

\* Banque filière PT \*

## Epreuve de Physique II-A

Durée 4 h

---

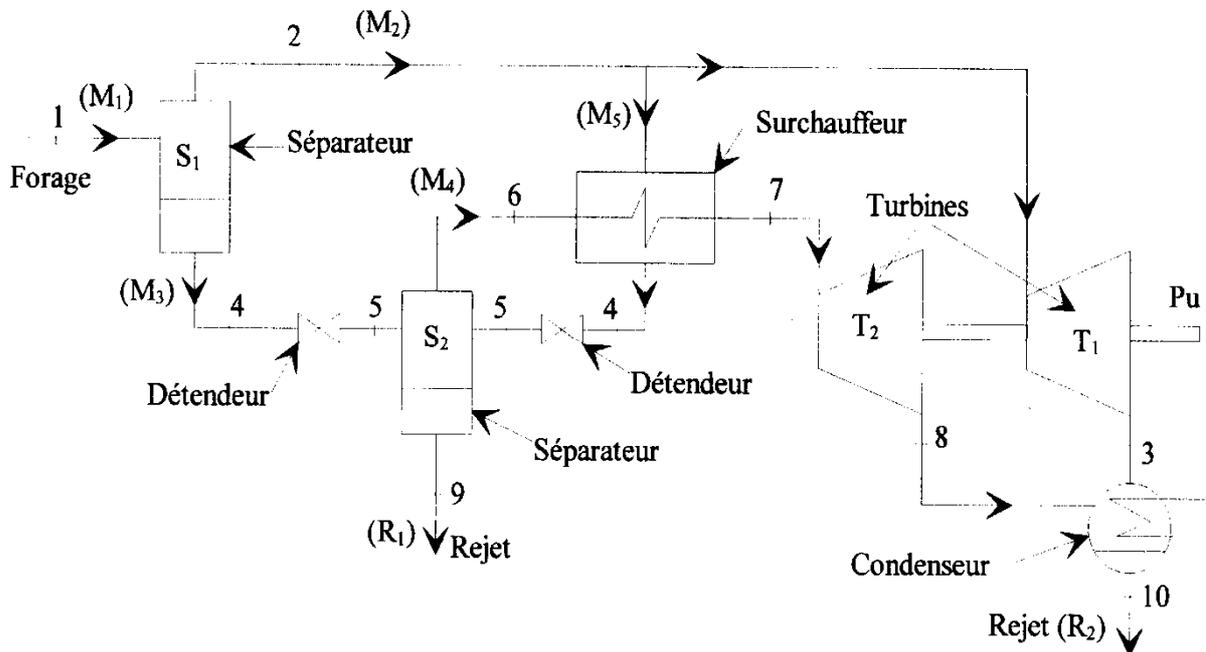
### AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de thermodynamique et un problème de chimie notés respectivement sur 12 et 8 points ; il est vivement conseillé au candidat de répartir son temps entre ces deux problèmes au prorata de leur importance.

La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément. Chaque copie et chaque page intercalaire doit indiquer l'indication « Thermodynamique » (*ne pas oublier de rendre la page 5 avec le diagramme de Mollier et la page 6 après avoir complété le tableau*) ou « Chimie » (*ne pas oublier de rendre la feuille de papier millimétré avec la copie*) .

# THERMODYNAMIQUE

## Etude d'une centrale géothermique (voir schéma ci-dessous)



Le séparateur est un réservoir dont l'unique rôle est de séparer les deux phases : le liquide saturant à la partie inférieure, la vapeur saturante sèche à la partie supérieure (la pression qui y règne est constante). On supposera cet élément calorifugé.

Le détendeur est un organe statique (pas de partie mobile) permettant d'adapter la pression à une valeur imposée. On supposera que l'évolution du fluide y est adiabatique.

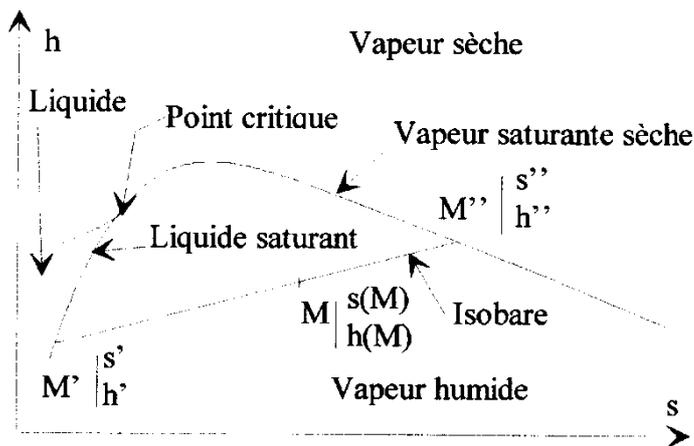
Le surchauffeur est un échangeur permettant de surchauffer la vapeur saturante sèche provenant du séparateur S<sub>2</sub> par échange thermique avec la vapeur saturante sèche provenant du séparateur S<sub>1</sub>. On supposera que les évolutions du fluide y sont isobares.

**Présentation de l'installation :** La vapeur humide (*titre de vapeur égal à 0,25*) provenant du forage est admise dans le séparateur S<sub>1</sub> où règne une *pression P, égale à 7 bars* (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa). De ce séparateur, il sort d'une part la vapeur saturante sèche qui est dirigée vers le surchauffeur ou la turbine T<sub>1</sub> et d'autre part le liquide saturant. Ce liquide saturant, après passage dans le détendeur, est envoyé dans le séparateur S<sub>2</sub> où règne une *pression P<sub>5</sub> égale à un bar*. De ce séparateur, il sort d'une part la vapeur saturante sèche, dirigée vers le surchauffeur puis vers la turbine T<sub>2</sub>, et d'autre part le liquide saturant rejeté vers l'extérieur. La vapeur saturante sèche sortant du séparateur S<sub>2</sub> est surchauffée jusqu'à la température de 140°C ( $T_7=140^\circ\text{C}=413\text{ K}$ ) grâce à la condensation totale d'une partie de la vapeur saturante sèche provenant du séparateur S<sub>1</sub>. Le liquide saturant sortant du surchauffeur est réintroduit dans le séparateur S<sub>2</sub> après passage dans le détendeur. Après passage dans les turbines T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>, la vapeur humide parvient au condenseur où la pression est maintenue à la *valeur de 0,1 bar*. Le liquide saturant provenant du condenseur est rejeté vers l'extérieur. La puissance mécanique utile, notée P<sub>u</sub>, est disponible sur l'arbre commun aux deux turbines.

### Hypothèses :

- Les détentes dans les turbines T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> sont supposées adiabatiques réversibles.
- On négligera les pertes mécaniques dans les turbines.
- Dans tout ce problème, les variations d'énergies cinétique et potentielle du fluide seront négligées.

**Preliminaires :**



Les tableaux de valeurs numériques de la vapeur d'eau saturée, remis avec le sujet, précisent, pour une pression ou une température donnée, les caractéristiques du liquide saturant (point M') et celles de la vapeur saturante sèche (point M'').

Les notations adoptées sont précisées sur le diagramme de Mollier ci-dessus.

**Question 1 :** Rappeler les expressions du titre de vapeur, noté  $x(M)$ , du point M, en fonction de  $h'$ ,  $h''$ ,  $h(M)$ , d'une part,  $s'$ ,  $s''$  et  $s(M)$  d'autre part.

**Première partie.** Etude de la détente dans la turbine  $T_1$ .

**Important :** pour résoudre cette partie, on n'utilisera que les tableaux de valeurs numériques de la vapeur d'eau saturée.

**Question 2 :**

- 2a. Préciser pression (en bar), température (en °C), enthalpie massique (en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ ) et entropie massique (en  $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) au point 2.
- 2b. Calculer le titre de vapeur au point 3. En déduire son enthalpie massique.
- 2c. Calculer le travail indiqué *massique* de la détente, noté  $w_{i,T1}$ .

**Seconde partie :** Etude de l'installation.

**Question 3 :** Démontrer que l'évolution dans un détendeur est isenthalpe.

**Question 4 :**

- 4a. Placer les points 2, 3, 6, 7 et 8 sur le diagramme (h,s) remis avec le sujet. Lire l'enthalpie massique des points 7 et 8.
- 4b. En utilisant les tableaux de valeurs numériques de la vapeur d'eau saturée, déterminer l'enthalpie massique aux points 1, 4, 5, 6, 9 et 10.
- 4c. Remplir le tableau fourni avec le sujet, précisant pression, température, enthalpie massique et titre de vapeur aux points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10.  
Préciser le calcul de  $h_1$  et  $x_5$ .

**Troisième partie :** Bilan de l'installation :

*Notations :* on notera :

- $M_1$  :le débit massique de vapeur humide obtenu par forage pénétrant dans le séparateur  $S_1$ .
- $M_2$  :le débit massique de vapeur saturante sèche sortant du séparateur  $S_1$ .
- $M_3$  :le débit massique de liquide saturant sortant du séparateur  $S_1$ .
- $M_4$  :le débit massique de vapeur saturante sèche sortant du séparateur  $S_2$  et pénétrant dans le surchauffeur, puis la turbine  $T_1$ .
- $M_5$  : le débit massique de vapeur saturante sèche pénétrant dans le surchauffeur et retournant dans le séparateur  $S_2$ .
- $R_1$  :le débit massique de liquide saturant, provenant de  $S_1$  et rejeté vers l'extérieur.
- $R_2$  : le débit massique de liquide saturant, provenant du condenseur et rejeté vers l'extérieur.

**Donnée :**  $M_1 = 250 \text{ kg.s}^{-1}$

**Question 5 :**

- 5a. Calculer les débits massiques  $M_2$  et  $M_3$ .

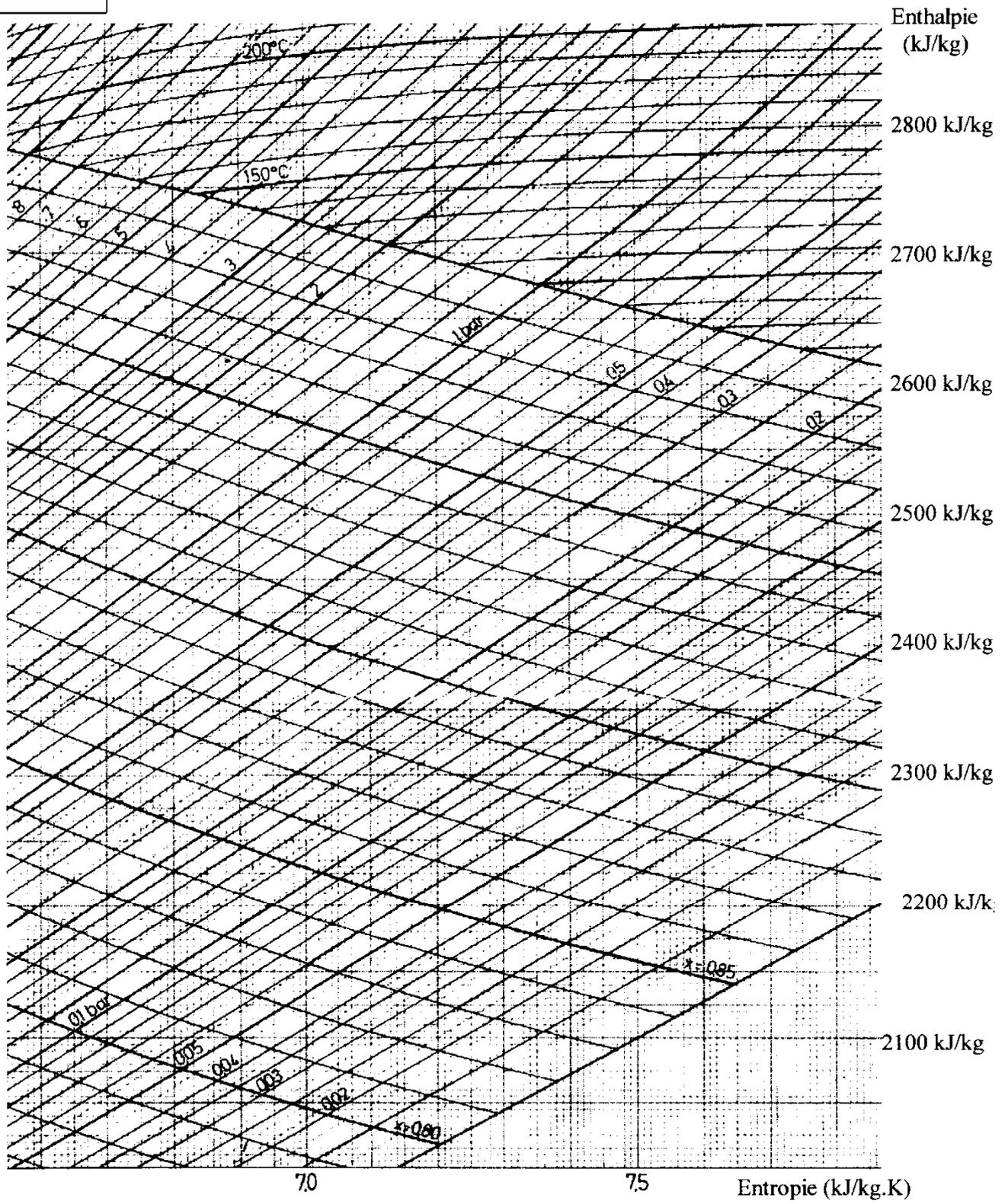


## Constantes thermodynamiques de la vapeur d'eau saturée

P (bars)	T(°C)	h'(kJ/kg)	h''(kJ/kg)	s'(kJ/kg.K)	s''(kJ/kg.K)
0,075	40,316	168,77	2574,9	0,5763	8,2523
0,080	41,534	173,86	2577,1	0,5925	8,2296
0,085	42,689	178,69	2579,2	0,6079	8,2082
0,090	43,787	183,28	2581,1	0,6224	8,1881
0,095	44,833	187,65	2583,0	0,6361	8,1691
0,10	45,833	191,83	2584,8	0,6493	8,1511
0,11	47,710	199,68	2588,1	0,6738	8,1177
0,12	49,446	206,94	2591,2	0,6963	8,0872
0,13	51,062	213,70	2594,0	0,7172	8,0592
0,14	52,574	220,02	2596,7	0,7367	8,0334
0,75	91,785	384,45	2663,0	1,2131	7,4570
0,80	93,512	391,72	2665,8	1,2330	7,4352
0,85	95,152	398,63	2668,4	1,2518	7,4147
0,90	96,713	405,21	2670,9	1,2696	7,3954
0,95	98,204	411,49	2673,2	1,2865	7,3771
1,0	99,632	417,51	2675,4	1,3027	7,3598
1,1	102,32	428,84	2679,6	1,3330	7,3277
1,2	104,81	439,36	2683,4	1,3609	7,2984
1,3	107,13	449,19	2687,0	1,3868	7,2715
1,4	109,32	458,42	2690,3	1,4109	7,2465
6,0	158,84	670,42	2755,5	1,9308	6,7575
6,2	160,12	676,01	2756,9	1,9437	6,7464
6,4	161,38	681,46	2758,2	1,9562	6,7357
6,6	162,60	686,78	2759,5	1,9684	6,7252
6,8	163,79	691,98	2760,8	1,9802	6,7150
7,0	164,96	697,06	2762,0	1,9918	6,7052
7,2	166,10	702,03	2763,2	2,0031	6,6956
7,4	167,21	706,90	2764,3	2,0141	6,6862
7,6	168,30	711,68	2765,4	2,0249	6,6771
7,8	169,37	716,35	2766,4	2,0354	6,6683

Valeurs extraites des tables VDI (Properties of Water and Steam in SI-units)

Diagramme de Mollier (h,s) de la vapeur d'eau



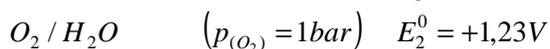
## CHIMIE

Les précipités seront symbolisés par  $X \downarrow$ . Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.

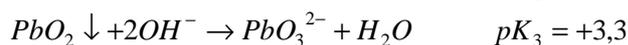
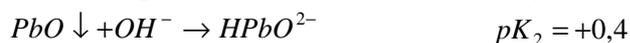
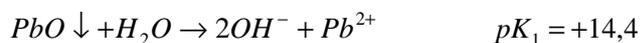
### ETUDE D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB

Données :

a) Potentiels standard à pH = 0



b) Constantes de dissolution



On rappelle que le produit ionique de l'eau est :  $K_e = 10^{-14}$ .

c) Produit de solubilité



d) Grandeurs thermodynamiques de formation dans les conditions standard à 298 K

Substances	$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	$S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$
$O_2(g)$	0	205,0
$Pb(s)$	0	64,8
$PbO(s)$	-219,0	66,5
$PbO_2(s)$	-277,4	68,6

Le plomb fond à 327°C sous la pression de 1 bar et son enthalpie standard de fusion est  $\Delta H^0_{fusion} = 5,1 kJ.mol^{-1}$

On prendra :

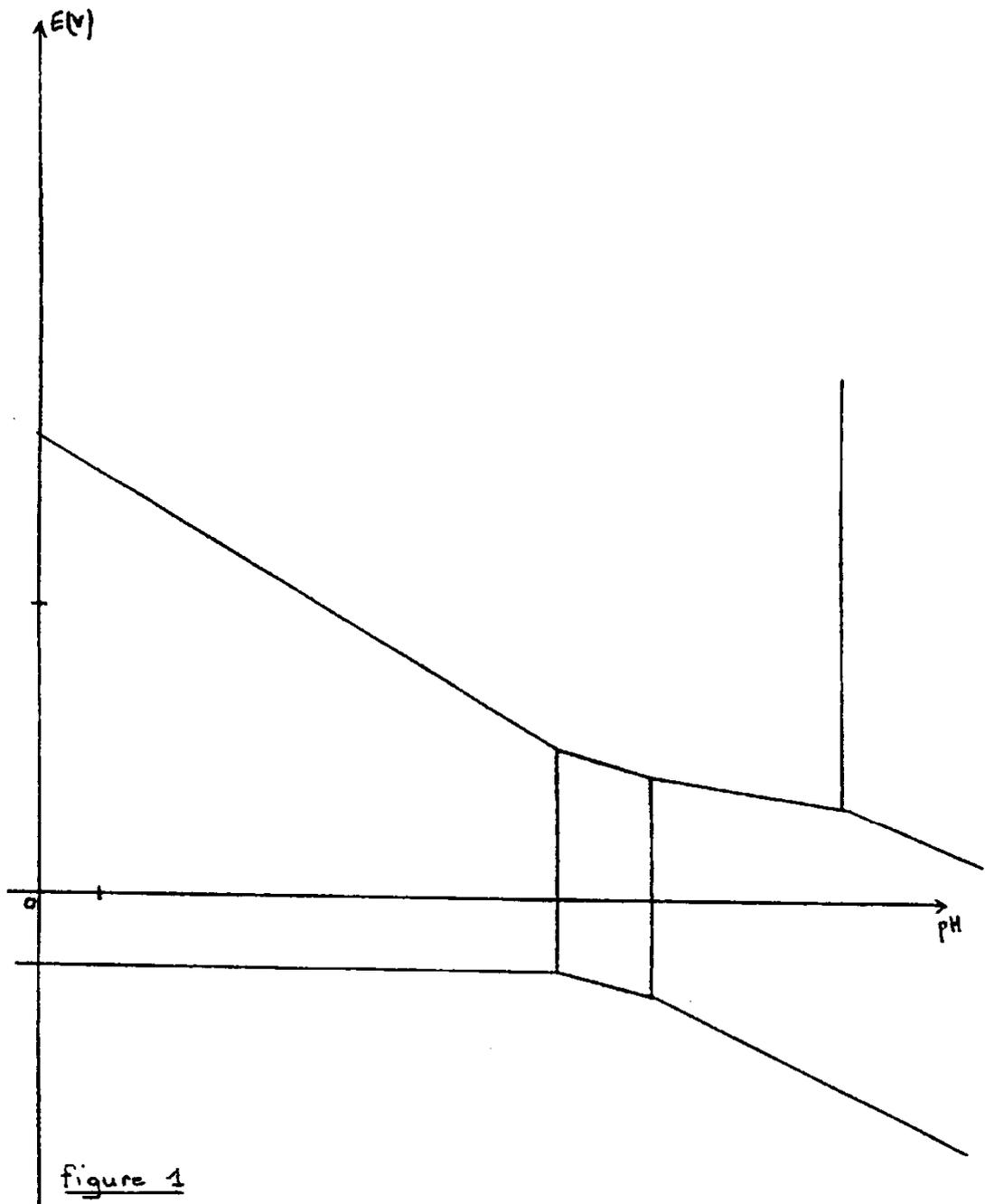
$$R = 8,32 J.K^{-1}.mol^{-1} ; F = 96500 C ; 0^\circ C = 273 K ; \frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x) ; N_A = 6,023.10^{23} mol^{-1}$$

On considérera  $H_2SO_4$  comme un diacide fort.

e) Grandeurs cristallographiques

$$M_S = 32,06 g.mol^{-1} ; M_{Pb} = 207,19 g.mol^{-1}$$

Rapport des rayons ioniques :  $r_{Pb} / r_S = 0,652$





## **A - Etude et utilisation du diagramme $E = f(\text{pH})$ du plomb**

### **I - Couple $\text{Pb}^{+II}/\text{Pb}^0$**

On considérera une solution pour laquelle la concentration totale en ions du plomb au degré d'oxydation +II est de  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

- Définir les deux domaines de pH ( $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$ ) pour lesquels l'oxyde  $\text{PbO}$  est complètement dissous, en indiquant dans chaque cas la forme ionique sous laquelle le plomb au degré d'oxydation +II se trouve en solution.
- Calculer les expressions du potentiel  $E$  du couple  $\text{Pb}^{+II}/\text{Pb}^0$  en fonction du pH.

### **II - Couple $\text{Pb}^{+IV}/\text{Pb}^{+II}$**

On considérera des concentrations en plomb +IV dissous et en plomb +II dissous égales à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  respectivement.

- Calculer la valeur  $\text{pH}_3$  pour laquelle l'oxyde  $\text{PbO}_2$  se dissout, en indiquant la forme ionique sous laquelle le plomb au degré d'oxydation +IV se trouve en solution.
- Donner les quatre équations redox liant  $\text{Pb}^{+IV}$  à  $\text{Pb}^{+II}$  selon les valeurs du pH. On prendra soin de faire apparaître les protons si nécessaire.

### **III - Application du diagramme $E - \text{pH}$**

- La figure 1 représente le diagramme  $E - \text{pH}$  du plomb. Reproduire ce diagramme sur la copie et indiquer les espèces chimiques stables correspondant aux différents domaines.
- Le plomb peut-il être attaqué en milieu acide ? En milieu basique ?
- On constate que le plomb n'est pas attaqué dans une solution d'acide sulfurique  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ . Donner une interprétation de ce phénomène.

## **B - Réalisation d'un accumulateur au plomb**

L'accumulateur au plomb est un générateur électrochimique susceptible d'être rechargé, schématiquement un élément est constitué de deux plaques (électrodes) trempant dans une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique (électrolyte).

Une des techniques de fabrication des plaques est la suivante : les plaques sont constituées de grilles en alliage plomb-antimoine dont les alvéoles servent de support aux matières actives. On suppose, dans notre modèle simplifié, que celles-ci sont formées uniquement d'une pâte d'oxyde de plomb mélangé à une solution diluée d'acide sulfurique et à divers additifs.

I - Pour fabriquer l'oxyde de plomb utilisé dans la pâte, on fait tomber du plomb très pur à  $360^\circ\text{C}$  sur une hélice en présence d'air sec à la pression de 1 bar.

- Calculer les entropies standard des réactions de formation des oxydes de plomb à  $360^\circ\text{C}$ .
- Déterminer les équations  $\Delta_r G^0(T) = f(T)$  de ces réactions, puis tracer, sur un diagramme d'Ellingham, les courbes représentatives des états d'équilibre entre le plomb, le dioxygène et les divers oxydes de plomb.
- Déterminer la nature de l'oxyde  $\text{Pb}_x\text{O}_y$  qui se forme majoritairement dans les conditions ci-dessus.

II - La pâte réalisée avec l'oxyde précédent est déposée sur les grilles puis séchée. On trempe alors les électrodes dans une solution d'acide sulfurique dilué, à  $25^\circ\text{C}$ , puis on effectue une première charge de l'accumulateur, par électrolyse.

- a) Montrer que les électrodes peuvent, dans la solution acide, se recouvrir de sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$ .
- b) Sachant que seul  $\text{PbSO}_4$  réagit, déterminer la nature des produits se déposant aux électrodes lors de la première charge.
- c) Calculer la tension  $U$  minimale à appliquer entre les deux plaques, si le pH de la solution est égale à 3 (on négligera les phénomènes de surtension, ainsi que la chute ohmique).

### **C - Etude structurale de la Galène**

La galène est un sulfure de plomb utilisé dans les batteries d'accumulateurs ou dans des alliages pour soudures à point de fusion bas. Ce composé cristallise dans le système cubique F (type NaCl) de paramètre  $a = 0,594 \text{ nm}$ .

- 1) Représenter la maille cristalline dans l'espace.
- 2) Déterminer la formule de ce composé.
- 3) Déterminer les coordinences respectives des deux ions. Les résultats trouvés sont-ils en accord avec le rapport des rayons ioniques ?
- 4) Calculer les rayons ioniques de ces deux espèces.
- 5) Calculer la masse volumique de ce sulfure de plomb.