

Devoir surveillé n°3**Chimie**

Problème n°1 : Propulseur à eau oxygénée
(d'après Concours CCP-TSI 2016 et E3A-PC-2017)

Données thermodynamiques

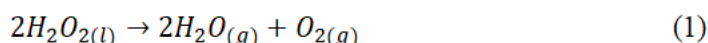
- Dans les conditions imposées par la ceinture fusée, on donne les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$, les entropies molaires standard S_m^0 et les capacités thermiques molaires à pression constante $C_{p,m}$ suivantes (toutes les grandeurs sont supposées indépendantes de la température) :

Espèce chimique	$H_2O_{2(l)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ en $kJ \cdot mol^{-1}$	- 187		- 285
S_m^0 en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	109,6	205	189
$C_{p,m}$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$		29,4	64,6

- On rappelle les masses molaires :
de l'hydrogène : $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot mol^{-1}$ de l'oxygène : $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.
- On considèrera que l'eau oxygénée utilisée est pure et introduite à $T_i = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. À cette température, elle est liquide et sa masse volumique est $\rho_{H_2O_2} = 1,44 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot m^{-3}$.

Dans certains films, les personnages utilisent des ceintures fusées (ou *rocketbelts* en anglais) pour se déplacer. Ces ceintures utilisent une solution concentrée d'eau oxygénée comme carburant.

La figure 1 schématise une ceinture fusée et distingue quatre éléments constitutifs principaux. Lorsque la valve régulatrice 3 est ouverte, le diazote $N_{2(g)}$ gazeux, comprimé dans la bouteille 1, chasse l'eau oxygénée $H_2O_{2(l)}$ liquide contenue dans les bouteilles 2. Un catalyseur 4 (une grille d'argent $Ag_{(s)}$ solide) accélère la décomposition de l'eau oxygénée selon la réaction totale :

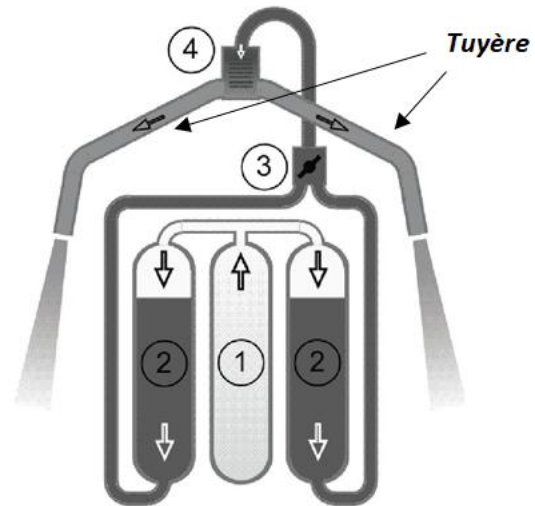


La décomposition de la solution concentrée d'eau oxygénée produit des gaz à haute température (autour de 1000°C). A la sortie de 4, ces gaz passent dans une tuyère calorifugée où ils sont accélérés par détente et refroidissement jusqu'à une température $T_f = 400^\circ\text{C}$.

Chacune des bouteilles 2 contient initialement un volume $V=19\text{ L}$ d'eau oxygénée. La puissance mécanique développée par une ceinture fusée est $P=1500\text{ ch}$ (soit $1,10\text{ MW}$) pendant une durée $\Delta t=21,0\text{ s}$. Elle permet au pilote d'atteindre une vitesse approchant $v_{\text{pilote}}=15,0\text{ m.s}^{-1}$



Photo extraite du film *Thunderball* de Terence Young



Schéma, issu de l'article anglais *Bell Rocket Belt* de [wikipedia.org](https://en.wikipedia.org/wiki/Bell_Rocket_Belt)

Figure 1 – La *rocketbelt* de James Bond

1. Exprimer et calculer numériquement l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ (298K) de la réaction (1) de décomposition de l'eau oxygénée à 298 K. Commenter qualitativement quant à la possibilité d'utiliser l'eau oxygénée comme carburant d'une ceinture fusée.
2. Déterminer la valeur de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ (298K) de la réaction (1). Quelle justification donner au signe de cette variation ?
3. Dédire des résultats précédents la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.
4. En déduire la valeur à 25°C de la constante d'équilibre K_{25}^0 de la réaction.
5. Moyennant une hypothèse que l'on précisera, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K_{1000}^0 à 1000°C.
6. Les résultats précédents justifient-t-il, que sur la plage de température d'étude, l'expression "réaction totale" utilisée dans l'introduction ?
7. Construire, alors, le tableau d'avancement de la réaction (1), pour la décomposition d'une mole d'eau oxygénée.
8. Exprimer puis calculer la valeur du transfert thermique molaire Q_m fourni par la décomposition d'une mole d'eau oxygénée à pression et à température supposées constantes.
9. Exprimer alors puis évaluer numériquement la puissance thermique P_{th} fournie par la décomposition de l'eau oxygénée contenue dans les deux bouteilles 2.
10. Exprimer puis estimer la valeur numérique du rendement η de cette ceinture fusée.

Problème n°2 : le trioxyde de soufre
(d'après CAPES Externe 2023)**Données thermodynamiques**

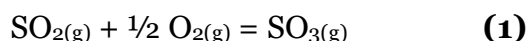
- Enthalpie standard de réaction (indépendante de la température)



- Capacités thermiques molaire standard à pression constante (indépendantes de la température)

Composé	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$C_{p,m}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	34,2	31,9	53,4	74,2

L'étape clé de la synthèse de l'acide sulfurique consiste en l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène. Cette transformation est réalisée à une pression proche de la pression atmosphérique.



- Déterminer la variance du système chimique soumis à l'équilibre (1). Interpréter la valeur obtenue.
- Déterminer la variance à l'équilibre dans le cas particulier où le dioxyde de soufre et le dioxygène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

I/ Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de cette partie est d'étudier l'optimisation de la synthèse de $\text{SO}_{3(g)}$ par modification de la température et de la pression. Un mélange gazeux initial contenant du dioxyde de soufre, du dioxygène et éventuellement du diazote passe sur quatre lits successifs de catalyseur. On étudie ici le fonctionnement du premier lit. On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du premier lit. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du dioxyde de soufre et du dioxygène en proportions stœchiométriques. On donne ci-dessous un graphique représentant l'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour différentes pressions.

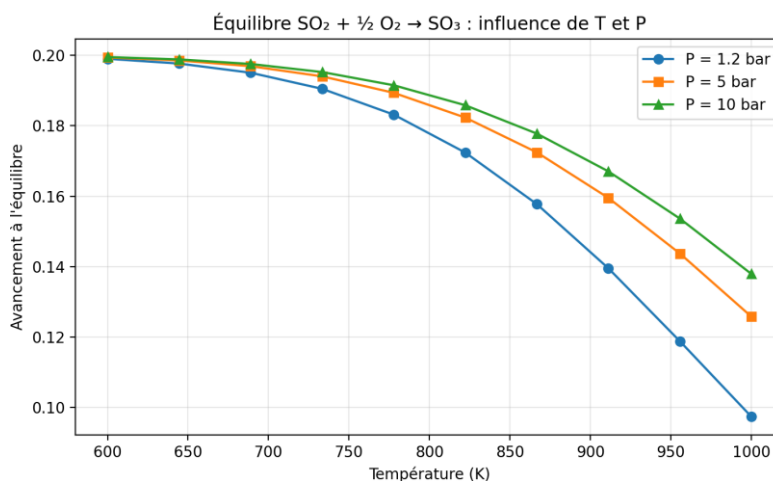


figure 1 : avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système contenant initialement 1 mol de $\text{SO}_{2(g)}$ et 0,5 mol de $\text{O}_{2(g)}$

3. Indiquer, à partir des courbes, si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse du trioxyde de soufre. Même question pour une augmentation isobare de la température

On se propose de justifier ces résultats. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique (état noté *état a*), à la température T, à la pression P, contenant du dioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_{2(g)}$, du dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ et du trioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_{3(g)}$.

4. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre **(1)** en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot} , de la pression P et de la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
5. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre **(1)** avant perturbation de la pression.
6. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme : on note alors l'état obtenu juste après perturbation *état b*. Indiquer **en justifiant votre réponse** dans quel sens le système évolue après élévation de la pression.
7. Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens d'évolution de la constante d'équilibre K° lors d'une augmentation de température.
8. Indiquer **en justifiant votre réponse** dans quel sens le système évolue après élévation de la température.

II/ Etude d'un cas particulier

Un mélange gazeux initial contenant du dioxyde de soufre, du dioxygène et du diazote passe sur quatre lits successifs de catalyseur. On étudie le fonctionnement du premier lit. On définit le taux d'avancement τ_{SO_3} :

$$\tau_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2, \text{initial}}}$$

On cherche à déterminer le taux d'avancement à l'état final pour cette transformation effectuée sur le premier lit de catalyseur. La température à la sortie du premier lit est 876 K et à cette température la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction est $K^\circ = 9,54$. Pour cela on utilise le code python fourni dans l'annexe.

9. Recopier et compléter les lignes 18 et 26 du code Python fourni en Annexe. On utilisera les notations introduites entre les lignes 8 et 14 du code.
10. Parmi les figures représentées sur la figure 2, indiquer celle qui correspond à l'exécution du programme fourni dans l'Annexe dans le cas considéré ici. Justifier. Quel est l'intérêt de ce programme python ?

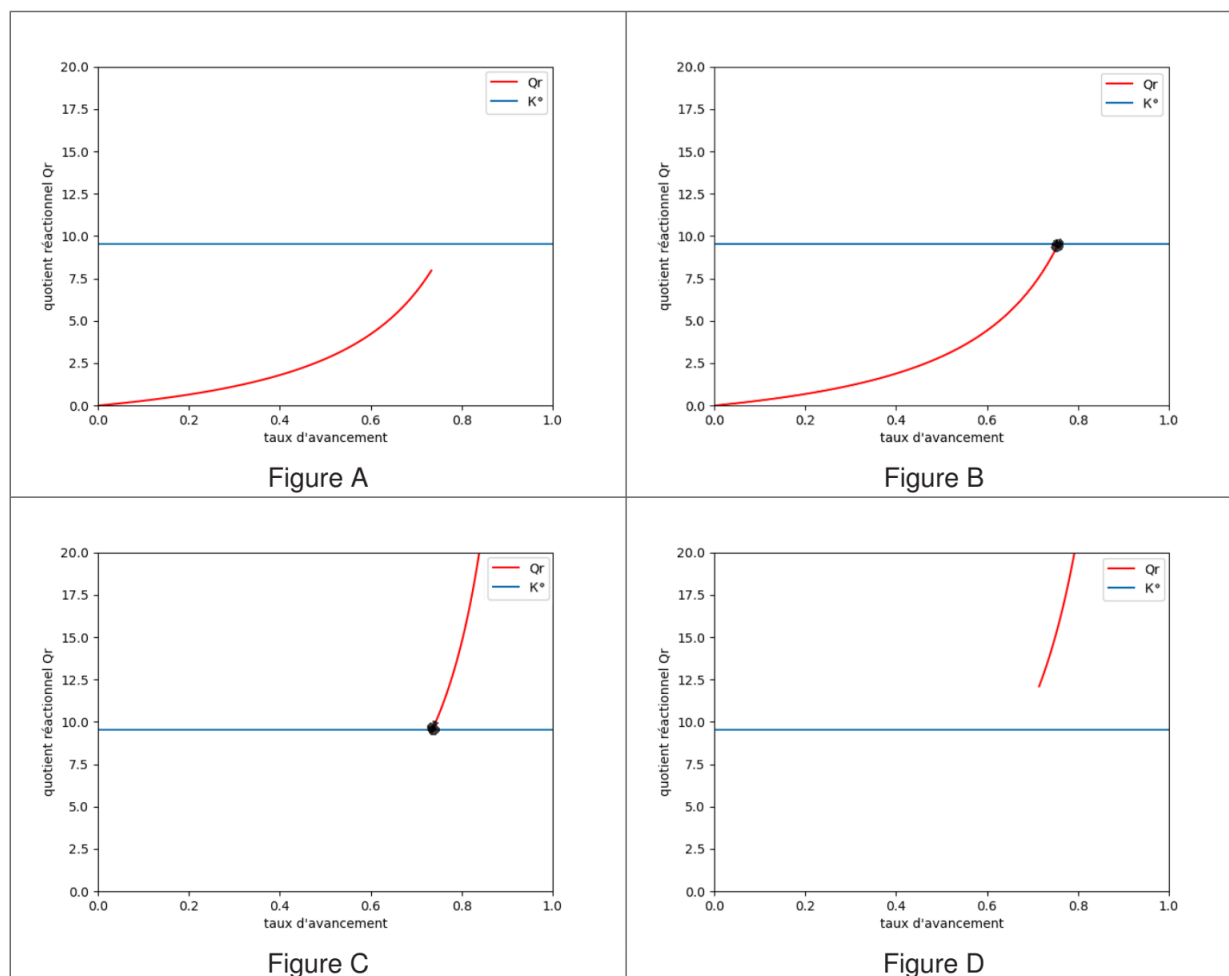


figure 2 : Courbes représentant l'évolution du quotient réactionnel Q_r et de la constante d'équilibre K° en fonction du taux d'avancement.

Pour la fin du problème, on considèrera qu'à la sortie du premier lit, on obtient un taux d'avancement à l'état final de 70%.

11. Compléter le schéma suivant représentant le bilan de fonctionnement du 1er lit de la Figure 3.

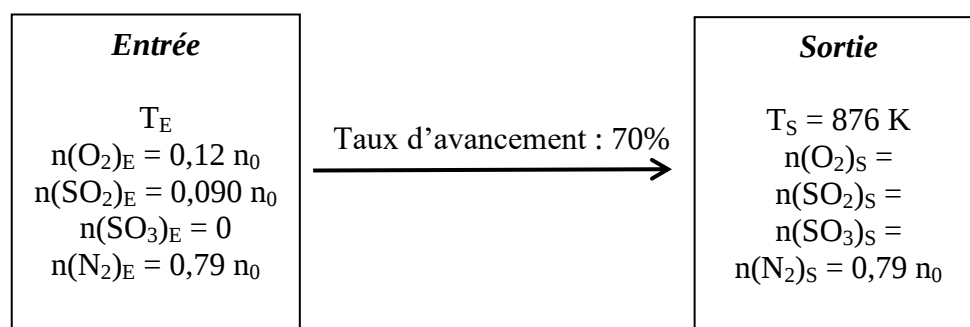


figure 3 : Bilan de fonctionnement du premier lit

12. À l'aide d'un bilan enthalpique clairement établi, déterminer la température d'entrée du gaz dans le premier lit, notée T_E , en supposant que la transformation entre l'entrée et le sortie est adiabatique et isobare. On admettra, seulement pour cette question, que la valeur de $\Delta_r H^\circ$ fournie dans les données n'est valable qu'à la température d'entrée T_E .

Annexe

```
1 # Importer la fonction logarithme et le tracé de courbe
2 import math
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # Position du problème
6 # On cherche l'état final pour une transformation modélisée par
7 # la réaction d'équation  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 
8 n0= 1 # Quantité de matière de gaz à l'entrée n0 en mol
9 nSO2_0=0.09*n0 # mol
10 nO2_0 =0.12*n0 # mol
11 nSO3_0=0 # mol
12 nN2=0.79*n0 # mol
13 P=1.2 # bar
14 K = 9.54
15
16 # Fonction quotient réactionnel en fonction de l'avancement noté x
17 def Qr(x):
18     return (?????????)
19
20 # Fonction taux d'avancement
21 def alpha(x):
22     return((nSO3_0+x)/(nSO2_0))
23
24 # Intervalle de définition de l'avancement
25 xi = 0 # avancement initial
26 ximax= min(?????????) # avancement maximal
27 Q = Qr(xi) # quotient réactionnel initial
28 dxi = 1e-3
29 x=[]
30 y=[]
31
32 # Comparaison de K et Qr
33 if Q < K :
34     while Q < K and xi < ximax :
35         t=alpha(xi)
36         x.append(t)
37         y.append(Q)
38         xi=xi+dxi
39         Q = Qr(xi)
40
41 elif Q > K :
42     while Q > K and xi >0 :
43         t=alpha(xi)
44         x.append(t)
45         y.append(Q)
46         xi=xi-dxi
47         Q = Qr(xi)
48
49 else :
50     print("Le système est initialement à l'équilibre")
51
52 # Visualisation graphique
53 plt.plot(x,y,"r-", label="Qr")
54 plt.xlabel("taux d'avancement")
55 plt.ylabel("quotient réactionnel Qr")
56 plt.ylim(0,20)
57 plt.xlim(0,1)
58 plt.axhline(y=K, label="K")
59 plt.legend()
60 plt.show()
```