

SESSION 1993
THERMODYNAMIQUE CHIMIE
Option T

(Durée 4 heures)

CHIMIE

1.1- Lorsque le plomb solide est chauffé en présence d'oxygène gazeux, le monoxyde PbO apparaît. Ecrire la réaction. Quel est le degré d'oxydation du plomb dans cet oxyde?

1.2- Il peut apparaître simultanément l'oxyde Pb₃O₄ (minium).

Ecrire la réaction.

Connaissant l'enthalpie libre molaire d'oxydation du plomb en monoxyde: - 380 kJ/mole d'oxygène et l'enthalpie libre molaire d'oxydation de PbO en Pb₃O₄ : - 104 kJ/mole d'oxygène, calculer l'enthalpie libre molaire de formation de Pb₃O₄ .

2.1- Le plomb à l'état solide, présente un réseau cristallin cubique, de paramètre a. Quatre atomes font partie de la maille; le motif, c'est à dire la position relative des atomes par rapport au repère de la maille, est décrit par les quatre positions:

0,0,0; 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2. (maille à faces centrées)

On donne:

masse atomique relative: Pb = 207,2

masse volumique: 11340 kg/m³ . $N_{AV} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$..

Calculer le paramètre cristallin a.

2.2- En supposant les atomes de plomb sphériques, de rayon r, et tangents entre eux dans les directions des diagonales des faces de la maille, calculer r.

2.3- Le plan diagonal de la maille, c'est à dire le plan passant par un sommet de la maille et contenant la diagonale de la face opposée à ce sommet, est le plan de densité atomique maximum; le montrer et calculer cette densité en nombre d'atomes par unité de surface.

2.4- Un cristal de plomb, dont on supposera la surface plane parallèle au plan diagonal de la maille, commence à s'oxyder; il se recouvre uniformément, d'une couche monoatomique d'atomes d'oxygène, par le mécanisme de formation du monoxyde. Quel est l'accroissement de masse du cristal par unité de surface?

3.1- Lorsque l'oxydation progresse, l'épaisseur e de la couche d'oxyde croît par diffusion de O et Pb à travers la couche.

On peut supposer que la vitesse de croissance de la couche est inversement proportionnelle à l'épaisseur de celle-ci. On notera k_1 , le coefficient de proportionnalité.

Ecrire l'équation différentielle reliant l'épaisseur et le temps.

L'intégrer.

3.2- On a mesuré à l'aide d'une thermobalance, l'augmentation de masse Dm , d'un échantillon plan de dimensions 1cm sur 1cm et d'épaisseur 1/10 mm, placé à 300°C dans de l'air.

t(mn)	5	10	15	20	25
$Dm(10^{-6} \text{ g})$	18,8	26,6	32,5	37,6	42

Identifier par un calcul de régression, les coefficients d'un modèle du type : $Dm = k_2 \cdot t^n$. Quelle relation vérifie-t-on entre ce modèle et celui du 3.1?

Justifier. On donne la masse volumique de PbO: 9530 kg/m^3 .

3.3- Quelle serait la valeur de k_2 à 200°C?

On supposera que l'enthalpie molaire d'activation de la diffusion dans l'oxyde est 60 kJ/mole. On rappelle $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$.

4.1- On trempe une électrode de plomb dans un bain d'acétate de plomb de concentration 10^{-3} mol/l ; on mesure, à 25°C, le potentiel d'équilibre $E = -0,28 \text{ V}$, de cette électrode par rapport à une électrode au calomel.

Ecrire l'équilibre à cette électrode. Quel est le sens spontané d'évolution? Quel est le potentiel normal de ce couple redox?

On rappelle que le potentiel de l'électrode au calomel est de 0,24 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. 1 Faraday = 96490 C.

4.2- Le plomb existe aussi au degré d'oxydation (d.o.) +4, ainsi dans le tétracétate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$. On plonge une électrode de platine dans une solution acétique contenant 10^{-2} mol/l de Pb^{2+} et 10^{-3} mol/l de Pb^{4+} . On mesure par rapport à l'électrode au calomel, $E = 1,51 \text{ V}$. Quel est le potentiel standard du couple $\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}^{2+}$?

4.3- Dans un accumulateur au plomb, on utilise des électrodes en plomb et des électrodes en plomb recouvert d'hydroxyde $\text{Pb}(\text{OH})_4$; les 2 types d'électrodes baignent dans de l'acide sulfurique concentré (10 N).

Ecrire les réactions aux électrodes à la décharge de l'accumulateur. Quel est le mécanisme anodique (d'oxydation)? Le mécanisme cathodique (réduction)? Quelles sont les polarités des électrodes?

4.4- Le sulfate de plomb PbSO_4 et l'hydroxyde de Pb d.o.4, sont peu solubles; on donne les $\log$ des produits de solubilité:

sulfate: $\text{pk}_{1\text{S}} = 8$; hydroxyde: $\text{pk}_{2\text{S}} = 64$.

Calculer la f.e.m. de l'accumulateur en début de décharge.

THERMODYNAMIQUE

Un cylindre vertical de section S est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottement (voir figure 1). Une masse m d'air (considéré comme un gaz parfait de masse molaire M et de constantes R et γ) est enfermée dans le cylindre, avec les conditions initiales de température T_1 et de pression $p_1 = p_a$ (p_a est la pression ambiante supposée constante). On appelle γ le rapport des chaleurs massiques à pression et volume constant et R la constante des gaz parfaits.

On ne tiendra pas compte des variations d'énergie cinétique E_c .

On donne pour les applications numériques: $S = 100 \text{ cm}^2$; $m = 7,25 \text{ g}$;

$M = 29 \text{ g.mole}^{-1}$; $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$; $T_1 = 300 \text{ K}$; $p = 10^5 \text{ Pa}$; $\gamma = 1,4$.

1°) Preliminaires.

1-1 Calculer le volume initial V_1 de l'air et la hauteur h_1 (distance du piston au fond du cylindre).

1-2 A partir de l'expression différentielle du premier principe:

$$dU + dE_c = \partial W + \partial Q \quad (\text{ici } dE_c = 0),$$

donner l'expression différentielle ds de l'entropie de la masse d'un gaz parfait en fonction de m , R , M , γ , dT/T et dV/V ; avec,

T et V : température absolue et volume du gaz parfait de masse m , de masse molaire M et de constantes R et γ ;

s et U : entropie (en Joule.degré^{-1} ou J/K) et énergie interne du gaz parfait;

W et Q : travail et chaleur échangés avec le milieu extérieur.

2°) Les parois du cylindre et le piston sont diathermanes, c'est à dire qu'ils sont perméables à la chaleur. L'ensemble du dispositif se trouve dans une ambiance maintenue à la température $T_a = T_1 = 300 \text{ K}$.

2-1 On applique **brutalement** un effort $F = 1000 \text{ N}$ (voir figure 2). En appelant P_2 et V_2 les nouveaux paramètres de pression et de volume obtenus par l'air, lorsque celui-ci a atteint l'équilibre thermique avec le milieu extérieur, calculer le taux de compression $T = P_2/P_1$, V_2 et la hauteur h_2 .

2-2 Calculer le travail W reçu par l'air au cours de l'évolution $1 \rightarrow 2$.

2-3 Calculer la variation d'entropie Δs_{air} de l'air pour cette évolution.

2-4 Calculer pour cette même évolution, la variation d'entropie Δs_{ext} du milieu extérieur, et en déduire la variation d'entropie Δs_{ENS} de l'ensemble:

$$\Delta s_{\text{air}} = \Delta s_{\text{air}} + \Delta s_{\text{ext}}$$

2-5 On applique maintenant **très lentement** l'effort F jusqu'à atteindre la pression P_2 . Calculer dans ces conditions le travail W_θ reçu par l'air.

2-6 Comparer W_r et $(W_\theta + T_a \cdot \Delta s_{\text{ENS}})$; conclusions

3°) Les parois du cylindre et le piston sont maintenant supposées être imperméables à la chaleur. L'air est donc thermiquement isolé du milieu ambiant

3-1 On applique **brutalement** un effort $F = 1000 \text{ N}$ (voir figure 3).

En appelant p_3 et V_3 les nouveaux paramètres de pression et de volume dans l'état d'équilibre final, calculer le taux de compression $\tau = p_3 / p_1$.

3-2 En écrivant que le travail reçu par l'air est égal à la variation d'énergie interne, calculer:

3-2-1 littéralement en fonction de τ et de γ , les rapports: V_3/V_1 et T_3/T_1 ,

3-2-2 numériquement: T_3 , V_3 et h_3 .

3-3 Calculer la variation d'entropie Δs_{13} de l'air pour la compression.

3-4 On applique maintenant **très lentement** l'effort F jusqu'à atteindre la Pression $P_4 = P_3$. Calculer dans ces conditions les nouveaux paramètres T_4 , V_4 et h_4 .

3-5 A partir de l'état 3 (p_3 , T_3 , V_3), l'effort F est supprimé **brutalement**. L'air subit une détente irréversible qui l'amène à un état d'équilibre: $P_5 = p_1$, T_5 , V_5 . Ensuite, par contact avec une source thermique à la température T , on ramène l'air par une transformation irréversible isobare à l'état initial: p_1 , T_1 , V_1 . Déterminer:

3-5-1 littéralement en fonction de τ et de γ : V_5/V_3 et T_5/T_3 .

3-5-2 numériquement: T_5 , V_5 et h_5

3-5-3 calculer la quantité de chaleur Q_{51} mise en jeu au cours de l'évolution isobare; expliquer le signe de Q_{51}

3-6 Calculer les variations d'entropie Δs_{35} et Δs_{51} de l'air au cours des évolutions de détente ($3 \rightarrow 5$) et isobare ($5 \rightarrow 1$).

Comparer: Δs_{13} et $(\Delta s_{35} + \Delta s_{51})$.

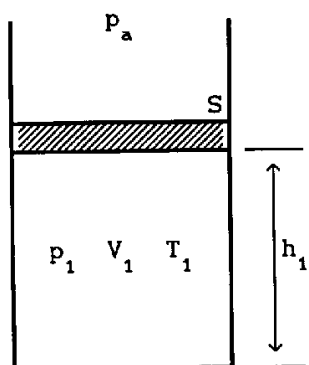


Figure 1

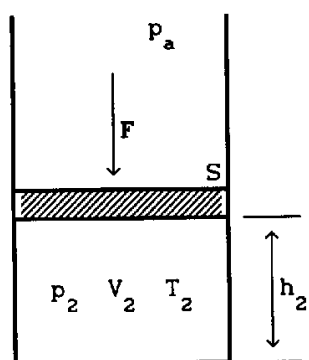


Figure 2

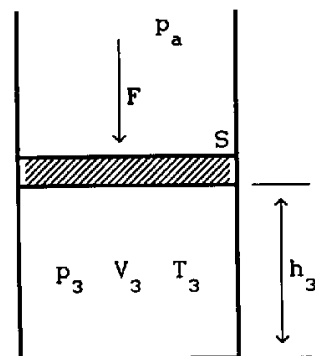


Figure 3
