BANQUE FILIERE PT

Epreuve de Physique II-A

durée 4h

Les sujets de thermodynamique et de chimie seront traités sur des copies séparées.
La durée conseillée du problème de chimie est de deux heures.
Chaque candidat doit disposer d'une feuille de papier millimétré.

Dans tout le problème, les gaz seront considérés comme parfaits.
Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.

Données thermodynamiques à 298 K
$E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V; $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = +1,96$ V.
$E°(H^+/H_2) = 0,00$ V; $E°(O_2/H_2O) = + 1,23$ V.
$R = 8,31$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $F = 96500$ C; nombre d'Avogadro: $N_a = 6,023.10^{23}$ mol^{-1}.
$P(H_2) = P(O_2) = 1$ bar dans tout le problème.

I) Etude du minerai de zinc

Le sulfure de zinc se présente dans la nature sous deux formes allotropiques: la blende et la würtzite. La blende constitue le minerai de zinc le plus important; elle forme, à l'état solide, un cristal ionique que l'on propose d'étudier.

1) Dans la blende, les anions S^{2-} définissent une maille cubique à faces centrées (c.f.c.), dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations Zn^{2+}. Les ions sont considérés comme des sphères dures.

a) Dessiner la maille de sulfure de zinc ZnS en perspective. Définir puis calculer la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-}.

b) Dans le cristal de ZnS, il y a contact entre ions de signes opposés uniquement. Montrer que cette donnée borne inférieurement le domaine de définition du rapport $x = r^+/r^-$, expression dans laquelle r^+ représente le rayon du cation, cependant que r^- représente le rayon de l'anion.

c) Dans les cristaux de coordinence juste supérieure, comme le cristal de chlorure de sodium, le contact se fait également entre ions de signes opposés. En déduire la borne supérieure du rapport x, donc son domaine de définition, pour une maille de type ZnS.

d) On donne les valeurs numériques:

Rayons des ions: $r(Zn^{2+}) = 0,074$ nm; $r(S^{2-}) = 0,184$ nm.
(Ces valeurs seront considérées comme indépendantes de la structure).
Longueur de l'arête du cubique faces centrées: $a = 0,596$ nm.
Masses molaires: $M(S) = 32,06$ g.mol^{-1}; $M(Zn) = 65,37$ g.mol^{-1}.

α) calculer la valeur de x dans la blende.

β) définir, puis calculer la compacité de la blende.

γ) calculer la masse volumique de la blende.

2) Dans la würtzite les anions S^{2-} définissent une maille hexagonale (h.c.). La longueur de l'arête de la maille conventionnelle (un côté de l'hexagone de base), vaut a = 0,382 nm.

a) Déterminer c, hauteur de la maille conventionnelle, en fonction de a, puis calculer sa valeur.

b) La maille conventionnelle contient 12 sites tétraédriques, dont certains sont occupés par les cations Zn^{2+}.
En exprimant la neutralité électrique de la maille, déterminer le nombre de sites tétraédriques occupés.

c) Déterminer la compacité de la würtzite, ainsi que sa masse volumique. Conclusion ?

3) La transformation allotropique entre ces deux variétés de ZnS se fait à T = 900 °C, sous un bar, selon l'équation :

$$Zns_{(blende)} \qquad Zns_{(würtzite)}$$

En utilisant les réponses aux questions 1-d) et 2-c), déterminer l'effet d'une augmentation de pression sur la position de cet équilibre, à T fixée.

II) Préparation du zinc par voie électrolytique

Dans ce procédé, le minerai est tout d'abord calciné, puis traité par une solution d'acide sulfurique afin de dissoudre le zinc sous forme de sulfate; après purification, la solution ainsi obtenue est électrolysée; elle contient notamment de l'acide sulfurique et du sulfate de zinc (que l'on supposera entièrement dissocié), à la concentration approximative suivante:

H_2SO_4: 170g.l^{-1} ZnSO4: 150g.1^{-1}

Cette électrolyse se fait entre une anode en plomb recouverte d'oxyde de plomb PbO_2 et une cathode en aluminium.

On donne les masses molaires: M(O) = 16,00 g.mol^{-1} ; M(H) = 1,00 g.mol^{-1}.
On rappelle celles du soufre et du zinc: M(S) = 32,06 g.mol^{-1}; M(Zn) = 65,37 g.mol^{-1}.
On considérera l'acide sulfurique comme un diacide fort.

On supposera que cette partie peut être traitée en appliquant les lois et modèles élaborés pour les solutions aqueuses diluées.

1) Quelles sont les réactions thermodynamiquement susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode ?

2) Comment expliquer que cette électrolyse fournisse du zinc ? Ecrire alors l'équation-bilan de l'électrolyse.

3) Calculer, dans ce modèle simplifié, la différence de potentiel ΔE existant entre l'anode et la cathode, puis en déduire la quantité Δ_{rG} de la réaction d'électrolyse, à 298 K.

III) Etude de la solubilité de l'élément zinc

On considérera les espèces chimiques: Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_4^{2-}$; on confondra activité et concentration.
La concentration totale du zinc sous forme d'espèces dissoutes est:
$[Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \leq 10^{-2}$ mol.l^{-1}.

1) Déterminer la solubilité S du zinc en solution aqueuse, en fonction de la concentration en proton solvaté $[H^+]$.
2) Définir et tracer les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques en fonction du pH.
3) Déterminer la solubilité minimale S_m et le pH correspondant, pH_m.
4) Préciser les équations liant pS et le pH de la solution, selon les domaines de prédominance des espèces.
5) Tracer le graphe pS = f(pH) sur papier millimétré.
Echelle: 1 cm = 1 unité de pH en abscisse; 1 cm = 1 unité de pS en ordonnée.

$Zn^{2+} + 2OH^-$ $\quad Zn(OH)_2$ $\qquad pK_s(Zn(OH)_2) = 17$

$Zn(OH)_2 + 2OH$ $\quad Zn(OH)_4^{2-}$ $\qquad pK_f(Zn(OH)_4^{2-}) = 1,65$

EPREUVE DE THERMODYNAMIQUE

Etude de l'irréversibilité dans une turbine à gaz.

Ce problème traite de l'évolution d'un gaz parfait défini par sa capacité thermique massique à pression constante, notée c_p, par sa capacité thermique massique à volume constant, notée c_v .

On donne $c_p = 1$ kJ.kg^{-1}.K^{-1} et $c_v = 0{,}714$ kJ.kg^{-1}.K^{-1}. On raisonnera sous forme massique.

Première partie: étude d'une évolution polytropique.

Une évolution polytropique peut être définie par la relation suivante: T.ds=c.dT (s entropie massique, T température absolue) où c est la capacité thermique vraie de cette évolution (c est une constante, indépendante de la température).

Question 1: *Démontrer* qu'une telle évolution est définie par la loi de comportement suivante: $P.v^k$ =constante. Exprimer la valeur de k en fonction des capacités thermiques c_p, c_v et c.

Question 2: Préciser les valeurs à donner à l'exposant k ,et celles de c correspondantes, pour que l'évolution polytropique représente une isotherme, une isobare, une isochore ou une isentropique.

Question 3: Donner l'allure d'une évolution polytropique en diagramme (T,s): on choisira c>0. Préciser la nature de cette courbe. Si l'on considère une évolution polytropique réversible où la température évolue de la valeur initiale T_1 à la valeur finale T_2 ($T_2>T_1$), représenter graphiquement, en diagramme (T,s), la quantité de chaleur massique, notée $q_{1\text{-}2}$, échangée lors de cette évolution.

Seconde partie: étude d'une turbine à gaz simple:
Cette installation comporte un compresseur C (évolution 1-2 supposée adiabatique), un échangeur E (permettant d'élever la température du gaz: évolution 2-3) et une turbine T (évolution 3-4 supposée adiabatique). La turbine T entraîne le compresseur et l'alternateur. Toutes les évolutions sont supposées irréversibles. Les énergies cinétique et potentielle seront négligées.

On donne (voir tableau ci-dessous) pression et température des points caractéristiques:

point	1	2	3	4
pression (bar)	1	8,3	8	1
température	293 K	576 K	1260 K	760 K

Question 4: *bilan classique de l 'installation:*
Donner l'expression littérale, puis numérique:

4a: du travail indiqué massique de compression, noté w_{ic},

4b: du travail indiqué massique de détente, noté w_{it};

4c: du travail massique utile disponible à l'alternateur, noté w_u,
4d: de la quantité de chaleur massique fournie par l'échangeur, notée $q_{2\text{-}3}$
4e: En déduire le rendement thermique de l'installation. Le comparer avec le rendement du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures extrêmes.

Question 5: *étude de l'irréversibilité:* on assimile chaque évolution à une évolution polytropique irréversible d'exposant k, adiabatique pour la compression et la détente, non adiabatique dans l'échangeur.

Première présentation:
5a: Pour chaque évolution, calculer la variation d'entropie due à l'irréversibilité.

Seconde présentation: on rappelle que le second principe peut s'écrire sous la forme suivante:

$T.ds = \delta q_e + \delta q_f$ (q_e quantité de chaleur massique échangée par le système avec l'extérieur et qf quantité de chaleur massique due à l'irréversibilité).

5b: Préciser la valeur numérique de l'exposant polytropique k de chaque évolution.
5c: Calculer pour chaque évolution, la quantité de chaleur massique due à l'irréversibilité.

Question 6: *étude de la compression.*

Pour caractériser une compression adiabatique, on définit son rendement indiqué polytropique, noté η_{ikc} comme étant le rapport entre le travail indiqué massique, noté w_{ikc}, de la compression assimilée à une évolution polytropique réversible (non adiabatique) et le travail indiqué massique de la compression déterminé lors de la question 4a.
Toutes les quantités demandées seront à exprimer uniquement en fonction de $(T_2 - T_1)$, $r = c_p - c_v$, $\gamma = c_p/c_v$, et k. Donner l'expression littérale:

6a: du travail indiqué polytropique w_{ikc},
6b: du travail indiqué de compression w_{ic},
6c: du rendement indiqué polytropique $\eta_{ikc} = w_{ikc}/w_{ic}$. Comparer k à γ.
6d: existe-t-il une relation entre w_{ikc} , w_{ic} et q_f ?
6e: application numérique: calculer w_{ikc} et η_{ikc} définissant la compression étudiée.

Question 7: *étude de la détente.*

Pour caractériser une détente adiabatique, on définit son rendement indiqué polytropique, noté η_{ikt} comme étant le rapport entre le travail indiqué massique déterminé lors de la question 4b, et le travail indiqué massique, noté w_{ikt}, de la détente assimilée à une évolution polytropique réversible (non adiabatique).

Toutes les quantités demandées seront à exprimer uniquement en fonction de $(T_4 - T_3)$, $r = c_p - c_v$, $\gamma = c_p/c_v$ et k. Donner l'expression littérale:

7a: du travail indiqué polytropique w_{ikt},
7b: du travail indiqué de compression w_{it},
7c: du rendement indiqué polytropique $\eta_{ikt} = w_{it}/w_{ikt}$. Comparer k à γ.
7d: existe-t-il une relation entre w_{ikt}, w_{it} et q_f ?

7e: application numérique: calculer w_{ikt} et η_{ikt} définissant la détente étudiée.