

# 1 Production d'étain

*Données :*

*Potentiels standards d'oxydoréduction :*

Couple	$O_{2(g)}/H_2O$	$Sn^{4+}/Sn_{(s)}$	$H_3O^+/H_{2(g)}$
$E^0$ (V)	1,23	0,01	0

*Surtensions sur le plomb :*

$Sn^{4+}/Sn_{(s)}$  : rapide ;  $H_3O^+/H_{2(g)}$  :  $\eta_c = -1,0$  V

*Surtensions sur l'aluminium :*

$O_{2(g)}/H_2O$  :  $\eta_a = +0,7$  V

*Constante de Faraday :  $F = 96\,500$  C.mol<sup>-1</sup>*

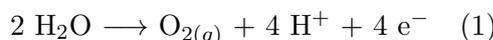
Une technique pour obtenir de l'étain consiste à dissoudre de l'oxyde  $SnO_{2(s)}$  avec de l'acide sulfurique ( $H_3O^+$  ;  $SO_4^{2-}$ ) pour obtenir  $Sn^{4+}$  à  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> puis à réaliser l'électrolyse de la solution acide obtenue dont le pH vaut 3.

L'anode est en aluminium Al (métal inerte ici) et la cathode est en plomb. On précise que les ions sulfates  $SO_4^{2-}$  sont inertes.

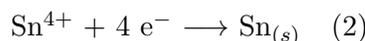
1. Préciser les réactions aux électrodes.

Même si ce n'est pas explicitement dit, on va supposer que la solution est dégazée : pas de  $O_{2(g)}$  ne de  $H_{2(g)}$  initialement (c'est le cas usuel).

- Anode (Al) ; oxydation : on recense tous les réducteurs initialement présents :  $H_2O$



- Cathode (Pb) ; réduction : on recense tous les oxydants initialement présents :  $Sn^{4+}$ ,  $H^+$



et



2. Tracer l'allure des courbes intensité - potentiel compte tenu des données.

Comme il manque pour chaque couple l'une des deux espèces Ox ou Réd, on calcule les potentiels apparents :

(1)  $O_{2(g)}/H_2O$  :

$$E_{ap}(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \stackrel{AN}{=} 1,05 \text{ V}$$

Il n'y a pas de branche cathodique (absence initiale de l'oxydant  $O_2$ ) et il faut ajouter une surtension anodique  $\eta_a = 0,7$  V.

(2)  $Sn^{4+}/Sn_{(s)}$  :

$$E_{ap}(Sn^{4+}/Sn_{(s)}) = 0,01 \text{ V}$$

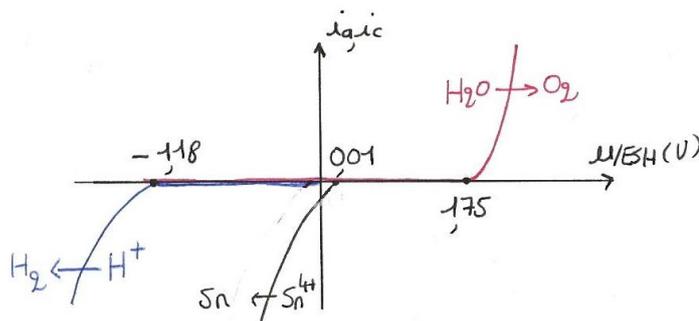
Il n'y a pas de branche anodique (absence initiale du réducteur Sn). Ce couple est rapide sur le plomb (pas de surtension).

(3)  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  :

$$E_{\text{ap}}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,06 \text{ pH} = -0,18 \text{ V}$$

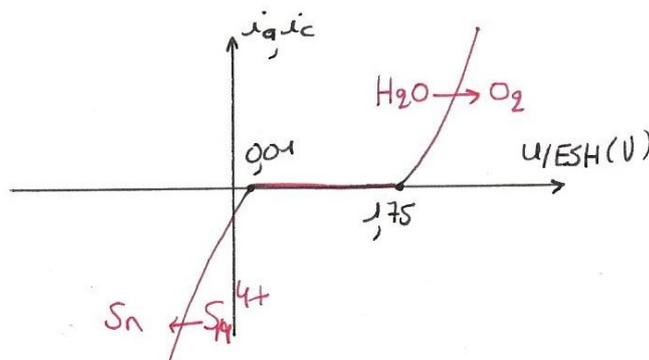
Pas de branche anodique (absence initiale de  $\text{H}_2$ ). Ce couple est lent sur le plomb, avec une surtension cathodique  $\eta_c = -1,0 \text{ V}$ .

On commence par tracer toutes les courbes I-V en les surperposant sur le même diagramme :



puis on somme les intensités sur chaque électrode (Al ou Pb), pour chaque valeur de  $u/\text{ESH}$ . On constate alors que la réaction  $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  ne sera probablement pas observée car elle commencera à partir d'une intensité  $i$  très négative et on sera sûrement limité par l'intensité maximale à ne pas dépasser sous peine de destruction de l'électrode.

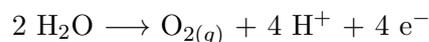
On aura donc :



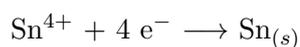
3. Préciser la réaction d'électrolyse observée et estimer la tension minimale nécessaire pour démarrer cette électrolyse.

D'après la courbe précédente, on observe :

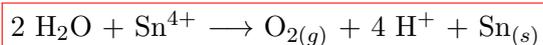
- À l'anode :



- À la cathode :



d'où l'équation - bilan de l'électrolyse (on combine les deux équations précédentes en éliminant les électrons) :

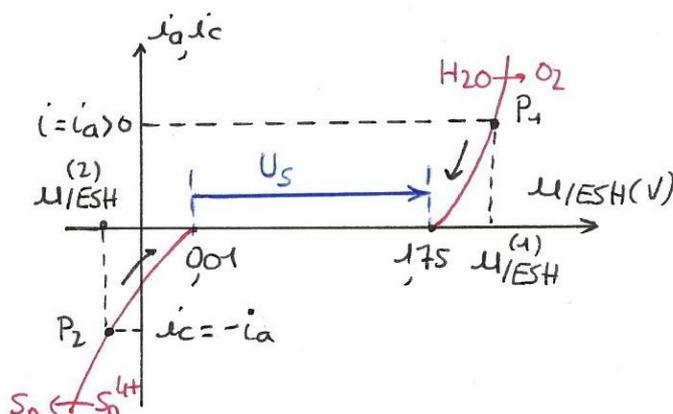


La tension minimale pour démarrer l'électrolyse s'évalue grâce à la courbe précédente. De façon générale, en appelant 1 l'anode, 2 la cathode et  $u = V_1 - V_2 > 0$  la tension aux bornes de l'électrolyseur, on a :

$$u = u_{\text{ESH}}^{(1)} - u_{\text{ESH}}^{(2)} + R_{\text{int}} i$$

avec  $i = i_a > 0$ . On obtient donc la tension minimale nécessaire en se plaçant dans le cas limite  $i \rightarrow 0^+$ , d'où  $u \rightarrow U_s$  :

$$U_s = 1,75 - 0,01 = 1,74 \text{ V}$$

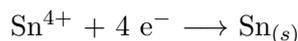


4. Calculer la masse d'étain déposée en  $\tau = 10$  minutes pour une densité de courant  $j = 400 \text{ A.m}^{-2}$  et une surface d'électrode  $S = 10 \text{ cm}^2$ . On donne  $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

L'intensité électrique vaut  $i = jS$ , d'où la charge électrique transférée pendant la durée  $\tau$  ainsi que le nombre de moles d'électrons :

$$Q = jS\tau \quad \text{et} \quad n_e = \frac{jS\tau}{F}$$

Comme :



le transfert de  $n_e$  moles d'électrons entraîne l'apparition de  $n_e/4$  moles de Sn. On a donc la masse de Sn déposée :

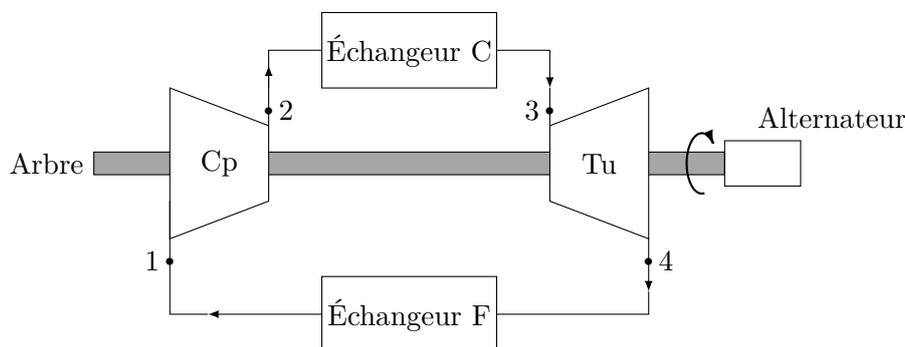
$$m(\text{Sn}) = M(\text{Sn}) \times \frac{jS\tau}{4F} = 74 \text{ mg}$$

(à peu près 10,5 kg en un jour).

Remarque :

Le courant total est faible ici puisque  $i = jS = 40 \text{ mA}$ .

## 2 Turbine à gaz



**Données** : quelques températures et pressions

$$T_1 = 300 \text{ K} ; P_1 = 20 \text{ bar} ; P_2 = 80 \text{ bar} \text{ et } T_3 = 1300 \text{ K}$$

Dans toutes les transformations, on néglige les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du gaz. On pose :  $r_p = P_2/P_1$ .

Le gaz utilisé est de l'hélium dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$c_P = \frac{5R}{2M_{\text{He}}} ; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; M_{\text{He}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \text{ et } \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}$$

1. Justifier que pour une transformation isentropique la relation entre  $T$  et  $P$  peut se mettre sous la forme :  $\frac{T}{P^\beta} = \text{Cste}$ , où  $\beta$  est un nombre que l'on précisera.

Pour une transformation isentropique d'un gaz parfait on peut utiliser la loi de Laplace :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cste} \text{ d'où } T P^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{Cste}$$

qui est bien de la forme demandée par l'énoncé à condition de poser :

$$\beta = \frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0,40$$

2. Déterminer les températures  $T_2$  et  $T_4$ . Effectuer l'application numérique.

Les transformations dans le compresseur et la turbine étant isentropiques (puisque adiabatiques et réversibles) on peut appliquer la loi précédente :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^\beta = 522 \text{ K} \text{ et } T_4 = T_3 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^\beta = 747 \text{ K}$$

3. Exprimer et calculer les travaux utiles massiques  $w_{u,12}$  et  $w_{u,34}$  lors des passages dans le compresseur et la turbine.

On applique un bilan enthalpique (par unité de masse) au compresseur et à la turbine. Comme ces appareils fonctionnent de manière adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique, ce qui donne :

$$h_2 - h_1 = c_P(T_2 - T_1) = w_{u,12} = 1153 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ et } h_4 - h_3 = c_P(T_4 - T_3) = w_{u,34} = -2872 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Le fluide reçoit du travail dans le compresseur et en cède dans la turbine.

4. Exprimer et calculer les transferts thermiques massiques  $q_{23}$  et  $q_{41}$  réalisés lors du passage dans les échangeurs.

Les échangeurs ne contiennent pas de pièces mécaniques mobiles. Un bilan enthalpique massique conduit donc à :

$$q_{23} = h_3 - h_2 = c_p (T_3 - T_2) = 4040 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad \text{et} \quad q_{41} = h_1 - h_4 = c_p (T_1 - T_4) = -2322 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Le fluide reçoit donc de la chaleur dans l'échangeur C et en cède dans l'échangeur F.

5. Montrer que le rendement de cette machine est  $r = 1 - \frac{1}{r_p^\beta}$ . Effectuer l'application numérique et comparer au rendement d'un moteur effectuant un cycle de Carnot entre les températures  $T_C = 1350 \text{ K}$  et  $T_F = 293 \text{ K}$ .

Le travail utile net disponible  $w_u$  est la somme  $w_u = w_{u,12} + w_{u,34} = -1719 \text{ kJ.kg}^{-1} < 0$  : cette machine est donc *un moteur*. Le rendement est donc :

$$r = \frac{|w_u|}{q_{23}} = -\frac{w_u}{q_{23}}$$

Or la somme des bilans enthalpiques pour toute la machine conduit à :

$$w_u + q_{23} + q_{41} = 0$$

(puisque la sortie d'un appareil est l'entrée du suivant et qu'on revient finalement au point de départ : la somme des différences d'enthalpies massiques est donc nulle). En éliminant  $w_u$  on obtient donc :

$$r = 1 + \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Or :

$$T_2 = T_1 r_p^\beta \quad \text{et} \quad T_3 = T_4 r_p^\beta$$

On en déduit que :

$$r = 1 + \frac{T_1 - T_4}{(T_4 - T_1) r_p^\beta} = 1 - \frac{1}{r_p^\beta}$$

A.N. :  $r = 0,43 = 43\%$ .

Pour un cycle de Carnot moteur :  $r_C = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 0,78 = 78\%$ , ce qui est nettement supérieur.

6. Exprimer le travail massique  $w_a$  cédé par la turbine à l'alternateur en fonction des températures  $T_3$  et  $T_1$ , de  $c_p$ , de  $\beta$  et de  $r_p$ .

On conviendra que  $w_a > 0$ , c'est à dire  $w_a = -w_u = -(w_{u,12} + w_{u,34})$ . En utilisant la question 3. on obtient :

$$w_a = -c_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3) = -c_p (T_1 r_p^\beta - T_1 + T_3 r_p^{-\beta} - T_3)$$

7. Montrer que, lorsque  $r_p$  varie,  $w_a$  passe par une valeur maximale pour  $r_p = r_{pm} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{2\beta}}$ . Calculer numériquement  $r_{pm}$  et le rendement  $r$  correspondant.

On calcule :

$$\frac{dw_a}{dr_p} = -c_p (\beta T_1 r_p^{\beta-1} - \beta T_3 r_p^{-(\beta+1)}) = 0$$

d'où :

$$T_1 r_p^{\beta-1} = \frac{T_3}{r_p^{\beta+1}} \iff r_p^{2\beta} = \frac{T_3}{T_1}$$

donc :

$$r_{pm} = \left( \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{1}{2\beta}} = 6,25$$

ce qui correspond à  $r = 0,52 = 52 \%$ . Non seulement cela optimise le travail fourni à l'alternateur mais, de plus, le rendement s'en trouve amélioré!