

DEVOIR SURVEILLÉ n°11
Samedi 17 juin 2023 – Durée 4h

Les résultats demandés par l'énoncé seront encadrés ou soulignés ; toujours donnés sous forme littérale avant de faire les applications numériques. Un soin particulier sera porté aux explications. Les trois problèmes sont totalement indépendants.

Données pour l'intégralité du devoir :

- Rapport des coefficients molaires, respectivement à pression constante et volume constant,

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$$

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Expressions de l'entropie d'un gaz parfait :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \text{ et}$$

$$S(T, P) = S(T_0, V_0) + C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

- Expression de l'entropie d'une phase condensée idéale : $S(T) = S(T_0) + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$

Problème 1 : étude d'un gaz réel

On considère un gaz réel dont l'équation d'état relative à une mole s'écrit : $P.V = R.T - \frac{a}{V}$, avec $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $a = 0,5 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-1}$.

L'énergie interne relative à une mole de ce gaz se met sous la forme : $U(T, V) = C_v.T - \frac{a}{V} + K$

$K = \text{constante}$ soit : $U(T, V) = C_v.(T - T_0) - a.\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) + U(T_0, V_0)$

C_v , capacité thermique molaire du gaz à volume constant, est constante et égale à $20,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les 3 parties de ce problèmes sont indépendantes.

I- Fonction entropie

- 1- Donner l'expression de la variation infinitésimale dU de l'énergie interne d'une mole de ce

gaz entre les états caractérisés par les paramètres $\left(\frac{T}{V}\right)$ et $\left(\frac{T+dT}{V+dV}\right)$ en fonction de dT et dV .

- 2- En déduire qu'au cours d'une transformation adiabatique quasistatique de ce gaz on a la relation $T^{C_v} V^R = \text{cst}$

Vérifier cette relation dans le cas du gaz parfait. Comment s'appelle alors cette loi ?

- 3- Rappeler l'énoncé du second principe de la thermodynamique.

- 4- Montrer qu'entre les états $\left(\frac{T_0}{V_0}\right)$ et $\left(\frac{T}{V}\right)$, la variation d'entropie molaire du gaz se met sous la

$$\text{forme : } S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_v \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Indication : on pourra décomposer la transformation de $\left(\frac{T_0}{V_0}\right)$ à $\left(\frac{T}{V}\right)$ en une succession deux transformations aux cours desquelles le second principe permet de calculer directement les variations d'entropie. On prendra soin d'expliquer pourquoi le résultat obtenu n'est pas lié à cette décomposition.

- 5- Ce gaz subit une compression adiabatique réversible le faisant passer de l'état $\left(\frac{T_0}{V_0}\right)$ à l'état

$$\left(\frac{T_1}{V_1}\right). \text{ Calculer le travail nécessaire à la compression d'une mole de gaz.}$$

Application numérique : $T_0 = 300 \text{ K}$; $V_0 = 24 \text{ L}$; $V_1 = 10 \text{ L}$; $C_v = 20,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

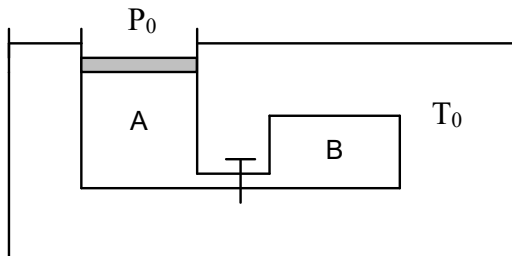
II- On enferme une mole de ce gaz à la température T_0 dans un récipient indéformable de volume V_0 dont les parois sont diathermes. On plonge ce récipient dans un thermostat - source de chaleur - à la température T_1 . L'ensemble est isolé.

- 1- Calculer la variation d'entropie du gaz ΔS_g .

Application numérique : $T_0 = 300 \text{ K}$; $V_0 = 24 \text{ L}$; $T_1 = 350 \text{ K}$.

- 2- Calculer la création d'entropie du gaz $S_{\text{créée}}$. Commentaire.

III- Une mole de ce gaz est enfermée dans un récipient A à parois diathermes muni d'un piston de section droite Σ et de masse négligeable, mobile sans frottement.



Ce récipient A, peut être mis en communication grâce à un robinet avec un récipient B à paroi diathermes de volume $V_B = 15 \text{ L}$.

L'ensemble est plongé dans un thermostat - source de chaleur - à la température $T_0 = 300 \text{ K}$.

La pression extérieure constante s'exerçant sur le piston est $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$.

- 1- Au départ, B est vide. L'équilibre thermodynamique est réalisé dans A. Calculer le volume V_A occupé par le gaz dans le récipient A. Sachant que le comportement du gaz est voisin de celui d'un gaz parfait, justifier que la solution à retenir est $V_A = 24,75 \text{ L}$.

- 2- On ouvre le robinet et on attend que l'équilibre du système soit établi. Déterminer :

- a- Les paramètres d'état V , T et P dans cet état final ? En déduire le déplacement du piston au cours de la transformation.
- b- La variation d'énergie interne du gaz
- c- L'énergie thermique échangée entre le gaz et le thermostat.
- d- La variation d'entropie du gaz
- e- La variation d'entropie du thermostat ainsi que l'entropie créée au sein du système gazeux contenu dans le réservoir.

Problème 2 : Moteur de Stirling

Inventé en 1816, ce moteur diffère des moteur Diesel ou à explosion par le fait qu'il fonctionne en cycle fermé : une même masse de gaz circule en permanence dans le cylindre. La chambre de combustion, qui assure le chauffage du gaz est externe et peut être alimentée par des combustibles de récupération. C'est un moteur peu bruyant et peu polluant, ce qui le rend écologiquement intéressant, mais il présente le défaut d'être très encombrant.

Modélisation du cycle

On considère $n = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'air, considéré comme un gaz parfait de rapport $\gamma = C_p/C_v$ constant et égal à 1,4, subissant le cycle au cours duquel il échange de l'énergie thermique avec deux sources : S_1 source froide (atmosphère extérieure ou circulation d'eau froide) à la température $T_1 = 300$ K et S_2 source chaude (chambre de combustion) à la température $T_2 = 600$ K.

Le cycle est modélisé par les évolutions suivantes à partir de l'état A : $P_1 = 1$ bar et $T_1 = 300$ K.

- Compression isotherme réversible au contact de la source S_1 à T_1 jusqu'à l'état B, de volume $V_2 = \frac{V_1}{10}$.
- Echauffement isochore au contact thermique de la source S_2 à $T_2 = 600$ K jusqu'à l'état C de température T_2 .
- Détente isotherme réversible au contact de la source S_2 à la température T_2 jusqu'à l'état D de volume V_1 .
- Refroidissement isochore au contact thermique de la source S_1 qui le ramène à l'état A de température T_1 .

Les transformations sont supposées quasi-statiques et mécaniquement réversibles.

I- Rendement du moteur

- I-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). On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- I-2-** Représenter l'allure du cycle en coordonnées de Clapeyron (P, V). Justifier sans calcul que le cycle proposé correspond à celui d'un moteur.
- I-3-** Calculer, pour chaque étape le transfert thermique et le travail reçus par le fluide. Que peut-on dire du travail total et du transfert thermique total reçu par le fluide lors d'un cycle.
- I-4-** On détermine le rendement du moteur $\rho = \frac{|W|}{Q_{BC} + Q_{CD}}$. Justifier cette expression. En déduire l'expression et la valeur numérique du rendement. Comparer cette valeur au rendement maximal d'un moteur ditherme cyclique $\rho_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

II- Bilan entropique

- II-1-** On s'intéresse à la transformation isochore B-C qui s'effectue au contact de la source chaude S_2 . Exprimer la variation d'entropie des n moles d'air lors de cette transformation en fonction de n , R , γ , T_1 et T_2 .
- II-2-** Donner l'expression de l'entropie créée au sein du système.
- II-3-** Calculer numériquement l'entropie créée. Commenter le résultat : quelle est la cause d'irréversibilité ?
- II-4-** Y-a-t-il eu création d'entropie au sein du gaz lors des évolutions A-B, C-D et D-A ? Dans l'affirmative, quel type d'irréversibilité en est la cause ?

II-5- Déterminer la valeur de l'entropie créée au sein du système au cours d'un cycle. Quel est le signe de l'entropie reçue par les n moles d'air pour un cycle ?

III- Amélioration du cycle

On a pu remarquer dans la partie I que les transferts thermiques Q_{D-A} et Q_{B-C} étaient opposés. L'amélioration proposée par Stirling, qui permet d'augmenter le rendement du moteur, est la suivante. L'air est mis en contact thermique avec les sources S_1 et S_2 uniquement lors des détentes et compressions isothermes A-B et C-D. Lors du refroidissement D-A, l'air passe de la température T_2 à la température T_1 en traversant un récupérateur de chaleur auquel il cède le transfert thermique $-Q_{D-A}$. Il retraverse ce récupérateur lors de l'échauffement isochore B-C, le récupérateur lui cède $Q_{B-C} = -Q_{D-A}$.

III-1- Quelle est, dans ces nouvelles conditions, la valeur de l'énergie thermique fournie par S_2 ?

III-2- Exprimer le nouveau rendement en fonction des températures T_1 et T_2 .

Problème 3 : Autour du Plomb

Données à 298 K :

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$; $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Numéro atomique du plomb $Z = 82$

Masse molaire : $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Cristal métallique du plomb : structure cubique faces centrées de paramètre de maille : $a = 495,05 \text{ pm}$

Potentils rédox standard à pH = 0 : $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb} : E_1^\circ = -0,13 \text{ V}$; $\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}^{2+} : E_2^\circ = 1,70 \text{ V}$

Constantes de précipitation :

$\text{PbSO}_4(\text{s}) = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \quad pK_s = -\log K_s = 7,8$

$\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{HO}^- \quad pK_1 = -\log K_1 = 14,4$

$\text{PbO}(\text{s}) + \text{HO}^- = \text{HPbO}_2^- \quad pK_2 = -\log K_2 = 0,4$

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{4+} + 4 \text{HO}^- \quad pK_3 = -\log K_3 = 64,3$

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_3^{2-} \quad pK_4 = -\log K_4 = 3,3$

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$) est forte et la seconde acidité ($\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$) est faible ($pK_a = 1,9$).

1- Donner la configuration électronique du plomb dans son état fondamental.

2- Expliquer la formation des ions Pb^{2+} et Pb^{4+}

I- Cristal métallique

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes, on utilise souvent des coussinets antifriction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb, déposé par traitement électrolytique. Une expérience de dépôt donne un revêtement lisse et adhérent sur un coussinet d'aire totale 125 cm^2 . L'augmentation de la masse du coussinet est de $2,0575 \text{ g}$. Quelle est l'épaisseur moyenne du dépôt de plomb ?

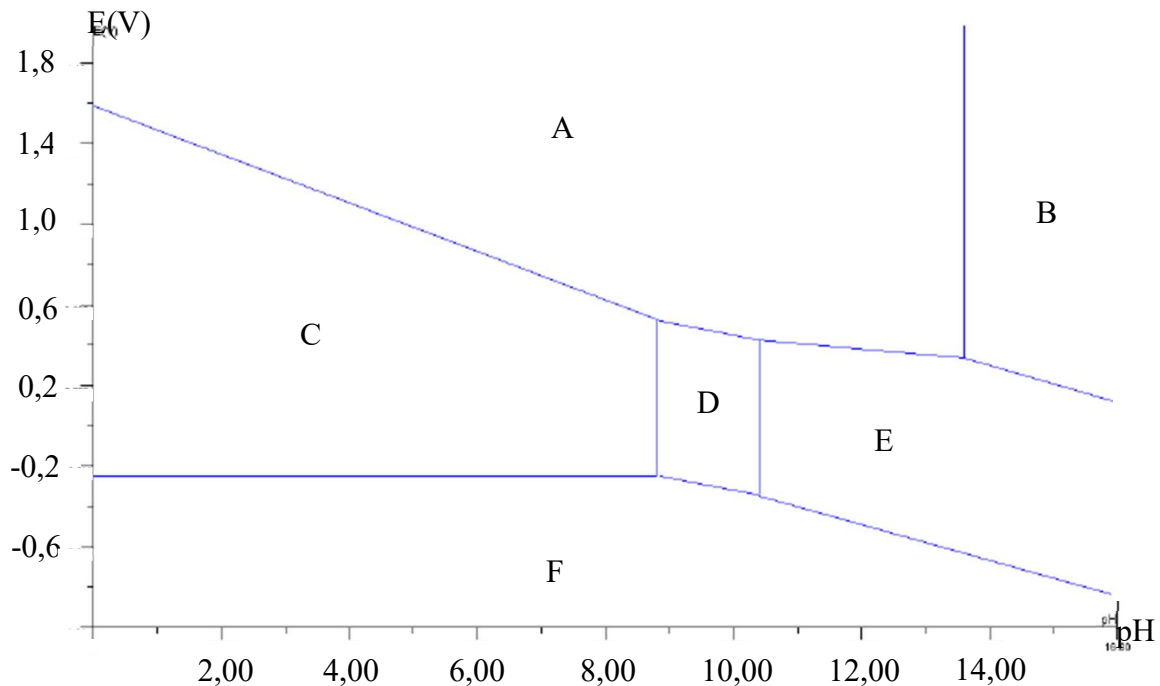
II- Cristal ionique

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation du minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium (les ions S^{2-} définissent une structure cubique faces centrées et les ions Pb^{2+} occupent les sites octaédriques).

- 1- Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène et vérifier l'électroneutralité du cristal.
- 2- Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.
- 3- Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille : on établira pour cela la relation existante entre ρ et a .
- 4- Peut-on prévoir une structure volumique de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$?

III- Diagramme $E = f(\text{pH})$ du plomb

On considère le diagramme $E = f(\text{pH})$ du plomb reproduit ci-après. Les espèces présentes sont : $\text{Pb}_{(s)}$, Pb^{2+} , PbO_3^{2-} , HPbO_2^- , $\text{PbO}_{2(s)}$ et $\text{PbO}_{(s)}$. Ce diagramme est élaboré avec une concentration atomique en plomb dissous de $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



- 1- Les différents domaines du diagramme sont repérés de A à F. Attribuer à chaque espèce son domaine d'existence ou de prédominance, en justifiant la réponse.
- 2- Retrouver par le calcul l'équation de la frontière entre les espèces A et B.
- 3- Quelle est la pente de la frontière entre les espèces A et C.
- 4- Sans faire de calcul, indiquer quelles sont les frontières qui seraient affectées par une modification de concentration C_0 .
- 5- Pb^{4+} ne figure pas sur le diagramme E-pH. Pourquoi ?
- 6- Retrouvez par une lecture graphique expliquée le potentiel standard du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ et vérifier la cohérence de votre résultat.
- 7- Déterminer de deux façons (par lecture sur le diagramme et en utilisant les données thermodynamiques) le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$.
- 8- Etudier les couples redox de l'eau avec la convention $p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. Mettre en évidence le domaine de stabilité de l'eau (la superposer au diagramme E-pH du plomb).

- 9- Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide, basique ? Dans le cas d'une instabilité, écrivez la réaction bilan qui se produit.

IV- Accumulateur au plomb

Parmi les utilisations du plomb, la fabrication des accumulateurs est l'une des plus importantes. Sa constitution est la suivante :

La demi-pile 1 contient du dioxyde de plomb solide $\text{PbO}_{2(s)}$ et du sulfate de plomb solide $\text{PbSO}_{4(s)}$ déposés sur un conducteur plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration c égale à $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La demi-pile 2 contient du plomb $\text{Pb}_{(s)}$ au contact de sulfate de plomb solide $\text{PbSO}_{4(s)}$ et de la solution d'acide sulfurique précédente. Les 2 compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

On assimilera activité et concentration bien que la solution d'acide sulfurique ne soit pas diluée.

- 1- Que signifie pour l'acide sulfurique d'avoir sa première acidité forte ? En effectuant un bilan de matière, déterminer les concentrations en H_3O^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} dans la solution d'acide sulfurique ci-dessus.
- 2- En déduire la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution d'acide sulfurique de concentration c égale à 4 mol.L^{-1} en présence de sulfate de plomb solide $\text{PbSO}_{4(s)}$. En déduire que le sulfate de plomb est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique.
- 3- Quels sont les couples mis en jeu dans les deux demi-piles ?
- 4- Préciser le fonctionnement de l'accumulateur lors de sa période de décharge : polarités, réactions aux électrodes, identification de l'anode et la cathode.
Ecrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement lors de la période de décharge.
- 5- Calculer la force électromotrice ΔE .
- 6- L'accumulateur étudié comporte plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$ pour une masse totale m de 170 g en dioxyde de plomb. Calculer la quantité d'électricité totale Q ayant traversé le circuit au cours du fonctionnement de l'accumulateur lors de la période de décharge, le plomb $\text{Pb}_{(s)}$ étant en excès.