

## DM10 : Thermodynamique, chimie

*Le travail en groupe est fortement encouragé, vous pouvez rendre une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.*

### Exercice 1 : LE PLOMB

Le plomb, relativement abondant dans la croûte terrestre, est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. Grâce à sa facilité d'extraction et à sa grande malléabilité, il a été fréquemment utilisé. On en a trouvé dans des pigments recouvrant des tombes ou des dépouilles préhistoriques.

Sa toxicité était connue des médecins et mineurs de l'Antiquité. Les Romains qui l'utilisaient sous forme d'acétate de plomb pour conserver et sucrer leur vin, s'étaient rendu compte que les gros buveurs souffraient d'intoxication.

De nombreux cas d'intoxication (saturnisme) ont été à l'origine d'une réglementation progressivement mise en place dans la plupart des pays industriels. Le plomb a ainsi été interdit en France pour la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en 1995.

DONNÉES :

- Numéro atomique :  $Z(\text{S}) = 16$  ;  $Z(\text{Pb}) = 82$
- Rayon ionique en pm :  $R(\text{Pb}^{2+}) \approx 120$  ;  $R(\text{S}^{2-}) \approx 180$
- Masse molaire :  $M(\text{PbS}) \approx 240 \text{ g mol}^{-1}$
- Masse volumique :  $\rho(\text{PbS}) \approx 7,5 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
- Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A \approx 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits :  $R \approx 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Valeur approchée de :  $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$
- Potentiels standard redox en volt :

| Couple redox     | $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ | $\text{H}^+/\text{H}_2$ | $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ | $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ |
|------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| $E^\circ$ (Volt) | -0,36                     | -0,13                      | 0,00                    | 1,23                            | 1,46                          | 1,69                         |

À noter que l'espèce  $\text{PbSO}_4$  résultant de la précipitation des ions plomb (II) et sulfate, les 1/2-équations redox avec cette espèce font également intervenir des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

- Produit de solubilité :
  - $\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) \quad K_{s1} = 10^{-14,5}$
  - $\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \quad K_{s2} = 10^{-15,0}$
- Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

### I – Structure électronique du plomb

- Écrire la configuration électronique du plomb Pb dans son état fondamental. En déduire son nombre d'électrons de valence.
- Quelle est la position (période et colonne) du plomb dans la classification périodique ? Quel élément, du carbone, de l'azote ou de l'oxygène, appartient à la colonne du plomb ?

### II – Étude cristallographique de la galène

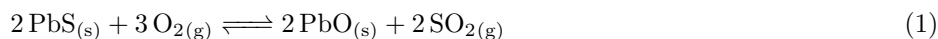
Le principal minerai de plomb est le sulfure de plomb PbS, ou galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium NaCl : le réseau anionique est un réseau cubique face centrée, dont les sites octaédriques sont occupés par les cations.

- Représenter en 3 dimension une maille conventionnelle du réseau cristallin de PbS.
- Représenter ensuite, sur un schéma distinct, un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
- Préciser le nombre d'entités PbS présentes dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline de type NaCl ?

- En admettant une tangence cation-anion, établir l'expression du paramètre de maille  $a$  en fonction des rayons des ions. Calculer une valeur numérique de  $a$ .
- En déduire la masse volumique attendue de la galène, et comparer à la valeur expérimentale.
- Calculer la valeur minimale du rapport des rayons ioniques  $\frac{R_+}{R_-}$  pour une structure de type NaCl afin que les anions (les ions les plus gros de rayons  $R_-$ ) ne se chevauchent pas. Cette condition est-elle vérifiée pour la galène ?

### III – Grillage de la galène

La première étape de la métallurgie du minerai de plomb consiste en un grillage de la galène PbS, menée à une température inférieure à celle de sa fusion, selon la réaction :



- Représenter une structure de Lewis du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ .
- La molécule de  $\text{SO}_2$  est coudée (angle de  $119^\circ$ ). Justifier que le dioxyde de soufre est polaire, et représenter son moment dipolaire (aucun calcul ni aucune valeur numérique n'est demandée).
- Indiquer quel(s) peut(peuvent) être le(s) état(s) final(s) possible(s) pour le grillage de la galène. A-t-on intérêt à se mettre en large excès de dioxygène ou pas ?

### IV – Le plomb en solution aqueuse

#### IV.1 – Diagramme E-pH du plomb à 300 K

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté sur la figure 1 sont les suivantes :  $\text{Pb}_{(s)}$ ,  $\text{PbO}_{(s)}$ ,  $\text{PbO}_{2(s)}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ ,  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$ ,  $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$ .

Les conventions de tracé du diagramme E-pH sont les suivantes :

- La concentration de chaque espèce dissoute est égale à :  $C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$ .
- On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces.
- En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

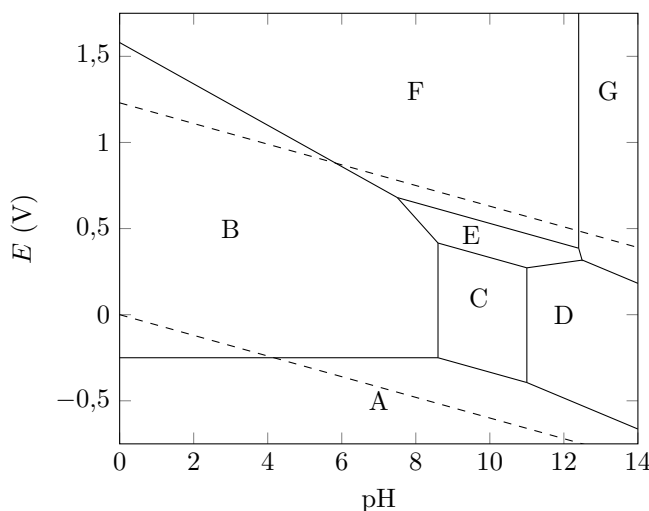
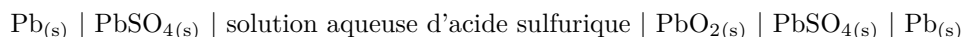


FIGURE 1 – Diagramme E-pH du plomb

- Déterminer le nombre d'oxydation du plomb dans chacune des espèces considérées.
- Commenter la valeur du nombre d'oxydation du plomb dans  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Comment peut-on expliquer une telle valeur ?
- En justifiant brièvement la réponse, attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
- Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $\text{PbO}_{2(s)}$  et  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ .
- Calculer les valeurs de pH limites du domaine de  $\text{PbO}_{(s)}$ . S'agit-il d'un domaine d'existence ou de prédominance ?
- On s'intéresse à ce qui se produit lorsque de l'eau s'écoule dans une canalisation au plomb. Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de la réaction qui se produit sur du plomb au contact d'une eau aérée (contenant du dioxygène dissout) et de pH voisin de 7.

## IV.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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $c/c^\circ$ , où  $c$  est la concentration molaire en soluté et  $c^\circ$  la concentration molaire standard.

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

18. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?
19. Écrire l'équation de dissolution du sulfate de plomb, et en déduire (sans calculs) si le sulfate de plomb est plus soluble dans l'eau ou dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.
20. Identifier la cathode et l'anode. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.
21. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb (l'accumulateur se comporte alors comme une pile qui débite).
22. Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Comment fait-on pour construire des batteries de voiture au plomb délivrant une tension de 12 V ?

### Exercice 2 : LE MOTEUR STIRLING

On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et l'expression de l'entropie d'un gaz parfait en fonction de la température  $T$  et du volume  $V$  :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \quad (1)$$

avec  $S(T_0, V_0)$  l'entropie à la température  $T_0$  et au volume  $V_0$ .

## I – Cycle de Stirling d'un moteur ditherme

On considère  $n = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'air, considéré comme un gaz parfait de rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  constant et égal à 1,4, subissant un cycle modélisé par les évolutions suivantes à partir de l'état  $A$  de pression  $p_1 = 1,00 \text{ bar}$  et  $T_1 = 300 \text{ K}$  :

- Compression isotherme quasistatique au contact de la source  $S_1$  à  $T_1$ , jusqu'à l'état  $B$ , de volume  $V_2 = \frac{V_1}{10}$ .
  - Échauffement isochore au contact thermique de la source  $S_2$  à  $T_2 = 600 \text{ K}$ , jusqu'à l'état  $C$  de température  $T_2$ .
  - Détente isotherme quasistatique au contact de la source  $S_2$  à  $T_2$ , jusqu'à l'état  $D$  de volume  $V_1$ .
  - Refroidissement isochore au contact thermique de la source  $S_1$  jusqu'à l'état  $A$ , de température  $T_1$ .
1. Calculer les valeurs numériques de  $P$ ,  $V$  et  $T$  pour chacun des états  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  (on présentera les résultats dans un tableau)
  2. Représenter l'allure du cycle en coordonnées de Clapeyron ( $P, V$ ). Comment peut-on, sans calcul, savoir si le cycle proposé est celui d'un moteur ou d'un récepteur ? (Justifier la réponse)
  3. Calculer, pour chaque étape, le transfert thermique et le travail reçus par le fluide.
  4. Commenter ces résultats. A-t-on bien un cycle moteur ?
  5. Donner, en la justifiant, l'expression du rendement  $\eta$  du moteur. Faire l'application numérique.
  6. Exprimer l'entropie créée au cours d'un cycle, faire l'application numérique. Le cycle est-il réversible ? S'il ne l'est pas, expliquer quelle est la source de l'irréversibilité.
  7. Calculer la création d'entropie au cours de l'échauffement isochore  $BC$ . Quelle est l'influence de l'entropie créée sur le rendement d'un moteur ?

## II – Une amélioration

Une invention des frères Stirling (1816) a permis d'améliorer considérablement le rendement de la machine précédente en y incorporant un régénérateur.

8. En comparant, pour le système précédent, les valeurs des transferts thermiques au cours des évolutions  $BC$  et  $DA$ , expliquer pourquoi une partie du transfert thermique précédemment transféré à  $S_1$  peut servir à économiser une partie du transfert thermique précédemment fourni par  $S_2$ .
9. En supposant que l'on puisse totalement économiser le transfert thermique fourni au cours de l'évolution  $BC$ , exprimer le nouveau rendement en fonction des températures  $T_1$  et  $T_2$ .
10. Déterminer l'expression du rendement d'un moteur ditherme réversible en fonction des températures  $T_1$  et  $T_2$  des thermostats. Comparer au rendement obtenu à la question précédente. Conclure.

## III – Cycle de Stirling réfrigérateur

Plus récemment, le cycle de Stirling a été mis en œuvre, avec succès, pour obtenir de l'azote liquide ( $T_3 = 77,0\text{ K}$ ). On suppose que le fluide utilisé reste gazeux à cette température; il est encore assimilé à un gaz parfait de rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  constant et égal cette fois à 1,67.

La machine possède deux pistons  $P_1$  et  $P_2$  (ce dernier étant calorifugé), dans les deux cylindres  $C_1$  (à  $T_1$ ) et  $C_2$  (à  $T_3$ ) reliés par le *régénérateur*  $R_g$  inventé par Stirling. L'ensemble constitué de  $R_g$  et des conduites reliant  $R_g$  à  $C_1$  et  $C_2$  est thermiquement isolé du milieu extérieur, la pression y est uniforme à chaque instant, et le volume de gaz dans cet ensemble est constamment négligé.

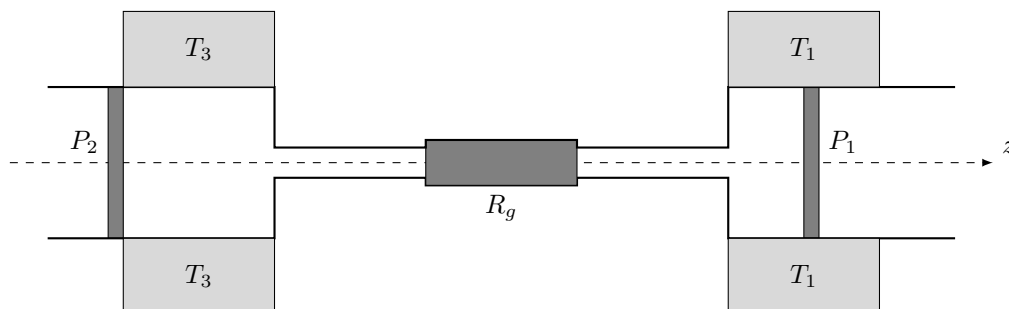


FIGURE 1 – Schéma du moteur Stirling

L'ensemble des opérations peut être ainsi décrit :

- **Temps 1 :** Le piston  $P_2$  est immobile au fond de  $C_2$  (à droite);  $C_2$  est donc vide, le fluide est en  $C_1$  et subit une compression isotherme à  $T_1$  de  $V_1$  à  $V_2$ .
  - **Temps 2 :** Le mouvement simultané de  $P_1$  et  $P_2$  vers la gauche transfère, de façon isochore, le fluide de  $C_1$  à  $C_2$  à travers  $R_g$  où il se refroidit jusqu'à  $T_3$ .  $P_1$  s'immobilise au fond (à gauche) de  $C_1$ .
  - **Temps 3 :** On fait ensuite subir au fluide une détente isotherme à  $T_3$  jusqu'au volume  $V_1$ .
  - **Temps 4 :** Le mouvement simultané des deux pistons vers la droite transfère le fluide de façon isochore, de  $C_2$  à  $C_1$  à travers  $R_g$  où il se réchauffe jusqu'à  $T_1$ .
11. Représenter schématiquement le cycle du fluide en coordonnées  $(p, V)$ . Comparer au cycle précédent.
  12. Comment évolue, qualitativement, la température moyenne du matériau du régénérateur lors du deuxième temps ? lors du quatrième temps ?
  13. Quel est le système qui subit ici une évolution cyclique ditherme ?
  14. Calculer les variations de température du régénérateur au cours d'un cycle. On suppose la température du régénérateur uniforme.  $R_g$  est rempli de 100 g de cuivre de capacité thermique massique  $c_{Cu} = 320\text{ J K}^{-1}\text{ kg}^{-1}$  et est traversé par  $n = 4,00 \cdot 10^{-2}$  mol de fluide au cours des transferts lors des temps 2 et 4.