

**Partie 1 : Obtention du plomb à partir du minerai
2017 CCINP MP**

Grillage du sulfure de plomb

24) L'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction de la réaction (1) sont différentes selon que la température est inférieure ou supérieure à 1161 K, car l'oxyde de plomb PbO est solide avant cette température et liquide après.

La loi de Hess appliquée à la réaction (1) donne :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)}) + \Delta_f H^0(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^0(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)})$$

et $\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO}) = \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)}) - \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(s)})$$

$$\text{D'où } \Delta_r H_1^0 = -219,0 + 11,7 - 296,8 + 120,4 = -383,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{De même : } \Delta_r S_1^0 = S^0(\text{PbO}_{(l)}) + S^0(\text{SO}_{2(g)}) - S^0(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} S^0(\text{O}_{2(g)})$$

et $S^0(\text{PbO}_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{\text{fus}} S^0(\text{PbO}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO})}{T_f(\text{PbO})} = S^0(\text{PbO}_{(l)}) - S^0(\text{PbO}_{(s)})$$

$$\text{D'où } \Delta_r S_1^0 = 66,5 + \frac{11,7 \cdot 10^3}{1161} + 248,2 - 91,2 - \frac{3}{2} 205,2$$

$$\Delta_r S_1^0 = -74,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Rem : On a supposé le sulfure de plomb PbS solide, c'est-à-dire qu'on s'est placé à température inférieure à 1387 K.

25) $\Delta_r H_1^0 < 0$: la réaction est **exothermique**.

$\Delta_r S_1^0 < 0$: la réaction dans le sens 1 se fait avec **diminution du nombre de moles gazeuses** (le désordre diminue).

26) Loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K_1^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} < 0$ donc K_1 quand T .

⇒ **Une augmentation de la température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens 2** (sens endothermique) (loi de Van't Hoff).

27) $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \Rightarrow \Delta_r G_1^0 = -383700 - 74,2T$ en J/mol

28) $K_1^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = 7,5 \cdot 10^{11} \gg 1$

⇒ **la réaction (1) est totale ou quantitative.**

$$29) Q = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{P(\text{SO}_2)}{P^0} = \frac{n' P}{N P^0} = \frac{n'}{N} \sqrt{\frac{N P^0}{P}} = Q$$

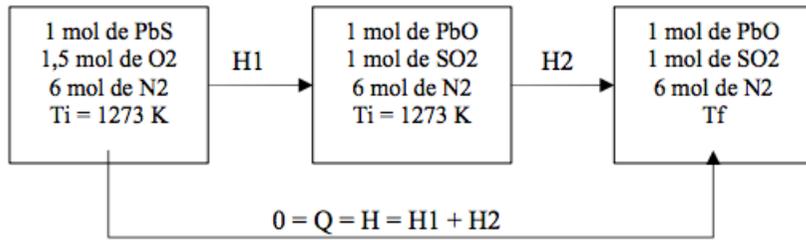
30) Si on augmente la pression totale P, alors Q diminue (les autres paramètres ne changent pas) ; donc pour réatteindre l'équilibre Q doit augmenter (à l'équilibre $Q = K^0$ et K^0 ne varie pas, car ne dépend que de T), donc **l'équilibre se déplace dans le sens 1**.

31) La présence de diazote augmente N, les autres paramètres restant constants, alors Q augmente ; donc pour réatteindre l'équilibre Q doit diminuer, donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 ⇒ **La réaction est défavorisée par l'utilisation de diazote.**

Cependant, l'air étant **gratuit et à portée de main**, les industriels utilisent de l'air au lieu du dioxygène pur.

32) On suppose que la réaction se faisant rapidement, elle s'effectue à température $T_i = 1273 \text{ K}$, puis que la chaleur dégagée par cette réaction

serve à échauffer le système final. On part de 1 mol de PbS et d'air en proportions stœchiométriques. D'où le schéma suivant :



Avec :

$$H_1 = \square_r H_1^0 \square_{max}$$

$$H_2 = \sum_i n_i C_{pi}^0 (T_f - T_i) = C_{ptot}^0 (T_f - T_i)$$

Or : $\square_{max} = 1$ et

$$C_{ptot}^0 = C_{p(PbO_{(s)})}^0 + C_{p(SO_{2(g)})}^0 + 6 C_{p(N_{2(g)})}^0 = 260,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{D'où : } T_f = T_i - \frac{\square_{max} \square_r H_1^0}{C_{ptot}^0} = 1273 - \frac{383700}{260,3} = 2747 \text{ K}$$

Cette température est très grande, ce qui signifie que la réaction ne va pas se faire à 1273 K ; en réalité, la température du système va augmenter rapidement lors de la réaction et comme plus la température est élevée, plus la réaction est défavorisée, la réaction de grillage ne va pas se faire. Il faut donc travailler avec une température initiale la plus faible possible, c'est pourquoi on se place dans le côté bas du domaine proposé.

Réduction du monoxyde de plomb

33) Pour la réaction (2), comme $\Delta_r G_2^0$ est donnée, on obtient directement K_2^0

$$\text{grâce à : } K_2^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = 2,05 \cdot 10^8 \gg 1$$

⇒ La réaction (2) est totale ou quantitative.

Partie 2 - Conduction électrique

Avec une densité d , la masse volumique ρ s'exprime $\rho = 10^3 d$ en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La densité d'atomes de cuivre n (cu) s'exprime alors par :

$$n(\text{cu}) = \frac{\rho}{M(\text{cu}) \times 10^{-3}} \text{ N} \cdot \text{A}^{-3} = \frac{d \cdot \text{N} \cdot \text{A}^{-3}}{M(\text{cu})} \cdot 10^6$$

Supposons qu'un atome de cuivre libère un électron, sa densité électronique est simplement égale à $n(\text{cu})$:

$$n_0 = 10^6 \frac{\rho \text{ N} \cdot \text{A}^{-3}}{M(\text{cu})} = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

A.1 - $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ (→ $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté en translation)

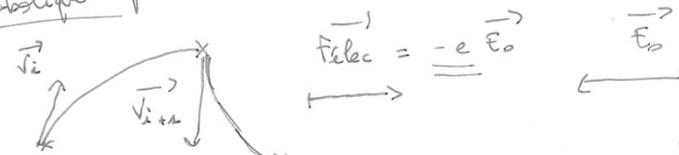
$$\langle \frac{1}{2} m_e v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \sqrt{v_q} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m_e}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

↳ vitesse microscopique = vitesse quadratique moyenne

A.2 a) Aucune interact (force) entre 2 collisions
 ↳ mouvement rectiligne uniforme ⇒ $\vec{v}_i' = \vec{v}_i$

b) la vitesse moyenne d'un électron après N collisions est nulle, car la redistribution des vitesses est aléatoire en direction après chaque choc (aucune direction privilégiée), comme en norme.

B. a) Entre deux chocs, évolution à force constante → trajectoires paraboliques par morceaux :



b) Appliquons le PFD à un électron de masse m_e dans le référentiel du cristal :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{elec} = -e \vec{E}_0$$

↳ intégrons entre le temps t et le temps $t=0$ du choc i

$$m_e (\vec{v}(t) - \vec{v}_i(t=0)) = -e \vec{E}_0 (t - t_i)$$

$$\vec{v}(t) = -\frac{e \vec{E}_0}{m_e} t + \vec{v}_i$$

B-c) Prenons la moyenne de l'expression précédente, avec $\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$ car redistribution aléatoire des vitesses à chaque choc :

$$\langle \vec{v} \rangle = \left\langle -\frac{eE_0}{me} t \right\rangle + \langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$$

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{eE_0}{me} \langle t \rangle \Rightarrow \boxed{\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{me} E_0}$$

$\tau = \langle t \rangle$ représente le temps moyen entre deux chocs successifs (temps de "vol")

donc $\vec{v} = -\mu E_0$ avec $\boxed{\mu = \frac{e\tau}{me}}$

d) Pour un électron passant de \vec{v}_i à \vec{v} :

$$\Delta E_c = \frac{me}{2} (v^2 - v_i^2) = \frac{me}{2} \left(\left(-\frac{eE_0}{me} t + \vec{v}_i \right)^2 - v_i^2 \right)$$

$$\Delta E_c = \frac{me}{2} \left(\frac{e^2 E_0^2}{me^2} t^2 - \frac{2e}{me} E_0 \cdot \vec{v}_i t \right)$$

avec $\langle \vec{E}_0 \cdot \vec{v}_i \rangle = E_0 \cdot \langle \vec{v}_i \rangle = 0$ car $\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$ et $\langle t^2 \rangle = 2\tau^2$

$$\boxed{\langle \Delta E_c \rangle = \frac{e^2 E_0^2 \tau^2}{me}}$$

la puissance associée $P = \frac{\langle \Delta E_c \rangle}{\tau}$

et la puissance volumique est $P_v = n_0 P$

donc $\boxed{P_v = \frac{moe^2 \tau}{me} E_0^2} \Rightarrow P_v = \gamma E_0^2 = \vec{j} \cdot \vec{E}$

C-1 - Echelle mésoscopique

- intermédiaire entre l'échelle microscopique et macroscopique de taille $L \gg l_{pm}$ linéaire par parcours moyen
- approximation d'un milieu continu avec des grandeurs locales robustes car grand nombre d'électrons dans le volume élémentaire

C-2 - Appliquons le PFD à un électron

$$me \frac{d\vec{v}}{dt} = -eE_0 - \frac{me}{\tau} \vec{v} \Rightarrow \text{ici } \vec{v} \text{ représente la vitesse moyenne d'une } e^-!$$

En régime stationnaire $\left[\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0} \right]$ tous les e^- ont atteint la vitesse finale de migration.

donc $\boxed{\vec{v} = -\frac{e\tau}{me} E_0 = -\mu E_0}$ avec $\mu = \frac{e\tau}{me}$

C-3. Avec $\vec{j} = -n_0 e \vec{v}$ et $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ la loi d'Ohm locale

$$\vec{j} = +n_0 e \mu E_0 = \gamma E_0$$

($\gamma = n_0 e \mu = \frac{n_0 e^2 \tau}{me}$)

C-4 - $\tau = \frac{\gamma me}{n_0 e^2} = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$

la $l_{pm} \Rightarrow$ distance moyenne parcourue par e^- sans subir de collision $\Rightarrow \boxed{l_{pm} = v_q \tau = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 3 \text{ nm}}$

D-1. La loi d'Ohm locale demeure valable dans l'ARLS : $\boxed{T \gg \tau = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}}$ (ou $f \ll \frac{1}{\tau}$)
 T étant la période des oscillations du champ électrique \vec{E}_0 qui représente sa durée caractéristique.

(pe) les variations temporelles de \vec{E}_0 sont suffisamment lentes par rapport au phénomène de conduction pour que \vec{E}_0 soit considéré comme constant.

D-2. Puisque $l_{pm} \approx 10^3 \text{ a}$ → paramètre de maille, les chocs n'interviennent pas sur les ions fixes du métal, mais sur ses impuretés par exemple (avec les phonons du réseau cristallin aussi qui représentent ses vibrations).

Partie II - Le manchon empereur - CCINP PC 2021

I.1 - Généralités

d1.0 - $\Phi_{th} = \int_S \vec{j}_{th} \cdot d\vec{s} \rightarrow j_{th}$ représente une puissance transférée par conduction th. par unité de surface (car $[j_{th}] = W \cdot m^{-2}$)

d1.1 - Loi de Fourier : $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad } T = -\lambda \frac{dT}{dr} \vec{e}_r$
 Le signe \ominus de cette loi empirique signifie que le flux thermique est dirigé des zones chaudes vers les zones froides, à l'opposé du gradient.

d1.2 - Bilan thermique entre $t+dt$ et t pour le volume élémentaire de volume vol ($\delta W = -P dV = 0$ car $dV = 0$) et fixe ($dEm = 0$):

$dU = \delta Q_{ech}$ par application du 1^{er} principe de la thermodynamique.
 En régime stationnaire : $dU = U(t+dt) - U(t) = 0$ (il n'y a pas de terme source)

$\delta Q_{ech} = \delta Q_e - \delta Q_s$
 $= [\Phi(r) - \Phi(r+dr)] dr = 0$

\hookrightarrow Dh à l'ordre 1 $\rightarrow \frac{d\Phi}{dr} dr = 0 \rightarrow \frac{d\Phi}{dr} = 0$

donc $\text{cote} = \Phi_0 = \int_S \vec{j}_{th} \cdot d\vec{s}$ avec $d\vec{s} = ds \vec{e}_r$ (flux convectif!)
 $= \int_0^{2\pi} \int_0^L j_{th}(r) ds_{LAT} = j_{th}(r) S_{LAT}$
 $j_{th}(r)$ uniforme sur S_{LAT}

$\Phi_0 = -\lambda \frac{dT}{dr} \times 2\pi r l$

$\hookrightarrow \frac{dT}{dr} = -\frac{\Phi_0}{2\pi r l \lambda} = \frac{A}{r}$ avec $A = \text{cte} = -\frac{\Phi_0}{2\pi l \lambda}$

donc $T(r) = A \ln r + B$

Expliciter des CL : $T(r=R_1) = T_1 \rightarrow T_1 - T_2 = A \ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)$
 $T(r=R_2) = T_2 \rightarrow A = \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$ or $A < 0$!

or $T(r=R_1) = T_1 = \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \ln R_1 + B$
 $\rightarrow B = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \ln R_1$

$\rightarrow B = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \ln \frac{1}{R_1}$

donc $T(r) = \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \left[\ln r + \ln \frac{1}{R_1} \right] + T_1$

$T(r) = \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \ln \left(\frac{r}{R_1}\right) + T_1$

d1.3 - $\Delta T = T_1 - T_2 = \Delta T_{th} \times \phi$ avec $\phi > 0$ et $T_1 > T_2$

$\phi = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r l = \frac{T_2 - T_1}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \times \frac{1}{r} \times 2\pi r l$

$\phi = \frac{T_1 - T_2}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)} 2\pi l \rightarrow T_1 - T_2 = \frac{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi l \lambda} \phi$

donc $R_{th} = \frac{\ln \left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi \lambda l}$

II.2 - Déterminat du métabolisme d'un manchon

d1.4 - Pour un manchon entouré d'eau $\rightarrow m = \rho_{eau} \times V = \rho_{eau} \times \pi R^2 l$

$R = \sqrt{\frac{m}{\pi \rho_{eau} l}}$ AN : $R \approx 9 \text{ cm}$ cohérent!

d1.5 - $\delta Q_e \rightarrow \delta Q_{ech}$ En régime stationnaire $dU = 0 = \delta Q_e - \delta Q_{ech}$
 donc $\delta Q_{ech} = \phi_{th} dt = P_m dt$
 $\rightarrow P_m = \phi_{th}$

d1.6 - de m flux thermique, créé par le métabolisme, traverse les n couches (de $T \neq$) donc les résistances thermiques sont disposées en série.

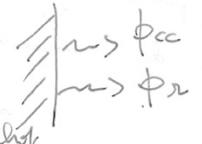
$R_{th,1} = \frac{1}{2\pi l \lambda} \left[\frac{1}{l_g} \ln \left(\frac{R+e_g}{R}\right) + \frac{1}{l_a} \ln \left(\frac{R+e_g+e_a}{R+e_g}\right) + \frac{1}{l_p} \ln \left(\frac{R+e_g+e_a+e_p}{R+e_g+e_a}\right) \right]$

AN : $R_{th,1} = 1,07 \text{ K.W}^{-1}$

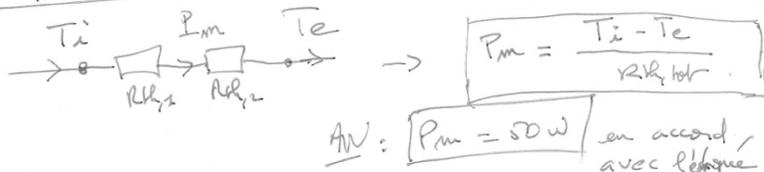
Q17 - $R_{th,cc} = \frac{\Delta T}{\Phi_{cc}} = \frac{T_p - T_e}{\int_S h(T_p - T_e) \vec{v}_p \cdot d\vec{S}_{sup}} = \frac{T_p - T_e}{h(T_p - T_e) S}$
 $T_p - T_e$ uniforme sur S

$R_{th,cc} = \frac{1}{hS}$

Q18 - $R_{r2} = \frac{T_p - T_e}{4\sigma T_e^3 (T_p - T_e) S} \Rightarrow R_{r2} = \frac{1}{4\sigma T_e^3 S}$

Q19 -  Les flux sont en parallèle (avec le m̄ ≠ de r) aka plumage et extr.
 $R_{th,12} = \frac{1}{\frac{1}{R_{th,cc}} + \frac{1}{R_{r2}}}$ (on ajoute les conductances et on en prend l'inverse)
 $R_{th,12} = \frac{1}{hS + 4\sigma T_e^3 S}$

Q20 - Le flux traversant $R_{th,1}$ et $R_{th,2}$ est le m̄ → série!
 $R_{th,tot} = R_{th,1} + R_{th,2}$ AN : $R_{th,tot} = 1,1 \text{ K.W}^{-1}$



Q21 - Pratiquement, on constate que la puissance du métabolisme est un peu sous estimée (50 W contre 85 W pour 1 individu isolé).

Le regroupement des manchots permet de faire baisser leurs besoins énergétiques. Lorsque le groupe s'agrandit, la surface de contact avec l'extérieur, et donc le flux thermique (comme le nbre de manchots en périphérie)

perdu, voit moins vite que la puissance produite et le nombre de manchots total. Par ex. prenez un type de 3 manchots "canés" de taille R



scalabr (3 manchots) = 12 R ! et S manchot = 4R !
 et P produit = 9 P manchot individuel et P produit = 1 P manchot individuel

Schématiquement seuls les manchots de la périphérie sont au contact du froid; leur métabolisme chauffe les + proches voisins, plutôt que d'être perdu à l'extérieur (en comparaison de 9 manchots isolés).