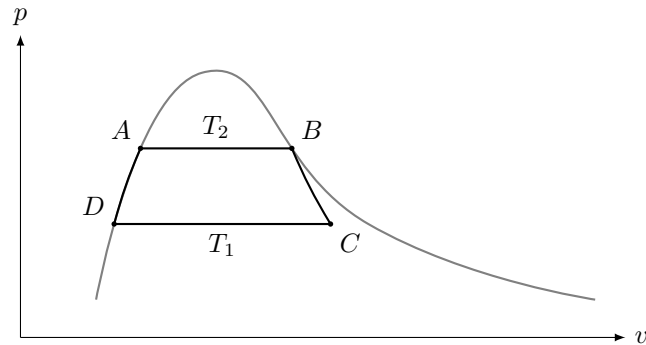


DM10 : Thermodynamique, E-pH et cristallographie

Vous devez rendre une copie par groupe de 3 (ou 2, mais je préfère 3). Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : MACHINE À VAPEUR

1. Cycle dans le diagramme de Clapeyron avec les courbes de saturation.



I – Caractérisation du cycle.

2. On utilise la formule donnée pour calculer l'entropie de l'eau liquide, on trouve $\Delta S_{DA} = mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 1,1 \text{ kJ K}^{-1}$.
3. Entre A et B, il y a vaporisation de la totalité de l'eau, on a alors $\Delta S_{AB} = m \frac{L_2}{T_2} = 3,9 \text{ kJ K}^{-1}$.
4. Comme le fluide est isolé thermiquement, on a $Q_{BC} = 0$, donc l'entropie échangée au cours de cette transformation est nulle. Comme la transformation est réversible, l'entropie créée est également nulle. Donc la variation d'entropie au cours de cette transformation est nulle $\Delta S_{BC} = 0 \text{ kJ K}^{-1}$.
5. Pour aller de C à D, on a liquéfié une masse $m' = xm$ de vapeur d'eau. La variation d'entropie correspondante est donc $\Delta S_{CD} = -xm \frac{L_1}{T_1}$.
6. Le système parcourt un cycle, comme l'entropie est une fonction d'état, on a $\Delta S_{\text{tot}} = 0 = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA}$. Ce qui donne l'équation : $-mx \frac{L_1}{T_1} + m \frac{L_2}{T_2} + mx \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 0$.

Dont la solution est : $x = \frac{T_1 L_2}{T_2 L_1} + \frac{c T_1}{L_1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 82 \%$.

II – Évaluation du rendement de la machine à vapeur.

7. On considère l'eau comme une phase condensée indillatible, donc lors de la phase DA, le volume du système ne varie pas et l'application du premier principe donne $\Delta U_{DA} = mc(T_2 - T_1) = Q_{DA}$. La vaporisation AB se faisant à pression constante, on a $Q_{AB} = \Delta H_{AB} = mL_2$.
Donc finalement $Q_2 = Q_{DA} + Q_{AB} = mc(T_2 - T_1) + mL_2 = 2,4 \cdot 10^6 \text{ J}$.
8. Lors de la phase CD, on liquéfie une masse xm de vapeur à pression constante.
On a donc $Q_1 = \Delta H_{CD} = -xmL_1 = -1,9 \cdot 10^6 \text{ J}$.
9. On applique le premier principe au système sur un cycle, on a alors $\Delta U = W + Q = 0$. Ce qui donne $W = -Q_1 - Q_2 = -5,0 \cdot 10^5 \text{ J}$.
10. C'est un moteur à vapeur dont l'efficacité est $\eta = \frac{-W}{Q_2} = 21 \%$.
11. Le théorème de Carnot indique que l'efficacité d'un moteur ditherme réversible fonctionnant entre les températures T_1 et T_2 est $\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 23 \%$. On trouve donc que $\eta_C > \eta$. Ce résultat peut sembler surprenant car nous avons supposé un fonctionnement réversible de la machine à vapeur, on pourrait donc s'attendre à trouver le rendement de Carnot.

La solution de ce “paradoxe” vient du fait que la machine à vapeur étudiée ne peut pas être une machine ditherme, car si elle l’était, le chauffage de l’eau (transformation DA) ne pourrait pas être réversible (on chauffe de l’eau initialement à T_1 en la mettant en contact avec un thermostat à la température $T_2 > T_1$). Pour que la transformation DA soit réversible, il faut la faire avec un thermostat dont la température varie continuellement de T_1 à T_2 (ou avec une infinité de thermostats dont les températures sont comprises entre T_1 et T_2).

Exercice 2 : 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 :

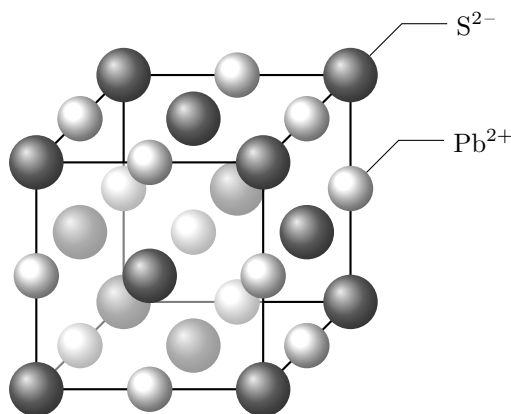
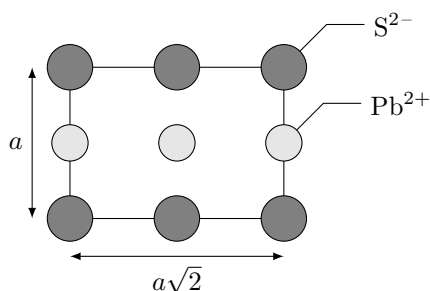


FIGURE 1 : Structure de la galène (PbS).

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 coordinaison 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 – Diagramme E-pH du plomb à 300 K

9. 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

10. Le nombre d'oxydation du plomb dans Pb₃O₄ 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.

11. 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⁻

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

$$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) \quad (8)$$

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 :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{c^\circ}{C} \right) - 0,12\text{pH} \quad (9)$$

On a donc une pente de $-0,12\text{V}$.

13. 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

$$Q_r = K_{s1} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} \quad (10)$$

En remplaçant les concentrations :

$$K_{s1} = \frac{C \times 10^{2\text{pH}-2\text{p}K_e}}{c^\circ} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \left(\log(K_{s1}) - \log\left(\frac{C}{c^\circ}\right) \right) \approx 8,8 \quad (11)$$

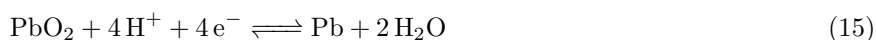
De même, à la frontière entre PbO et HPbO_2^- , on a $[\text{HPbO}_2^-] = C$. Et comme le précipité existe :

$$Q_r = K_{s2} = \frac{[\text{HPbO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{(c^\circ)^2} \quad (12)$$

En remplaçant les concentrations :

$$K_{s2} = \frac{C \times 10^{-\text{pH}}}{c^\circ} \Leftrightarrow \text{pH} = \log\left(\frac{C}{c^\circ}\right) - \log(K_{s2}) \approx 11 \quad (13)$$

14. 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 :



(16)

ce qui donne la réaction

