

DS9 : Thermodynamique et chimie – corrigé

Exercice 1 : LE PLOMB

1 Structure électronique du plomb

1. Configuration électronique du plomb dans son état fondamental :

$$[_{82}\text{Pb}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 4p^6 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2 \quad (1)$$

Les électrons de valence sont les électrons de la couche $n = 6$, il y en a donc 4.

2. Le plomb est dans la 6ème ligne (remplissage de $6s$) et dans la deuxième colonne du bloc p , donc la 14ème colonne du tableau périodique. C'est le carbone qui se trouve dans la même colonne que le plomb.

2 Étude cristallographique de la galène

3. PbS possède la structure suivante :

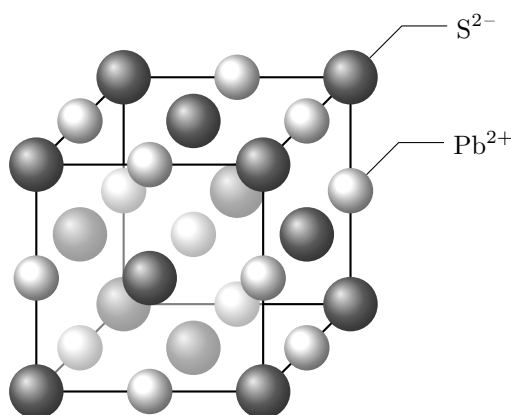
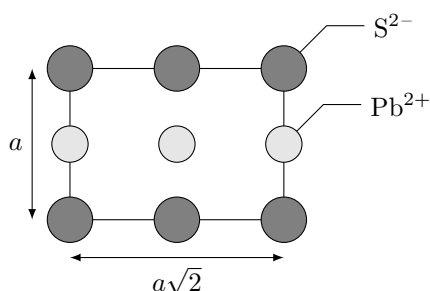


FIGURE 1 – Structure de la galène (PbS).

4. On a la représentation suivante :



5. Dans une maille conventionnelle, il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions S^{2-} et $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ ions Pb^{2+} , ce qui fait 4PbS par maille. Chaque cation est en contact avec 6 anions. La coordinaance est de 6.
6. Si les cations et les anions sont tangents, le paramètre de maille est

$$a = 2(R(\text{Pb}^{2+}) + R(\text{S}^{2-})) \approx 600 \text{ pm} \quad (2)$$

7. La masse volumique de la galène est

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4(m(\text{Pb}) + m(\text{S}))}{a^3} = \frac{4M(\text{PbS})}{\mathcal{N}_A a^3} \approx 7,4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad (3)$$

On trouve une masse molaire proche de la masse molaire expérimentale, bien qu'un peu plus faible. On en conclut que les anions et les cations ne sont pas forcément tout-à-fait tangents.

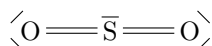
8. Le schéma fait à la question 4 indique que pour que les anions ne se chevauchent pas, il faut que $4R_- < a\sqrt{2}$. Or on a vu que $a = 2(R_- + R_+)$, on obtient donc la condition

$$4R_- < 2\sqrt{2}(R_- + R_+) \Leftrightarrow R_-(4 - 2\sqrt{2}) < 2\sqrt{2}R_+ \Leftrightarrow \frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1 \approx 0,41 \quad (4)$$

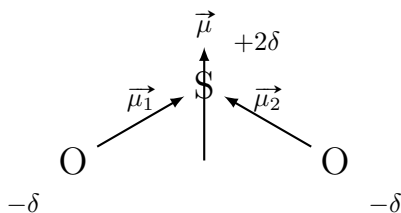
Pour la blende, on trouve $\frac{R_+}{R_-} \approx 0,67$, donc la condition est vérifiée.

3 Grillage de la galène

9. La structure électronique de l'oxygène est $[\text{sO}] = 1s^2 2s^2 2p^4$. Donc l'oxygène possède 6 électrons de valence. La structure électronique du soufre est $[\text{16S}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, il possède donc également aussi 6 électrons de valence. Il y a donc 18 électrons de valence, soit 9 doublets à placer sur la molécule de SO_2 . On obtient la structure suivante :



10. Les atomes d'oxygène sont plus électronégatifs que ceux de soufre, les liaisons O-S sont donc polaires. Comme la molécule est coudée, elle possède un moment dipolaire.



11. Le quotient réactionnel de la réaction est

$$Q_r = \frac{p(\text{SO}_2)^2 p^\circ}{p(\text{O}_2)^3} \quad (5)$$

Tant que $Q_r < K^\circ$, la réaction a tendance à évoluer dans le sens direct. Deux états finaux sont possibles :

- Soit la galène est totalement consommée avant que $Q_r = K^\circ$, dans le cas la réaction s'arrête avant d'atteindre l'état d'équilibre ;
- soit il y a suffisamment de galène pour atteindre l'état d'équilibre où $Q_r = K^\circ$.

On a intérêt à introduire le dioxygène en large excès pour s'assurer de ne pas atteindre l'état d'équilibre et ainsi consommer toute la galène. Augmenter la concentration des réactifs a aussi des chances d'augmenter la vitesse de réaction.

4 Le plomb en solution aqueuse

4.1 Diagramme E-pH du plomb à 300 K

12. On a les nombres d'oxydation du plomb suivants :

Espèce	Pb	PbO	PbO ₂	Pb ₃ O ₄	Pb ²⁺	HPbO ₂ ⁻	PbO ₃ ²⁻
n.o.	0	+II	+IV	+8/3	+II	+II	+IV

13. Le nombre d'oxydation du plomb dans Pb_3O_4 n'est pas entier, c'est très étrange car cela signifie que le plomb a perdu un nombre non entier de charges. En réalité il s'agit d'un nombre d'oxydation moyen. Tous les Pb n'ont pas le même nombre d'oxydation dans cette espèce.
14. On établit un diagramme de situation :

n.o	Espèce		
+IV	PbO ₂	PbO ₃ ²⁻	
+8/3	Pb ₃ O ₄		
+II	Pb ²⁺	PbO	HPbO ₂ ⁻
0	Pb		

Pour classer les espèces dans lesquelles le plomb a le même nombre d'oxydation, on a utilisé les équilibres acide/base suivants :



On en déduit l'attribution des domaines :

A	B	C	D	E	F	G
Pb	Pb^{2+}	PbO	HPbO_2^-	Pb_3O_4	PbO_2	PbO_3^{2-}

15. Pente de la frontière entre $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$:

$$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) \quad (9)$$

Or, par définition, $[\text{H}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$; et dans le domaine de prédominance de Pb^{2+} , $[\text{Pb}^{2+}] = C$. En remplaçant dans la formule de Nernst, et en isolant le pH, il vient :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{c^\circ}{C} \right) - 0,12\text{pH} \quad (10)$$

On a donc une pente de -12V .

16. PbO étant un solide, son domaine de stabilité est un domaine d'existence.

À la frontière entre Pb^{2+} et PbO, on a $[\text{Pb}^{2+}] = C$. Et comme le précipité existe, l'équilibre de précipitation est établi donc

$$Q_r = K_{s1} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} \quad (11)$$

En remplaçant les concentrations :

$$K_{s1} = \frac{C \times 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_e}}{c^\circ} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \left(\log(K_{s1}) - \log \left(\frac{C}{c^\circ} \right) \right) \approx 8,8 \quad (12)$$

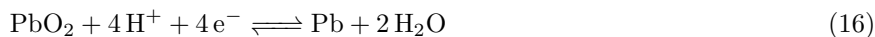
De même, à la frontière entre PbO et HPbO_2^- , on a $[\text{HPbO}_2^-] = C$. Et comme le précipité existe :

$$Q_r = K_{s2} = \frac{[\text{HPbO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{(c^\circ)^2} \quad (13)$$

En remplaçant les concentrations :

$$K_{s2} = \frac{C \times 10^{-\text{pH}}}{c^\circ} \Leftrightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{C}{c^\circ} \right) - \log(K_{s2}) \approx 11 \quad (14)$$

17. En superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau sur celui du plomb, on constate que l'eau et le plomb, à $\text{pH} \approx 7$, ont un domaine de stabilité commun et ne réagissent pas de façon quantitative. Par contre, O_2 et Pb n'ont pas de domaine de stabilité commun ; ils vont donc réagir de façon quantitative. D'après le diagramme potentiel-pH, les espèces obtenues (ayant un domaine de stabilité commun) sont respectivement H_2O et PbO_2 . On observe donc les demi-équations de réaction :

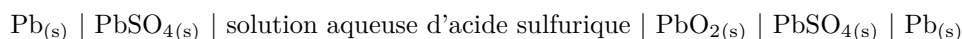


ce qui donne la réaction



4.2 Étude du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :

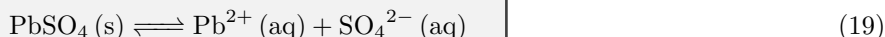


On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. On assimile néanmoins, pour les solutés de cette solution, l'activité du soluté notée a au rapport c/C° , où c est la concentration molaire en soluté et C° la concentration molaire standard.

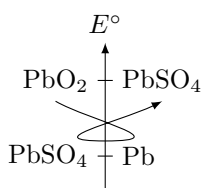
Le plomb $\text{Pb}(\text{s})$ sert uniquement de conducteur métallique inerte dans l'électrode de droite, de sorte que les couples impliqués sont respectivement $\text{PbSO}_4(\text{s}) / \text{Pb}(\text{s})$ et $\text{PbO}_2(\text{s}) / \text{PbSO}_4(\text{s})$.

18. La solution d'acide sulfurique tient le rôle du pont salin. Remarquons qu'en étant fortement acide, elle permet au plomb (II) d'être sous forme Pb^{2+} en phase aqueuse.
19. On a l'équation de dissolution suivante :

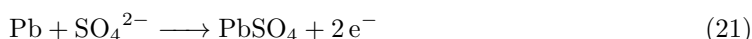


Une solution d'acide sulfurique contenant déjà des ions SO_4^{2-} , la solubilité du sulfate de plomb sera plus faible dans l'acide sulfurique que dans l'eau pure.

20. On suppose que les potentiels des électrodes sont proches des potentiels standards des couples, on a alors le classement suivant :



La réaction qui a lieu de façon spontanée est donnée par la *règle du gamma*. Et on a les demi-équations électrochimiques :



Et la réaction globale



L'anode est l'électrode où se produit la réaction 21 c'est donc l'électrode de plomb et la cathode est celle où se produit la réaction 20 et c'est l'électrode de PbO_2 .

21. Schéma de la batterie :

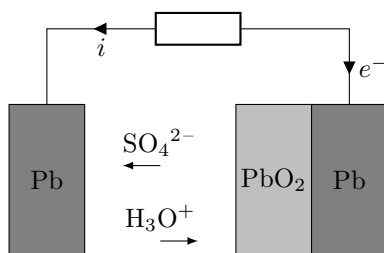


FIGURE 2 – Batterie au plomb complètement chargée en fonctionnement.

22. La force électromotrice standard à intensité nulle de la batterie est

$$e = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) \approx 2,05 \text{ V} \quad (23)$$

Pour construire une batterie de 12 V il faut mettre 6 cellules identiques en série.

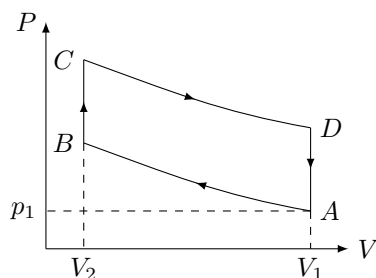
Exercice 2 : LE MOTEUR STIRLING

1 Cycle de Stirling d'un moteur ditherme

1. On utilise l'équation des gaz parfaits pour trouver $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$. Puis on sait que $V_A = V_D = V_1$ et $V_B = V_C = V_2 = V_1/10$ et que $T_A = T_B = T_1$ et $T_C = T_D = T_2$. En faisant les applications numériques, on trouve les résultats suivants

État	A	B	C	D
P (bar)	1,00	10,0	20,0	2,00
V (10^{-3} m^3)	0,997	0,0997	0,0997	0,997
T (K)	300	300	600	600

2. On représente le cycle sur la figure ci-dessous :



Le cycle est parcouru dans le sens horaire donc le travail reçu sur un cycle est négatif et on en conclut que c'est le cycle d'un moteur.

3. On a les résultats suivants :

— Transformation AB : transformation isotherme quasistatique d'un gaz parfait, donc $\Delta U = 0 = W_{AB} + Q_{AB}$ et on a

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = -nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1)$$

L'application numérique donne $W_{AB} = -Q_{AB} = 230 \text{ J}$

— Transformation BC : transformation isochore donc

$$W_{BC} = 0 \quad \text{et} \quad Q_{BC} = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = 249 \text{ J} \quad (2)$$

- Transformation CD : transformation isotherme quasistatique d'un gaz parfait, donc $\Delta U = 0 = W_{CD} + Q_{CD}$ et on a

$$W_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p dV = - \int_{V_C}^{V_D} \frac{nRT_2}{V} dV = -nRT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{1}{V} dV = -nRT_2 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (3)$$

L'application numérique donne $W_{CD} = -Q_{CD} = -459 \text{ J}$

- Transformation DA : transformation isochore donc

$$W_{DA} = 0 \quad \text{et} \quad Q_{DA} = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) = -249 \text{ J} \quad (4)$$

4. Le travail reçu sur un cycle est $W_{\text{tot}} = W_{AB} + W_{CD} = -230 \text{ J} < 0$. Le cycle est bien moteur.
5. Le but du moteur est de fournir du travail, et l'énergie *coûteuse* est la chaleur fournie par la source chaude. On a donc l'expression du rendement suivante :

$$\eta = \frac{-W_{\text{tot}}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 0,324 \quad (5)$$

6. La variation d'entropie au cours du cycle est nulle car l'entropie est une fonction d'état. On a alors $\Delta S = 0 = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$. Donc

$$S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch.}} = - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = - \left(\frac{Q_{DA} + Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{T_2} \right) = 0,416 \text{ J K}^{-1} \quad (6)$$

L'entropie créée n'est pas nulle donc le cycle n'est pas réversible. La source de l'irréversibilité est la différence de température entre le système et le milieu extérieur lors des transformations isochores.

7. On utilise l'expression de l'entropie du gaz parfait pour calculer la variation d'entropie entre B et C . On a $\Delta S_{BC} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$. L'entropie échangée au cours de cette transformation est $S_{e,BC} = \frac{Q_{BC}}{T_2}$ et donc l'entropie créée est :

$$S_{c,BC} = \Delta S_{BC} - S_{e,BC} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{Q_{BC}}{T_2} = 0,161 \text{ J K}^{-1} \quad (7)$$

2 Une amélioration

8. On remarque que les transferts thermiques en BC et DA ont des valeurs opposées. On peut donc imaginer utiliser la chaleur fournie par le système lors de la transformation DA pour le réchauffer lors de la transformation BC . Dans ces conditions, on économise le transfert thermique BC dans l'expression du rendement.
9. Si le transfert thermique BC est totalement économisé, le rendement devient :

$$\eta = \frac{-W_{\text{tot}}}{Q_{CD}} = \frac{nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_2 - T_1)}{nRT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (8)$$

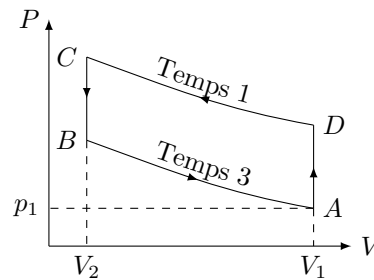
10. La démonstration est faite dans le cours, il faut utiliser le premier et le second principe sur le moteur ditherme réversible. On trouve que le rendement est

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (9)$$

C'est le même rendement que celui trouvé à la question précédente. Avec cette amélioration, on a fabriqué un moteur réversible. Ça n'est pas très surprenant, nous avons vu que l'irréversibilité intervenait lors des transformations isochores. En économisant les transferts thermiques de ces transformations, on a supprimé l'irréversibilité.

3 Cycle de Stirling réfrigérateur

11. On représente le cycle sur la figure ci-dessous :



C'est le même cycle que le précédent, parcouru dans le sens inverse.

12. Au cours du deuxième temps, le matériau du régénérateur refroidit le fluide, donc il se réchauffe, sa température moyenne augmente. Au cours du quatrième temps, le régénérateur réchauffe le fluide donc il se refroidit.
13. Le système qui subit une transformation cyclique ditherme est le système fluide + régénérateur.
14. Au cours des temps 1 et 3, la température du régénérateur est constante. Au cours des temps 2 et 4, le système fluide+régénérateur est isolé, donc $\Delta U = 0$.

— Au cours du temps 2 :

$$\Delta U = Q_{\text{fluide}} + Q_{\text{Rg}} = 0 = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_3 - T_1) + m_{\text{Cu}}c_{\text{Cu}}\Delta T_{\text{Temps 2}} \quad (10)$$

Donc

$$\Delta T_{\text{Temps 2}} = -\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{T_3 - T_1}{m_{\text{Cu}}c_{\text{Cu}}} = 3,46 \text{ K} \quad (11)$$

— La transformation étant cyclique, la variation de température au cours du temps 4 doit être opposée à celle du temps 2 et

$$\Delta T_{\text{Temps 4}} = -\Delta T_{\text{Temps 2}} = -3,46 \text{ K} \quad (12)$$

Exercice 3 : THERMODYNAMIQUE DE L'ATMOSPHÈRE

1. On applique le PFD à la masse d'air en équilibre dans le référentiel terrestre supposé galiléen, les forces qui s'exercent dessus sont le poids $\vec{P} = m\vec{g}$ et les forces de pression qui s'exercent sur les 6 faces de la masses d'air. Les forces de pression qui s'exercent sur les faces latérales s'annulent deux à deux et on obtient :

$$-mg\vec{e}_z + p(z)S\vec{e}_z - p(z+dz)\vec{e}_z = 0 \Leftrightarrow p(z+dz) - p(z) = -\frac{mg}{S} \quad (1)$$

On remarque ensuite que $m = \rho V = \rho Sdz$ et on obtient

$$p(z+dz) - p(z) = -\rho g dz \Leftrightarrow \frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (2)$$

2. On utilise l'équation d'état des gaz parfaits pour exprimer la masse volumique de l'air

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{nM}{\frac{nRT}{p}} = \frac{pM}{RT} \quad (3)$$

En plaçant cette de expression de ρ dans l'équation 2, on obtient bien l'expression demandée

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT}p \quad (4)$$

3. Si la température est constante, on a une équation différentielle d'ordre 1 à coefficients constants de la forme

$$\frac{dp}{dz} + Kp = 0 \quad \text{avec} \quad K = \frac{Mg}{RT} \quad (5)$$

Dont la solution générale est :

$$p(z) = A \exp(-Kz) \quad (6)$$

En utilisant le fait que $p(0) = p_0$, on trouve $A = p_0$ et on obtient finalement

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right) \quad (7)$$

4. On peut ré-écrire l'équation 7 sous la forme

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{z}{H_0}\right) \quad \text{avec} \quad H_0 = \frac{RT}{Mg} \quad (8)$$

Pour $T_0 = 300 \text{ K}$, on trouve

$$H_0 = 8761 \text{ m} \quad (9)$$

5. L'hypothèse d'une température uniforme semble en complète contradiction avec la réalité. Sur des échelles de distances de l'ordre de H_0 la température a tendance à baisser avec l'altitude.
6. L'ascension de la masse d'air se fait sur une échelle de temps qui est de l'ordre de la minute. Si la masse d'air est suffisamment grande, le transfert thermique entre la masse d'air et l'air qui l'entoure sera beaucoup plus faible que les échanges de travail des forces de pression. On pourra alors considérer que la détente est adiabatique. Une grande masse d'air aura une évolution plus adiabatique qu'une petite car le travail des forces de pression est proportionnel au volume de la masse d'air alors que le transfert thermique est proportionnel à sa surface. Or, plus la masse d'air est grande, plus le rapport surface/volume est faible.
7. Comme la masse d'air est un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique et quasistatique, on peut lui appliquer les lois de Laplace, et on aura notamment

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{constante} \quad (10)$$

En dérivant l'équation précédente par rapport à z , on obtient :

$$(1-\gamma)p^{-\gamma} \frac{dp}{dz} T^\gamma + p^{1-\gamma} \gamma T^{\gamma-1} \frac{dT}{dz} = 0 \quad (11)$$

En divisant cette équation par $(1-\gamma)p^{-\gamma} T^\gamma$, on obtient

$$\frac{dp}{dz} + \frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{p}{T} \frac{dT}{dz} = 0 \Leftrightarrow \frac{dp}{dz} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{T} \frac{dT}{dz} \quad (12)$$

8. On remplace l'expression de $\frac{dp}{dz}$ trouvée à la question précédente dans l'équation 4 et on obtient une équation différentielle sur $T(z)$:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \quad (13)$$

En utilisant l'expression de H_0 trouvée à la question 8, on a

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T_0}{H_0} \quad (14)$$

Le seconde membre de cette équation étant constant, on trouve facilement $T(z)$ par intégration :

$$T(z) = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T_0}{H_0} z + A \quad (15)$$

Et en notant $T(0) = T_0$, on trouve l'expression demandée de $T(z)$. On obtient ensuite l'expression de $p(z)$ en se rappelant que l'évolution de la masse d'air est adiabatique et donc que

$$p(z)^{1-\gamma} T(z)^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_0^\gamma \quad \text{soit} \quad p(z) = p_0 \left(\frac{T_0}{T(z)} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = p_0 \left(\frac{T(z)}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (16)$$

On obtient alors bien

$$T(z) = T_0 \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma H_0} z \right) \quad \text{et} \quad p(z) = p_0 \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma H_0} z \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (17)$$

9. Dans l'atmosphère en équilibre adiabatique, le gradient de température est :

$$\frac{dT}{dz} = T_0 \frac{1-\gamma}{\gamma H_0} = \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{Mg}{R} = -10 \text{ K km}^{-1} \quad (18)$$

10. Si le gradient de l'atmosphère est en valeur absolue, plus grand que le gradient de température adiabatique, une masse d'air qui s'élève se refroidira moins vite que l'air environnant. Si une masse d'air est plus chaude que son environnement, sa masse volumique est plus faible que celle de son environnement et la poussée d'Archimède est plus importante (en norme) que le poids. La masse d'air aura donc tendance à s'élever davantage. Dans ces conditions, l'atmosphère est instable.
11. Une masse d'air humide dans laquelle il y a liquéfaction de vapeur d'eau se refroidira moins vite lors d'une détente adiabatique que de l'air sec. En effet, le refroidissement de l'air conduit à la liquéfaction de plus de vapeur d'eau, ce qui a tendance à réchauffer l'air : l'enthalpie de liquéfaction est négative donc la vapeur d'eau fournit un transfert thermique à l'air. La masse d'air se refroidissant moins vite que son environnement en s'élevant, elle aura tendance à s'élever davantage et sera instable.
12. Le gradient de température nécessaire à assurer la stabilité d'une atmosphère humide est inférieur en valeur absolue à celui qui assure la stabilité de l'air sec.
13. On l'a vu dans les questions précédentes, dans une atmosphère humide instable, dès qu'une masse d'air commence à s'élever, elle s'élèvera davantage en liquéfiant la vapeur d'eau. Les gouttelettes d'eau qui apparaissent vont former des nuages.