma$

$-\lambda_n d^2T/dx^2 + I/\Sigma\,[\varepsilon_n dT/dx + T d\varepsilon_n/dT.dT/dx] = \frac{I}{\Sigma}(\frac{j_e}{\gamma} + \varepsilon_n\frac{dT}{dx}) = \frac{I^2}{\Sigma^2\gamma} + \frac{I}{\Sigma}\varepsilon_n\frac{dT}{dx} \Rightarrow$ eq différentielle de l'énoncé.

b- $d^2T/dx^2 = -I^2/(\lambda_n\gamma_n\Sigma^2) \Rightarrow T(x) = -\frac{I^2}{\lambda_n\gamma_n\Sigma^2}x^2/2 + (T_F - T_c)\,x/L + \frac{I^2}{\lambda_n\gamma_n\Sigma^2}Lx/2 + T_c$

$P_n^F = \mathbf{j_q}(x=L)\,\Sigma\,\mathbf{u_x} = -\Sigma\,\lambda_n dT/dx(x=L) \Rightarrow$ énoncé

c- 1er terme : conduction thermique , 2ème : effet Joule avec un coefficient ½

3)a- avec le semi-conducteur p : $P_p^F = \mathbf{j_q}(x=0)\,\Sigma\,\mathbf{u_x} = -j\,\Sigma = +\Sigma\,\lambda_p dT/dx(x=0)$

+ analogie λ_n<->λ_p et γ_n<->γ_p , $P_F = (\varepsilon_n - \varepsilon_p)I\,T_F + G\,(T_c - T_F) + RI^2/2$

b- R : résistance électrique des 2 barres de semi-conducteur en série

G …. thermique …………………… en parallèle (extrémités soumises à la même différence de température)

c-$R = 5{,}23.10^{-3}\Omega$ et $G = 1{,}2.10^{-2} W.K^{-1}$, précautions : éviter des ddp de contact ou des gradient de température

d- à $T_F = 273K$, $P_F = -0.227\ W<0$ la source froide cède de la chaleur à la jonction

à $T_F = 253K$, $P_F = 0{,}052W$ le système ne fonctionne plus en réfrigérateur

approximations non validées car effet Joule (0.065 W) , conduction thermique (0.24 ou 0.48) et effet Peltier ($1.95.10^{-3}$W) .

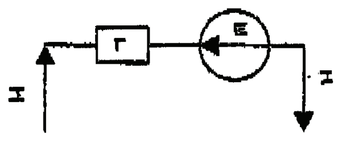
e-T_{mini} quand $P_F = 0$, $T_F = \frac{GT_c + RI^2/2}{G - (\varepsilon_n - \varepsilon_p)I}$, $T_F = 256{,}6$ K

4) a- $P_C = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)I\,T_c + G\,(T_F - T_C) + RI^2/2$

$P_e = P_C + P_F = 0{,}17$ W

b- $e = \frac{P_f}{P_e} = 1.33 << 13.6$ à cause de l'effet Joule et de la conduction thermique

c- $P_e = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)\,I\,(T_C - T_F) + RI^2 = U\,I + r\,I^2$ avec $U = (\varepsilon_p - \varepsilon_n)(T_C - T_F) = 7{,}8$ mV et $r = R = 5.22.10^{-3}\Omega$.



5) nombre de modules : 50/(0.227) = 220.27 , soit N = 221 modules

montage en série (ou parallèle) du point de vue électrique et
en parallèle ….. .. thermique .