

DM10 : Thermodynamique, chimie – corrigé

Exercice 1 : LE PLOMB

I – 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.

II – Étude cristallographique de la galène

3. PbS possède la structure suivante :

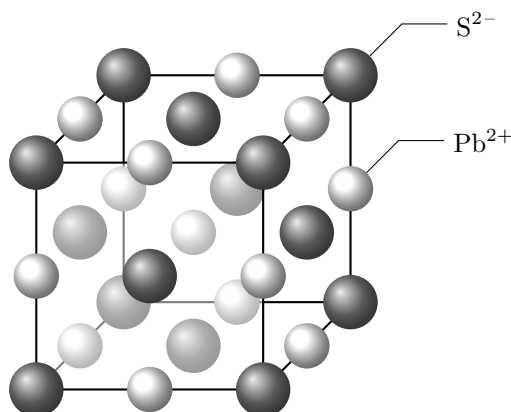
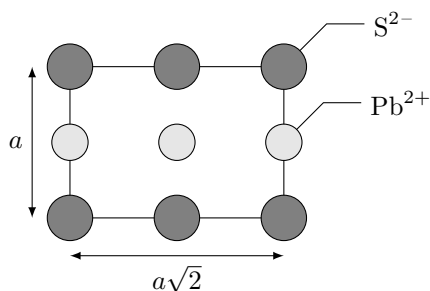


FIGURE 1 – Structure de la galène (PbS).

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

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

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.

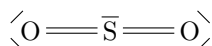
8. Le schéma fait à la question 4 indique que pour que les anions ne se chevauchent pas, il faut que $4R_- < a\sqrt{2}$. Or on a vu que $a = 2(R_- + R_+)$, on obtient donc la condition

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

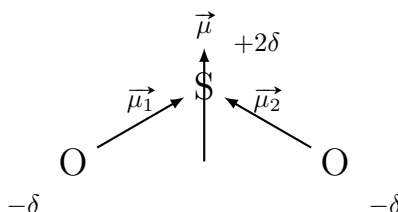
Pour la blende, on trouve $\frac{R_+}{R_-} \approx 0,67$, donc la condition est vérifiée.

III – 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.

IV – Le plomb en solution aqueuse

IV.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		

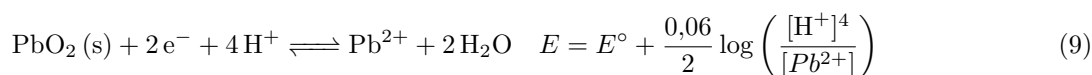
Pour classer les espèces dans lesquelles le plomb a le même nombre d'oxydation, on a utilisé les équilibres acide/base suivants :



On en déduit l'attribution des domaines :

A	B	C	D	E	F	G
Pb	Pb ²⁺	PbO	HPbO ₂ ⁻	Pb ₃ O ₄	PbO ₂	PbO ₃ ²⁻

15. Pente de la frontière entre PbO₂ (s) et Pb_(aq)²⁺ :



Or, par définition, $[\text{H}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$; et dans le domaine de prédominance de Pb²⁺, $[\text{Pb}^{2+}] = C$. 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 -12 V .

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

À la frontière entre Pb²⁺ 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 :

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

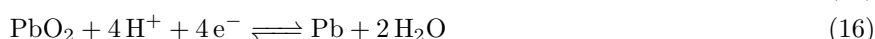
De même, à la frontière entre PbO et HPbO₂⁻, on a $[\text{HPbO}_2^-] = C$. Et comme le précipité existe :

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

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 pH ≈ 7 , ont un domaine de stabilité commun et ne réagissent pas de façon quantitative. Par contre, O₂ 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 H₂O et PbO₂. On observe donc les demi-équations de réaction :

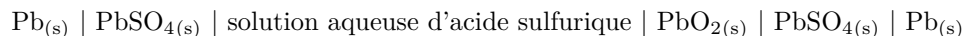


ce qui donne la réaction



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 :

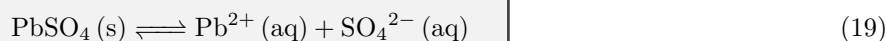


On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

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.

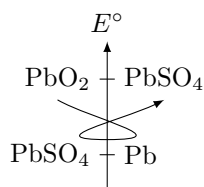
Le plomb $\text{Pb}(s)$ sert uniquement de conducteur métallique inerte dans l'électrode de droite, de sorte que les couples impliqués sont respectivement $\text{PbSO}_4(s) / \text{Pb}(s)$ et $\text{PbO}_2(s) / \text{PbSO}_4(s)$.

18. 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 :

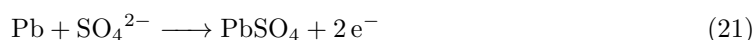


Une solution d'acide sulfurique contenant déjà des ions SO_4^{2-} , la solubilité du sulfate de plomb sera plus faible dans l'acide sulfurique que dans l'eau pure.

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 :

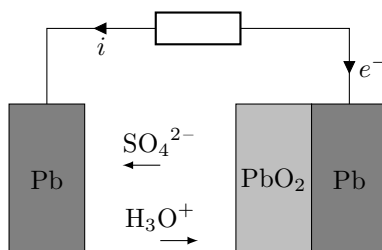


FIGURE 2 – Batterie au plomb complètement chargée en fonctionnement.

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.

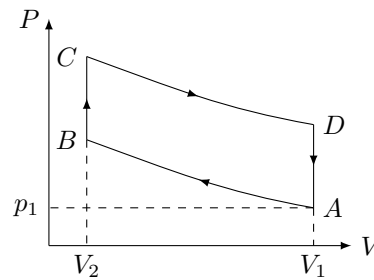
Exercice 2 : LE MOTEUR STIRLING

I – 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 :

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

II – 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 :

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

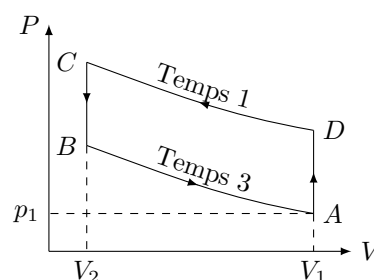
10. La démonstration est faite dans le cours, il faut utiliser le premier et le second principe sur le moteur ditherme réversible. On trouve que le rendement est

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

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.

III – 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

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