

* Banque filière PT *

Epreuve de Physique IIA

THERMODYNAMIQUE

Etude d'une centrale géothermique

Question 1 : Expressions du titre de vapeur.

L'enthalpie du mélange, grandeur *extensive*, s'exprime comme la somme de l'enthalpie du liquide et de l'enthalpie de la vapeur donc :

$$h(M) = (1-x)h' + xh'' \Rightarrow x = \frac{h(M) - h'}{h'' - h'}$$

De même pour l'entropie :

$$s(M) = (1-x)s' + xs'' \Rightarrow x = \frac{s(M) - s'}{s'' - s'}$$

Première partie. Etude de la détente dans la turbine T₁.

Question 2 :

2a. A la sortie du séparateur S₁ (état 2), on trouve de la vapeur saturante sèche à 7 bars donc :

$$T_2 = 164,96^\circ\text{C} ; h_2 = 2762 \text{ kJ.kg}^{-1} ; s_2 = 6,7052 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

2b. Titre de vapeur au point 3.

A la sortie de la turbine T₁ (état 3), on trouve de la vapeur humide à 0,1 bar donc :

$$s'_3 = 0,6493 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} ; s''_3 = 8,1511 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$h'_3 = 191,83 \text{ kJ.kg}^{-1} ; h''_3 = 2584,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Comme la détente adiabatique réversible dans T₁ est isentropique :

$$s_2 = s_3 = (1-x)s'_3 + xs''_3 \Rightarrow x_3 = \frac{s_2 - s'_3}{s''_3 - s'_3} = 0,807$$

On en déduit l'enthalpie massique :

$$h_3 = (1-x_3)h'_3 + xh''_3 = 2123,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

2c. La turbine T₁ est un système ouvert en écoulement permanent. Le premier principe appliqué à l'unité de masse de fluide en évolution dans la turbine T₁ s'écrit :

$$w_{iT1} + q_{e2}^3 = h_3 - h_2$$

La détente étant adiabatique $q_{e2}^3 = 0$ et donc :

$$w_{iT1} = h_3 - h_2 = -638,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Seconde partie : Etude de l'installation.

Question 3 : Le détendeur ne comporte pas de partie mobile donc le travail indiqué y est nul. Comme l'évolution est supposée adiabatique, le premier principe donne :

$$w_{i4}^5 + q_{e4}^5 = 0 = h_5 - h_4 \Rightarrow h_5 = h_4$$

Question 4 :

4a. Placement des points 2, 3, 6, 7 et 8 sur (h, s) : voir le diagramme enthalpique. On lit :
 $h_7 = 2755 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $h_8 = 2395 \text{ kJ.kg}^{-1}$; Incertitude de lecture $\approx 5 \text{ kJ.kg}^{-1}$

4b.

1 : vapeur humide à 7 bars de titre 0,25 :

$$h_1 = (1 - x_1)h'_1 + xh''_1 = 1213,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

4 : liquide saturant à 7 bars :

$$h_4 = h'_4 = 697,06 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

5 : 4 $\rightarrow$ 5 détente isenthalpe donc :

$$h_5 = h_4 = 697,06 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

6 : vapeur saturante à 1 bar :

$$h_6 = 2675,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

9 : liquide saturant à 1 bar :

$$h_9 = 417,51 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

10 : liquide saturant à 0,1 bar :

$$h_{10} = 191,83 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

4c.

5 : vapeur humide à 1 bar :

$$x_5 = \frac{h_5 - h'_5}{h''_5 - h'_5} = 0,1238$$

8 : vapeur humide à 0,1 bar :

$$x_8 = \frac{h_8 - h'_8}{h''_8 - h'_8} = 0,923$$

		2	3	4	5	6	7	8	9	10
P (bar)	7	7	0,1	7	1	1	1	0,1	1	0,1
T (°C)	165	165	45,8	165	99,6	99,6	140	45,8	99,6	45,8
h (kJ.kg⁻¹)	1213	2762	2124	697,1	697,1	2675	2756	2395	417,5	191,8
x	0,25	1	0,807	0	0,124	1	/	0,921	0	0

Troisième partie : Bilan de l'installation :

Question 5 :

5a. Calcul des débits massiques M_2 et M_3 . Par définition du titre en vapeur :

$$M_2 = x_1 M_1 = 62,5 \text{ kg.s}^{-1}$$

$$M_3 = (1 - x_1) M_1 = 187,5 \text{ kg.s}^{-1}$$

5b. Calcul des débits massiques M_4 et M_5 . Séparateurs et surchauffeur sont des systèmes ouverts en écoulement permanent traversés par plusieurs flux ne possédant pas de parties mobiles : la puissance indiquée y est nulle. Le séparateur est calorifugé, en supposant qu'il en est de même pour le surchauffeur, la puissance thermique échangée avec l'extérieur dans ces systèmes est alors nulle et le

premier principe s'écrit sous la forme de bilan de puissance (bilan enthalpique), avec $\varepsilon_j > 0$ pour un flux sortant et $\varepsilon_j < 0$ pour un flux entrant :

$$\dot{W}_i + \dot{Q}_e = \sum_j \varepsilon_j M_j h_j = 0$$

En régime permanent, la conservation de la masse impose en outre :

$$\sum_j \varepsilon_j M_j = 0$$

On obtient donc pour le surchauffeur :

$$M_5(h_4 - h_2) + M_4(h_7 - h_6) = 0$$

Pour le séparateur S_2 :

$$M_4 h_6 + R_1 h_9 - M_3 h_5 - M_5 h_5 = 0$$

$$M_3 + M_5 = M_4 + R_1$$

Les enthalpies étant connues ainsi que le débit M_3 , ces trois équations fournissent les trois débits cherchés M_4 , M_5 , R_1 .

$$M_4 = M_3 \frac{(h_5 - h_9)(h_4 - h_2)}{(h_4 - h_2)(h_6 - h_9) - (h_7 - h_6)(h_9 - h_5)} = 23,3 \text{ kg.s}^{-1}$$

$$M_5 = \frac{(h_6 - h_7)}{(h_4 - h_2)} M_4 = M_3 \frac{(h_5 - h_9)(h_6 - h_7)}{(h_4 - h_2)(h_6 - h_9) - (h_7 - h_6)(h_9 - h_5)} = 0,909 \text{ kg.s}^{-1}$$

5c. Calcul des débits massiques R_1 et R_2 .

$$R_1 = M_3 + M_5 - M_4 = 165,1 \text{ kg.s}^{-1}$$

$$R_2 = M_2 - M_5 + M_4 = 84,9 \text{ kg.s}^{-1}$$

Question 6 :

6a. Travail indiqué *massique* de la détente w_{iT2} . De la même façon que pour la turbine T_1 :

$$w_{iT2} = h_8 - h_7 = -361 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

6b. Les puissances mécaniques fournies sur l'arbre par chacune des deux turbines valent :

$$P_1 = (M_2 - M_5)w_{iT1} ; \quad P_2 = M_4 w_{iT2} ;$$

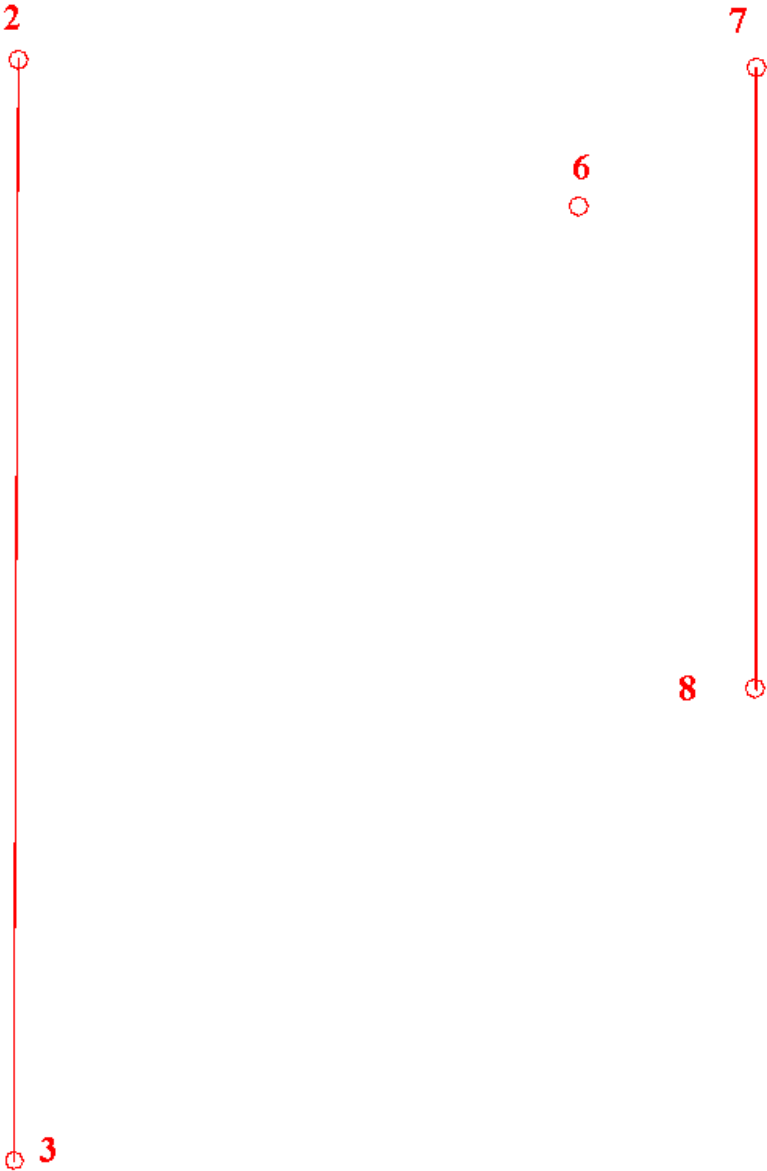
D'où la puissance disponible :

$$P_u = P_1 + P_2 = (M_2 - M_5)w_{iT1} + M_4 w_{iT2} = 47,7 \text{ kW}$$

6c. Une installation réduite au séparateur S_1 alimentant la seule turbine T_1 fournirait :

$$P_u = P'_1 = M_2 w_{iT1} = 39,9 \text{ kW}$$

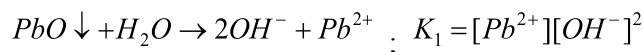
8



CHIMIE

ETUDE D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMBA Etude et utilisation du diagramme $E = f(pH)$ du plomb

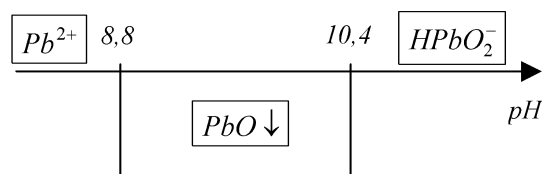
I Couple Pb^{+II}/Pb^0 avec une concentration totale c_0 en ions du plomb au degré d'oxydation +II
 $c_0 = 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$.



a) En supposant que, dans le domaine de prédominance de Pb^{2+} , l'espèce $HPbO_2^-$ est minoritaire, $[Pb^{2+}] \approx c_0$ et on observe le début de précipitation pour :

$$[OH^-]^2 = \frac{K_1}{[Pb^{2+}]} \approx \frac{K_1}{c_0} \Rightarrow pH_1 = \frac{1}{2}(pc_0 - pK_1) + pK_e = 8,80$$

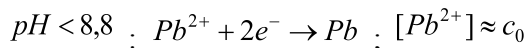
En supposant que, dans le domaine de prédominance de l'espèce $HPbO_2^-$, Pb^{2+} est minoritaire, $[HPbO_2^-] \approx c_0$ et on observe la redissolution du précipité pour :



$$[OH^-] = \frac{[HPbO_2^-]}{K_2} \approx \frac{c_0}{K_2} \Rightarrow pH_2 = pK_2 - pc_0 + pK_e = 10,4$$

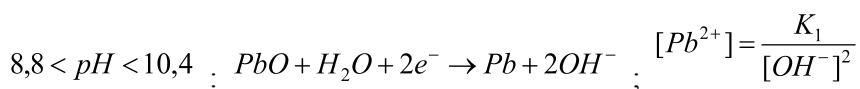
D'où les domaines de prédominance des espèces en solution Pb^{2+} et $HPbO_2^-$ et d'existence du précipité $PbO \downarrow$.

b) Expressions du potentiel E du couple Pb^{+II}/Pb^0 en fonction du pH .



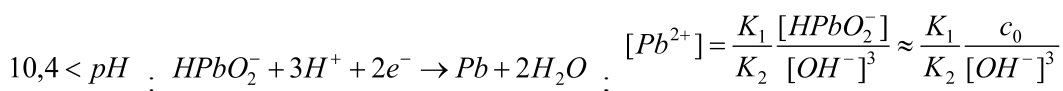
$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[Pb^{2+}] = E_1^0 - 0,03 pc_0$$

$$E = -0,246 V$$



$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[Pb^{2+}] = E_1^0 + 0,03 \log \frac{K_1}{[OH^-]^2} = E_1^0 - 0,03 pK_1 + 0,06 pK_e - 0,06 pH$$

$$E_{(V)} = 0,282 - 0,06 pH$$

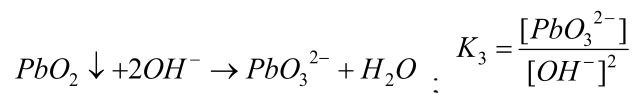


$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[Pb^{2+}] = E_1^0 + 0,03 \log \frac{K_1}{K_2} \frac{c_0}{[OH^-]^3} = E_1^0 - 0,03(pK_2 - pK_1 - pc_0 + 3pK_e - 3pH)$$

$$E_{(V)} = 0,594 - 0,09 pH$$

II Couple Pb^{+IV}/Pb^{+II} avec concentrations c_0 en plomb +IV dissous et en plomb +II dissous respectivement égales à $10^4 mol.L^{-1}$.

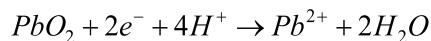
a) L'oxyde de plomb $PbO_2 \downarrow$ se redissout sous forme de PbO_3^{2-} suivant :



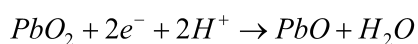
A la redissolution de PbO_2 , $[PbO_3^{2-}] = c_0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_3 - pc_0 + 2pK_e) = 13,65$

b)

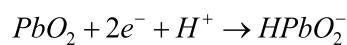
$pH < 8,8$:



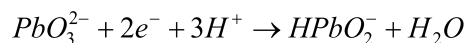
$8,8 < pH < 10,4$:



$10,4 < pH < 13,65$:

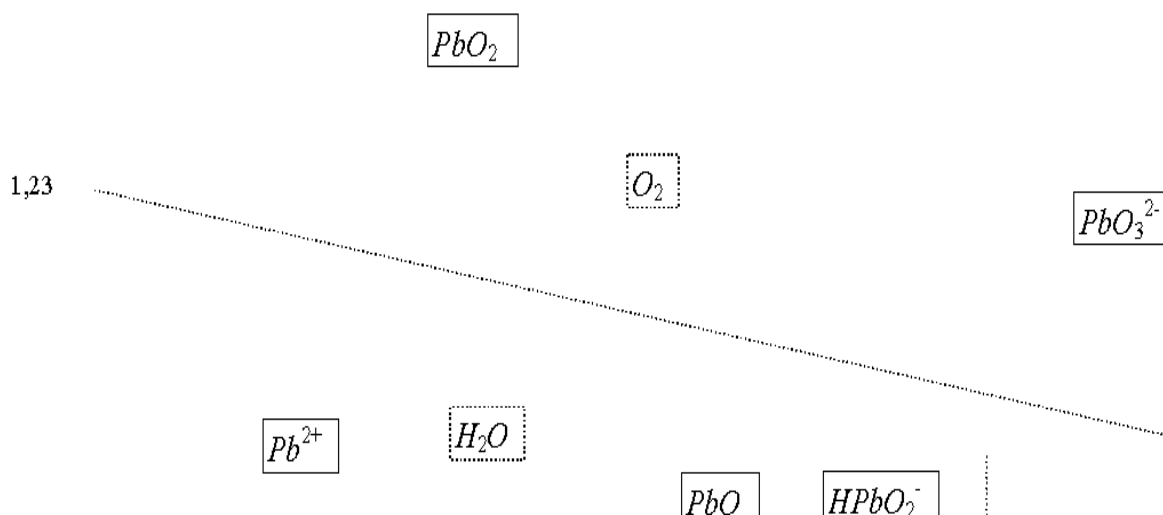


$13,65 < pH$:

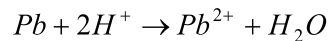


III Application du diagramme $E-pH$

a)

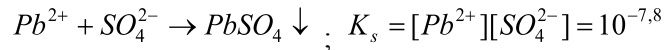


- b) On constate qu'en milieu acide le plomb et l'eau ont des domaines de stabilité disjoints donc le plomb est attaqué suivant le bilan :



En milieu basique le plomb est stable dans l'eau.

- c) En présence d'acide sulfurique, les ions Pb^{2+} formés vont précipiter suivant :

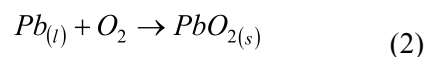
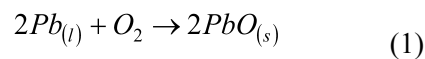


Soit pour une concentration $[Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La couche de sulfate de plomb protège le métal d'une oxydation en profondeur : il s'agit d'un phénomène de passivation..

B Réalisation d'un accumulateur au plomb

I

- a) Entropies standard des réactions de formation des oxydes de plomb à 360°C.
Les réactions à considérer sont :



Dans l'approximation d'Ellingham, les entropies et enthalpies standards étant indépendantes de la température, l'entropie standard molaire du plomb liquide vaut:

$$S^0_{Pb(l)} = S^0_{Pb(s)} + \frac{\Delta H^0_{fusion}}{T_{fusion}} = 73,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_1 = 2S^0_{PbO(s)} - 2S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -218,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_2 = S^0_{PbO_2(s)} - S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -209,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

De la même façon :

$$\Delta_f H^0_{Pb(l)} = \Delta_f H^0_{Pb(s)} + \Delta H^0_{fusion} = 5,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Et donc:

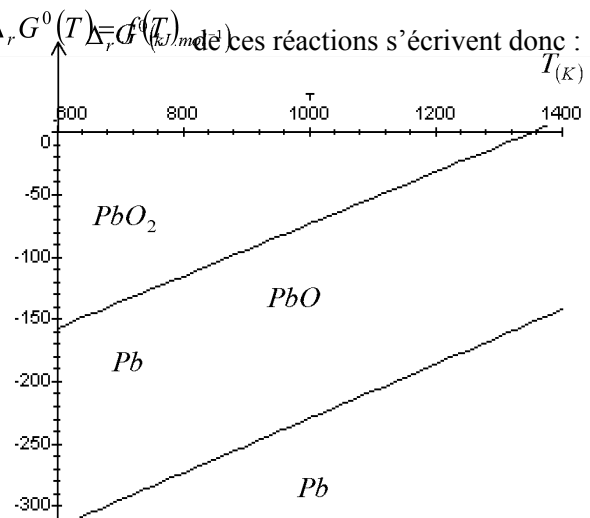
$$\Delta_r H^0_1 = 2\Delta H^0_{PbO(s)} - 2\Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -448,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0_2 = \Delta H^0_{PbO_2(s)} - \Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -282,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

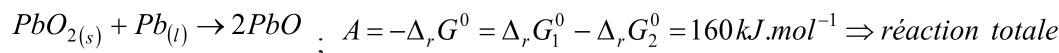
- b) Les équations des droites d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ de ces réactions s'écrivent donc :
- $$\Delta_r G^0_1 = \Delta_r H^0_1 - T\Delta_r S^0_1 = -448,2 - T(-218,6)$$
- $$\Delta_r G^0_2 = \Delta_r H^0_2 - T\Delta_r S^0_2 = -282,5 - T(-209,7)$$

- c) Voir diagramme ci contre.

d) L'oxyde qui se forme majoritairement est celui qui correspond à la plus faible valeur de l'enthalpie standard réactionnelle soit PbO . En effet, l'oxyde PbO_2 serait instable en

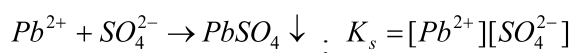
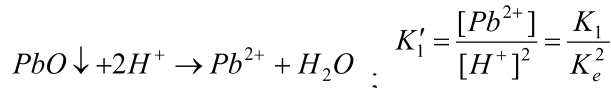


présence de plomb (domaines disjoints), on peut vérifier que :

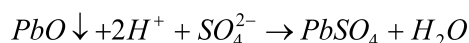


II

a) Dans la solution acide, les réactions à envisager sont :



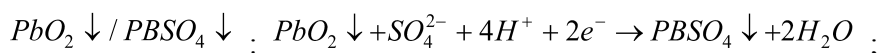
Soit un bilan de réaction global :



$$K = \frac{K'_1}{K_s} = 10^{21,4}$$

L'oxyde de plomb PbO se recouvrira donc de sulfate de plomb $PbSO_4$.

b) Sachant que seul $PbSO_4$ réagit, les couples à envisager sont donc :

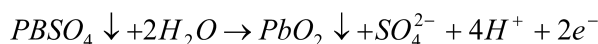


$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^4 [SO_4^{2-}]$$

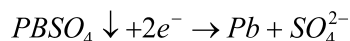


$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$$

A l'anode, oxydation de $PbSO_4$:



A la cathode, réduction de $PbSO_4$:



c) Pour un pH de solution sulfurique égal à 3, la tension U minimale à appliquer entre les deux plaques est la différence de potentiel des deux couples précédents :

$$U = E_3^0 - E_4^0 - 0,12 pH + 0,06 \log[SO_4^{2-}] = 1,49 \text{ V}$$

C Etude structurale de la Galène

- 1) Voir la figure 1.
- 2) Un atome de plomb pour un atome de soufre donc PbS .
- 3) Chaque ion S^{2-} ou Pb^{2+} est entouré de six plus proches voisins, la coordinence est donc 6/6.

En appelant respectivement r^+ et r^- les rayons ioniques de Pb^{2+} et S^{2-} (figure 2) :

- le contact entre les ions de signes opposés impose $a = 2(r^+ + r^-)$
- les ions S^{2-} ne doivent pas être au contact et donc à la limite $4r^- \leq a\sqrt{2}$.

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

On en déduit :

Pour la coordinence supérieure 8/8, structure cubique centrée (figure 3 et 4) :

- le contact entre les ions de signes opposés impose $a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-)$
- les ions S^{2-} ne doivent pas être au contact et donc à la limite $2r^- \leq a$.

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

On en déduit :

Donc une structure de type cubique F impose :

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$$

Ce qui est bien le cas ici puisque $\frac{r^+}{r^-} = 0,652$.

$$\left. \begin{array}{l} r^+ + r^- = \frac{a}{2} = 0,297 \text{ nm} \\ r^+ / r^- = 0,652 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} r^+ = 0,117 \text{ nm} \\ r^- = 0,180 \text{ nm} \end{cases}$$

4)

5) Une maille contient en propre : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Pb^{2+} et $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions S^{2-} .

D'où une masse volumique pour la galène : $\rho = \frac{4(207,19 + 32,06)10^{-3}}{6,02.10^{23}(0,594.10^{-9})^3} = 7,59.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

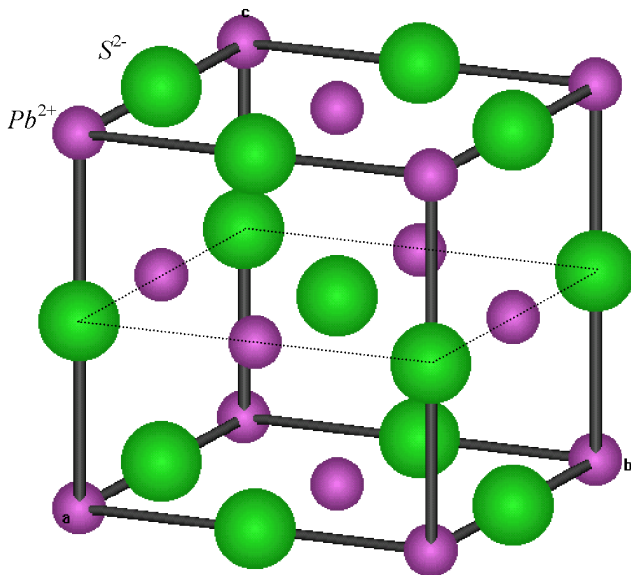


Figure 1

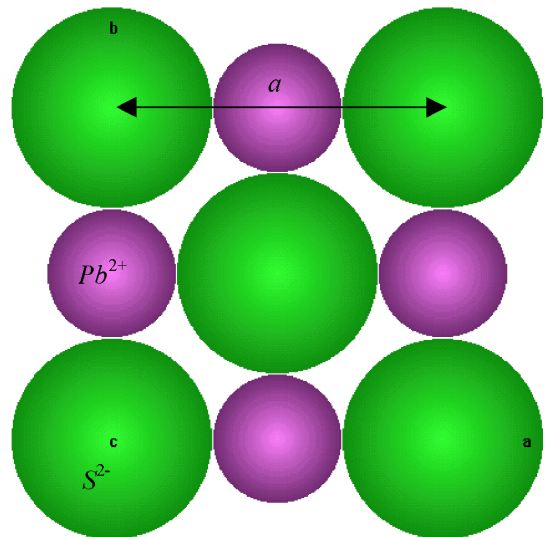


Figure 2

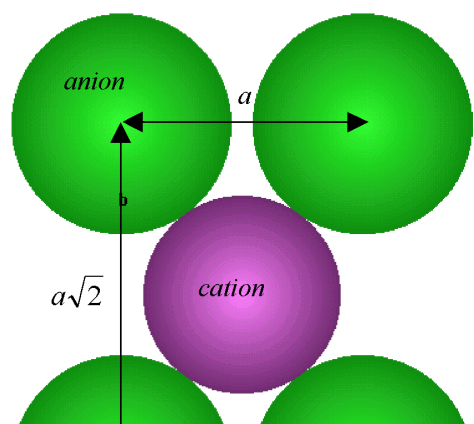
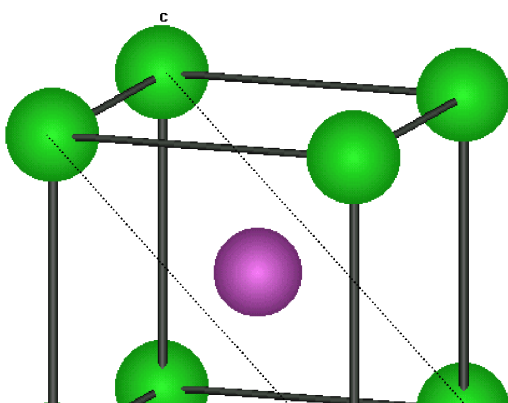


Figure 3

Figure 4