

## 1. Énergie solaire et moteur de Stirling

Le moteur de Stirling est constitué de deux chambres, une chaude, une froide, reliées par un régénérateur de volume constant pouvant être constitué de fils de cuivre tressés. Le gaz, en circuit fermé, reçoit un transfert thermique d'une source chaude et cède un transfert thermique à la source froide. Le rôle du régénérateur, base de l'invention de Stirling, est fondamental pour obtenir une bonne efficacité. Dans son brevet original de 1816, Stirling explique que le gaz chaud entre dans la partie chaude du régénérateur et est progressivement refroidi durant son parcours pour ressortir par l'autre extrémité à une température presque identique à la température de la source froide. Dans le parcours inverse, le gaz est progressivement réchauffé. Cette astuce technologique permet d'avoir une partie des échanges thermiques internes au moteur.

Ce problème comporte 2 parties. La première partie permet de comprendre l'intérêt du régénérateur dans le calcul de l'efficacité. La seconde partie aborde la concentration du flux solaire et le transfert thermique à la chambre chaude du moteur de Stirling.

### Constantes du problème

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

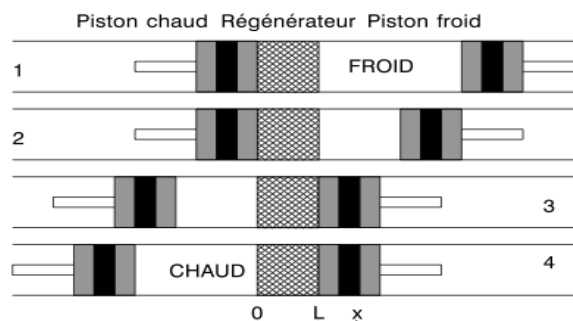
### Données sur le dihydrogène ( $\text{H}_2$ )

Masse molaire :  $M_{\text{H}_2} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Rapport des capacités thermiques  $\gamma = C_p/C_v = 1,4$

### Description du cycle de Stirling (figure 1)

Le cycle associé à un moteur de Stirling est constitué de 2 isothermes et de 2 isochores. Il est décrit comme suit :

- 1 → 2 : compression isotherme à  $T_f = 313 \text{ K}$
- 2 → 3 : transformation isochore de la température  $T_f = 313 \text{ K}$  à la température  $T_c = 1173 \text{ K}$
- 3 → 4 : détente isotherme à  $T_c = 1173 \text{ K}$
- 4 → 1 : transformation isochore de la température  $T_c = 1173 \text{ K}$  à la température  $T_f = 313 \text{ K}$



**Figure 1** : déplacement des pistons

### Caractéristiques du moteur de Stirling retenu

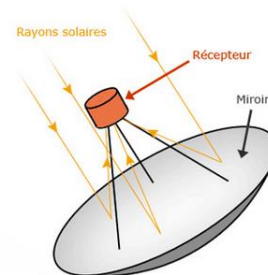
- Température de la source chaude : 1173 K
- Température de la source froide : 313 K
- Volume minimum du gaz libre (uniquement chambre chaude et/ou froide) :  $V_m = 1,0$  L
- Volume maximum du gaz libre (uniquement chambre chaude et/ou froide) :  $V_M = 2,0$  L
- Volume du régénérateur accessible au gaz quand il est pris en compte :  $V_r = 0,2$  L
- Volume du régénérateur occupé par du cuivre : 0,6 L
- Masse de dihydrogène, traitée comme un gaz parfait, contenue dans le moteur : 0,01 kg.

### Document 1 : Capteur solaire à miroir parabolique



**Module parabolique-Stirling d'Odeillo**

Font-Romeu-Odeillo-Via est une commune française située dans le département des Pyrénées-Orientales, en région Languedoc-Roussillon-Midi-Pyrénées.



**Principe de fonctionnement d'un capteur à miroirs paraboliques**

Tout au long de la journée, le socle de la parabole s'oriente automatiquement face au soleil pour suivre sa course et ainsi profiter d'un ensoleillement maximum.

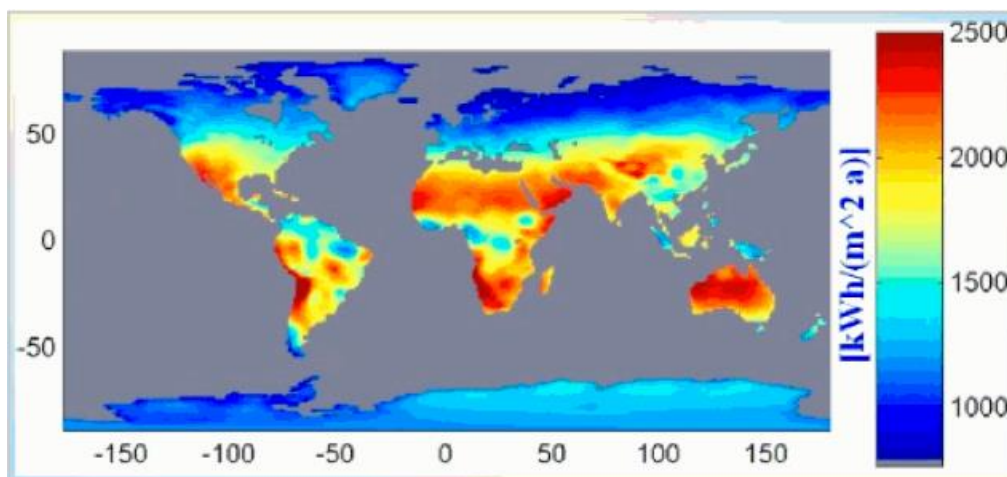
Extrait [http://www.ecosources.info/dossiers/Centrale\\_solaire\\_capteur\\_parabolique](http://www.ecosources.info/dossiers/Centrale_solaire_capteur_parabolique)

### Document 2 Energie solaire

L'énergie solaire reçue par la terre est de  $1,75 \cdot 10^{17}$  joules par seconde ou encore  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an. La consommation mondiale d'énergie en l'an 2000 est de 10 Gtep ou  $1 \cdot 10^{14}$  kWh (1 Tep = 11 620 kWh), soit 15 000 fois moins que l'énergie solaire reçue par la terre hors atmosphère en un an (et 10 000 fois que celle reçue au sol).

L'irradiance solaire moyenne hors atmosphère est  $1\,367$  W/m<sup>2</sup>. En tenant compte de l'alternance jour nuit, de la latitude, de l'altitude et des conditions climatiques, l'irradiance solaire varie de zéro à environ  $1000$  W/m<sup>2</sup> au niveau du sol. En moyenne sur l'année, l'irradiance sur terre est de  $188$  W/m<sup>2</sup> ( $1\,650$  kWh/m<sup>2</sup> par an) et elle varie de  $85$  à  $290$  W/m<sup>2</sup> ( $750$  à  $2550$  kWh/m<sup>2</sup> par an).

Energie incidente à la surface de la terre en kWh/m<sup>2</sup> par an (Source : Gregor Czisch, ISET, Kassel, Germany)



Il semble, actuellement, que le plus grand domaine de développement du moteur Stirling est celui de la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique. Le principe de cette conversion et les projets concrets réalisés ou en cours sont indiqués ci-dessous :



**Le carré rouge représente 54 800 km<sup>2</sup>**

- La production d'énergie primaire mondiale annuelle est d'environ 12 milliards de tonnes d'équivalent pétrole (tep) ou 504 milliards de milliards de joules... ou encore 140 000 milliards de kWh. Impressionnant !

- L'énergie solaire absorbée par la Terre en une année est estimée à 3 850 zettajoules ( $10^{21}$  joules, ZJ) soit 4 640 fois la production mondiale annuelle, voir ci-dessus. Il paraît donc judicieux, pour le moins, de s'y intéresser...

- Le [Centre de Développement des Energies Renouvelables d'Alger](http://www.centre-developpement-energies-renouvelables.dz/) estime que le Sud de l'Algérie, le Sahara, reçoit en moyenne annuelle un rayonnement solaire de 7 kWh/m<sup>2</sup>/jour.

- Si on résume ce qui précède, 54 800 km<sup>2</sup> de Sahara suffiraient à alimenter la Terre entière en énergie ! (1/10 000 ème de la surface totale de la Terre). Soit un carré de 235 km de côté si le système de conversion à un rendement de 100% (c'est le carré rouge sur la carte ci-dessus !), de 330 km de côté avec un rendement de 50% ou 520 km de côté avec un rendement de 20%.

Extrait <http://www.moteurstirling.com/applications-solaire.php>

### Questions sur des notions simples du programme en lien avec la thématique

Les questions I.1 à I.9 ne tiennent pas compte de la présence du régénérateur. Dans toutes les questions de cette partie I, le volume du régénérateur est nul ( $V_r = 0$ ), comme indiqué sur la figure 2.

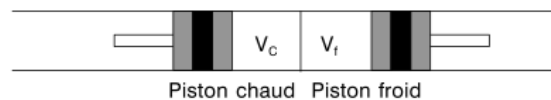


Figure 2 : volumes à considérer pour le régénérateur parfait

1. À partir des caractéristiques du moteur de Stirling, déterminer numériquement la quantité de matière  $n$  de gaz et les valeurs des pressions  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  et  $p_4$ .
2. Représenter le cycle moteur de Stirling sur un diagramme  $p(V)$  et commenter son sens de rotation.
3. Exprimer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{ab}$  et les transferts énergétiques,  $W_{ab}$  et  $Q_{ab}$ , entre un état  $a$  et un état  $b$  lors d'une transformation isotherme lente.
4. Exprimer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{cd}$  et les transferts énergétiques,  $W_{cd}$  et  $Q_{cd}$ , entre un état  $c$  et un état  $d$  pour une transformation isochore.
5. Calculer numériquement les travaux  $W_{1 \rightarrow 2}$ ,  $W_{2 \rightarrow 3}$ ,  $W_{3 \rightarrow 4}$  et  $W_{4 \rightarrow 1}$ . Que vaut le travail  $W$  sur le cycle ?
6. Calculer numériquement les transferts thermiques  $Q_{1 \rightarrow 2}$ ,  $Q_{2 \rightarrow 3}$ ,  $Q_{3 \rightarrow 4}$  et  $Q_{4 \rightarrow 1}$ .
7. Dresser le schéma de principe d'un moteur ditherme. Préciser les sens des transferts énergétiques. Déduire des questions précédentes les valeurs des transferts thermiques  $Q_c$  et  $Q_f$  échangés par le gaz avec les thermostats chaud et froid si aucun dispositif supplémentaire n'intervient (pas de régénérateur).
8. En déduire numériquement l'efficacité (ou rendement) sans régénérateur ( $e_{sr}$ ).

En présence d'un régénérateur parfait (volume négligeable, transfert parfait), les transferts thermiques  $Q_{2 \rightarrow 3}$  et  $Q_{4 \rightarrow 1}$  sont internes à la machine. L'efficacité est alors obtenue grâce à la relation  $e = -\frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}}{Q_{3 \rightarrow 4}}$

9. Justifier cette expression.
10. Calculer algébriquement et numériquement l'efficacité  $e$ .
11. Comparer à l'efficacité  $e_{max}$  d'un moteur de Carnot.

### Analyse des documents : Moteur de Stirling solaire

12. Citer brièvement des avantages et inconvénients des énergies fossiles d'une part, et de l'exploitation de l'énergie solaire d'autre part.
13. Justifier le choix du Sahara pour l'implantation d'un moteur de Stirling. Évaluer un ordre de grandeur de la surface du Sahara qu'il faudrait exploiter pour couvrir les besoins énergétiques de l'humanité au moyen d'un moteur de Stirling avec régénérateur. Comparer
14. Concernant la consommation énergétique de la France.

Évaluer un ordre de grandeur de l'énergie reçue par an par un module parabole Stirling d'Odeillo en justifiant le raisonnement conduit.

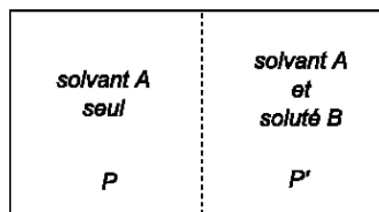
Pour un moteur de Stirling d'efficacité réelle égale à 0,5, évaluer la puissance mécanique moyenne produite grâce à la parabole d'Odeillo. Commenter le résultat obtenu.

## 2. Montée de la sève dans les arbres

### Pression osmotique

Les membranes des racines sont perméables à l'eau et imperméables aux constituants de la sève. L'eau extérieure aux racines passe à travers la membrane pour rééquilibrer les concentrations en solutés, c'est l'osmose. Ce phénomène est à l'origine d'une pression par le bas qui contribue à faire monter la sève.

On considère un récipient formé de deux compartiments, gauche et droite, de même volume  $V$  et de même température  $T$ , séparés par une membrane semi-perméable. Le compartiment de gauche contient le solvant pur sous la pression  $P$ , et le compartiment de droite contient une solution supposée idéale d'un soluté  $B$  dans un solvant  $A$  à la pression  $P'$ . La membrane est perméable au solvant  $A$  mais imperméable à un soluté  $B$ .



L'accélération de la pesanteur sera prise égale à  $g = 9,8m \cdot s^{-2}$ .

La condition d'équilibre que doit vérifier le solvant est :  $\mu_{A \text{ gauche}} = \mu_{A \text{ droite}}$ .

Il existe une surpression (pression osmotique  $\pi = P' - P$ ) dans le compartiment de droite. La pression osmotique est la pression minimum à exercer sur le compartiment de droite pour empêcher le passage du solvant de la zone la moins concentrée à la zone la plus concentrée, à travers une membrane semi-perméable.

Si la solution du côté droit est peu concentrée et que la membrane est indéformable, il est possible d'exprimer la pression osmotique sous la forme  $\pi = n_B RT/V$  où  $n_B$  est la quantité de matière du soluté B et V le volume de solution dans un des compartiments.

15. Rappeler la définition de l'enthalpie libre et sa différentielle pour un système physicochimique fermé.
16. Définir le potentiel chimique et établir son expression dans le cas d'une espèce chimique appartenant à un mélange en phase condensée.
17. Écrire, à température constante, la condition d'équilibre du solvant dans les deux compartiments gauches et droit. On notera  $x_A$  la fraction molaire du solvant dans le compartiment droit et  $x_B$  la fraction molaire des solutés.
18. Établir l'expression  $\pi = n_B RT/V$  en précisant les hypothèses nécessaires à son établissement.
19. Pour de la sève d'érable, la concentration en sucre (masse molaire : 300 g/mol) est environ égale à  $C = 10$  g/L. Calculer numériquement, à 300 K, la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau du sol autour des racines pour l'érable.
20. En déduire la valeur de la hauteur à laquelle la sève peut monter sous l'effet de la pression osmotique. Commenter.

### Évaporation d'eau au niveau des stomates

Pour des arbres hauts, le mécanisme principal d'ascension de la sève est lié à la transpiration foliaire au niveau des stomates des feuilles. 90% de l'eau de la sève s'y évapore. L'eau évaporée est constamment remplacée par de l'eau en provenance des racines. L'énergie qui permet cette ascension provient du Soleil et du vent, ce dernier tend à diminuer la pression partielle d'eau dans la vapeur directement au voisinage des stomates.

21. Expliquer la différence entre l'évaporation et la vaporisation. Pourquoi le vent favorise-t-il l'évaporation ?

En zone tempérée, un hectare de forêt émet dans l'atmosphère environ 25 tonnes de vapeur d'eau par jour durant une saison de végétation. Cela explique le rôle joué par les grandes formations végétales, notamment les forêts, sur le cycle de l'eau et sur le climat.

22. Comparer l'énergie nécessaire à cette évaporation à l'énergie solaire reçue pendant une journée au niveau de la surface de la planète dans les régions tempérées.

Données :      Enthalpie de vaporisation de l'eau : 2 300 kJ/kg,  
Flux solaire diurne au niveau du sol :  $\Phi = 100$  W/m<sup>2</sup>,  
1 ha = 10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>.

### 3. Séparation des ions cobalt(II) et magnésium(II) par précipitation sélective

On souhaite séparer les ions  $Co^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

23. Lorsqu'on introduit dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium(II) jusqu'à saturation, la solution a un pH de 10,5. Montrer que ce résultat est cohérent avec la valeur du produit de solubilité  $K_{s2}$  de l'hydroxyde de magnésium (II),  $Mg(OH)_2(s)$ .
24. La solution à traiter contient initialement des ions  $Co^{2+}$  à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et des ions  $Mg^{2+}$  à la même concentration. L'objectif est de précipiter plus de 99 % des ions cobalt(II) sans précipiter plus de 1 % des ions magnésium(II).
  - a) Montrer que le premier précipité formé par introduction d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium dans la solution à traiter est l'hydroxyde de cobalt(II).
  - b) Calculer la valeur du pH à atteindre qu'au moins 99 % du cobalt précipite.
  - c) Calculer le pH à atteindre pour que moins de 1 % du magnésium précipite.
  - d) Montrer qu'il existe une zone de pH où il est possible de précipiter 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

Données :      Produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II) :  $K_{s1} = 10^{-14,8}$   
Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium(II) :  $K_{s2} = 10^{-10,8}$

#### 4. Titrage d'un mélange d'ions iodure et iodate

Données à 298 K :

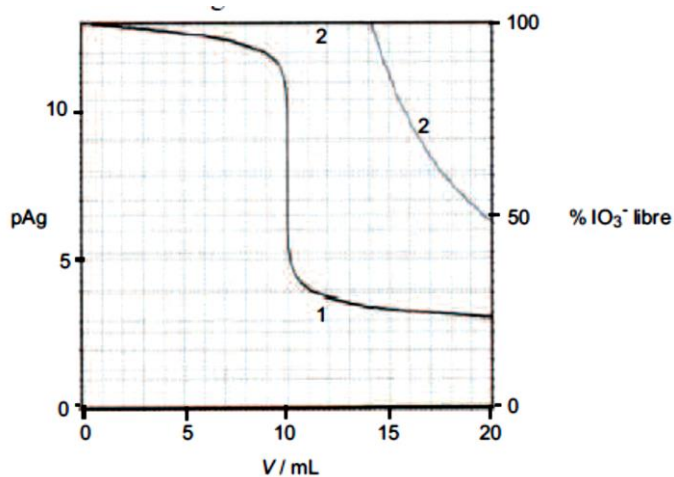
$$pK_{s1}(AgIO_3) = 7,5$$

$$pK_{s2}(AgI) = 16,0$$

$$pK_e = 14,0$$

Soit une solution aqueuse, notée  $S$ , contenant des ions iodate  $IO_3^-$  et iodure  $I^-$  de concentrations respectives  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2$ , inconnue, à un  $pH$  tel qu'il n'y a pas de réaction entre ces deux ions.

On titre un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de solution  $S$  par une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi grâce à une méthode permettant de déterminer la valeur de  $pAg$  en fonction du volume  $V$  de nitrate d'argent ( $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ) introduit. Les courbes à exploiter sont reproduites ci-dessous :



Courbe 1 :  $pAg$

Courbe 2 : pourcentage d'ions  $IO_3^-$  en solution par rapport à la quantité initiale d'ions  $IO_3^-$ .

On admet la présence d'un point anguleux peu visible sur la courbe 1 vers  $V = 14 \text{ mL}$ .

L'objectif est d'interpréter cette méthode de titrage.

25. Écrire les équations des réactions support du titrage lors des différentes phases du titrage. Justifier leur ordre.
26. Identifier la concentration qui peut être calculée à l'équivalence repérée par le saut de  $pAg$ . Faire l'application numérique.
27. Retrouver par le calcul, et sans tenir compte de la dilution induite par l'introduction de solution titrante, une valeur approchée du volume  $V$  de solution titrante à introduire pour obtenir le point anguleux.
28. Calculer le volume pour lequel une deuxième équivalence devrait être détectée. Pourquoi ne l'est-elle pas ?

#### 5. Solubilité de la sidérite en fonction du pH

La sidérite de formule brute  $FeCO_3$  est un carbonate de fer(II). Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuaires, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments).

L'étude de la solubilité de la sidérite dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

29. Le produit de solubilité de la sidérite  $FeCO_3(s)$  est  $K_s = 10^{-11}$  à 25 °C. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate ? Montrer à l'aide d'un calcul de  $pH$  que la réaction de l'eau sur les ions carbonate ne peut pas être négligée.

- 30.** On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate. Écrire l'équation de la réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en calculant le pH de la solution saturée.
- 31.** On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon, ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.
- Établir la relation entre la solubilité  $s$  de la sidérite avec la concentration en ions oxonium notée  $h$ , les constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ , et le produit de solubilité de la sidérite.
  - En supposant que  $[A]$  est négligeable devant  $[B]$  si  $[A] < [B]$ , montrer que la courbe  $\log(s) = f(\text{pH})$  peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment.
  - Tracer la courbe  $\log(s) = f(\text{pH})$ .
- 32.** Étude de la solubilité de la sidérite en présence de dioxyde de carbone. Dans une solution saturée en carbonate de fer, en présence d'un large excès de  $\text{FeCO}_3$ , on envoie un courant de dioxyde de carbone gazeux. L'apport de dioxyde de carbone gazeux est constant et fixe la concentration en dioxyde de carbone dissous telle que  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Montrer que la solubilité de la sidérite augmente par suite de l'utilisation de dioxyde de carbone.
  - Quelle quantité de carbonate de fer peut-on dissoudre dans 1 L d'eau saturée en dioxyde de carbone telle que  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

Données à 298 K :

- Produit ionique de l'eau :  $\text{p}K_e = 14,0$
- Constantes d'acidité :  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$  :  $\text{p}K_{a1} = 6,4$   
 $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{p}K_{a2} = 10,3$