* 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 T_1.
Question 2 :

2a. A la sortie du séparateur S_1 (état 2), on trouve de la vapeur saturante sèche à 7 *bars* donc :

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

2b. Titre de vapeur au point 3.
A la sortie de la turbine T_1 (état 3), on trouve de la vapeur humide à 0,1 *bar* donc :

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

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

Comme la détente adiabatique réversible dans T_1 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 :

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

2c. La turbine T_1 est un système ouvert en écoulement permanent. Le premier principe appliqué à l'unité de masse de fluide en évolution dans la turbine T_1 s'écrit :

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

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

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

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 : $h_7 = 2755\,kJ.kg^{-1}$; $h_8 = 2395\,kJ.kg^{-1}$; Incertitude de lecture $\approx 5kJ.kg^{-1}$

4b.

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

$$h_1 = (1-x_1)h_1' + xh_1'' = 1213{,}3\,kJ.kg^{-1}$$

4 :liquide saturant à 7 *bars* :

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

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

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

6 :vapeur saturante à 1 *bar* :

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

9 :liquide saturant à 1 *bar* :

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

10 :liquide saturant à 0,1 *bar* :

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

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 :

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

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

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:

$$\mathcal{P}_i + \mathcal{Q}_e = \sum_j \varepsilon_j M_j h_j = 0$$

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.

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

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

5c. Calcul des débits massiques R_1 et R_2.

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

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

Question 6 :

6a. Travail indiqué *massique* de la détente $w_{i,T2}$. De la même façon que pour la turbine T_1 :

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

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

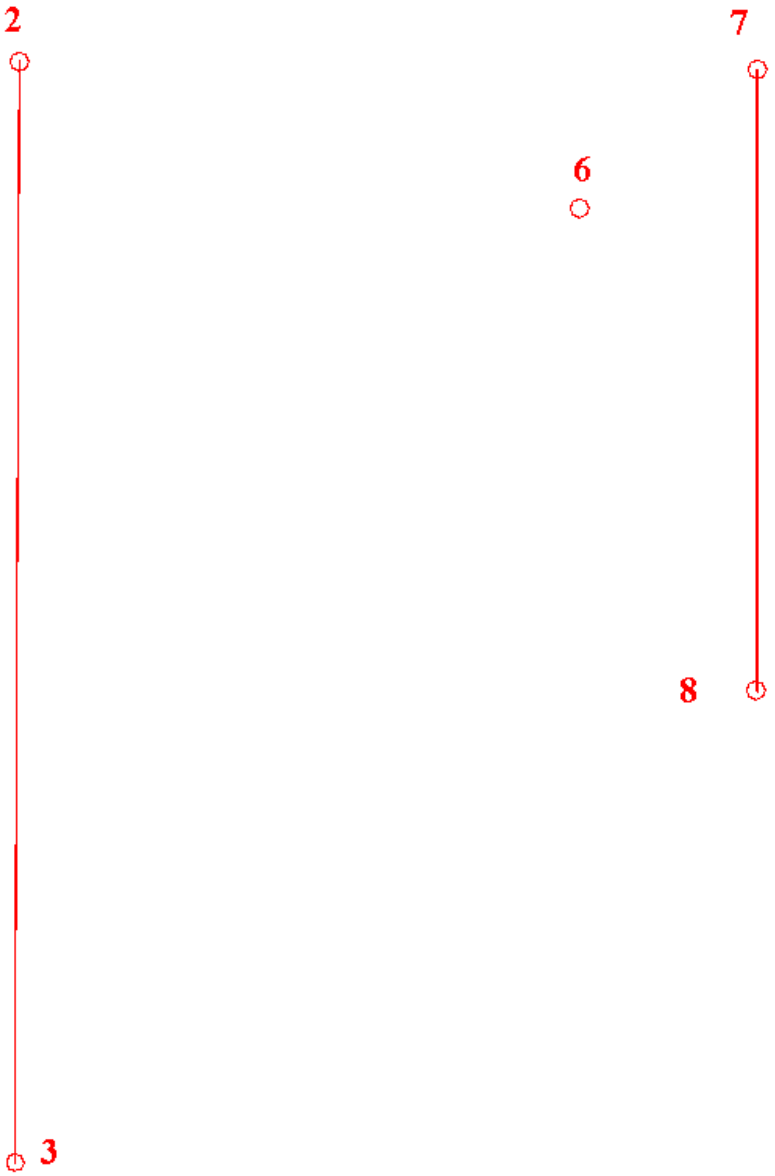
$$P_1 = (M_2 - M_5) w_{iT1} \; ; \; P_2 = M_4 w_{iT2} \; ;$$

D'où la puissance disponible :

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

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

$$P_u = P_1' = M_2 w_{iT1} = 39{,}9\, kW$$


2
7
6
8
3

CHIMIE

ETUDE D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB

A 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 $c_0 = 10^4\ mol.L^1$.

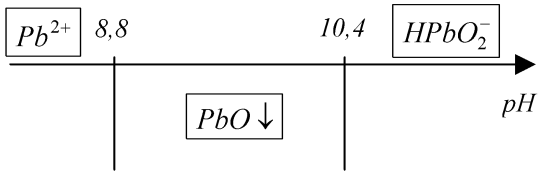
$$PbO\downarrow + H_2O \rightarrow 2OH^- + Pb^{2+}\ ;\ K_1 = [Pb^{2+}][OH^-]^2$$

$$PbO\downarrow + OH^- \rightarrow HPbO^{2-} \qquad K_2 = \frac{[HPbO^{2-}]}{[OH^-]}$$

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 :

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

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*.

$pH < 8{,}8$: $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$; $[Pb^{2+}] \approx c_0$

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

$$E = -0{,}246V$$

$8{,}8 < pH < 10{,}4$: $PbO + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb + 2OH^-$; $[Pb^{2+}] = \frac{K_1}{[OH^-]^2}$

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

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

$10{,}4 < pH$: $HPbO_2^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + 2H_2O$; $[Pb^{2+}] = \frac{K_1}{K_2}\frac{[HPbO_2^-]}{[OH^-]^3} \approx \frac{K_1}{K_2}\frac{c_0}{[OH^-]^3}$

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

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

II Couple $Pb^{+IV}/\ Pb^{+II}$ avec des 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 :

$$PbO_2\downarrow +2OH^- \rightarrow PbO_3^{2-} + H_2O \ ; \quad K_3 = \frac{[PbO_3^{2-}]}{[OH^-]^2}$$

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)

$pH < 8,8$:

$$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

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

$$PbO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow PbO + H_2O$$

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

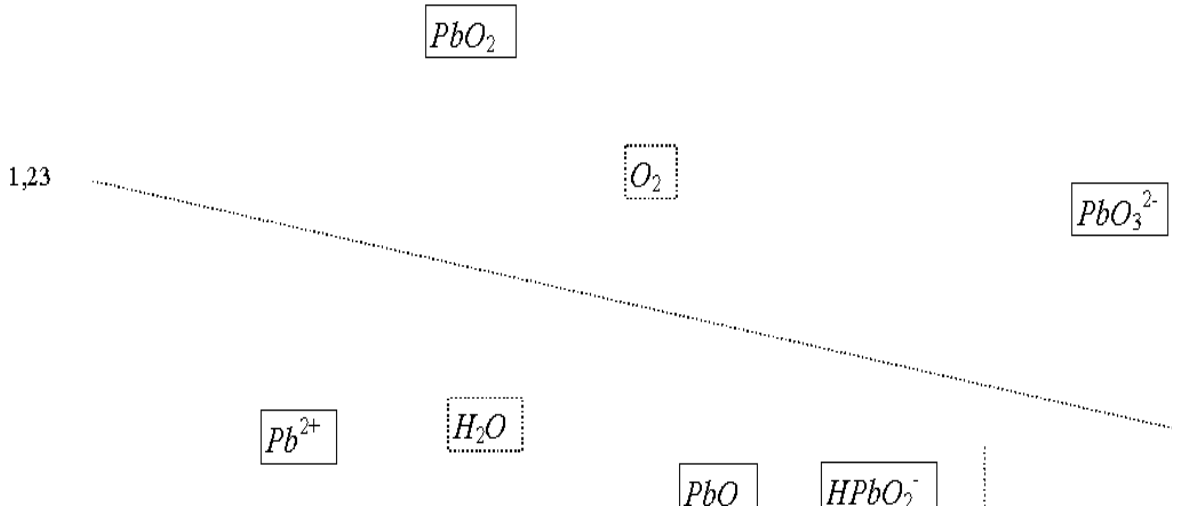
$$PbO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow HPbO_2^-$$

$13,65 < pH$:

$$PbO_3^{2-} + 2e^- + 3H^+ \rightarrow HPbO_2^- + H_2O$$

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 :

$$Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2O$$

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

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

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow \; ; \; K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-7,8}$$

Soit pour une concentration $[Pb^{2+}] = 1{,}6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ avec $[SO_4^{2-}] = 5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$. La couche de sulfate de plomb protège le métal d'une oxydation en profondeur : il s'agit d'un phénomène de passivation..

B <u>Réalisation d'un accumulateur au plomb</u>

I

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

$$2Pb_{(l)} + O_2 \rightarrow 2PbO_{(s)} \qquad (1)$$

$$Pb_{(l)} + O_2 \rightarrow PbO_{2(s)} \qquad (2)$$

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

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

$$\Delta_r S_1^0 = 2S^0_{PbO(s)} - 2S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -218{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^0 = S^0_{PbO_2(s)} - S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -209{,}7\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

De la même façon :

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

Et donc:

$$\Delta_r H_1^0 = 2\Delta H^0_{PbO(s)} - 2\Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -448{,}2\ kJ.mol^{-1}$$

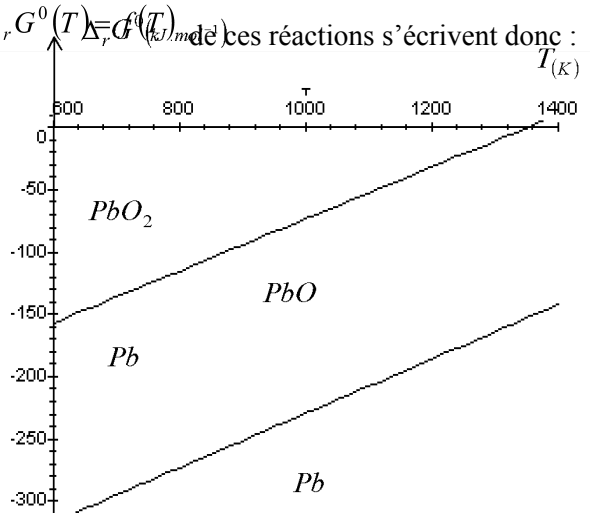
$$\Delta_r H_2^0 = \Delta H^0_{PbO_2(s)} - \Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -282{,}5\ kJ.mol^{-1}$$

b) Les équations des droites d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ de ces réactions s'écrivent donc :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 = -44$$

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 = -28$$

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 :

$$PbO_{2(s)} + Pb_{(l)} \rightarrow 2PbO \quad ; \quad A = -\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = 160 kJ.mol^{-1} \Rightarrow réaction\ \ totale$$

II

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

$$PbO\downarrow + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2O \quad ; \quad K_1' = \frac{[Pb^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{K_1}{K_e^2}$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow \quad ; \quad K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Soit un bilan de réaction global :

$$PbO\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$

$$K = \frac{K_1'}{K_s} = 10^{21,4}$$

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 :

$$PbO_2\downarrow / PBSO_4\downarrow \quad : \quad PbO_2\downarrow + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PBSO_4\downarrow + 2H_2O \quad ;$$

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

$$PBSO_4\downarrow / Pb\downarrow \quad : \quad PBSO_4\downarrow + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

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

A l'anode, oxydation de $PbSO_4$:

$$PBSO_4\downarrow + 2H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

A la cathode, réduction de $PbSO_4$:

$$PBSO_4\downarrow + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

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 :

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

C <u>Etude structurale de la Galène</u>

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 $a = 2\left(r^+ + r^-\right)$
- les ions S^{2-} ne doivent pas être au contact et donc à la limite $4r^- \leq a\sqrt{2}$.

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

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

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

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

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 $\frac{r^+}{r-} = 0{,}652$.

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

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 : $\rho = \frac{4\left(207{,}19 + 32{,}06\right)10^{-3}}{6{,}02.10^{23}\left(0{,}594.10^{-9}\right)^3} = 7{,}59.10^3\,kg.m^{-3}$

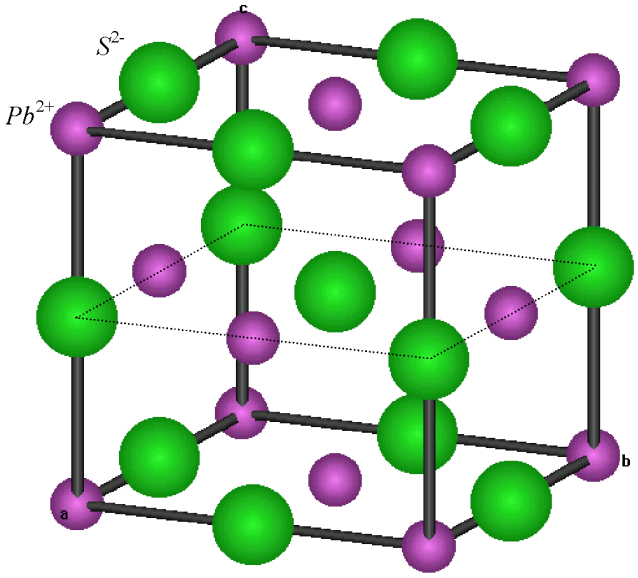


Figure 1

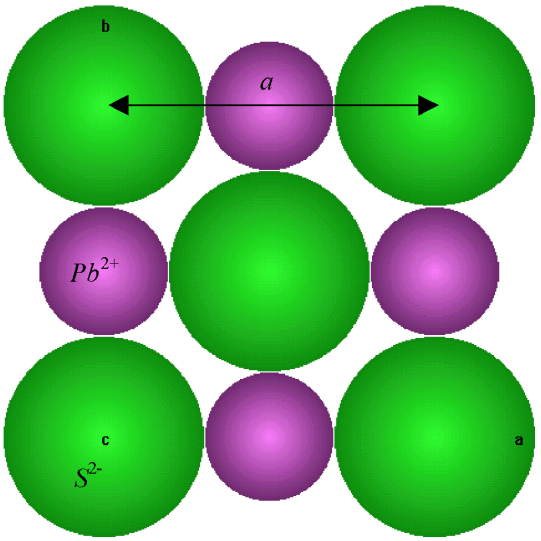
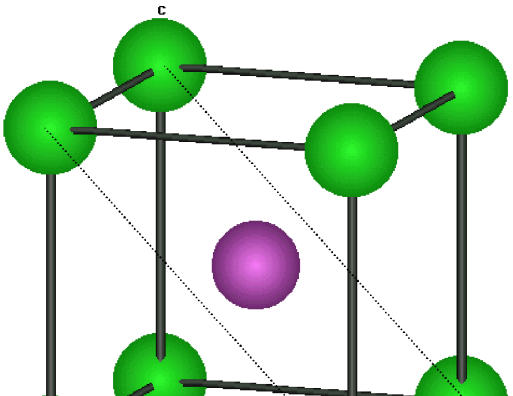


Figure 2



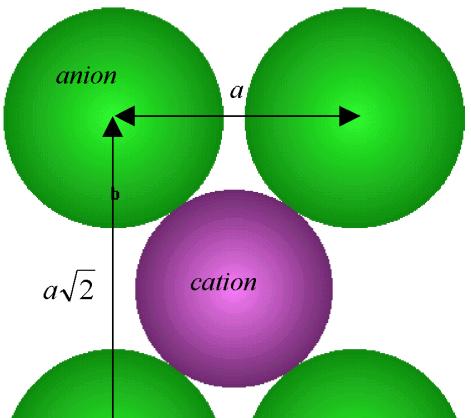


Figure3

Figure 4