

## 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

Dans une machine à vapeur, une masse  $m$  d'eau effectue la transformation cyclique suivante :

- L'eau liquide se trouve dans l'état  $A$  sur la courbe d'ébullition ;
- Elle est ensuite totalement vaporisée à température  $T_2$  (jusqu'à atteindre l'état  $B$ ) ;
- La vapeur saturante ainsi obtenue est injectée dans le piston dont le volume augmente. Pendant le même temps, la vapeur se condense partiellement et la température diminue jusqu'à la valeur  $T_1$  (état  $C$ ) ;
- Le reste de vapeur est alors condensé à température  $T_1$  jusqu'à un état  $D$  (qui correspond à l'entrée de l'eau dans la chaudière) ;
- Dans la chaudière, l'eau est à nouveau chauffée le long de la courbe d'ébullition jusqu'à la température  $T_2$  (et on revient donc à l'état  $A$ ).

Toutes les phases de la transformation sont supposées réversibles.

1. Représenter le cycle  $ABCD$  dans le diagramme de Clapeyron.

### I – Caractérisation du cycle.

2. On considère pour simplifier que la capacité thermique massique  $c$  de l'eau liquide est constante. Calculer la variation d'entropie entre  $D$  et  $A$ . Faire l'application numérique.
3. Exprimer la variation d'entropie entre  $A$  et  $B$  en fonction de  $m$ ,  $T_2$  et de  $L_2$ , chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à la température  $T_2$ . Faire l'application numérique.
4. Exprimer la variation d'entropie entre  $B$  et  $C$  sachant que durant cette étape le fluide est contenu dans un piston isolé thermiquement.
5. On note  $x$  le titre en vapeur au point  $C$ . Calculer  $S_D - S_C$  en fonction de  $x$ ,  $m$ ,  $T_1$  et de  $L_1$ , chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à la température  $T_1$ .
6. Dédire de ce qui précède l'expression de  $x$  en fonction des paramètres du problème. Faire l'application numérique.

### II – Évaluation du rendement de la machine à vapeur.

7. Calculer le transfert thermique  $Q_2$  fourni par la chaudière (source chaude) pour chauffer la masse d'eau liquide de  $T_1$  à  $T_2$  puis pour la vaporiser à la température  $T_2$  (phases  $DA$  et  $AB$  du cycle).
8. Calculer de même la quantité de chaleur  $Q_1$  reçue par la masse d'eau lors de la condensation de la vapeur (phase  $CD$  du cycle).
9. Dédire des résultats précédents le travail  $W$  reçu par la masse d'eau au cours du cycle.
10. La machine à vapeur est un moteur thermique. Définir son efficacité  $\eta$  et en donner la valeur numérique.
11. Calculer l'efficacité  $\eta_C$  d'un moteur ditherme réversible fonctionnant entre les températures  $T_1$  et  $T_2$ . Comparer  $\eta_C$  et  $\eta$ . Commenter.

Données :

Masse d'eau	$m = 1 \text{ kg}$
Températures	$T_1 = 373 \text{ K}, T_2 = 485 \text{ K}$
Enthalpies de vaporisation de l'eau à $T_1$ et $T_2$	$L_1 = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}, L_2 = 1,89 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$
Capacité thermique de l'eau liquide	$c = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
Entropie massique de l'eau liquide à la température $T$	$s(T) = c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s(T_0)$

**Exercice 2 : LE PLOMB**

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 :  $N_A \approx 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 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	PbSO <sub>4</sub> /Pb	Pb <sup>2+</sup> /Pb	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> /PbSO <sub>4</sub>
$E^\circ$ (Volt)	-0,36	-0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

À noter que l'espèce PbSO<sub>4</sub> résultant de la précipitation des ions plomb (II) et sulfate, les 1/2-équations redox avec cette espèce font également intervenir des ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

- 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**

1. Écrire la configuration électronique du plomb Pb dans son état fondamental. En déduire son nombre d'électrons de valence.
2. 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.

3. Représenter en 3 dimension une maille conventionnelle du réseau cristallin de PbS.
4. Représenter ensuite, sur un schéma distinct, un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
5. Préciser le nombre d'entités PbS présentes dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline de type NaCl ?
6. 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  $a$ .
7. En déduire la masse volumique attendue de la galène, et comparer à la valeur expérimentale.
8. 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 – 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 : Pb (s), PbO (s), PbO<sub>2</sub> (s), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (s), Pb<sup>2+</sup> (aq), HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup> (aq), PbO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (aq).

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

- La concentration de chaque espèce dissoute est égale à :  $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 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.

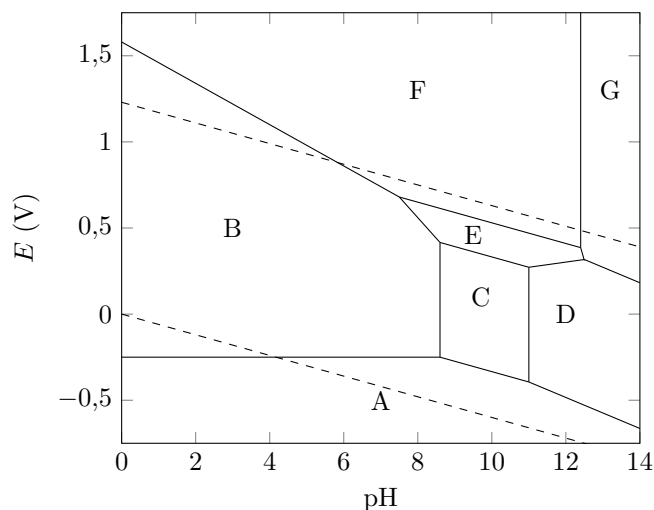


FIGURE 1 : Diagramme E-pH du plomb

9. Déterminer le nombre d'oxydation du plomb dans chacune des espèces considérées.
10. Commenter la valeur du nombre d'oxydation du plomb dans  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Comment peut-on expliquer une telle valeur ?
11. 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.
12. Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $\text{PbO}_{2(s)}$  et  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$ .
13. Calculer les valeurs de pH limites du domaine de  $\text{PbO}_{(s)}$ . S'agit-il d'un domaine d'existence ou de prédominance ?
14. 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.