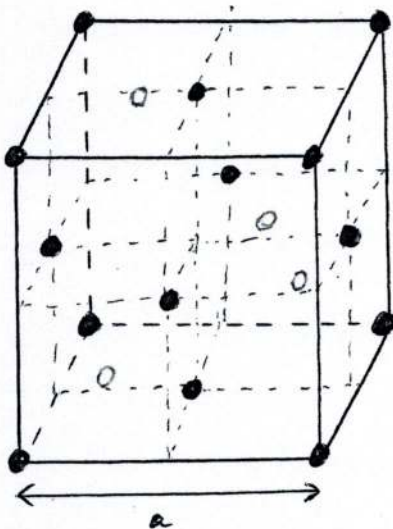
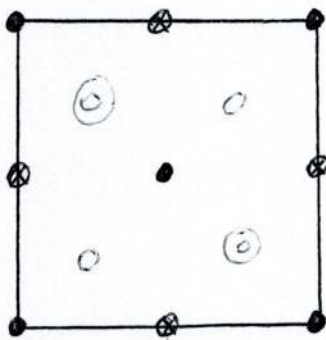


CHIMIE DE QUELQUES COMPOSESDU SOUFREI) Premier exemple de chaîne de transformation :le minerai de zinc :I-1) Cristallographie de la Blende, minerai de ZnS I-1.1)

• S^{2-} ○ Zn^{2+}



• S^{2-} à l'altitude 0 et a

• S^{2-} à $\frac{a}{2}$

• Zn^{2+} à $\frac{a}{4}$

• Zn^{2+} à $\frac{3a}{4}$

• S^{2-} :

* ions aux 8 sommets de la maille, qui appartiennent chacun à 8 mailles

$$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8}$$

* ions au centre des 6 faces du cube, qui appartiennent chacun à 2 mailles
 $\Rightarrow 6 \times \frac{1}{2}$

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions } S^{2-} \text{ par maille}$$

• Zn^{2+} : il y a 8 sites tétraédriques par maille (au centre des 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$)
 et Zn^{2+} occupe la moitié des sites tétraédriques
 $\Rightarrow 4 \text{ ions } Zn^{2+} \text{ par maille}$

$$\Rightarrow 4 \text{ ions } S^{2-} \text{ et } 4 \text{ ions } Zn^{2+} \text{ par maille}$$

(neutralité électrique OK)

I-1.2) Dans le cas des cristaux ioniques, les anions sont en contact avec les cations, ils se touchent. La distance entre les bords des sphères est nulle, la distance entre le centre des sphères est $R^+ + R^-$.

* Zn^{2+} se trouve dans un site tétraédrique du système cfc d'ions S^{2-} , donc Zn^{2+} est en contact avec 4 ions S^{2-} .

* Zn^{2+} décrit aussi un cfc, décalé d'un quart de diagonale du cube. Et alors S^{2-} occupe un site tétraédrique sur 2 du système cfc de Zn^{2+} .
 $\Rightarrow S^{2-}$ est en contact avec 4 ions Zn^{2+} .

$\Rightarrow$ coordination :

$$Zn^{2+} / S^{2-} = [4]$$

$$S^{2-} / Zn^{2+} = [4]$$

I-1.3) $\text{masse volumique} = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$

$$\rho = \frac{4 \times \text{masse d'un ion } Zn^{2+} + 4 \times \text{masse d'un ion } S^{2-}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{4 \times \frac{n(Z)}{N_A} + 4 \times \frac{n(S)}{N_A}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{4(n(Z) + n(S))}{N_A a^3} = 4,03 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I-1-4)

* Zn^{2+} est en contact avec S^{2-} sur la diagonale du cube $\Rightarrow R^+ + R^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (1)

* $R^- > R^+$ (cf application numérique)

$\Rightarrow$ on écarte le non contact entre 2 anions sur la diagonale d'une face

$$\Rightarrow 2R^- < \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow 2R^- < \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{4}{\sqrt{3}} (R^+ + R^-)$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} R^- < R^+ + R^- \Rightarrow \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R^- < R^+$$

$$\Rightarrow \frac{R^+}{R^-} > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$$

$$\underline{AN}: \frac{R^+}{R^-} = \frac{74,0}{184} = 0,402 > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

OK

$\Rightarrow$ stabilité OK

I-1-5) Sur la diagonale du cube:

$$R(S^{2-}) + R_{\text{tetra}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\Rightarrow R_{\text{tetra}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R(S^{2-}) = 50,3 \text{ pm}$$

$$\neq R(Zn^{2+}) !!$$

$R_{\text{tetra}} < R(Zn^{2+}) \Rightarrow$ liaison partiellement

covalente. $S^{2-} \bigcirc \bigcirc Zn^{2+}$ Les sphères se "chevauchent"

I-2) Transformation du minerai:

I-2-1) Grillage de ZnS :

I-2-1-1)



I-2-1-2)

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_f H^\circ(ZnO, 298K)$$

$$+ \Delta_f H^\circ(SO_2, 298K) - \Delta_f H^\circ(ZnS, 298K)$$

$$- \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(O_2, 298K) \rightarrow \text{état standard de référence}$$

$$\Delta_r H^\circ = -348 - 297 - (-206) - \frac{3}{2} \times 0$$

$$\Delta_r H^\circ = -439 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique dans le sens direct.

I-2-1-3) D'après la loi de Van't Hoff, à $P = c^k$,

cette transformation est favorisée à température faible.

En effet, la loi de Van't Hoff dit qu'à $P = c^k$, une diminution de température d'un mélange à l'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre (ou une rupture) dans le sens exothermique (donc ici le sens direct car $\Delta_r H^\circ < 0$).

I-2-2) Lixiviation de l'oxyde de zinc:

I-2-2-1) A $pH = 3$, la plupart des oxydes sont sous forme de cation métallique (ex: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ...). Par contre, le fer(III) est sous forme d'un précipité de $Fe(OH)_3(s)$. Il suffit de filtrer pour éliminer le Fe(III).

Rq1: $Mn(IV)$ sous forme de $MnO_2(s)$

$\hookrightarrow$ éliminé par filtration

Rq2: L'acide sulfurique amène SO_4^{2-} qui précipite avec

Pb^{2+} pour former $PbSO_4(s)$ éliminé par filtration.

I-2-2.2)



Quand on met ZnO dans H_2O , on forme OH^- , donc le pH augmente. C'est donc une base.

I-2-2.3) Si on ajoutait de la soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$)

ou de la potasse ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$), alors on introduirait d'autres cations métalliques !! (Na^+ ou K^+)

Et ça ne serait pas simple pour les éliminer (par exemple, le sodium Na est très réducteur $\Rightarrow \text{Na}^+$ a un grand domaine de stabilité $\Rightarrow$ étape de cémentation impossible)

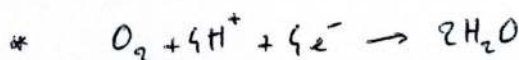
Alors qu'en ajoutant ZnO , on forme Zn^{2+} (que l'on va récupérer sous forme de $\text{Zn}_{(s)}$ après électrolyse).

I-2-2.4) * $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

0,00V par convention 1 bar

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH}$$

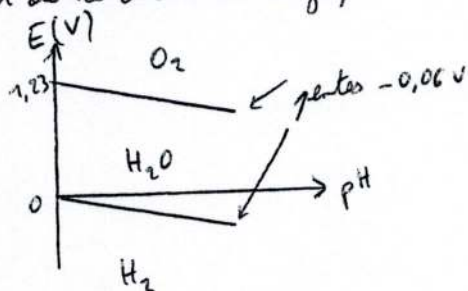


$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(selon la convention)

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

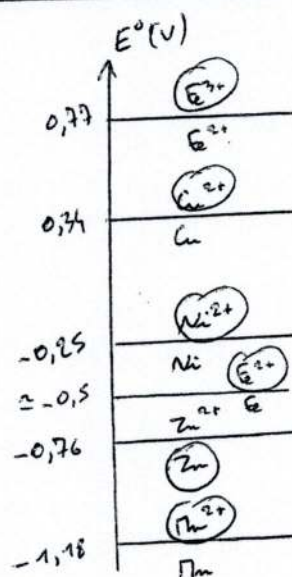
d'où le tracé sur le graphique.



* A $\text{pH}=6$, le Cu(II) est précipité sous forme de $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$ (éliminé par filtration).

* A $\text{pH}=6$, O_2 a un domaine disjoint de celui du Fe(II) , ainsi que celui du manganèse(II). $\Rightarrow$ ils sont oxydés en $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ (car $\text{pH}=6$) et en $\text{MnO}_{2(s)}$, solides qui sont éliminés par filtration.

I-2-3) Cémentation de la solution sulfurique :



Le zinc est un métal très réducteur

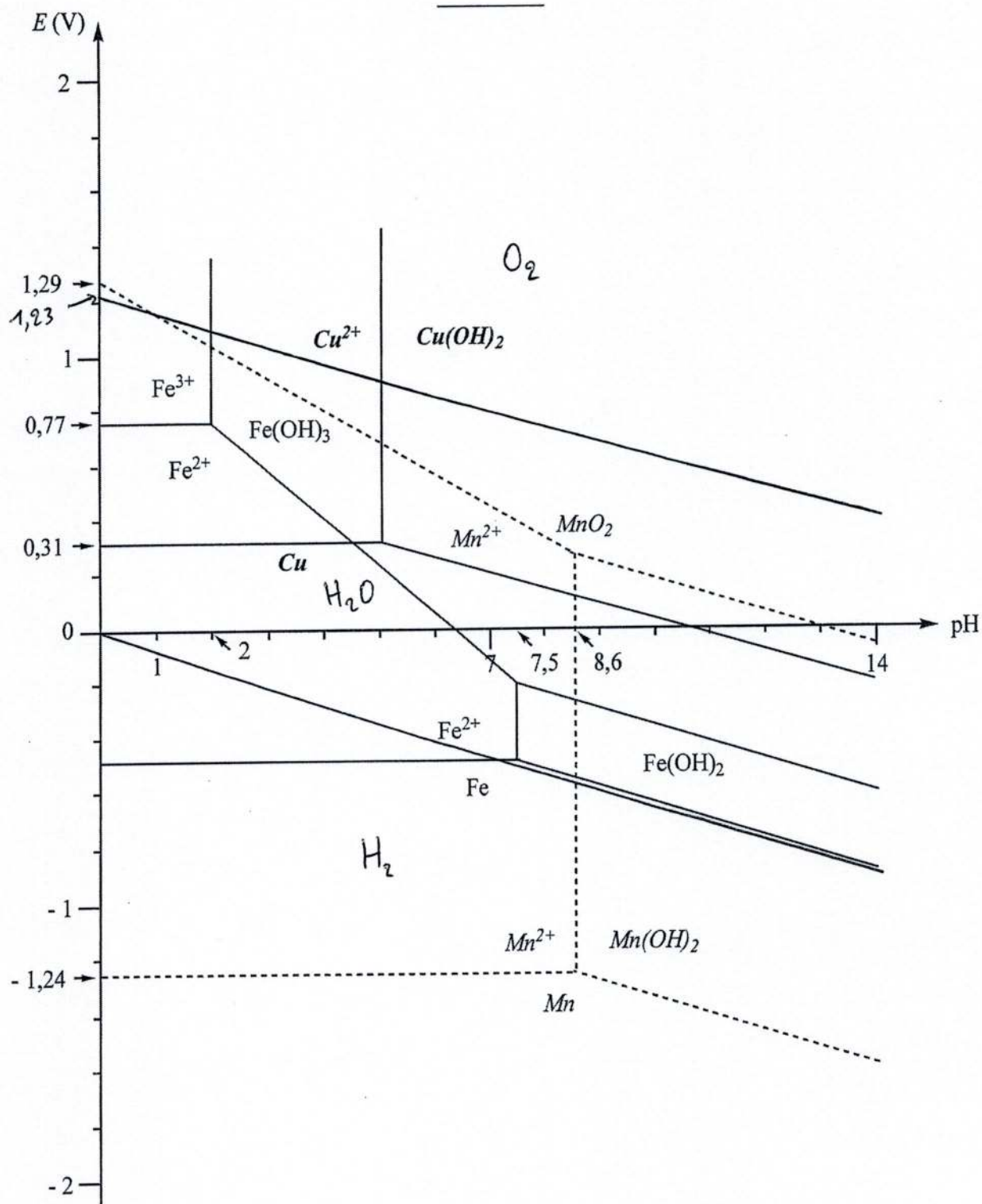
$\Rightarrow$ domaine disjoint de la plupart des cations métalliques

$\Rightarrow$ réduction des cations métalliques en métal solide (éliminé par filtration).

Par contre, Mn^{2+} a un domaine commun avec $\text{Zn} \Rightarrow$ pas de réaction. Mais normalement, l'élément manganèse a été éliminé précédemment. (cf précédemment).

Annexe

Diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du fer, du cuivre et du manganèse



Fer et Manganèse : $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
 Cuivre : $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

II) Second exemple de chaîne de transformation : le soufre :

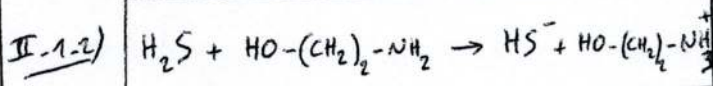
II-1) Oxydation du sulfure d'hydrogène :

II-1.1) H_2S est l'acide du couple $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$

et $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ est la base du couple $\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2$

On les met en présence $\Rightarrow$ ils réagissent (assez quantitativement car $\text{p}K_A(\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) > \text{p}K_A(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-)$)

$\Rightarrow \text{H}_2\text{S}$ se solubilise sous forme de HS^-



$$K = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{HS}^-]}{[\text{RNH}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]} \underbrace{\frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}}_{\frac{1}{K_A(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-)}} \times K_A(\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2)$$

$$K = \frac{10^{-7.0}}{10^{-3}} \approx 10^2$$

$$K = 10^2$$

II-1.3) * loi de Van't Hoff : à $P = c^k$, augmenter T favorise le sens endothermique, et diminuer T favorise le sens exothermique. Ici $\Delta_r H^\circ(1) < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique dans le sens direct.

On veut favoriser le sens direct

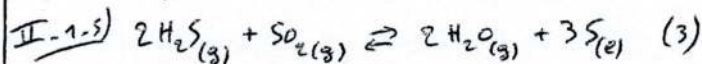
$\Rightarrow$ on se place à faible température $\Rightarrow T = 298 \text{ K}$ par exemple

* loi de Le Chatelier : à $T = c^k$, augmenter P favorise le sens qui s'accompagne d'une diminution de volume, c'est-à-dire d'une diminution du nombre de mole gazeuse.

Ici, seul H_2S est gazeux $\Rightarrow \sum_i \nu_i \nu_{i(g)} = -1 < 0$

On veut favoriser le sens direct, donc il faut opérer sous forte pression $\Rightarrow P = 75 \text{ bar}$ par exemple.

II-1.4) On veut effectuer la réaction dans le sens indirect $\Rightarrow$ forte température et faible pression (cf question précédente) $\Rightarrow T = 413 \text{ K}$ et $P = P^\circ$ par exemple



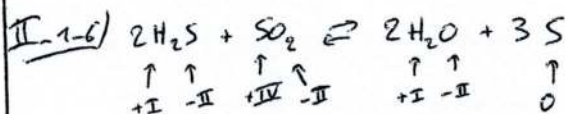
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}, 298 \text{ K}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(s)}, 298 \text{ K}) \\ &\quad - 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(g)}, 298 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}, 298 \text{ K}) \\ &= 2 \times (-241) + 3 \times 1,7 - 2 \times (-20,2) - (-297) \\ &= -141,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298}(3) = -141,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A 298 K , l'état standard de référence du soufre est le soufre solide ($298 \text{ K} < T_{\text{fusion}}(\text{S})$) $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(s)}, 298 \text{ K}) = 0$

Pour $113 < T < 300^\circ \text{C}$, l'état standard de référence du soufre est le soufre liquide.

(car $T_{\text{fusion}}(\text{S}) = 113^\circ \text{C}$ et $T_{\text{ébullition}}(\text{S}) = 445^\circ \text{C}$).



no (S dans H_2S) = -II

no (S dans SO_2) = +IV

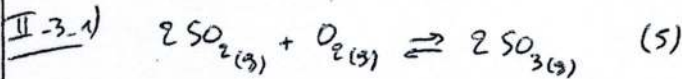
no (S dans $\text{S}_{(s)}$) = 0

C'est une réaction d'oxydo-réduction entre SO_2 (oxydant du couple SO_2 / S) et H_2S (réducteur du couple $\text{S} / \text{H}_2\text{S}$).

Si la réaction se faisait dans le sens indirect, ce serait une réaction de dismutation (réaction du soufre, oxydant de $\text{S} / \text{H}_2\text{S}$, avec lui-même, réduction de SO_2 / S).

Dans le sens direct, on parle alors de réaction de rétro-dismutation, appliquée ici à l'élément soufre.

II-3) Oxydation de SO_2 en SO_3 :



$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{3(g)}, 298\text{K}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}, 298\text{K}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}, 298\text{K})$$

état standard de référence

$$= 2 \times (-396) - 2 \times (-297) - 0$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II-3-2) $\Delta_r C_p^\circ = 2 C_p^\circ(\text{SO}_{3(g)}) - 2 C_p^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - C_p^\circ(\text{O}_{2(g)})$

$$= 2 \times 50,7 - 2 \times 39,9 - 29,4$$

$$= -7,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ supposé indépendant de } T$$

loi de Kirchhoff: $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$

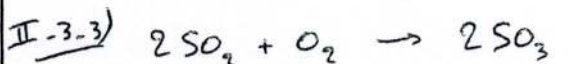
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ_{700} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{700} \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$= -198 - 7,8 \cdot 10^{-3} (700 - 298)$$

$$\Delta_r H^\circ_{700} = -201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H^\circ_{298}$$

(erreur de 1,5% si approximation d'Ellingham).



EI	10	10	0
EF	10-29	10-9	9+29

$$\Rightarrow \xi = 5,5 \text{ moles}$$

$n_{\text{SO}_2} = 1,0 \text{ mole}$	$n_{\text{O}_2} = 5,5 \text{ moles}$
$n_{\text{SO}_3} = 9,0 \text{ moles}$	$n_{\text{N}_2} = 40 \text{ moles}$

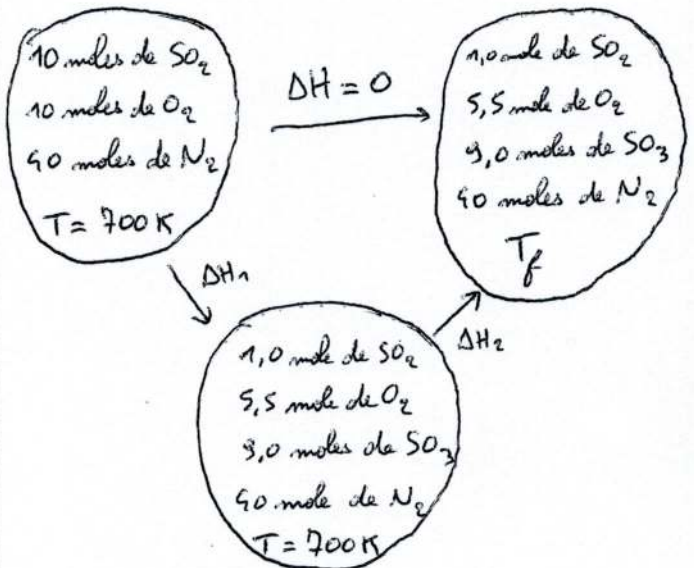
II-3-4) * $\Delta H = Q_p = 0$

↑ ↑
marche adiabatique

* D'autre part, on imagine que la réaction se fait en 2 phases:

- réaction à $T = 700\text{K}$
- échauffement de 700K à T_f par la suite

et on écrit $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$



$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ_{700} \times \xi$$

$$\Delta H_2 = \left(1,0 C_p^\circ(\text{SO}_2) + 5,5 C_p^\circ(\text{O}_2) + 9,0 C_p^\circ(\text{SO}_3) + 40 C_p^\circ(\text{N}_2) \right) \times (T_f - 700)$$

$$= (1,0 \times 39,9 + 5,5 \times 29,4 + 9,0 \times 50,7 + 40 \times 29,1) \times (T_f - 700)$$

$$= 1,82 \cdot 10^3 (T_f - 700) \text{ en J}$$

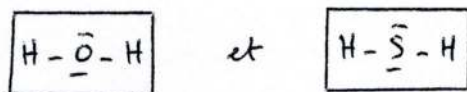
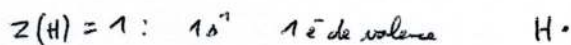
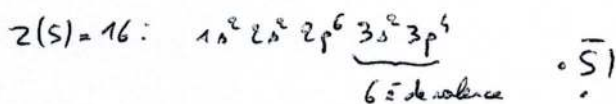
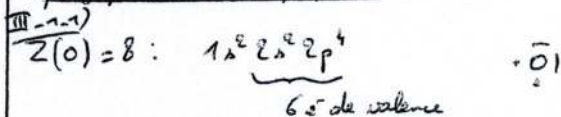
$$\Rightarrow T_f = \frac{201 \times 5,5}{1,82} + 700$$

$$T_f = 1137 \text{ K}$$

III) L'élément soufre en solution aqueuse: le degré (-II)

III-1) Relation entre structure moléculaire et propriétés

physiques macroscopiques:



de type $AX_2E_2 \Rightarrow$ molécules courbées

(angles $\approx 103^\circ 28'$, mais légèrement $< 103^\circ 28'$ car les doublets non liants "prennent plus de place")



III-1.2) $T_f(H_2O) > T_f(H_2S)$

et $T_{eb}(H_2O) > T_{eb}(H_2S)$

car dans H_2O , il y a des liaisons hydrogènes très importantes, ce qui "élève" les températures de changement d'état. Or ces liaisons ne sont pas présentes dans H_2S .

III-1.3) volume molaire d'un gaz dans les CNTP:

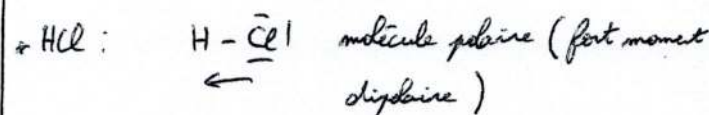
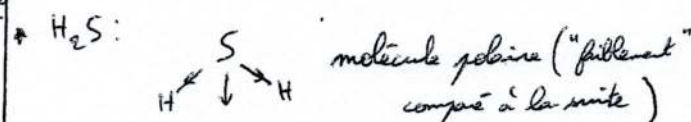
$V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$(PV_m = RT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273,15}{1,013 \cdot 10^5} \text{ m}^3)$

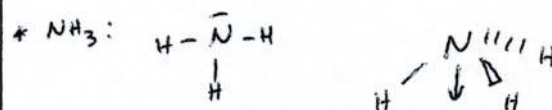
$\Rightarrow S = \frac{2,5}{22,4} = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = S$



$\Rightarrow$ solubilité très faible dans l'eau



$\chi(Cl) > \chi(S)$



molécule polaire + liaisons hydrogènes

$\Rightarrow$ forte solubilité dans l'eau.

III-2) Solubilité de H_2S en solution aqueuse:

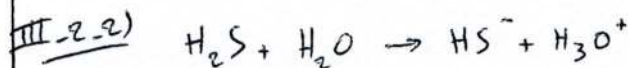
III-2.1) * $S = h(H)_{232} \times P^0$

$= 1,0 \cdot 10^{-1} \times 1$

$S = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (10,11 mol.L⁻¹ dans III-1.3)

* Si $P(H_2S)$ augmente, alors $[H_2S] = h(H) \cdot P(H_2S)$ augmente, et alors on va solubiliser davantage de H_2S .

D'ailleurs, la loi de Le Chatelier le prévoit (augmenter P favorise le sens qui s'accompagne d'une diminution de mole de gaz)



EI 0,10 0 10^{-7}

EF 0,10-x $\approx$ $x + 10^{-7}$
 $\swarrow$ hypothèse $\swarrow$ hypothèse
($K \ll 1$)

$K = K_{A1} = 10^{-7,0} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} = \frac{x^2}{0,10}$

$\Rightarrow x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\gg 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ OK

$$\Rightarrow [H_2S] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HS^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \boxed{pH=4}$$

$$K_{A2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} = 10^{-13,0}$$

$$\text{or } [H_3O^+] = [HS^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{[S^{2-}] = 10^{-13,0} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{III-2-3) } K_{A2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} \text{ et } K_{A1} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{A2}}{[H^+]} \cdot \frac{K_{A1} [H_2S]}{[H^+]} = \frac{K_{A1} K_{A2} S}{[H^+]^2}$$

$$= \frac{10^{-7,0} \times 10^{-13,0} \times 1,0 \cdot 10^{-1}}{(1,0 \cdot 10^{-4})^2} = 10^{-13,0} \text{ mol.L}^{-1}$$

(pour pH=4)

OK !

$$\boxed{[S^{2-}] = \frac{K_{A1} K_{A2} S}{[H^+]^2}}$$

$$\log [S^{2-}] = \log K_{A1} + \log K_{A2} + \log S - 2 \log [H^+]$$

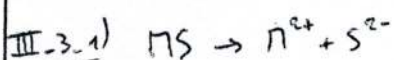
$$\boxed{\log [S^{2-}] = 2pH - pK_{A1} - pK_{A2} - pS}$$

$$= 2pH - 7,0 - 13,0 - 1,0$$

$$\boxed{\log [S^{2-}] = 2pH - 21,0}$$

(si toutefois $[H_2S] = S$
donc si H_2S prédomine
donc si $pH < pK_{A1} = 7$)

III-3) Précipitation de sulfures métalliques :



$$K_s = \frac{[M^{2+}][S^{2-}]}{\underset{\substack{\text{2/MS(s)} \\ \text{1 (soluble)}}}{MS(s)}} \Rightarrow \boxed{K_s = [M^{2+}][S^{2-}]}$$

$$pK_s = -\log K_s = -\log [M^{2+}] - \log [S^{2-}]$$

$$\boxed{pK_s = pK_{A1} + pK_{A2} + pS - 2pH - \log [M^{2+}]}$$

III-3.2) * Si il n'y a pas de précipité, $K_s > [M^{2+}][S^{2-}]$

$$\Rightarrow pK_s < pK_{A1} + pK_{A2} + pS - 2pH - \log [M^{2+}]$$

$$pK_s < 21,0 - 2pH - \log [M^{2+}]$$

$$\Rightarrow pH < \frac{1}{2} (21,0 - pK_s - \log [M^{2+}])$$

$$[Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH < \frac{1}{2} (21,0 - pK_s(CuS) - \log 1,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\boxed{pH < -5,5}$$

$$[Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \boxed{pH < 3,5}$$

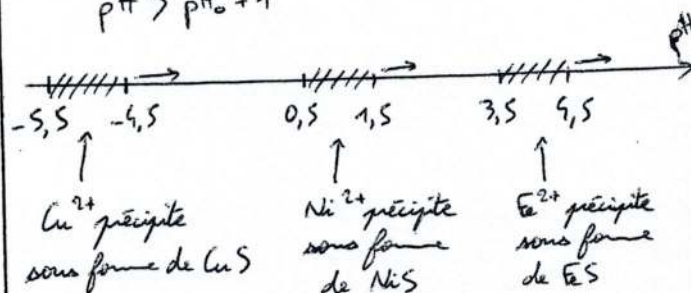
$$[Ni^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]}{10} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \boxed{pH < 0,5}$$

* la précipitation est considérée comme totale si

$$[M^{2+}] < \frac{[M^{2+}]_0}{100} \Rightarrow \log [M^{2+}] < \log [M^{2+}]_0 - 2$$

$$\Rightarrow pH > \frac{1}{2} (21,0 - pK_s - \log [M^{2+}]_0 + 2)$$

$$pH > pH_0 + 1$$



(borne inférieure : début de précipitation)

(borne supérieure : 99% du cation est dans le précipité).

Attention, en solution aqueuse, $0 < pH < 14$!

* On part d'un pH très faible $\Rightarrow CuS$ précipite en 1^{ère}.

On filtre pour le récupérer. On augmente le pH.

Quand $pH = 0,5$, Ni^{2+} commence à précipiter.

Pour $pH = 1,5$, 99% de Ni^{2+} a précipité. On filtre pour récupérer NiS . On augmente le pH, ..., on récupère FeS .

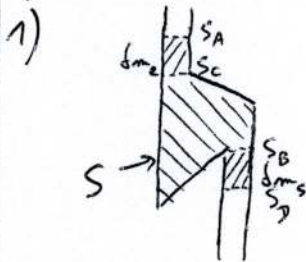
III-3.3) On peut fixer le pH grâce à une solution tampon.

(mélange équimolaire d'un couple acide-base :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]} = pK_A \text{ car } [B] = [A]$$

$$= c^{\frac{b}{a}} \quad)$$

I) PRELIMINAIRES:

système $\mathcal{G}$:

$$\mathcal{G}(t) = S_A \rightarrow S_B$$

$$\mathcal{G}(t+dt) = S_C \rightarrow S_D$$

 $\Rightarrow \mathcal{G}$: système fermérégime permanent $\Rightarrow \Pi(t) = \Pi(t+dt)$

$$\Rightarrow \delta m_e = \delta m_s = \delta m$$

Entre t et $t+dt$, $\mathcal{G}$ échange de l'énergie avec l'extérieur:* $\mathcal{P}_{th}$ puissance thermique* $\mathcal{P}_i$ puissance indiquée

* travail des forces volumiques comme le poids

 $\Rightarrow$ dérive d'une énergie potentielle

* travail des forces de pression en amont et en aval

 dV_A volume entre S_A et S_C dV_B volume entre S_B et S_D

$$\delta m = \mathcal{D} dt \Rightarrow dV_A = v_A \mathcal{D} dt$$

$$dV_B = v_B \mathcal{D} dt$$

$$\text{écoulement de A vers B} \Rightarrow \delta W_A = +P_A dV_A = P_A v_A \mathcal{D} dt$$

$$\delta W_B = -P_B dV_B = -P_B v_B \mathcal{D} dt$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}_{\text{pression}} = (P_A v_A - P_B v_B) \mathcal{D}$$

1^{er} principe pour $\mathcal{G}$ (système fermé) entre t et $t+dt$:

$$dE = \delta W + \delta Q \text{ avec } E = U + E_c + E_p$$

$$dE = E(t+dt) - E(t) = (dE_B + E_S) - (dE_A + E_S)$$

$$= dE_B - dE_A = \delta m (\mu_B - \mu_A + e_{cB} - e_{cA} + e_{pB} - e_{pA})$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta m}{dt} \left(\underbrace{\mu_B - \mu_A}_{h_B - h_A} + \underbrace{e_{cB} - e_{cA}}_{\frac{1}{2}(v_B^2 - v_A^2)} + \underbrace{e_{pB} - e_{pA}}_{g(z_B - z_A)} \right)$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe: } \frac{dE}{dt} = \frac{\delta W}{dt} + \frac{\delta Q}{dt} = \mathcal{P}_i + (P_A v_A - P_B v_B) \mathcal{D} + \mathcal{P}_{th}$$

$$\Rightarrow \mathcal{D} \left[\underbrace{(\mu_B + P_B v_B)}_{h_B} - \underbrace{(\mu_A + P_A v_A)}_{h_A} + \frac{1}{2}(v_B^2 - v_A^2) + g(z_B - z_A) \right] = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_i$$

$$\text{durée } T: m = \mathcal{D} T \text{ et } W_i = \mathcal{P}_i T = m w_i$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}_i = \mathcal{D} w_i = \mathcal{D} w$$

$$\text{De même, } \mathcal{P}_{th} = \mathcal{D} q$$

$$\Rightarrow \left[(h_B - h_A) + \frac{1}{2}(v_B^2 - v_A^2) + g(z_B - z_A) \right] = q + w$$

2) gaz parfait $\Rightarrow$ 2^{ème} loi deoule:

$$h_B - h_A = c_{p,m} (T_B - T_A)$$

$$\Rightarrow c_{p,m} (T_B - T_A) + \underbrace{\frac{1}{2}(v_B^2 - v_A^2)}_{\substack{\text{variation} \\ \text{d'énergie cinétique} \\ \text{négligeable}}} + \underbrace{g(z_B - z_A)}_{\text{non présent}} = q + w$$

$$\Rightarrow c_{p,m} (T_B - T_A) = q + w$$

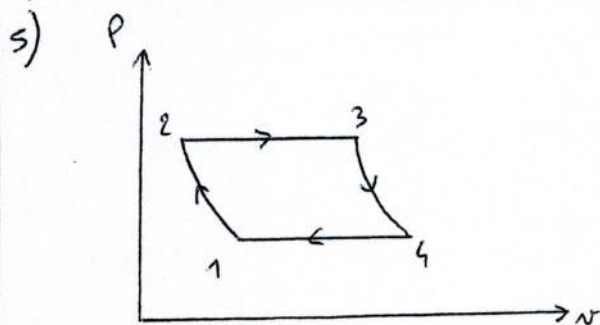
3) relation de Mayer (gaz parfait): $C_p - C_v = nR$

$$c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{C_p - C_v}{m} = \frac{n}{m} R = \frac{R}{M}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{R}{M} \\ \gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{c_{v,m} = \frac{R}{M(\gamma-1)}} \quad \boxed{c_{p,m} = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)}}$$

$$4) \quad \boxed{c_{v,m} = 7,2 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}} \\ \boxed{c_{p,m} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

II) MODELISATION IDEALE DU CYCLE : CYCLE DE SOULE

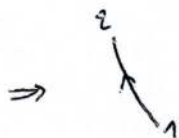


* de 1 à 2 : compression $\Rightarrow P \nearrow$

isentropique + GP + $\delta = c^k \Rightarrow$ loi de Laplace :

$$P v^\gamma = c^k \Rightarrow P \propto \frac{1}{v^\gamma}$$

ou $P \nearrow \Rightarrow v \searrow$



* de 2 à 3 : isobare $\Rightarrow P = c^k \Rightarrow$ horizontale

équation d'état des GP : $P v = \frac{R}{n} T$

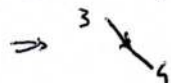
ou $T_3 > T_2$ (apport de chaleur de 2 à 3)

et $P_3 = P_2 \Rightarrow v_3 > v_2 \Rightarrow 2 \rightarrow 3$

* de 3 à 4 : détente $\Rightarrow P \searrow$

isentropique + GP + $\delta = c^k \Rightarrow$ loi de Laplace $\Rightarrow P \propto \frac{1}{v^\gamma}$

ou $P \searrow \Rightarrow v \nearrow$



* de 4 à 1 : isobare $\Rightarrow P = c^k \Rightarrow$ horizontale

$P v = \frac{R}{n} T$ ou $T_1 < T_4$ (l'air est refroidi)

et $P_1 = P_4 \Rightarrow v_1 < v_4 \Rightarrow 1 \leftarrow 4$

d'où le sens de parcours du cycle dans le sens horaire.

Rq1 : sens horaire : OK car cycle moteur ($\oint P dv > 0$)

Rq2 : dans le diagramme (T, s) , on tourne dans le même sens : OK !

6) 2^{ème} identité thermodynamique : $dh = T ds + v dp$

2^{ème} loi deoule (GP) : $dh = c_{p,m} dT$

$$\Rightarrow ds = c_{p,m} \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp$$

$$\text{ou } c_{p,m} = \frac{\gamma R}{n(\gamma-1)} \text{ et } P v = \frac{R}{n} T \text{ (équation d'état des GP)}$$

$$\Rightarrow ds = \frac{\gamma R}{n(\gamma-1)} \frac{dT}{T} - \frac{R}{n} \frac{dp}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta(T, P) = \Delta_0 + \frac{\gamma R}{n(\gamma-1)} \ln \frac{T}{T_0} - \frac{R}{n} \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\Rightarrow \Delta(T, P) = \Delta_0 + \frac{R}{n(\gamma-1)} \ln \frac{T^\gamma P^{1-\gamma}}{T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}}$$

7) isobare $\Rightarrow P = P_0 \Rightarrow \Delta(T, P) = \Delta_0 + \underbrace{\frac{\gamma R}{n(\gamma-1)}}_{c_{p,m}} \ln \frac{T}{T_0}$

$$\Rightarrow \Delta - \Delta_0 = c_{p,m} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\Rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta - \Delta_0}{c_{p,m}}}$$

8) 1^{ère} : $c_{p,m} (T_3 - T_2) = q_{23} + w_{23}$

$$c_{p,m} (T_1 - T_4) = q_{41} + w_{41}$$

pas de parties mobiles dans un échangeur

$$\Rightarrow q_{23} = c_{p,m} (T_3 - T_2)$$

$$q_{41} = c_{p,m} (T_1 - T_4)$$

9) 2^{ème} : $c_{p,m} (T_2 - T_1) = q_{12} + w_{12}$

O car isentropique (donc adiabatique)

$$\Rightarrow w_{12} = c_{p,m} (T_2 - T_1)$$

10) 3^{ème} : $c_{p,m} (T_4 - T_3) = q_{34} + w_{34}$

O car isentropique (donc adiabatique)

$$\Rightarrow w_{34} = c_{p,m} (T_4 - T_3)$$

11) $w_{\text{net}} = \text{travail massique récupéré} \Rightarrow w_{\text{net}} > 0$

$$w_{\text{net}} = |w_{\text{turbine}}| - |w_{\text{compresseur}}|$$

$$\text{ou } w_{\text{turbine}} = w_{34} < 0 \text{ et } w_{\text{compresseur}} = w_{12} > 0$$

$$\Rightarrow w_{net} = -w_{12} - w_{34}$$

$$12) w_{net} = c_{p,m} (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)$$

$$13) \text{ rendement } \eta = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{récupérer un travail}}{\text{énergie prise à la source chaude}}$$

$$\eta = \frac{w_{net}}{q_{23}}$$

$$14) \eta = \frac{c_{p,m} (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)}{c_{p,m} (T_3 - T_2)}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} \quad (1)$$

$$\Delta \Delta_{cycle} = 0 \quad \text{car } \Delta \text{ fonction d'état}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\Delta \Delta_{12}}_{\text{isentropique}} + \underbrace{\Delta \Delta_{23}}_{\text{isentropique}} + \underbrace{\Delta \Delta_{34}}_{\text{isentropique}} + \underbrace{\Delta \Delta_{41}}_{\text{isentropique}} = 0$$

$$\Delta \Delta_{23} = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{c_{p,m} dT}{T} = c_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2}$$

↑ réversible (f8)

$$\text{De même, } \Delta \Delta_{41} = c_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_4}$$

$$\Rightarrow c_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} + c_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_4} = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_1 T_3}{T_2 T_4} = 0 \Rightarrow T_1 T_3 = T_2 T_4$$

$$\Rightarrow T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2}$$

$$\text{on injecte dans (1)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1 - \frac{T_1 T_3}{T_2}}{T_2 - T_3}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{1 - \frac{T_3}{T_2}}{1 - \frac{T_3}{T_2}} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

15) de 1 à 2: évolution isentropique pour un GP et $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

$$\Rightarrow \text{loi de Laplace: } P V^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$\alpha P V = \frac{R}{n} T \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$\Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \tau^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \tau^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 - \frac{1}{\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

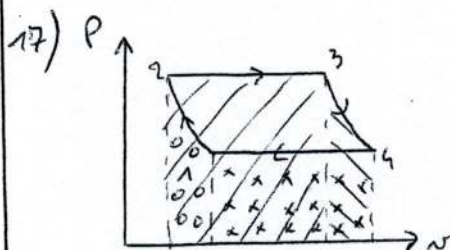
$$\Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{1}{\tau}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\tau = \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

16) Pour augmenter le rendement, il faut augmenter le taux de compression τ .

Il faut aussi augmenter $\frac{\gamma-1}{\gamma}$, donc γ .

Il faut choisir un gaz ayant un γ grand.

De plus, il faut s'assurer que toutes les transformations sont bien réversibles, que 1→2 et 3→4 sont adiabatiques et que 2→3 et 4→1 sont isothermes.



$$dW = -P_{ext} dV = -P dV$$

↑ réversible

$$w_{cycle} = \oint -P dV = -w_{net}$$

↑ négatif par l'air ? récupéré

$$\Rightarrow w_{net} = \oint P dV = \int_2^3 P dV + \int_3^4 P dV + \int_4^1 P dV + \int_1^2 P dV$$

+ /// + /// - x x - oo oo

= $\mathcal{A}_{cycle}$

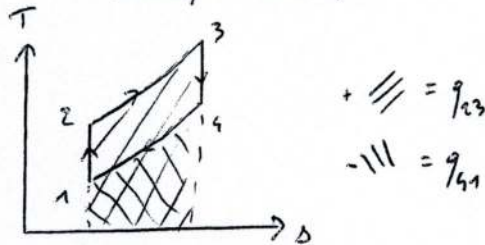
$$\Rightarrow \boxed{\mathcal{A}_{cycle} = w_{net}} = \text{travail massique net récupéré}$$

$$18) 2^{nd} \text{ principe: } ds = \frac{dq}{T_{ext}} + \delta s_{int} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{réversible}}}{=} \frac{dq}{T} + 0$$

$$\Rightarrow \delta q = T ds$$

$$\Rightarrow \oint T ds = q_{12} + q_{23} + q_{34} + q_{41} = q_{cycle}$$

adiabatique adiabatique



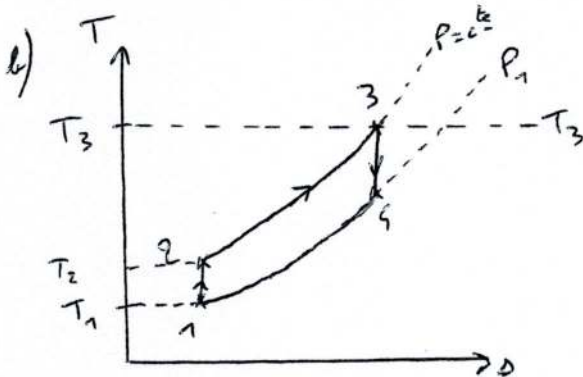
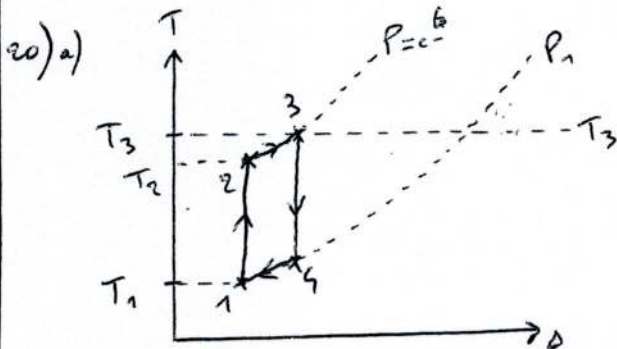
$$\Rightarrow \boxed{\mathcal{A}_{cycle} = q_{cycle} = q_{23} + q_{41}} = \text{chaleur reçue}$$

par l'air au cours d'un cycle pour 1 kg d'air.

$$19) 1^{re} \text{ principe pour le cycle: } \Delta h = 0 = q_{cycle} + w_{cycle}$$

↑
fonction d'état

$$\text{or } w_{cycle} = -w_{net} \Rightarrow w_{net} = q_{cycle} = \mathcal{A}_{cycle} (T, s)$$



21) cas a) : $\mathcal{A}_{cycle}$ faible car le cycle est peu large ($\Delta s \approx \Delta_1$)

cas b) : $\mathcal{A}_{cycle}$ faible car le cycle est peu haut ($T_2 \approx T_1$)

$\Rightarrow$ l'aire du cycle (donc w_{net}) passe forcément par un maximum (quand T_2 ne se rapproche ni de T_3 , ni de T_1)...

$$22) \eta = 1 - \frac{1}{\gamma} = \frac{w_{net}}{q_{23}}$$

$$\Rightarrow w_{net} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) q_{23} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) c_{p,m} (T_3 - T_2)$$

$$\text{or f15): } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \Gamma^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{1}{\gamma}$$

$$\Rightarrow T_2 = \gamma T_1$$

$$\Rightarrow \boxed{w_{net} = c_{p,m} \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) (T_3 - \gamma T_1)}$$

$$23) w_{net \text{ max}} \Rightarrow \frac{dw_{net}}{d\gamma} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\gamma^2} (T_3 - \gamma T_1) - T_1 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = 0$$

$$\Rightarrow (T_3 - \gamma T_1) - T_1 (\gamma^2 - \gamma) = 0$$

$$\Rightarrow T_3 - \gamma T_1 - T_1 \gamma^2 + T_1 \gamma = 0$$

$$\Rightarrow T_1 \gamma^2 = T_3 \Rightarrow \boxed{\gamma = \sqrt{\frac{T_3}{T_1}}}$$

$$24) \Rightarrow w_{net} = c_{p,m} \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_3}}\right) (T_3 - \sqrt{\frac{T_3}{T_1}} T_1)$$

$$w_{net} = c_{p,m} \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_3}}\right) (T_3 - \sqrt{T_1 T_3})$$

$$\boxed{w_{net} = c_{p,m} T_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_3}}\right)^2}$$

$$25) \gamma = \sqrt{\frac{T_3}{T_1}} = 1,83$$

$$w_{net} = c_{p,m} T_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_3}}\right)^2 \Rightarrow \boxed{w_{net} = 2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

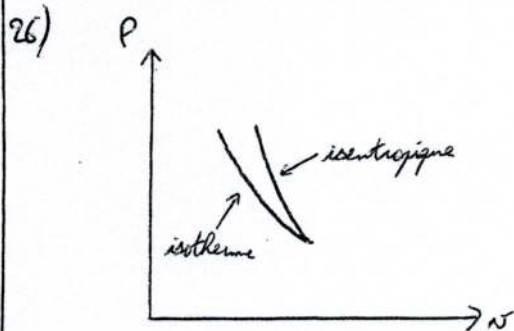
$$T_2 = \gamma T_1 \Rightarrow \boxed{T_2 = 548 \text{ K}} \quad P_1 = P_1 \text{ et } P_3 = P_2 \text{ (isobares)}$$

$$3 \rightarrow 4: \text{ loi de Laplace: } \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_1}{P_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \Gamma^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \gamma$$

$$\Rightarrow \boxed{T_4 = \frac{T_3}{\gamma} = 548 \text{ K} = T_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \Rightarrow \boxed{\eta = 0,452}$$

III) MISE EN PLACE D'UNE COMPRESSION ETAGEE:



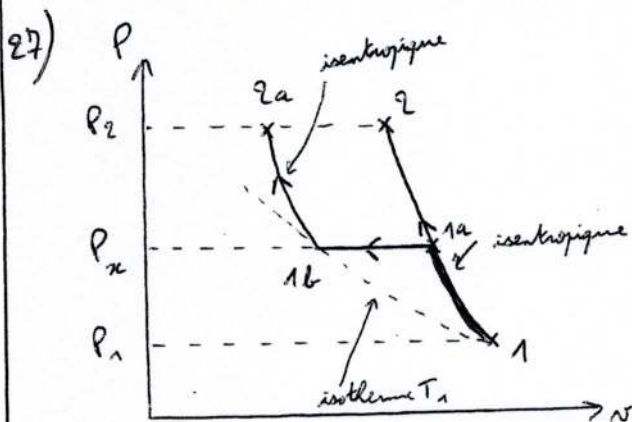
* isotherme: équation d'état des GP: $Pv = \frac{R}{n} T$

pour une isotherme: $P \propto \frac{1}{v}$

* isentropique: $(\gamma P + \gamma = c^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}) \Rightarrow$ loi de Laplace

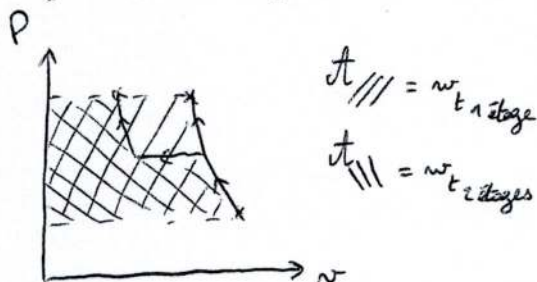
$Pv^\gamma = c^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \Rightarrow P \propto \frac{1}{v^\gamma}$ décroît plus vite que $\frac{1}{v}$

$\Rightarrow | \text{pente isentropique} | > | \text{pente isotherme} |$



28) Le travail de compression est plus faible dans le cas d'une compression à 2 étages.

$$w_t = \int v dP = \text{Aire à gauche de la courbe}$$

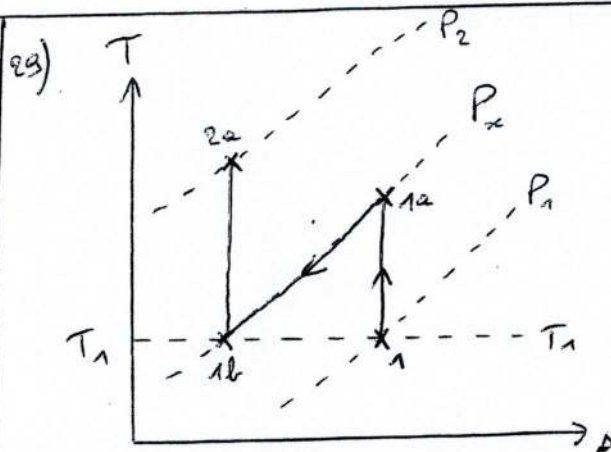


$$A_{\text{hatched}} = w_{t, 1 \text{ étage}}$$

$$A_{\text{cross-hatched}} = w_{t, 2 \text{ étages}}$$

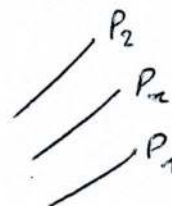
$$A_{\text{hatched}} < A_{\text{cross-hatched}} \Rightarrow w_{t, 2 \text{ étages}} < w_{t, 1 \text{ étage}}$$

De plus, $T_{2a} < T_2 \Rightarrow$ moins de risque d'endommagement.



IV) TURBINE A GAZ AVEC COMPRESSEUR ET TURBINE A DEUX ETAGES ET REGENERATEUR:

30) $P_2 > P_m > P_1$



* $T_1 < T_2$ cf précédemment

* $4 \rightarrow 5$: préchauffage $\Rightarrow T_5 > T_4$

* $5 \rightarrow 6$: l'air est chauffé $\Rightarrow T_6 > T_5$

point 1: P_1, T_1

$1 \rightarrow 2$: isentropique $\Rightarrow$ verticale

point 2: $s_2 = s_1, P_2, T_2$

$2 \rightarrow 3$: isobare

point 3: $P_2, T_3 = T_1$

$3 \rightarrow 4$: isentropique $\Rightarrow$ verticale

point 4: $s_4 = s_3, P_2, T_4 = T_2$

$4 \rightarrow 5$: isobare

point 5: P_2, T_5

$5 \rightarrow 6$: isobare

point 6: P_2, T_6

$6 \rightarrow 7$: isentropique $\Rightarrow$ verticale

point 7: $s_7 = s_6, P_m, T_7 = T_5$

$7 \rightarrow 8$: isobare

point 8: $P_m, T_8 = T_6$

$8 \rightarrow 9$: isentropique $\Rightarrow$ verticale

point 9: $s_9 = s_8, P_1, T_9 = T_5$

$9 \rightarrow 10$: isobare

point 10: $P_1, T_{10} = T_2$

$10 \rightarrow 1$: isobare

31) 4 → 5, 5 → 6, 3 → 10, 10 → 1 : pas de partie mobile ⇒ $w=0$

Le bilan enthalpique donne : $c_{p,m} (T_j - T_i) = q_{ij}$

⇒ cf annexe (coeff. pres = $c_{p,m}$)

32) $\eta = \frac{\text{brut}}{\text{côté}} = \frac{\text{récupérer du travail}}{\text{énergie prise à la source chaude}}$

$\eta = \frac{w_{\text{net}}}{q_{56} + q_{78}} \quad (q_{45} \text{ est pris à l'air de } 3 \text{ à } 10 \Rightarrow \text{pas coûteux!})$

$\eta = \frac{-w_{12} - w_{34} - w_{67} - w_{89}}{q_{56} + q_{78}}$

$= \frac{-c_{p,m} (T_2 - T_1) - c_{p,m} (T_4 - T_3) - c_{p,m} (T_7 - T_6) - c_{p,m} (T_9 - T_8)}{c_{p,m} (T_6 - T_5) + c_{p,m} (T_8 - T_7)}$

$\eta = \frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4 + T_6 - T_7 + T_8 - T_9}{T_6 - T_5 + T_8 - T_7}$

$= \frac{T_1 - T_2 + T_6 - T_7}{T_6 - T_5}$

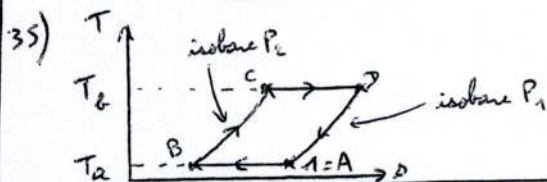
⇒ $\eta = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_6 - T_5}$

33) $\frac{P_2}{P_{x_n}} = \frac{P_{x_n}}{P_{x_{n-1}}} = \dots = \frac{P_{x_2}}{P_{x_1}} = \frac{P_{x_1}}{P_1} = T_1$

⇒ $\frac{P_2}{P_{x_n}} \frac{P_{x_n}}{P_{x_{n-1}}} \dots \frac{P_{x_2}}{P_{x_1}} \frac{P_{x_1}}{P_1} = \frac{P_2}{P_1} = T_1 T_1 \dots T_1 = T_1^{n+1}$

⇒ $T_1 = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{n+1}}$ = taux de compression d'un étage

34) $n \rightarrow \infty, T_1 \rightarrow 1$



36) A → B : compression

C → D : détente

B → C : réchauffement dans le régénérateur

D → A : refroidissement dans le régénérateur

37) 2nd principe: $ds = \frac{dq}{T_{\text{ext}}} + ds_{\text{int}} \stackrel{\text{réversible}}{=} \frac{dq}{T}$

or $T = T_b = c^b \Rightarrow q_{cb} = T_b (s_b - s_c)$

cf c) : $s_b - s_c = c_{p,m} \ln \frac{T_b}{T_c} - \frac{R}{\Gamma} \ln \frac{P_b}{P_c}$ or $P_c = P_2, P_b = P_1$
 $T_c = T_2 = T_b$

⇒ $q_{cb} = \frac{RT_b}{\Gamma} \ln \frac{P_2}{P_1}$

38) De même, $T_b \rightarrow T_a, P_2 \rightarrow P_1, P_1 \rightarrow P_2$

$q_{ba} = - \frac{RT_a}{\Gamma} \ln \frac{P_2}{P_1}$

39) $\eta = \frac{-w}{q_{cb}}$

$q_{cb} \leftarrow$ (pas de q_{bc} car pris avec régénérateur à l'air de 7 à 4)

$\eta = \frac{-(q_{cb} + q_{ba} + q_{bc} + q_{da})}{q_{cb}}$ or $q_{bc} + q_{da} = 0$ (régénérateur idéal)

⇒ $\eta = 1 + \frac{q_{ba}}{q_{cb}} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_a}{T_b}$

40) On retrouve le rendement du moteur de Carnot (cas réversible), qui est rendement maximum que l'on peut obtenir.

Dans la pratique, on se contente de 3 étages pour éviter des problèmes d'encombrement.

DOCUMENT ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE :
FIGURE 8

