DS Sciences Physiques MathSpé

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

Sujet

Cycles moteurs de Carnot et de Beau-de-Rochas et Otto.	2
I.Machine ditherme	2
II.Entropie d'un gaz parfait.	3
III.Cycle de Beau de Rochas et Otto.	3
IV. Entropie créée au cours du cycle.	
Alternateur de bicyclette	5
I.Principe.	5
A.Étude théorique.	5
B.Applications numériques.	6
II.Réalisation pratique	6
Les oxydes de cuivre.	11
I.Configuration électronique du cuivre	11
II.Les oxydes	11
A.Réactions d'oxydation du cuivre.	11
B.Dismutation de l'oxyde de cuivre I.	12
C.Diagramme d'Ellingham.	1.0
	12
D.Aspect experimental	13

Cycles moteurs de Carnot et de Beau-de-Rochas et Otto

On désignera par γ (supposé constant) le rapport des capacités thermiques molaires isobare C_P et isochore C_V avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Dans le problème, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits de rapport y=7/5 constant. Les transformations sont considérées comme mécaniquement réversibles. On compare les efficacités des cycles moteurs de Carnot et de Beau de Rochas.

I. Machine ditherme

Une masse m de gaz, constituée principalement d'air, subit un cycle moteur entre deux sources thermiques, l'une la source froide à la température $T_f = 290\,K$, l'autre la source chaude à la température $T_c = 1450\,K$.

- 1. Exprimer les bilans d'énergie et d'entropie au cours d'un cycle. On introduira les quantités algébriques suivantes, relatives à un cycle : W, Q_f , Q_c , S_p ; W est le travail reçu (algébriquement) par le fluide (si W>0, il est effectivement reçu par le fluide, si W<0, il est effectivement fourni par le fluide). De même Q_f est la chaleur reçue par le fluide de la part de la source froide ; Q_c est la chaleur reçue par le fluide de la part de la source chaude. S_p désigne l'entropie produite.
- 2. Rappeler les signes de W, Q_f , Q_c , S_p dans ce cas du moteur thermique.
- 3. Établir l'expression de l'efficacité η du moteur (appelée aussi rendement thermodynamique ou même souvent très improprement : rendement), en fonction de T_c , T_f , Q_c et S_p .
- 4. Le cas idéal:
 - Démontrer l'existence d'une efficacité maximale pour un moteur ditherme les températures T_c , T_f étant fixées et donner l'expression de cette efficacité maximale η_C (encore appelée : rendement de Carnot). Calculer sa valeur numérique ici.
 - Justifier la nature des transformations dans ce cycle ditherme à efficacité maximale ou cycle de Carnot (exemple: isotherme, adiabatique réversible, adiabatique irréversible , isochore, isobare...etc).
 - Que penser de la durée d'une transformation isotherme. Que peut-on alors prévoir quant à la puissance théorique fournie par un moteur fonctionnant selon un cycle de Carnot. Conclure.
- 5. On compare deux moteurs dithermes, fonctionnant avec les mêmes sources T_c et T_f pour une même quantité de chaleur Q_c .
 - Le premier fonctionne selon le cycle théorique de Carnot. Quel est le travail fourni par ce moteur W'_{rev} en fonction de Q_c , T_c et T_f .
 - ullet Pour le second, on donne la valeur de S_p .Quel est le travail fourni par ce moteur W'_{ir}

en fonction de Q_c , T_c , T_f et S_p .

• On décide de définir le rendement de ce second moteur par $r=\frac{W'_{ir}}{W'_{rev}}$ (rendement exergétique) . Justifier cette définition. Exprimer le rendement en fonction de η et η_C puis en fonction de Q_c , T_c , T_f et S_p .

6. Application numérique:

Sachant que le rendement (exergétique) vaut r=0.94 et que le moteur fournit un travail de $15\,kJ$ par cycle, calculer Q_c , Q_f et S_p .

II. Entropie d'un gaz parfait

- 7. Établir l'expression de la variation élémentaire de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique en fonction de sa température T et de sa pression P. Montrer que l'entropie du gaz peut s'écrire : $S(P,T)=\alpha(-\ln P+\beta\ln T)+S_0$. α étant un coefficient que l' on exprimera, en fonction du nombre n de moles et de la constante R des gaz parfaits, et β un facteur que l'on déterminera en fonction de γ . S_0 désigne une constante dont on ne s'occupe pas ici.
- 8. Déduire de l'expression obtenue pour S, la relation faisant intervenir γ entre la pression P et la température T d'un gaz parfait diatomique au cours d'une évolution isentropique.
- 9. A partir du résultat précédent, retrouver la relation entre la pression et le volume d'un gaz parfait diatomique au cours d'une évolution isentropique.

III. Cycle de Beau de Rochas et Otto

Une masse m=2.9 g de gaz parfait (air), dont la masse molaire vaut $M=29 g.mol^{-1}$, suit une évolution cyclique ABCD, constituée de deux portions adiabatiques réversibles, AB et CD, séparées par deux portions isochores, BC et DA.

En A, le gaz est à la température de la source froide donc $T_A = T_f = 290 \, K$ sous une pression $P_A = 1 \, bar$.

En C le gaz est à la température de la source chaude donc T_C = T_c = 1450K sous une pression P_C .

Le taux de compression $\alpha = V_A/V_C$ a pour valeur $\alpha = 8$.

10. Quel est le nombre n de moles de gaz décrivant le cycle ?

- 11. Représenter avec soin le cycle ABCD dans le diagramme de Clapeyron (P,V). Justifier le sens dans lequel le cycle est décrit. Quel qualificatif doit on attribuer à la transformation BC: compression, refroidissement, détente, chauffage? Préciser aussi: réversible, irréversible? Justifier. Idem pour la transformation DA.
- 12. Exprimer puis calculer les pressions, en bar, P_{C} , P_{B} et P_{D} en C , B et D .

13. Efficacité:

• Donner l'expression de la quantité de chaleur échangée Q_c avec la source chaude pendant

- un cycle en fonction de n, R, T_c , T_f , γ et α .
- Donner l'expression de la quantité de chaleur Q_f échangée avec la source froide pendant un cycle.
- Exprimer l'efficacité η de ce cycle moteur en fonction de γ et α . Application numérique.
- Déterminer le rendement (exergétique) de ce moteur.

IV. Entropie créée au cours du cycle

- 14.Donner l'expression de $S(P_C, T_C) S(P_A, T_A)$ et en déduire la variation d'entropie du gaz au cours de la transformation BC.
- 15. Donner en fonction des données l'expression de l'entropie créée au cours de la transformation BC.
- 16. Donner en fonction des données l'expression de l'entropie créée au cours de la transformation DA.
- 17. Retrouver le rendement (exergétique) en utilisant la formule démontrée précédemment exprimant le rendement (exergétique) en fonction de Q_c , T_c , T_f et S_p .

Alternateur de bicyclette

I. Principe

On peut représenter un alternateur de bicyclette de la façon suivante :

- Un aimant permanent, centré en O, assimilable à un dipôle magnétique de moment \vec{M} tourne dans le plan (O, \vec{y}, \vec{z}) en faisant avec l'axe (O, \vec{y}) un angle $\theta = \omega t$, avec ω constante.
- Une bobine plate comportant N tours de fil (chaque tour étant assimilable à une spire de rayon a), de résistance r et d'inductance L est placée dans le plan (O, \vec{x}, \vec{z}) , centrée en O, sa normale étant dans le sens de \vec{y} . Cette bobine, branchée en série avec une résistance R représentant les lampes de la bicyclette, est parcourue par un courant i(t).

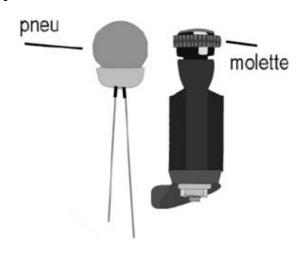
(On rappelle qu'un dipôle magnétique de moment \vec{M} est équivalent à une boucle de courant $\vec{M} = I \vec{S}$, $||\vec{S}||$ étant supposé beaucoup plus petite que la surface d'une spire de la bobine).

A. Étude théorique

- 1. Rappeler l'expression du champ magnétique créé, en un point de son axe, par une bobine circulaire de rayon a, d'axe Oy, comportant N spires parcourues par le courant i(t); on précisera sur un schéma la signification des paramètres utilisés dans cette expression.
- 2. Exprimer le flux Φ_B du champ magnétique créé par cette bobine à travers la spire, équivalente au dipôle magnétique, de vecteur surface \vec{S} .
- 3. En utilisant les propriétés des coefficients d'inductance mutuelle \mathcal{M}_{12} et \mathcal{M}_{21} de deux circuits (1) et (2), déduire de ce qui précède le flux magnétique ϕ_M envoyé par le dipôle dans la bobine de rayon a en fonction du temps t. On exprimera le résultat en fonction de N, M, a, ω , t et de la perméabilité magnétique du vide μ_0 .
- 4. En déduire le flux total Φ traversant la bobine, puis la force électromotrice d'induction e dont la bobine est le siège, en fonction de M, N, L, a, i, ω et μ_0 .
- 5. En déduire l'équation différentielle vérifiée par i(t). En régime « permanent » (c'est à dire ici en régime sinusoïdal forcé), on aura donc $i(t)=I\cos(\omega t+\psi)$, I étant un nombre réel positif. Déterminer les expressions de I et ψ en fonction des données du problème.
- 6. Tracer le diagramme de Bode de I [représentation de $20\log(I)$ en fonction de $\log(\omega)$] et de ψ [représentation de ψ en fonction de $\log(\omega)$]. Quelle est la fonction réalisée par ce filtre ?
- 7. Soit U_R l'amplitude de la tension aux bornes de la résistance R . On pose $U_M = \lim_{\omega \to \infty} (U_R)$. Quelle est la valeur de U_M ?
- 8. Quelle est la puissance instantanée absorbée par R. En déduire la puissance électrique moyenne $< P_{\'{electrique}}>$ absorbée par les lampes de la bicyclette en fonction de $U_{\it M}$, R, L, ω , r. Remarque : < X> représente la valeur moyenne de X(t).

- 9. Rappeler l'expression du couple \vec{I} exercé sur un dipôle magnétique plongé dans un champ magnétique extérieur B uniforme. En admettant que le champ créé par la bobine est uniforme au niveau de l'aimant tournant, calculer le couple instantané qu'il faut appliquer sur l'aimant pour que la vitesse angulaire de ce dernier soit constante, ainsi que la puissance mécanique instantanée fournie correspondante en fonction de U_M , R, L, ω , r.
- 10.En passant aux valeurs moyennées dans le temps, établir la relation entre $< P_{m\'ecanique} >$ et $< P_{\'electrique} >$. Quel est le rendement de l'alternateur ainsi modélisé ?

B. Applications numériques



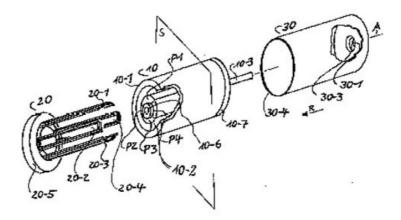
$$\mu o = 4 \pi 10^{-7} U.S.I.$$

La puissance moyenne absorbée par les lampes de la bicyclette est de 3W quand l'amplitude de la tension est de 6V. L'amplitude maximale de la tension supportée par les lampes est de 6V. L'axe de rotation de l'aimant est solidaire d'un axe mis en mouvement par le contact d'une molette de diamètre $d_m = 25 \, mm$ au contact du pneu, au voisinage immédiat de la bande de roulement. Le moment magnétique d'un aimant courant vaut $4.0 \, U.S.I.$, la bobine est réalisée en bobinant $100 \, tours$ de fils sur un support de $4 \, cm$ de diamètre. La résistance électrique obtenue est de $1 \, \Omega$

- 11. Calculer ω pour un vélo avançant à une vitesse de $15 \, km/h$.
- 12. Calculer R et L.
- 13. Calculer numériquement la quantité $\frac{R+r}{L}$. Quelle est sa signification dans le diagramme de Bode? Le fonctionnement d'un alternateur qui serait construit conformément à ce modèle théorique serait-il satisfaisant?

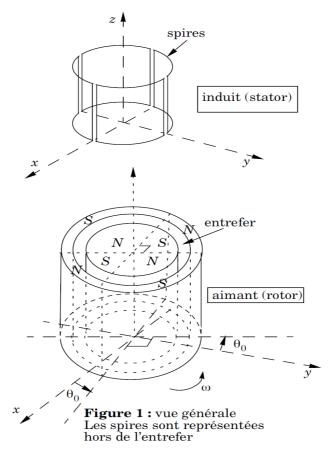
II. Réalisation pratique

Un inventeur a déposé à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) dans le courant de l'année 2000, le brevet suivant, pour un « alternateur sans balais à rotor extérieur » peu compréhensible en première lecture :



« La présente invention concerne un alternateur à induit extérieur sans balai, et plus particulièrement une dynamo de bicyclette, dont l'induit est constitué d'une structure à aimants permanents et d'une culasse en forme de corps de cylindre réalisée dans un matériau magnétique dur ou mou, entre lesquels aimants permanents et l'induit se trouve un passage annulaire dans lequel s'enfonce une bobine à noyau d'air encastrée à une extrémité. Afin de permettre la dissipation de la chaleur, l'induit présente des lumières ou fentes ou bien alors, par le biais d'un arbre creux de l'alternateur et de prises d'air, l'air circule et est amené au passage annulaire ou en est évacué. Lors de l'entraînement d'un alternateur à induit extérieur sans balai au moyen d'un induit multipolaire et d'une bobine, laquelle comporte un nombre de pôles identique à celui de ses enroulements, les enroulements à bobine ou une partie d'entre eux sont mis en circuit selon la combinaison souhaitée soit parallèlement les uns aux autres soit en série en fonction de la fréquence de la tension alternative qui est obtenue. Grâce à cela, il en résulte une augmentation de la tension d'alternateur ou du rendement électrique.»

La suite de ce problème se propose d'étudier théoriquement ce dispositif, en le modélisant ainsi (voir figures ci-après).



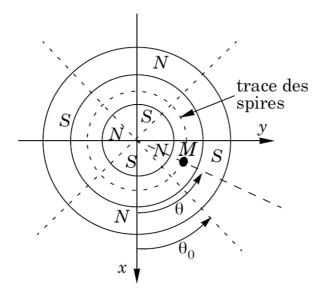


Figure 1 bis : vue générale de dessus

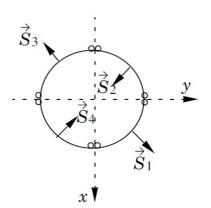


Figure 2 : Induit vu de dessus

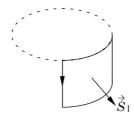


Figure 3 : Spire \overrightarrow{S}_1 seule

L'induit est formé de quatre spires indépendantes, reliées électriquement en série. Chaque spire est constituée de N tours de fil, géométriquement disposés sur deux segments parallèles à l'axe des cylindres, et deux arcs de cercle centrés sur l'axe reliant les segments verticaux. Le fil est bobiné de façon telle que les normales de deux spires adjacentes soient de sens contraire selon \vec{u}_r . La hauteur de chaque spire sera notée h, et le rayon de l'arc de cercle a.

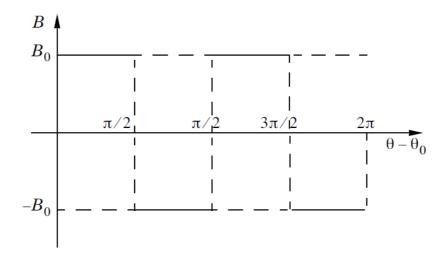
L'ensemble de ces quatre spires est immobile par rapport au repère Oxyz.

Le rotor est un cylindre aimanté tournant à vitesse angulaire constante ω . autour de l'axe Oz. Ce cylindre présente un entrefer ayant la forme d'une gorge cylindrique dans laquelle l'ensemble des quatre spires peut se placer.

Remarque : Les indications des pôles Nord et Sud sont représentés pour des raisons de commodité sur la *figure* 1 et la *figure* 1 bis dans le plan supérieur des aimants (parallèle à *xOy*), mais les pôles sont en réalité au niveau des surfaces cylindriques situées dans l'entrefer, créant ainsi dans ce dernier un champ radial.

Soit θ l'angle permettant de repérer un point situé sur une des surfaces S_i , θ_0 l'angle de rotation du rotor aimanté par rapport au repère Oxyz.

Le champ magnétique \vec{B} créé dans l'entrefer sera supposé radial, son module indépendant de z sur toute la hauteur de chaque spire, et dont la dépendance en fonction de $\theta-\theta_0$ est représentée par la fonction représentée ci-dessous.

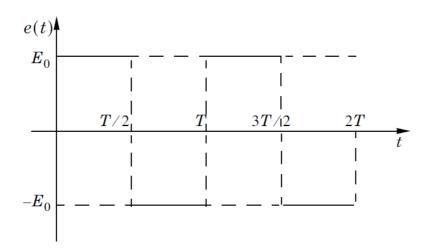


14. Montrer que pour la spire S_1 correspondant à $\theta \in (0, \pi/2)$, le flux ϕ_1 a pour expression :

$$\operatorname{si}\left(\theta_{0} \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]\right) : \phi_{1} = N h a \left(\frac{\pi}{2} - 2 \omega t\right) B_{0}$$

$$\operatorname{si}\left(\theta_{0} \in \left[\frac{\pi}{2}, \pi\right]\right) : \phi_{1} = N h a \left(2 \omega t - \frac{3 \pi}{2}\right) B_{0}$$

- 15. En déduire la loi de variation du flux créé par la rotation de l'aimant dans les 4 spires du stator en fonction du temps. On représentera ce flux total Φ_{ext} en fonction du temps en précisant sur le graphique les points remarquables.
- 16.Montrer que la force électromotrice d'induction due au mouvement de l'aimant par rapport au stator admet la représentation ci-dessous, ou E_0 et T seront exprimés en fonction de ω , N , h , a et B_0 .



- 17.On suppose que l'ensemble des quatre spires en série est équivalent à une bobine d'inductance L et de résistance r. Dessiner le circuit électrique équivalent au dispositif étudié. En déduire l'équation différentielle vérifiée par le courant i(t) circulant dans le stator.
- 18. Exprimer i(t) dans les deux intervalles $\left[0,\frac{T}{2}\right]$ et $\left[\frac{T}{2},T\right]$, en introduisant deux constantes d'intégration A_1 et A_2 .
- 19. Pour déterminer le régime permanent, écrire les deux équations portant sur A_1 et A_2 permettant l'existence de ce régime. On posera, pour simplifier les expressions : $\delta = \exp\left(-\frac{\pi}{2\,\omega\,\tau}\right) \text{ ou } \tau \text{ est une grandeur qu'on exprimera en fonction de } L \text{ , } R \text{ et } r \text{ .}$ En déduire les expressions de A_1 et A_2 .
- 20. En déduire dans le cas du régime permanent les expressions de i(t) dans les deux intervalles $\left[0, \frac{T}{2}\right]$ et $\left[\frac{T}{2}, T\right]$.
- 21. Applications numériques :

On donne: $L=10 \, mH$, $R+r=7 \, \Omega$, $\omega=333 \, rad/s$, N=20, $h=5 \, cm$, $a=2 \, cm$

- Calculer τ , T/2 , δ
- En déduire que les valeurs extrêmes de i(t) sont pratiquement atteintes au cours du fonctionnement.
- Calculer B_0 permettant d'obtenir $E_0 = 6V$
- Sachant que le champ magnétique dans l'entrefer d'un aimant courant peut atteindre $0.5\,T$, conclure sur la faisabilité du dispositif.

Les oxydes de cuivre

I. Configuration électronique du cuivre

Le numéro atomique du cuivre est Z=29.

- 1. Donner la configuration électronique fondamentale de l'élément cuivre en suivant le principe de Pauli, la règle de Klechkowski, la règle de Hund. On regroupera ensuite les premiers électrons sous la forme [Ar], symbole de l'argon, gaz rare qui précède le cuivre dans la classification périodique.
- 2. Précisez quels seraient les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 3. En fait, le cuivre présente une anomalie dans sa configuration électronique fondamentale et celleci ne laisse apparaître qu'un seul électron de valence. Donner la configuration électronique fondamentale réelle du cuivre.

II. Les oxydes

Données thermodynamiques

Température thermodynamique : $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard indépendantes de la température.

	Cu(s)	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$	$Cu_2O(s)$	CuO(s)
$\Delta_f H \circ (kJ.mol^{-1})$				-241,8	-168,6	-157,3
$S \circ m(J.K^{-1}.mol^{-1})$	33,32	130,6	205,1	188,8	93,17	42,65

 $R=8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

A. Réactions d'oxydation du cuivre

- 4. On étudie l'oxydation du cuivre solide. Écrire les équations-bilans des deux réactions suivantes :
 - Réaction (1) : réaction d'oxydation du cuivre solide Cu(s) en oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$, rapportée à une mole de dioxygène gazeux.
 - Réaction (2) : réaction d'oxydation du cuivre solide Cu(s) en oxyde de cuivre II CuO(s) , rapportée à une mole de dioxygène gazeux.
- 5. Enthalpie libre standard:
 - Calculer:

L'enthalpie standard de la réaction (1).

L'entropie standard de la réaction (1).

- Exprimer, en fonction de la température T, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_1$ de la réaction (1) en précisant l'unité.
- Déplacement de cet équilibre (1)

Rappeler la loi de modération de Le Châtelier concernant la pression. Que peut-on en déduire quant à l'influence de la pression à température constante sur cet équilibre ?

Rappeler la loi de modération de Van't Hoff concernant la température. Quelle est l'influence de la température à pression constante sur cet équilibre ?

• Exprimer, pour la réaction (2), l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_2$ en fonction de T.

6. Pression de corrosion:

- Calculer la pression minimale P_{O2} nécessaire pour oxyder le cuivre solide Cu(s) en oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$ à 298K .
- Par un calcul, en partant de l'affinité, justifier que cette pression est bien un minimum.
- Conclure quant à la possibilité d'oxydation du cuivre à l'air ambiant en oxyde de cuivre I.
- Mêmes questions pour l'oxydation du cuivre en oxyde de cuivre II.

B. Dismutation de l'oxyde de cuivre I

On cherche à savoir si l'oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$ est stable vis-à-vis de sa dismutation.

- 7. Écrire l'équation-bilan de l'équilibre de dismutation de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$ en cuivre métal Cu(s) et oxyde de cuivre II CuO(s) rapportée à une mole de $Cu_2O(s)$. Cette équation-bilan sera notée réaction (3).
- 8. Montrer que l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_3$ s'exprime en fonction de $\Delta_r G^\circ_1$ et $\Delta_r G^\circ_2$. Déterminer $\Delta_r G^\circ_3$.
- 9. Montrer que l'existence simultanée des trois solides $Cu_2O(s)$, Cu(s), CuO(s), est impossible à toute température. Conclure aussi quant à la stabilité de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$.

C. Diagramme d'Ellingham

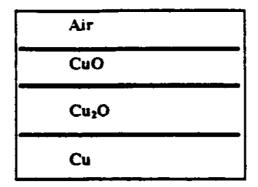
- 10.Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O(s)$ en oxyde de cuivre II CuO(s), notée réaction (4), rapportée à une mole de dioxygène gazeux.
- 11. Montrer que l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_4$ s'exprime en fonction de $\Delta_r G^{\circ}_1$ et $\Delta_r G^{\circ}_2$. Déterminer $\Delta_r G^{\circ}_4$ pour la réaction (4).

On réalise un diagramme en portant en ordonnées $RT \ln(P(O_2)/P^\circ)$ et en abscisse la température en Kelvin (P° pression de référence égale à 1 bar).

12. Porter sur le diagramme les points correspondants aux équilibres (1), (2)et (4). On pourra remarquer que deux de ces trois équilibres suffisent. Hachurer le domaine d'existence de $Cu_2O(s)$ et placer les espèces cuivre Cu(s) et oxyde de cuivre II CuO(s) dans leur domaine d'existence. Justifier.

D. Aspect expérimental

- 13.On fait passer sur du cuivre un courant d'air à T sous $1 \, bar$ (on rappelle que l'air est constitué de 20% de O_2 en pourcentage molaire).
 - Tracer sur le diagramme l'isobare d'équation $RT \ln(P(O_2)_{air}/P^\circ)$ en fonction de T .
 - En déduire par lecture l'oxyde stable en fonction de la température (en supposant l'absence de changements d'états). Vérifier par calcul d'affinités pour $T=700\mathrm{K}$.
 - Est-il possible que le cuivre ne soit pas attaqué. Préciser la réponse.
- 14. Dans une enceinte vide de volume constant V = 0.5 L, maintenue à 700 K, on introduit $0.1 \, mol$ de CuO(s) et $0.05 \, mol$ de Cu(s). Déterminer l'état final du système.
- 15.Un morceau de cuivre abandonné à l'air atmosphérique noircit. Un examen de la couche superficielle montre la structure suivante:



Cette succession de couches est-elle conforme à l'étude faite dans le problème. Proposez une explication.

Réponses

Cycles moteurs

1)
$$\Delta U = 0$$
 (cycle) = $W + Q_F + Q_C$
 $\Delta S = 0$ (cycle) = $\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_C}{T_C}$

Finalement:
$$W + Q_F + Q_C = 0$$

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + S_P = 0$$

Le moteur reçoit de la chaleur de la source claude, nend de la chaleur à la source froide et formit du travail.

$$2 = \frac{(-W)}{Q_c}$$

$$= \frac{Q_c + Q_F}{Q_c} \qquad (cf 1 er pcipe)$$

$$= 1 + \frac{Q_F}{Q_c}$$

avec :

$$\frac{QE}{T_F} + \frac{QC}{T_C} + SP = 0 \times \frac{T_E}{Q_C}$$

$$\frac{QE}{Q_C} + \frac{T_E}{T_C} + \frac{T_ESP}{Q_C} = 0$$

$$\frac{QE}{Q_C} = -\frac{T_E}{T_C} - \frac{T_E}{T_C} S_P$$

$$Z = 1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_P$$

y → puisque TF 5p >0, la Valeur maimale de 2 cot obtenne pour 5, mul (cycle révorable)

$$2_{c} = 1 - \frac{T_{E}}{T_{c}}$$

A.N. =
$$1 - \frac{250}{1450}$$

$$V_c = 0.80$$

- (cf les temps de relaxation pour les échanges mécaniques ont bien plus courts que les temps de relaxation pour les idanges termiques)
 - al fant assuron la réversiblé thomique, pour cela il y a deux possibilités:
 - soit des transformations sans abange thornique donc adiabatiques (donc pursqu'il n'y a pas d'autres causes d'irréversibilités car les échanges mécaniques sont révorsibles, la transformation act en plus révorsible donc finalement isontropique)
 - sort des echanges reversibles au nuveau thermique: pas de gradT dans le fluide, pas de différence Text-Téluide.

 Donc des transformations iorternes

 (obligatoirement neveroibles car les echanges mélaniques plus napides sont alors aussi neversibles)
- Les erlenges thormiques stant lents, pour qu'une transformation (ex: compression) soit resterme, il faut procéder très lentement (sinon lors d'une compression, Télude augmente et Téluide > Text donc irreversibilité)

 Cette durée tend vors l'infini et donc la puisance du Cette durée tend vors l'infini et donc la puisance du moteur de Carnot tendra vers 0 (Pmoyen = (-W) durée)

Le moteur de Carnot a certes l'efficacité idéale mais par purpoince est nulle. On doit donc inventer d'autres cycles (sons esttermes)

$$5) \longrightarrow \begin{array}{c} W' = -W \\ \text{rev} \\ = Q_c \quad Q_c \\ \hline W' = \left(1 - \frac{T_F}{T_c}\right) Q_c \\ \hline \end{array}$$

$$W'_{1n} = Q_{c} 2$$
 $W'_{1n} = (1 - \frac{T_{r}}{T_{c}})Q_{c} - T_{F} S_{p}$
 W'_{rev}

Pertes d'exergie

 $(T_{F} = T_{ambigant})$

Pour le fonctionnement neveraille donc idéal, on obtient

Pour le fonctionnement reversible donc ideal, on obtient le travail maximal "previu par la muture". Le "rendement" est donc égal à 100%

Dans le cas viréveroille, le rendement obtenu est inférieur car Wir < W'rev

Il est logique de définir le rondement en prenant comme référence W'rev

$$r = \frac{W'_{ir}}{W'_{cev}}$$

$$r = 1 - \frac{T_c T_F}{T_c - T_F} \frac{1}{Q_c} S_P$$

$$\mathcal{E}_{c} = 9.80 \quad (\text{depi vn plus haub})$$

$$\mathcal{E} = r \, \mathcal{P}_{c}$$

$$= 9.94 \times 9.80$$

$$\mathcal{E} = 0,752$$

$$\mathcal{Q}_{c} = \frac{w'}{2}$$

$$= \frac{15}{0,752}$$

$$Q_{c} = 19.9 \text{ kJ}$$

$$Q_{f} = W' - Q_{c}$$

$$= 15 - 19.9$$

$$Q_{f} = -4.95 \text{ kJ}$$

$$S_{p} = -\frac{Q_{f}}{T_{p}} - \frac{Q_{c}}{T_{c}}$$

$$= -\frac{4.95}{290} - \frac{19.9}{1450}$$

$$S_{p} = 3.30 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie avec les variables
$$T$$
 et P som un gar, parfait
$$dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

$$= nC_{P}\frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$$

$$= m\frac{RX}{X-1}\frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$$

$$= nR\left(d\ln T\frac{X-1}{X-1} - lnP\right)$$

$$S = nR\left(lnT\frac{X-1}{X-1} - lnP\right) + S_{O}$$

$$V = nR$$

8) An cours d'une exblution isentropique. $\frac{T^{8}/(8-1)}{P} = cste$

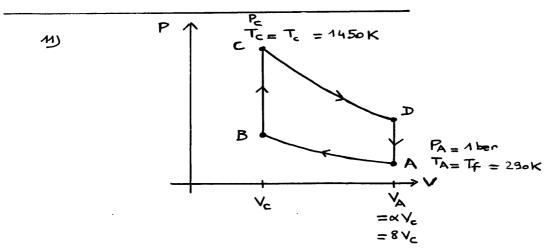
avec
$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$\frac{P^{8/8-1} V^{8/8-1}}{P} = K$$

$$P^{\frac{1}{8-1}} V^{\frac{3}{8-1}} = K$$

$$P V^{\kappa} = \kappa^{\kappa-1}$$

$$P V^{\kappa} = cste$$



Pour un cycle moteur

donc

L'avre du cycle dont

l'atre positive. On tourne

donc dans le sens des

aiguilles d'une montre

DC charlege par la source dande.

irréversible au niveau termique

(car Text = Tc différent de Tgaz)

DA reproidisement par la source froide vireverable au niveau ettornique

18/41

12) On scrit la loi des gaz parfaits entre A et C

$$\frac{P_{c} \ V_{c}}{T_{c}} = \frac{P_{A} \ V_{A}}{T_{A}}$$

$$P_{c} = P_{A} \ \frac{V_{A}}{V_{c}} \frac{T_{c}}{T_{A}}$$

$$P_{c} = P_{A} \ \forall \frac{T_{c}}{T_{c}}$$

$$A.N. = A \ 8 \ \frac{A4S_{o}}{296}$$

Pc = 40 bar

Puis AB etant une sontropique
PB VB = PA VA

$$P_{B} V_{B}^{\alpha} = P_{A} V_{A}^{\alpha}$$

$$P_{B} = P_{A} \alpha^{\delta}$$

$$A \cdot N = 18,4 \text{ bar}$$

$$P_{B} = 18,4 \text{ bar}$$

at CD stant une wontropique

The montropique

$$P_D V_D^{\delta} = P_C V_C^{\delta}$$
 $P_D = P_C \alpha^{-\delta}$
 $P_D = P_A \alpha^{A-\delta} \frac{T_C}{T_F}$

An.

 $= 1 8^{-0.4} \frac{1450}{230}$
 $P_D = 2.18 \text{ bar}$

13) "Chaleur" échangée avec la source dande:

$$Q_{c} = m \frac{R}{19/41} \left(T_{c} - T_{F} \alpha^{8-1} \right)$$

$$Q_{F} = n C_{V} (T_{A} - T_{D})$$
at an considerent l'isentropique CD
$$T_{D} V_{D}^{K-1} = T_{C} V_{C}^{K-1}$$

$$T_{D} = T_{C} Q^{-(K-1)}$$

$$Q_{F} = \frac{mR}{K-1} (T_{F} - T_{C} Q^{-(K-1)})$$

24 Mars 2010

$$2 = \frac{-W}{Q_{c}}$$

$$= 1 + \frac{Q_{F}}{Q_{C}}$$

$$= 1 + \frac{T_{F} - T_{C} \alpha^{-(x^{-1})}}{T_{C} - T_{F} \alpha^{(x^{-1})}}$$

$$= 1 - \frac{T_{C} \alpha^{-(x^{-1})} - T_{F}}{T_{C}}$$

$$= 1 - \alpha^{-(x^{-1})}$$

A.N. =
$$1 - 8^{(-0,4)}$$

 $2 = 0,565$

nendament exergetique:

$$r = \frac{2}{2c}$$

$$= \frac{0.565}{0.8}$$

14)
$$\Delta S_{AC} = S_{C} - S_{A} (cf 7)$$

$$= mR \left(\frac{8}{8-1} lm \frac{T_{C}}{T_{F}} - lm \frac{P_{C}}{P_{A}}\right)$$

$$L_{y} \propto \frac{T_{C}}{T_{F}}$$

$$\Delta S_{AC} = mR \left(\frac{1}{8-1} lm \frac{T_{C}}{T_{F}} - lm \propto\right)$$

$$(on retrorive \Delta S \text{ avec les Variables } T \text{ et } V)$$

$$\Delta S_{AC} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$$

$$|S_{AC}| = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$$

$$|S_{AC}| = |S_{C}| + |S_{C}$$

DSBC = DSAC

15) Entropie viere jendant le chauffage BC (vireverontle juique Toruce # Torotème)

$$S_{ac} = \Delta S_{BC} - S_{ac} + S_{BC}$$

BC

$$Scréé = \Delta S_{AC} - \frac{Q_C}{T_C}$$

Scréé =
$$\frac{nR}{8-1} \left[ln \frac{Tc}{TF} - 1 + \frac{TF}{Tc} \propto^{8-1} - nR ln \propto \right]$$

 $\Delta S_{cA} = -\Delta S_{AC}$

=
$$\Delta S_{CD} + \Delta S_{DA}$$

done

$$\Delta S_{DA} = -\Delta S_{AC}$$

Sure' =
$$\frac{R}{Y-1} \left[-\ln \frac{T_c}{T_F} - 1 + \frac{T_c}{T_F} \alpha^{-(\delta'-1)} + nR \ln \alpha \right]$$

17 Sp = Scréé BC + Scréé DA

$$S_{P} = \frac{MR}{Y-1} \left[-2 + \frac{T_{e}}{T_{c}} \times^{Y-1} + \frac{T_{e}}{T_{e}} \times^{-|Y-1|} \right]$$

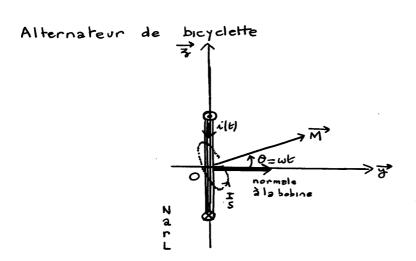
$$\frac{Sp}{Qc} = \frac{\sqrt{K-1}(-1 + \frac{TE}{Tc} \propto K-1) - 1 + \frac{Tc}{TE} \propto -(K-1))}{-\frac{MP}{K-1}Tc} \left(-1 + \frac{TE}{Tc} \propto K-1\right)$$

$$= + \frac{1}{Tc} \left(-1 + \frac{Tc}{Tc} \propto K-1\right)$$

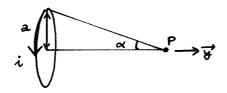
$$r = 1 - \frac{TcTF}{Tc-TF} \frac{Sp}{Qc}$$

$$= 1 - \frac{TcTF}{Tc-TF} \frac{1}{Tc} \left(-1 + \frac{Tc}{TF} \propto -(K-1)\right)$$

$$= \frac{Tc}{Tc-TF} \left(1 - \propto -(K-1)\right)$$



ข



$$\varphi_{B} = \overrightarrow{B} \overrightarrow{S} \quad \text{avec in } A = \overline{T}_{2}$$

$$= \frac{N \mu_{0} i(t) \text{ sm}^{3} A}{2a} S \cos \theta$$

$$\varphi_{B} = \frac{\mu_{0} N i(t)}{2a} S \cos \theta$$
boline $\rightarrow \text{ spine} \qquad \frac{1}{2a} S \cos \theta$

3) $\frac{M_0}{M_0} = \frac{\mu_0 N}{2a} S \cos(\omega t)$ mulvelle
Inductance $\frac{\Phi_M}{\Delta a} = \frac{\mu_0 N}{2a} \cos \omega t S I$ dipôle \Rightarrow boline $\frac{\Phi_M}{\Delta a} = \frac{\mu_0 N}{2a} \cos \omega t$

4)
$$\frac{\phi_{\text{total}} = \frac{\text{MoNM}}{2\pi} \cos(\omega t) + \text{Li}}{\text{dans behing}}$$
Flux propre

5) La force électrometrie induite dans la boline est :

$$e_{(t)} = -\frac{d\phi}{dt}$$

$$= \frac{\mu_0 NM\omega}{22} \text{ and } \omega t - L \frac{di}{dt}$$

$$= \frac{\mu_0 NM\omega}{22} \text{ and } \omega t - L \frac{di}{dt}$$

L'équation différentielle vérifiée par ilt) est

on resout en complexes pour obtenir le régime forcé :

$$\underline{e} = (R+r) \underline{i(t)} + \underline{jL\omega} \underline{i(t)}$$

$$\underline{i(t)} = \underline{e}$$

$$(R+r) + \underline{jL\omega}$$

some en posent 4 = arg[(R+r)+4Lw]

$$i(t) = \frac{e_{max}}{\sqrt{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}} \sin(\omega t - 4)$$

$$i(t) = \frac{\mu_0 NM \omega}{2a \sqrt{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}} \cos(\omega t - 4 - \frac{1}{2})$$

Finalament avec

 $\Psi = - \arctan \frac{L\omega}{R+r} - \frac{\pi}{2}$

6 diagramme de Bode pour I

$$I = \frac{\mu_0 \text{ NM}}{22 (R+r)} \frac{\omega}{\sqrt{1 + \left(\frac{L\omega}{R+r}\right)^2}}$$
$$= \frac{\mu_0 \text{ NM}}{22 L} \frac{L\omega/R+r}{\sqrt{1 + (L\omega/R+r)^2}}$$

On definit une jubation de coupure:
$$\omega_{C} = \frac{R+r}{L}$$

$$I = \frac{\mu_0 N M}{2 2 L} \frac{\omega/\omega_c}{\sqrt{1 + (\omega/\omega_c)^2}}$$
noté I_M

disgramme asymptohque

$$\omega_{K}\omega_{c}$$
 I \sim I_M $\frac{\omega}{\omega_{c}}$

20 log Im + 20 log ω_{c}

cf pents de 20 dB/ décade

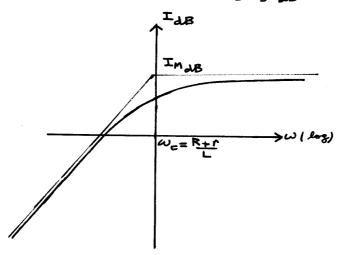
$$\omega \gg \omega_{c} \quad I \sim I_{M}$$

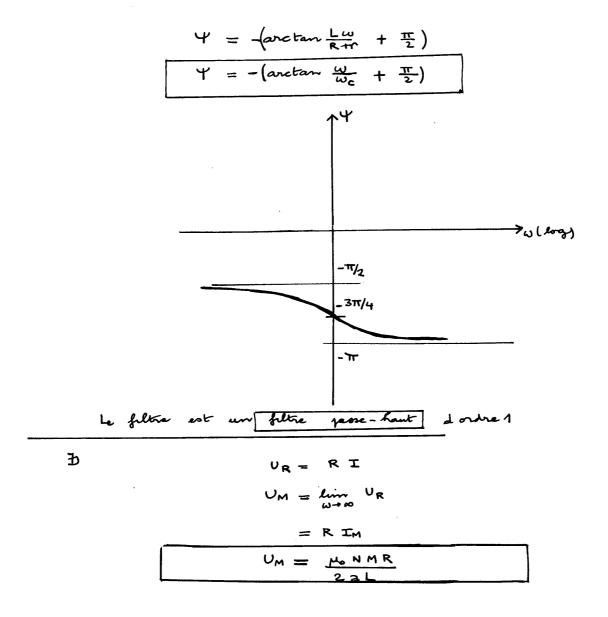
$$20 \log |I| \sim 20 \log I_{M}$$

$$\omega = \omega_{c} \quad I = \frac{I_{M}}{V_{2}}$$

$$20 \log |I| = 20 \log I_{M} - 20 \log V_{2}$$

$$- 3 \text{ AB}$$





8)
$$\begin{aligned}
W(t) &= R \, \lambda^2 |t| \\
&= R \, I^2 \, cos^2 (\omega t + \Psi) \\
&= R \, I^2 < css^2 (\omega t + \Psi) > \\
&= \frac{R \, I^2}{2} \\
&= \frac{R \, \mu_0^2 \, N^2 M^2 \omega^2}{8 \, a^2 \, \left((R + r)^2 + L^2 \omega^2 \right)} \\
&< P > = \frac{U_M^2}{2R} \, \frac{L^2 \omega^2}{L^2 \omega^2 + (R + r)^2}
\end{aligned}$$

3) coupe sur le dipôle

$$= \frac{M \frac{N\mu_0 i(t)}{2a}}{2a} \text{ sm}(\omega t) \approx$$

$$= \frac{M N \mu_0 I}{2a} \text{ co}(\omega t + \Psi) \text{ sm}(\omega t) \approx$$

$$= \frac{\mu_0^2 N^2 M^2 \omega}{4a^2 \sqrt{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}} \text{ cos}(\omega t + \Psi) \text{ sm}(\omega t) \approx$$

$$I' = U_M^2 \frac{L^2}{R^2} \omega \frac{1}{\sqrt{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}} \text{ cos}(\omega t + \Psi) \text{ sm}(\omega t) \approx$$

$$\vec{\Gamma}' = U_{\text{m}}^2 \frac{L^2}{R^2} \omega \frac{1}{\sqrt{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}} cos(\omega t + \Upsilon) \text{ and } \vec{R}^2$$

10) avec
$$\langle \cos(\omega t + \Psi) \text{ am } (\omega t) \rangle$$

$$= \langle (\cos \omega t \cos \Psi - \text{ am } \omega t \text{ an } \Psi) \text{ am } (\omega t) \rangle$$

$$= \langle \text{ am } \omega t \text{ cos } \omega t \rangle \text{ as } \Psi - \langle \text{ am}^2 \omega t \rangle \text{ am } \Psi$$

$$= 0 - \frac{\text{am}^2 \Psi}{2}$$

$$= -\frac{4}{2} \sin(-\Psi - \Pi_2)$$

$$= \frac{1}{2} \cos \Psi$$

$$= \frac{4}{2} (R+r) \frac{1}{\sqrt{(Rrr)^2 + L^2} \omega^2}$$

27/41

$$\langle P_{\text{meca}} \rangle = \frac{U_{\text{m}}^2}{2R} \frac{R+r}{R} \frac{L^2 \omega^2}{(R+r)^2 + L^2 \omega^2}$$

$$\langle P_{\text{méca}} \rangle = \langle P_{\text{elec}} \rangle \frac{R+r}{R}$$

rendement
$$=\frac{R}{R+r}$$

11) La molette noule sans glisser our le pneu Donc VIE molette = VIE pneu

$$\frac{\lambda_m}{2}$$
 $\omega = v$

$$\omega = \frac{2v}{d_m}$$

A.N.
$$= \frac{2 \frac{15000}{3600}}{25 \cdot 10^{-3}}$$

$$\omega = 333 \text{ rad s}^{-1}$$

12) $R = \frac{V_{\text{efficace}}^2}{P}$

$$R = \frac{U_R^2}{2P}$$

$$A \cdot N, \qquad = \frac{6^2}{2 \times 3}$$

$$L = \frac{\mu_0 NMR}{2a U_M}$$

A.N.
$$= \frac{4\pi 10^{-7}.100.4.6}{2.2.10^{-2}.6}$$

L = 12,6 mH

13) On calcule ici la pulsation de conque du passe-haut $\omega_{c} = \frac{R+r}{L}$

A.N. =
$$\frac{6+1}{12,610^{-3}}$$

$$\omega_{c} = 557 \text{ nad } a^{-1}$$

Ce qui correspond pour la bicyclette à une vitesse

$$v = \frac{d_m}{2} w_c$$

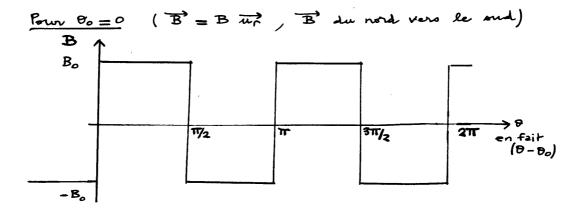
$$= 25 \text{ km/h}$$

et la torsion , au heu de 6V vaut alors (amplitude) $V = \frac{6}{\sqrt{2}} = 4,3 \text{ V}$

Pour les vitosses supérieures U se rapporte donc des 6 V.

L'induit est fixe. La position d'un point est repérée par θ . Bobine $1:\theta\in(0,\Pi/2)$

L'aiment ou rotor tourne à le viterse W avec 00= wt.

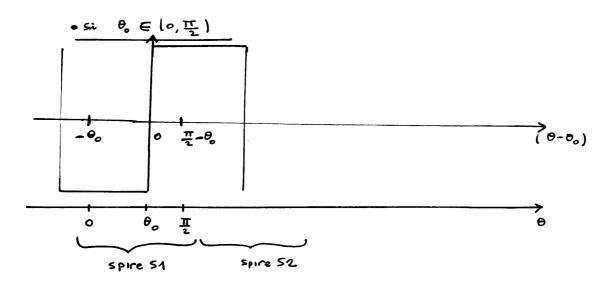


Pour $\frac{\theta_0}{\neq 0}$ on retionve cette configuration mais décalée de θ_0 selon θ . On obtient donc le même champ en mettant $\frac{\theta-\theta_0}{\theta}$ en abscise.

14) flux dans la spire 51:

$$\theta \in (0, \pi/2)$$

$$\theta - \theta_o \in (-\theta_o, T_2 - \theta_o)$$



30/41

alono
$$\phi_1 = N \iint \overrightarrow{B} \, dS$$

$$= N \iint_{15pire} \overrightarrow{B} \, a \, d\theta \, dy$$

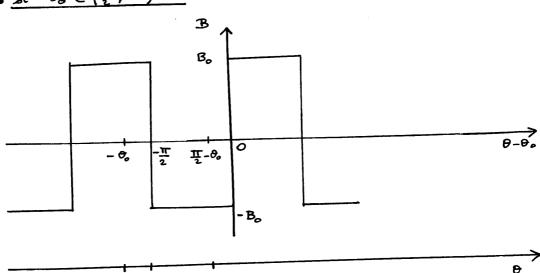
$$= N ha \left[\int_{0}^{\theta_{o}} -B_{o} d\theta + \int_{\theta_{o}}^{\frac{\pi}{2}} B_{o} d\theta \right]$$

$$= N ha \left(-B_{o} \theta_{o} + B_{o} \left(\frac{\pi}{2} - 9_{o} \right) \right)$$

$$= N ha B_{o} \left(\frac{\pi}{2} - 2\theta_{o} \right)$$

$$\Phi_{1} = N ha B_{o} \left(\frac{\pi}{2} - 2\omega t \right)$$

· si 00 ∈ (\(\frac{\pi}{2}\), \(\pi \)



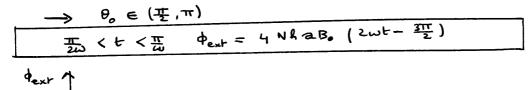
 $\phi_{1} = N \lambda_{2} \left[\int_{0}^{\pi} \frac{1}{2} d\sigma + \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} -B_{o} d\sigma \right]$ alons

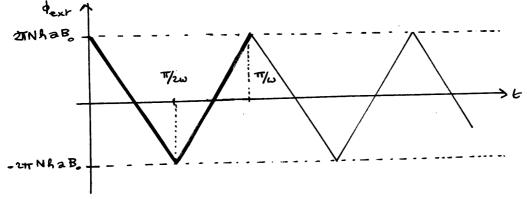
= NAa[B (0,-=) - B (T-00)] = NA2 Bo (280 - 3T)

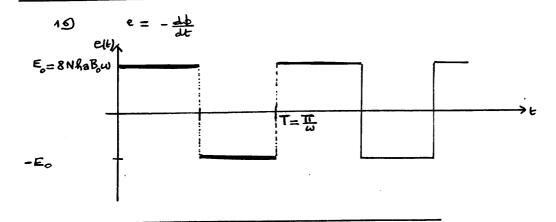
+1 = N h 2 Bo (2ωt - 3π)

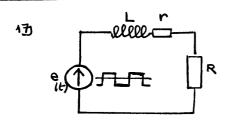
15) Pour la spie 2, B est inverse mais le bobinage étant on sons contraine la surface est orientée dans l'autre sons. Finalement $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \phi_4$

фекr = 4 фл









$$e(t) = L \frac{di}{dt} + (R+r) i$$
 on pose alono.

$$\delta = \frac{\bot}{(R+r)}$$

$$\frac{e(t)}{(R+r)} = \frac{2ai(t)}{at} + i(t)$$

$$\dot{\lambda} = \frac{E_o}{(R+r)} + A_1 e^{-t/3}$$

$$k \in (T/2, T) \qquad e = -E_0$$

$$i = -\frac{E_0}{(R+r)} + A_2 e^{-t/2}$$

19) En présence d'une industance, il y a continuité du curent.

$$\frac{\lambda(T/2^{-})}{R+r} = \lambda(T/2^{+})$$

$$\frac{E_0}{R+r} + A_1 e^{-T/2T} = -\frac{E_0}{R+r} + A_2 e^{-T/2T}$$

$$\delta$$

$$\frac{E_0}{R+r} + A_1 = \frac{E_0}{R+r} + A_2 e^{-T/2}$$

La différence entre ces deut équations donne

$$A_1(\xi-1) = A_2 \delta(1-\delta)$$

$$A_1 = -A_2 \delta$$

 $A_1 = -A_2 S$ finalement, en reportant sans la primière équation:

$$\frac{2E_0}{R+\Gamma} = S(A_2 - A_1)$$

$$A_2 = \frac{2E_0}{R+\Gamma} \frac{\Lambda}{S(S+1)}$$

$$A_1 = -\frac{2E_0}{R+\Gamma} \frac{\Lambda}{S+1}$$

20)
$$t \in (0, T/2)$$

$$i(t) = \frac{E_0}{(R+r)} \left(1 - \frac{2}{1 + e^{-T/2}}\right)$$

$$t \in (\frac{T}{2}, T)$$

$$\lambda(t) = -\frac{E_0}{R+r} \left(1 - \frac{2}{1 + e^{-T/2}}\right)$$

21) apprentions numériques :

$$7 = \frac{L}{(R+r)}$$

$$= \frac{9,01}{7}$$

$$7 = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

$$T_2 = \frac{\pi}{2\omega}$$

$$= \frac{\pi}{2 \times 333}$$

$$T_2 = 4.72 \cdot 10^{-3} \rho$$

$$\delta = \exp\left(-\frac{T/2}{7}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{4,72 \cdot 10^{-3}}{1,43 \cdot 10^{-3}}\right)$$

$$\delta = 9037$$

To < T/2 donc à la fin de chaque regime transitoire ilt) on atteint quasiment le regime permanent (ici Th ~37)

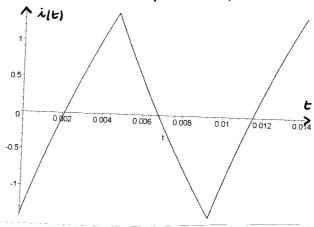
$$B_{o} = \frac{E_{o}}{8NA_{2}\omega}$$

$$= \frac{6}{8 \times 20 \times 0.05 \times 0.02 \times 333}$$

$$B_{o} = 0.443 \text{ T}$$

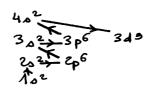
Dispositif realisable.

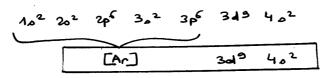
nemarque: l'interêt du dispositif repose sur le fait que l'induit étant fixe, pas besoin de frotteurs ou de balais pour recupier la tonoisme induite.



Les oxydes de cuivre

1) aunte





2) <u>électrons de coeur</u> : ceux de [Ar] (ne perticipant pas aux liansons) : 18 électrons

élections de valence ; 3d9 402

3) configuration réalle :

[Ar] 3d10 4p1

4) reaction (1): 4 Cu(s) + O2(g) = 2 Cu2O(s)

readon (2) ; $2Cu(s) + O_2(s) = 2Cu(s)$

5) réaction (1) : Dr.Hg = 2 x-168,6

Arth = - 337,2 KJ, mol-1

4,5°1 = 2 × 83,17 - (4 × 33,32 + 205,1)

Dr501 = - 152,0 J. mol-1 K-1

 $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0$

ΔrG3 = -337/2+ 0,1520 T

Loi de moderation de Le Châtelier:

Une augmentation de pression à temperature et à composition constantes entraîne une evolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le miliere.

$$4 \text{ Cw(s)} + 0_2 (9) = 2 \text{ Cu}_2 0 (s)$$

droite (formation de l'oryde)

Loi de moderation de van't Hoff:

Me élévation de température à presson et composition constantes entraîne une évolution du suptime dans le sens endotternique de la réaction

et en augmente la temperature, l'évolution se fait donc vers la gande (réduction de l'oryde)

nearbin (2):
$$\Delta_{\Gamma}H_{2}^{2} = 2 \times -157_{1}3$$

= -314,6 kJ.md⁻¹
 $\Delta_{\Gamma}S_{2}^{2} = 2 \times 42,65 - [2 \times 33,32 + 205,1)$
= -186,4 J.mol⁻¹ K⁻¹
 $\Delta_{\Gamma}G_{2}^{2} = -314,6 + 0,1864 T$
kJ.mol

6) neadam (1)

pression à l'équilibre à 238K

$$\Delta_{\Gamma}G_{1}^{0} = -RT \ln K_{1}^{0}$$

$$= -RT \ln \frac{\Lambda}{\frac{P_{0_{2}}}{P^{0}}}$$

$$= -RT \ln \frac{\Lambda}{\frac{P_{0_{2}}}{P^{0_{2}}}}$$

$$= -RT \ln \frac{\Lambda}{\frac{P_{0_{2}}}{P^{0}}}$$

$$= -RT \ln \frac{\Lambda}{\frac{P_{0_{2}}}{P^{0_{2}}}}$$

$$= -RT$$

$$(P_{02})_1 = 6.8 10^{-52} \text{ bar}$$

minimum

On montre que cette pression act bien la passion minumale pour orgder la cuivre à remperature embiante

$$A_{1} = -\left(\Delta_{r}G_{1}\right)$$

$$= -\left(\Delta_{r}G_{1}^{\circ} + RT \ln \frac{1}{P_{01}/P^{\circ}}\right) > 0$$

$$RT \ln \frac{P_{02}}{P^{\circ}} > \Delta_{r}G_{1}^{\circ}(T)$$

$$P_{02} > P^{\circ} \exp \frac{\Delta_{r}G_{1}^{\circ}(T)}{RT}$$

$$P_{02} > \left(P_{02}\right)_{1}$$
Pression de corrosion
$$aT = ambiante$$

conclusion

Dans l'air, il y a privion 20% d'Oz donc une pression en oz de 0,2 bar environ >> Promosion Le cuvire doit donc s'orgder (sauf raisons cinatiques).

reaction (2)

$$\frac{Po_{z_{2}}}{(Po_{z})_{z}} = P^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta_{r}G_{z}^{\circ}}{RT}\right)$$

Ici aussi le conte doit donc s'orgdor dans l'air.

7) (1):
$$4 \text{ Cu(s)} + O_2(g) = 2 \text{ Cu}_2O(s)$$

(2) - (1): $-2 \text{ Cu(s)} + O_2(g) = 2 \text{ Cu}_2O(s)$
(2) - (1): $-2 \text{ Cu(s)} = 2 \text{ Cu}_2O(s)$
ou (sans charger le sero)
 $2 \text{ Cu}_2O(s) = 2 \text{ Cu}_2O(s) + 2 \text{ Cu(s)}$

Findement
$$(3) = \frac{(2)-(1)}{2}$$

(3)
$$cu_2o(s) = cuo(s) + cu(s)$$

 $\Delta_{\Gamma}G_{3}^{\circ} = \Delta_{\Gamma}G_{2}^{\circ} - \Delta_{\Gamma}G_{1}^{\circ}$

2) an strucie l'affinité de (3)

$$A = - \Delta_{r}G^{0}$$

$$= - \Delta_{r}G^{0}_{(T)}$$

$$= - (11,3 + 0.0172T)$$

L'affinité est négative à toute temperature.

- -> elle ne jeut jetre mulle donc l'équilibre pécédent et
- donc totale vers la gaucha (avec ruyture d'équilibre)

 Gu2O(5) est donc stable

 $c_{w_2O(s)} + \frac{1}{2}O_2(s) = 2 c_w O(s)$

Donc pour une mole de O2

(4)
$$2 Cu_2 O(5) + O_2(g) = 4 Cu O(5)$$

11) On voit faclement que

$$(4) = 2 \times (2) - (1)$$

$$\Delta_r G_4^\circ = 2 \times \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_4^\circ$$

12) Pour les resoluns (1), (2), (4) maura

$$A = -\left(\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{Poz}{P^o}\right)$$

 $A = -(D_rG^\circ - RT \ln \frac{Po_2}{P^\circ})$ \Rightarrow Equilibre A = 0 done $RT \ln \frac{(Po_2)}{P^\circ} equilibre = D_rG^\circ$

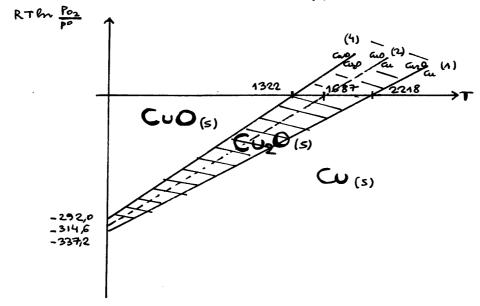
nupture vers

nupture vers

aine existênce de réducteur

Cuo/Curo(s) Il suffit ici de portor les couples (4)

(5) Cu(s)



$$P(o_2)_{av} = \frac{4}{5} P$$

$$= 32 \text{ bar}$$

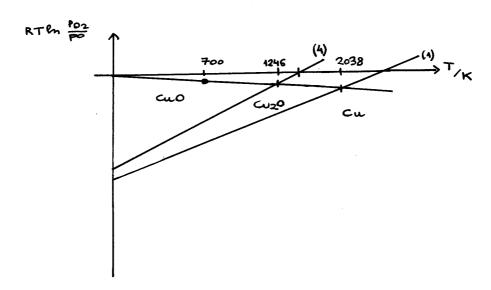
$$y = RT \ln \frac{P_{02}}{P^{0}}$$

$$= RT \ln 0.2$$

$$= -13.38 T$$

$$= -13.38 \cdot 10^{-3} T$$
K) mel^{-1}

En trace cette droite dans le diagramme.



---- Cette droite donne le point représentatif

pour T< 1246 K; orgale CuO
sonon : orgale Cu20

-> Verification à 700 K

on anothere (4) à 700k avec $R_2 = 92$ bar $2 Cu_{20} (5) + {}^{0}zlgl = 4 Cu_{20} (5)$

$$A = -(\Delta_{r}G_{4}^{2} - RT \ln \frac{Po_{2}}{P^{o}})$$

$$= -((-292 + 0.2268 \times 700) 10^{+3} - 8.314 \times 700 \ln 0.2)$$

$$= 12.8 + 0.3 > 0 \text{ done readin totale vers ladrate}$$

Done la forme stable est bien GiO(s)

-> pour T > 2038K le aushe n'est pas attaqué

14) On a vu que la reaction (3) est totale en sono inverse

 $curo(s) \leftarrow ac(s) + ac(s)$ modes 5' = 0.1 - 5' = 0.05 - 5'

donc à la fin, le cuivre est le réactif limitant

Puro equilire entre les deux exples ef reaction (4) $2 \text{ Cu}_2 \mathcal{O}(5) + \mathcal{O}_2(3) = 4 \text{ Cu} \mathcal{O}$ moles 0,05+25'' 5'' 0,05-45''

A l'équilire: $\Delta rG_{4}^{o} = RT \ln \frac{P_{o2}}{P^{o}} = 0$

$$P_{02} = 56 \cdot 10^{-12} \, \text{bar}$$

ce qui avegord à jen Pa $m_{02} = \frac{PV}{RT} \leftarrow en m^3$ $= \frac{56 \cdot 10^{-12} \cdot 10^5 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 700}$

$$m_{02} = 4,8 \cdot 10^{13} \text{ mol}$$

(donc 9"= moz KA et les nombres de moles de CuO et CuzO
sont "inchangés")

15) On a vu en 6) que le curre s'oxyde en au (noir) on $P_0 = 0,2$ der si T < 1246 K.

On derrait alors dervier

on a vu en 9) que cu + cu0 donne totalement cu20 (nouge) on peut alors s'attendre à l'exidence d'une couche intormédiaire de cu20 entre cu et cu0.