

Préparation aux oraux

TD4 – Thermodynamique & Diagrammes E-pH – Réactions d'oxydoréduction

0 Notions et contenus – Capacités exigibles

1 ➤ Exercice « académique » CCINP Galot 2023 : Ensemble de 2 enceintes



On considère 2 enceintes a et b, de volume total $2V$, séparées par une paroi bougeant sans frottement.

Chaque enceinte contient n mol d'un gaz supposé parfait, et les parois sont athermanes.

L'enceinte a contient une résistance chauffante.

A l'instant $t=0$, les deux enceintes ont même volume V , sont à la même pression $P_0=1.0$ bar température $T_0=300$ K.

On atteint un état d'équilibre après un instant τ .

A $t=\tau$, l'enceinte est à l'état (P_{a2}, V_{a2}, T_{a2}) (et l'enceinte b (P_{b2}, V_{b2}, T_{b2})), où $P_{a2}=2*P_0$. On considère la transformation lente.

- Déterminez P_{b2} , V_{b2} et T_{b2} .
- En déduire V_{a2} et T_{a2} .
- Déterminez ΔU_a et ΔU_b , variations d'énergie interne lors de la transformation des enceintes.
- En déduire les travaux W_a et W_b reçu respectivement par les enceintes.
- Déduisez τ .

2 ➤ Exercice « académique » Banque PT : Cycle de Hirn

En sortie d'une chaudière de centrale thermique (point A du diagramme (T, s) à compléter en annexe), on fait traverser la vapeur d'eau saturante seule dans un surchauffeur isobare permettant de produire de la vapeur sèche avec un débit massique de 85 kg/s à 100 bar et 550° C (B). Cette vapeur est ensuite détendue dans une turbine adiabatique idéale jusqu'à la pression atmosphérique (C).

- Placer les points A , B et C sur le diagramme.
- Calculer la puissance mécanique fournie par la turbine.
- On mesure en réalité une fraction massique de vapeur en sortie de 0.95 (C'). En déduire le taux d'entropie créée par unité de temps dans la vapeur et la puissance mécanique extraite. A quoi est due cette entropie créée? Quel est le *rendement isentropique* défini comme le rapport entre les puissances mécaniques extraites réelle et idéale?

Historiquement, la vapeur était ensuite directement libérée dans l'atmosphère, créant d'impressionnants panaches de fumée blanche. Aujourd'hui, on récupère une puissance thermique en condensant le fluide en sortie du condenseur réel (C') dans un condenseur isobare (D) refroidi par le fluide extérieur que l'on souhaite chauffer, composant par exemple un circuit de chauffage.

- Quel est le débit volumique en sortie du condenseur? Calculer la puissance thermique ainsi générée. Déterminer le coefficient de cogénération, rapport de la puissance mécanique et de la puissance thermique récupérées.

3 ➤ Résolution de problème **CCINP** Mopty, Villaume et Escot 2023 : Tasse de café

On considère une tasse modélisée par un cylindre de rayon intérieur a , d'épaisseur e .

On la remplit de café à la température $\theta_{kF} = 80^\circ\text{C}$.

On introduit :

- λ la conductivité thermique du grès, matériau constitutif de la tasse,
- h le coefficient d'échange conducto-convectif entre la tasse et l'extérieur.

On admet que le flux thermique entre la tasse et la pièce (à la température $\theta_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$) suit la loi de Newton.

On négligera les effets de bord.

Déterminer l'épaisseur e minimale de la tasse pour ne pas se brûler au contact de celle-ci.

Données : $a = 5 \text{ cm}$

$\lambda = 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$h = 500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

On considère qu'il y a brûlure dès lors que la température de l'objet touchée est supérieure ou égale à $\theta_{\text{max}} = 50^\circ\text{C}$.

Le candidat sera évalué sur sa prise d'initiative et les justifications de ces initiatives. Il pourra utiliser tout ou partie des données pour répondre au problème posé.

4 ➤ Exercice « académique » Banque PT : Titrage d'un sérum physiologique

Le sérum physiologique est généralement composée d'eau distillée et de chlorure de sodium dilué à 9 pour 1 000, c'est à dire une solution à 0.9 % de masse par unité de volume de solution.

Il est absolument nécessaire que cette concentration soit respectée, car on en fait divers usages médicaux.

Au cours d'une activité expérimentale, on titre 5 mL de sérum physiologique de concentration c_f diluée 5 fois par une solution de nitrate d'argent de concentration 0.010 mol.L^{-1} . On complète la solution titrée par 95 mL d'eau distillée.

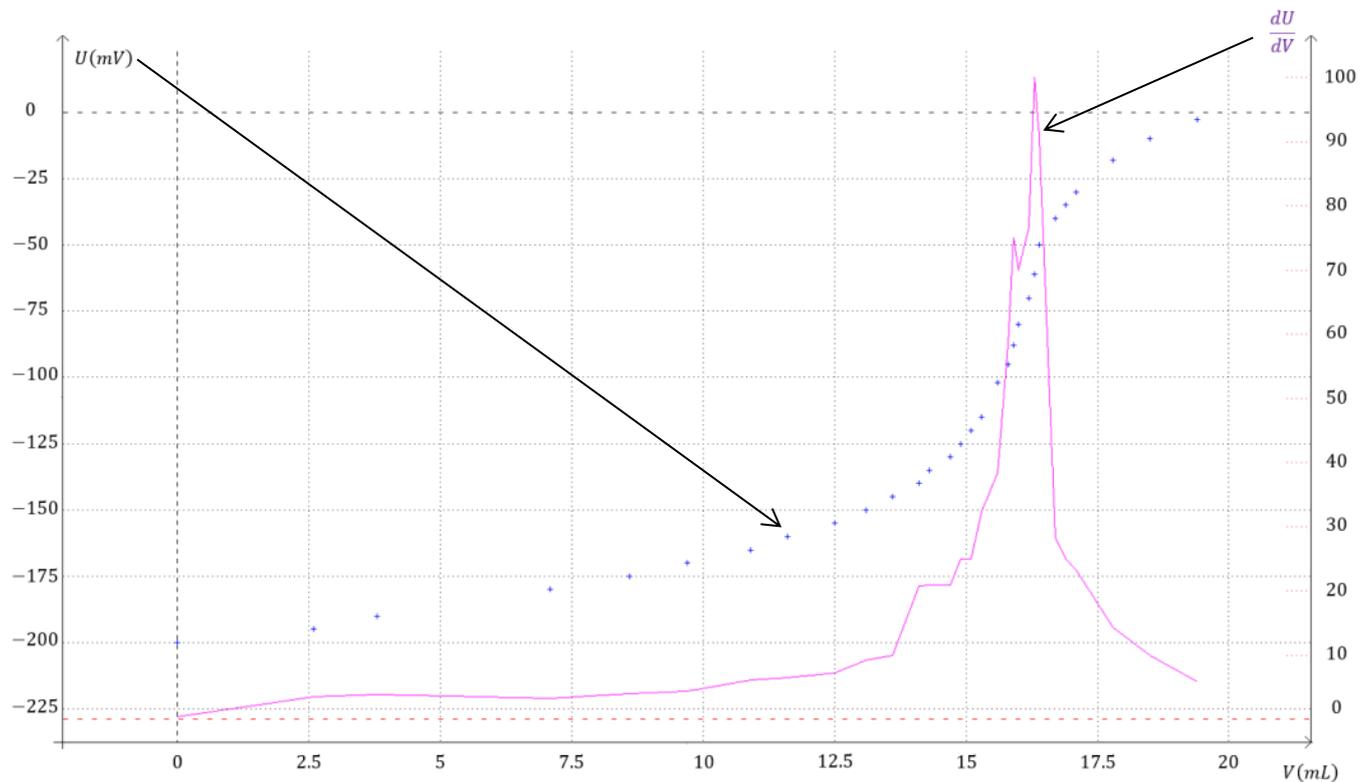
On effectue un suivi potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'Argent et l'électrode de sulfate mercurieux. La courbe obtenue est fournie en annexe.

On admet que dès la première goutte de nitrate d'argent versée, un précipité de chlorure d'argent apparaît.

Les données du problème sont les suivantes :

- $pK_s(\text{AgCl}) = 9.7$
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0.80 \text{ V}$; $E(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}) = 0.62 \text{ V}$
- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Déterminer la concentration attendue en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.
2. Comparer à la concentration expérimentale mesurée.
3. Exprimer la tension mesurée en fonction de la concentration en solution des ions Ag^+ .
4. A l'aide de la tension mesurée à la demi-équivalence, évaluer le pK_s et le comparer à la valeur tabulée.



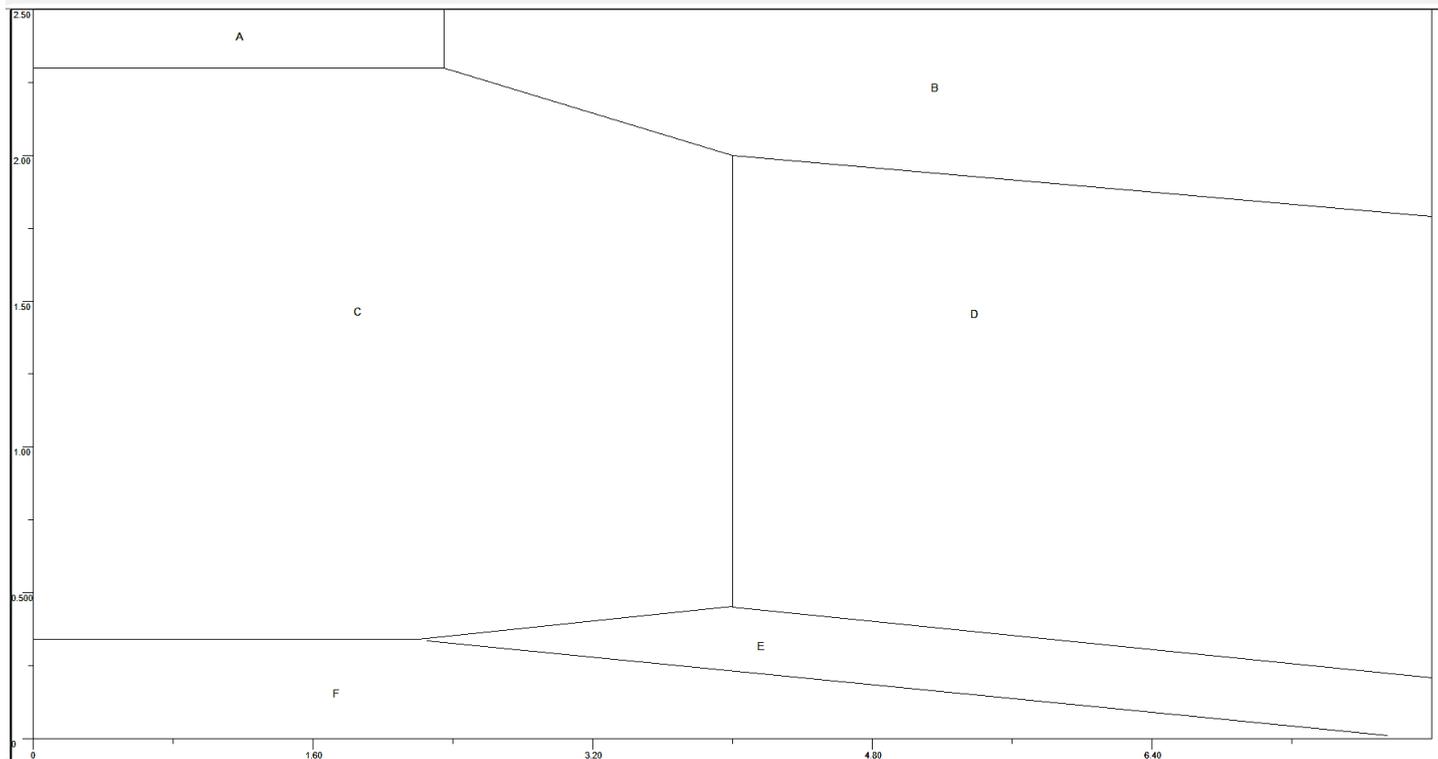
5 ➤ **CCS2: Composition d'une céramique supraconductrice**

Parmi les matériaux supraconducteurs, les céramiques supraconductrices de formule brute générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ figurent parmi les plus étudiées. Ces solides ioniques contiennent des anions oxydes O^{2-} , des cations yttrium Y^{3+} et baryum Ba^{2+} , ainsi que des cations Cu^{2+} et Cu^{3+} en proportions variables. Le but du problème est de déterminer ces proportions et la composition de la céramique.

Données

$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,30 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)}/\text{CuO}_{(s)}) = 2,44 \text{ V}$	$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$	$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$
Produit de solubilité	$\text{p}K_s(\text{CuI}_{(s)}) = 12$
Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\text{Y} = 88,9$; $\text{Ba} = 137,3$; $\text{Cu} = 63,5$; $\text{O} = 16,0$

- Étude du comportement du cuivre en solution.* Le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} et $\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)}$ est disponible grâce au logiciel Graph2D. Il a été tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence. Qu'y-a-t-il de particulier pour une des espèces ?
 - Tracer, sur ce diagramme, la droite représentant les variations du potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (la pression en O_2 sera prise égale à 1 bar).
 - Quelle réaction doit-on observer quand on introduit des ions Cu^{3+} en solution aqueuse de $\text{pH} = 0$? Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?
- Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur.* Cette détermination s'effectue en réalisant les deux expériences suivantes (on admettra que les éléments autres que le cuivre ne sont pas concernés par ces réactions).
 - Expérience 1 :* 178 mg de solide supraconducteur sont dissous à **chaud** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire (de $\text{pH} = 0$). On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux $\text{CuI}_{(s)}$ et l'apparition de diiode I_2 . Il faut verser 26,7 mL d'une solution de thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour doser le diiode formé.
 - Expérience 2 :* On réalise exactement la même dissolution, à **froid**, puis le même dosage. Il faut verser cette fois 35,6 mL de la même solution de thiosulfate pour doser le diiode formé.
 - En utilisant la **question 1**, indiquer sous quelle(s) forme(s) se trouve le cuivre après dissolution du solide supraconducteur, dans chacune des deux expériences.
 - Écrire la(les) réaction(s) se produisant lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium, dans chacune des deux expériences (on admettra que le diiode est totalement dissous en solution). On calculera le nombre d'oxydation de Cu dans l'iodure cuivreux $\text{CuI}_{(s)}$.
 - Calculer les constantes d'équilibre des réactions précédentes.
 - Écrire la réaction de dosage entre le diiode et le thiosulfate.
 - Déterminer la quantité totale d'ions cuivre dans l'échantillon solide utilisé, puis les quantités d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+} . En déduire la valeur de x dans la formule brute $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.



Rapports

Thermodynamique

CCINP 2023

Une **analyse du problème** est nécessaire. Les exercices démarrent en général directement sur des calculs, souvent des restitutions de la mémoire, non adaptées au dispositif proposé.

La **loi de Laplace** continue d'être appliquée sans **vérification des hypothèses** associées.

Les **cycles** ne sont pas toujours **tracés** correctement. Rappelons par exemple que lors d'une compression, la pression doit forcément augmenter et le volume baisser.

Il est impératif de maîtriser parfaitement le **fonctionnement des moteurs et récepteurs thermiques** avec en particulier le **signe des échanges énergétiques** associés à la convention choisie, sans quoi aucun exercice ne peut démarrer. On voit cependant certains candidats faire preuve d'une certaine aisance dans le calcul des transferts thermiques étape par étape, alors qu'ils n'ont aucune idée du fonctionnement de la machine.

Les **systèmes en écoulement** sont nécessairement traités par le **premier principe pour un système ouvert**. Il est regrettable que les candidats ne sachent pas **passer de la version massique à la version en terme de puissance**. Il est, par ailleurs, important de **savoir lire un diagramme (P,h)**.

Pour la **conduction thermique**, comme en électromagnétisme, il faut tout d'abord s'intéresser aux **symétries** du système avant d'effectuer un bilan thermique.

L'équation vérifiée par la température s'obtient par un **bilan thermique sur un système dont la géométrie dépend de la symétrie** du problème.

Lorsqu'on a établi la conservation d'un flux en régime stationnaire sans terme source, il faut introduire le flux comme constante et pas une constante quelconque non dimensionnée à un flux.

Un **flux convectif n'apparaît qu'en surface**, il ne doit jamais apparaître dans un bilan thermique en volume. D'assez grosses difficultés avec la **statistique de Boltzmann** pour passer du facteur de Boltzmann à la probabilité, même pour deux états seulement.

CCS 2022

De nombreuses **confusions** subsistent quant à **l'expression des variations des grandeurs extensives ($U, H, S...$) entre systèmes immobiles et écoulements**, mais aussi **entre évolutions avec ou sans changement d'état**. Dans ce dernier cas, le **vocabulaire** n'est pas toujours bien maîtrisé.

Il appartient aux candidats de bien identifier le **système étudié** (qu'il soit ouvert ou fermé), de bien définir **l'évolution** qu'il subit (y compris les adjectifs adaptés, comme monobare, réversible, adiabatique...) avant de chercher à lui appliquer telle ou telle propriété thermodynamique.

En thermodynamique statistique, le **facteur de Boltzmann** est parfois confondu avec la constante du même nom.

Quelques incontournables :

– rendement, efficacité et coefficient de performance d'une **machine de Carnot** ;

Mais aussi la **détermination justifiée**, au moins dans le cas **unidimensionnel** :

– de **l'équation de diffusion thermique** ;

– du **premier principe industriel** pour les écoulements stationnaires ;

Et bien sûr la **connaissance** sans erreur ni hésitation de la définition et des expressions des **capacités thermiques** d'un gaz parfait.

CCMP

Le jury constate à nouveau qu'il y a trop d'à-peu-près dans l'utilisation des **notations d, δ et Δ** .

L'utilisation d'un principe de la thermodynamique ne peut pas se faire avant d'avoir **défini clairement un système**. L'**algébrisation** pose problème, notamment dans le cas des **machines thermiques** étudiées dans un cas concret, quand elles sont couplées à d'autres systèmes. L'algébrisation approximative des grandeurs énergétiques exploitées par les machines thermiques donne souvent lieu à des résultats fantaisistes.

Le **vocabulaire des changements d'état** est trop approximatif et les **bilans sur des systèmes sous plusieurs phases** posent problème, il y a fréquemment confusion entre enthalpie et énergie interne lors de l'application du premier principe.

Pour l'étude du transfert thermique, l'utilisation de l'énergie « entrant » et « sortant » du système ne saurait constituer une **algébrisation** rigoureuse lors de la mise en équation. Le terme d'énergie « produite » est également mal compris et plus généralement la prise en compte de **sources** locales pose des problèmes. La mise en équation dans une situation de **conduction radiale** bloque la plupart des candidats, même en régime permanent. Les **résistances thermiques** constituent un outil efficace quand leur utilisation est licite, trop de candidats proposent leur introduction sans **vérifier si c'est possible**.

Chimie

CCINP 2023

Les questions posées sont systématiquement les mêmes d'un exercice à l'autre, ce qui permet d'engranger facilement des points, typiquement :

En oxydo-réduction :

- étude d'une électrolyse, d'une **pile**, avec écriture des **réactions anodique et cathodique possibles** ;
- étude d'un **diagramme E-pH** avec **mise en place des espèces**, détermination d'un **potentiel standard**, de la **valeur d'un K_s** , de la **pente** d'un segment, étude d'une **éventuelle attaque par l'eau** (dont on doit bien sûr connaître les couples).

Voici les principaux défauts qui ont été relevés :

- Le **calcul des constantes d'équilibre redox** par les potentiels d'équilibre est une véritable usine à gaz. **Mieux vaut passer par les enthalpies libres standard de réaction** associées à un potentiel redox.
- L'équilibrage d'une **demi-équation redox doit se faire avec des H^+** et non des HO - car les potentiels standard sont donnés à pH = 0.
- Les **espèces réagissant** dans une réaction de pile ou d'électrolyse ne peuvent être bien sûr que des **espèces effectivement introduites dans le milieu réactionnel**. Les **demi-équations redox à la cathode et l'anode doivent être écrites dans le sens effectif de la réaction**.

CCS 2022

Certains candidats essaient **d'équilibrer les équations redox** avec une absence totale de méthode alors qu'il existe un **algorithme systématique, rapide et infallible**.