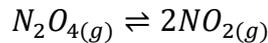


# Préparation aux oraux MP

## TD2' – Thermochimie & Thermodynamique en écoulement

### 1 Exercice « académique » **CCINP** Mopty 2024 : Equilibre en phase gazeuse

On réalise la réaction dont l'équation est donnée ci-après. A la température  $T = 298 \text{ K}$ , on a  $K^\circ(T) = 0,351$ . La pression totale  $P$  est fixée.



Initialement, on a :  $n(N_2O_{4(g)})_0 = n_0 \neq 0 \text{ mol}$  et  $n(NO_{2(g)})_0 = 0 \text{ mol}$

On définit le coefficient de dissociation de  $N_2O_{4(g)}$  à l'équilibre :  $\alpha_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$

➔ Déterminer l'expression de  $\alpha_{\text{éq}}$ . Commenter.

### 2 Exercice « académique » **CCINP** : Obtention d'un ciment

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et d'argile (constitué de silice  $\text{SiO}_2$  et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

1) Donner la formule de Lewis de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Lors de la réaction (\*) entre  $\text{SiO}_{2(s)}$  et  $\text{CaCO}_{3(s)}$ ,  $\text{CO}_{2(g)}$  et  $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$  sont créés.

2) Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction (\*). Commenter.

3) Déterminer la valeur du transfert thermique  $Q$  à fournir pour transformer une tonne de  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction (\*) effectuée à 1700 K sous 1 bar.

4) Justifier la formule  $\Delta_r G^\circ(T) = 419 \cdot 10^3 - 453 \cdot T$ . Donner la température d'inversion  $T_i$  définie par l'équation  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$  et justifier le choix des industriels.

#### Données :

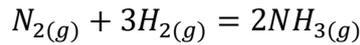
Numéros atomiques : **C : Z = 6 ; O : Z = 8 ; Ca : Z = 20**

Masses atomiques molaires : **H : 1 g.mol<sup>-1</sup> ; C : 12 g.mol<sup>-1</sup> ; O : 16 g.mol<sup>-1</sup> ; Ca : 40 g.mol<sup>-1</sup>**

Constituant	$\text{CO}_{2, \text{gaz}}$	$\text{CaCO}_{3, \text{solide}}$	$\text{SiO}_{2, \text{solide}}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5, \text{solide}}$
Enthalpie molaire de formation (kJ · mol <sup>-1</sup> )	- 393	- 1 206	- 910	- 2 930
Entropie standard molaire (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	213,6	92,29	41,28	130,5

### 3 Exercice « académique » CCINP Plane 2022 : Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction suivante :

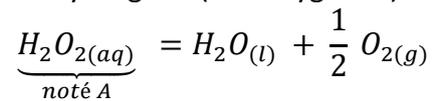


On se sert de fer comme catalyseur.

- 1.a) Justifier que le fer est finement découpé et déposé sur une plaque d'alumine et de silice.
- 1.b) Le fer cristallise selon une maille cubique centrée (atomes aux sommets de la maille et un atome au centre de la maille). Déterminer la compacité de la structure.
- 2.a) L'enthalpie standard de réaction vaut  $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Que pouvez-vous en conclure ?
- 2.b) L'entropie standard de réaction vaut  $-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Justifier le signe de cette grandeur.
- 2.c) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à  $450^\circ\text{C}$ .
- 3.a) On réalise la réaction à  $450^\circ\text{C}$  sous 300 bar, les réactifs ayant été introduits en proportions stoechiométriques. Déterminer le rendement de la réaction.
- 3.b) On augmente la pression à température fixée, comment varie le rendement ?
- 3.c) On augmente la température à pression fixée, comment varie le rendement ?
- 3.d) Justifier les choix de l'industriel.

#### 4 ➤ Exercice avec capacité numérique : Evolution de la température au sein d'un réacteur calorifugé

On étudie la dismutation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) d'équation bilan :



La transformation est réalisée dans les conditions suivantes :

- le réacteur est considéré parfaitement calorifugé, de capacité thermique négligeable, et il contient initialement  $m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$  d'eau ;
- initialement, on introduit  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur (on introduit également un volume négligeable d'une solution concentrée de chlorure ferreux pour catalyser la réaction) ;
- la température initiale est  $T_0 = 298 \text{ K}$ .

#### Données :

- ◆ L'enthalpie standard de la réaction vaut  $\Delta_r H^\circ = -94,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ .
- ◆ Cette réaction présente un ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène. La constante de vitesse  $k$  vérifie la loi d'Arrhénius. On note  $K_A$  le facteur pré-exponentiel et  $E_A$  l'énergie d'activation. On a  $K_A = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$  et  $E_A = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- ◆ Capacité thermique massique de l'eau liquide  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- ◆ Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On souhaite tracer l'évolution de l'avancement  $\xi(t)$  et de la température  $T(t)$  du milieu réactionnel jusqu'à ce que la transformation soit terminée à 99%.

➡ Compléter le code suivant pour atteindre l'objectif. *Vous justifierez notamment la valeur du pas de temps  $dt$  choisie.*

<pre>import numpy as np import matplotlib.pyplot as plt  # Données relatives au problème A COMPLETER R = #J/mol/K n0 = #mol Delta_rH0 = #J/mol Ea = #J/mol/K KA = #min-1 T0 = #K Ceau = #J/g/K meau = #g  # Fonction constante de vitesse k(Temp) def k(Temp):     A COMPLETER  # Pas de temps dt = A COMPLETER # min</pre>	<pre># Méthode d'Euler t_i = A COMPLETER # min instant initial T_i = A COMPLETER # K température initiale xi_i = A COMPLETER # mol avancement initial ls_t = [t_i] # liste des instants ls_T = [T_i] # liste des températures ls_xi = [xi_i] # liste des avancements xi = xi_i # initialisation de xi t = t_i # initialisation de t T = T_i # initialisation de T while xi &lt; 0.99*n0 :     t = t + dt     ls_t.append(t)     dxi = A COMPLETER     xi = xi + dxi     ls_xi.append(xi)     dT = A COMPLETER     T = T + dT     ls_T.append(T)  # Tracé de T = f(t) A COMPLETER</pre>
---	--

## 5 Exercice « académique » CMT : Détente de vapeur d'eau

Un récipient fermé et indéformable, de volume  $V = 1,00\text{ L}$ , contient dans l'état initial  $I$  de la vapeur d'eau saturante à  $T_I = 485\text{ K}$ . On le met en contact avec un thermostat à température  $T_0 = 373\text{ K}$ . L'équilibre atteint est l'état  $F$ .

Donnée : extrait de table de la vapeur saturante.

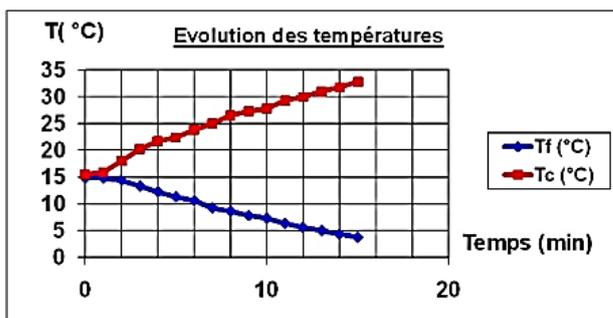
		Liquide juste saturé $x_V = 0$			Vapeur saturante $x_V = 1$		
$T$ K	$p$ bar	$v_L$ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$h_L$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$s_L$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$v_V$ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$h_V$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$s_V$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
485	20	$1,18 \times 10^{-3}$	909	2,45	0,0998	2801	6,35
373	1	$1,04 \times 10^{-3}$	418	1,30	1,70	2676	7,36

- Déterminer la masse d'eau contenue dans le récipient.
- Montrer que l'état final est un mélange diphasé. Calculer son titre en vapeur.
- Quelles sont les caractéristiques de la transformation? Déterminer la chaleur échangée par l'eau.
- Calculer l'entropie dans les états  $I$  et  $F$ . Conclure sur le caractère réversible ou non de la transformation étudiée.

## 6 Résolution de problème CMT : Etude expérimentale d'une pompe à chaleur

On étudie la pompe à chaleur photographiée ci-contre (le condenseur plonge dans le seau rouge).

On a réalisé des mesures de températures d'eau à l'intérieur des seaux rouge ( $T_c$ ) et bleu ( $T_f$ ).



$t$ (min)	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	14,8	15,5
1	14,8	15,9
2	14,4	18
3	13,3	20,2
4	12,2	21,7
5	11,3	22,4
6	10,6	23,8
7	9,2	25
8	8,6	26,52
9	7,8	27,3
10	7,3	27,8
11	6,3	29,3
12	5,6	30
13	5	31
14	4,3	31,8
15	3,8	32,8

☞ Quelles mesures et quelles données supplémentaires vous permettraient d'évaluer l'efficacité de cette pompe à chaleur ?

## 7 Exercice « académique » : Cycle réfrigérant au CO<sub>2</sub>

Le CO<sub>2</sub> (R744) est un fluide frigorigène qui est de plus en plus utilisé car il est considéré comme un fluide écologique : son impact sur la couche d'ozone est nul et son impact sur l'effet de serre est faible<sup>1</sup>. Ses caractéristiques thermodynamiques sont excellentes et permettent d'envisager un bel avenir pour ce fluide, malgré les pressions de service beaucoup plus élevées que celles des HFC qui peuvent poser des problèmes de sécurité. Le diagramme des frigoristes du CO<sub>2</sub> est représenté figure 3.

On s'intéresse à un cycle réfrigérant, parcouru par du CO<sub>2</sub>, selon les étapes suivantes :

- ▷ une compression adiabatique réversible d'un état 1 ( $P_1 = 35$  bar, vapeur saturante sèche) jusqu'à  $P_2 = 90$  bar ;
- ▷ un refroidissement isobare jusqu'à  $T_3 = 40$  °C ;
- ▷ une détente adiabatique jusqu'à la pression  $P_4 = P_1$  ;
- ▷ une transformation isobare jusqu'à retrouver l'état de départ.

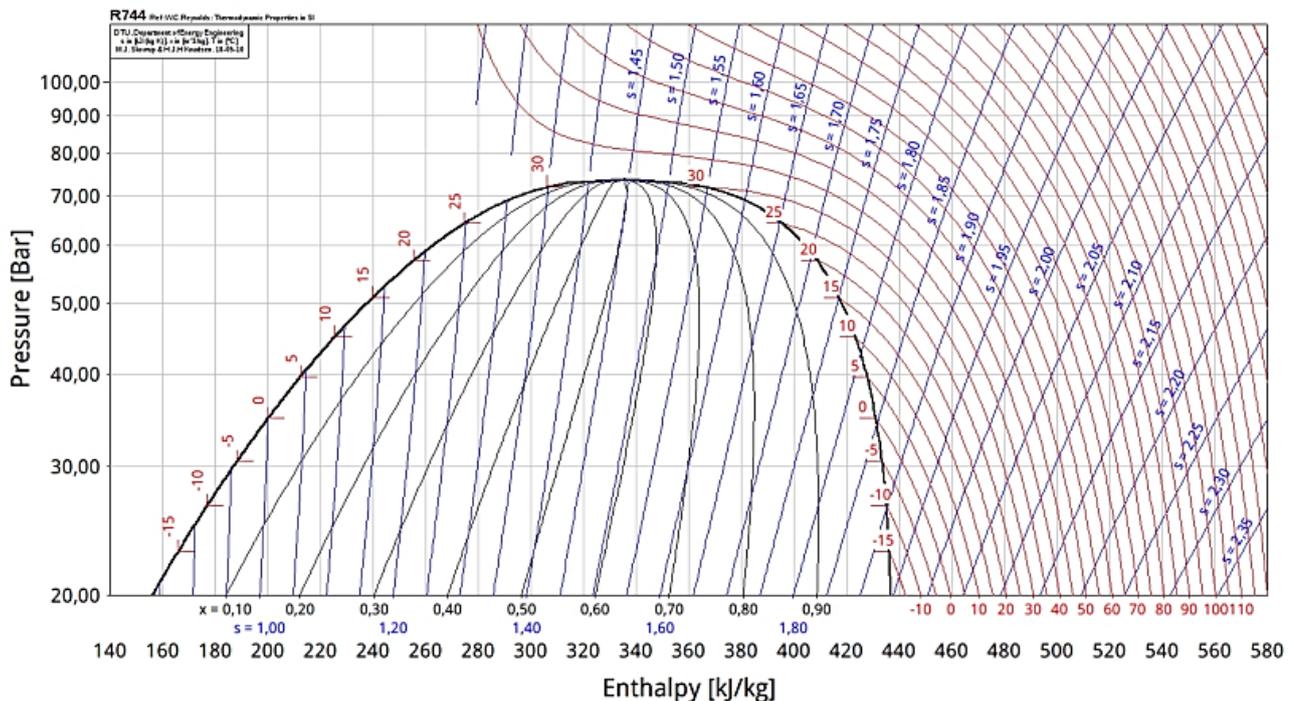


Figure 3 – Diagramme des frigoristes du CO<sub>2</sub>.

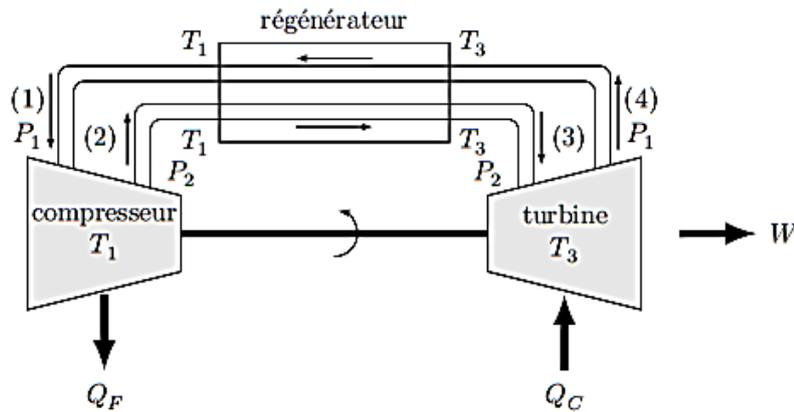
- 1 - Justifier l'allure des courbes isothermes en utilisant les cas limites.
- 2 - Dessiner le cycle sur le diagramme.
- 3 - On utilise cette machine en fonctionnement frigorifique. Dans quel sens le cycle est-il parcouru ?
- 4 - Calculer la chaleur échangée avec la source froide.
- 5 - Calculer l'efficacité du cycle. Comment l'améliorer ?

1. Historiquement, les fluides massivement utilisés étaient des chlorofluorocarbures CFC, au très fort potentiel d'effet de serre et à fort impact sur la couche d'ozone. Ils ont été remplacés à partir des années 1980 par les hydrofluorocarbures HFC, sans impact sur la couche d'ozone mais dont le potentiel de réchauffement global à 100 ans (qui quantifie leur impact de long terme sur le réchauffement climatique) est plusieurs centaines voire milliers de fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>, d'où la nécessité de leur trouver des alternatives.

## 8 CCS1 : Cycle d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson, utilisé dans des moteurs à air destinés à la propulsion navale est constitué ainsi :

- Étape (1 → 2) : compression isotherme dans le compresseur ( $C_p$ ). L'air est maintenu à la température  $T_1$  dans le compresseur où il passe de l'état (1) ( $P_1, T_1$ ) à l'état (2) ( $P_2, T_1$ ) avec  $P_2 > P_1$ . Ce faisant, il cède à l'extérieur le transfert thermique  $Q_F$ .
- Étape (2 → 3) : l'air pénètre ensuite dans le régénérateur où il passe de l'état (2) ( $P_2, T_1$ ) à l'état (3) ( $P_2, T_3$ ), chauffé de manière isobare par une contre-circulation d'air chaud (cf. étape 4 → 1) provenant de la turbine (ce chauffage ne coute donc rien).
- Étape (3 → 4) : détente isotherme dans la turbine ( $T_b$ ). L'air est maintenu à la température  $T_3$ , bien que détendu dans la turbine. Il y reçoit donc un transfert thermique  $Q_C$  (couteux, celui-là). Il passe de l'état (3) ( $P_2, T_3$ ) à l'état (4) ( $P_1, T_3$ ).
- Étape (4 → 1) : l'air revient à l'état l'état (1) ( $P_1, T_1$ ) après passage dans le régénérateur où il est refroidi, en réchauffant le flux l'air qui y circule en sens inverse (cf. étape 2 → 3).



On supposera que le cycle est mécaniquement réversible. L'air est assimilé à un gaz parfait de coefficient  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,4$ .

1. Représenter le cycle dans un diagramme de Watt ( $P, V$ ) en précisant son sens de parcours.
2. Définir et exprimer le rendement en fonction de  $T_1$  et  $T_3$ . Commenter le résultat obtenu.
3. Que peut-on en déduire quant à l'entropie créée au cours du cycle ? Est-ce surprenant ?
4. La source froide est l'océan, de température  $T_1 = 7^\circ\text{C}$ , la chaudière du navire se comporte comme une source chaude de température  $T_3 = 627^\circ\text{C}$ . Le moteur développe une puissance de 500 kW. Quelle est la puissance fournie par la chaudière ?

## Rapports

### Thermochimie

#### CCINP 2023

Questions classiques en thermodynamique chimique :

- calcul des **grandeurs thermodynamiques de réaction standard**, commentaires sur leurs **signes** ;
- calcul d'une **constante de réaction**, définition d'un éventuel **état d'équilibre final**.

Attention au fait que les **enthalpies standard de réaction** sont exprimées en général en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et les **entropies standard de réaction** en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### CCS 2024

Si la détermination des **grandeurs thermodynamiques standard** est en général bien connue, leur **interprétation physique** fait parfois défaut. **L'évaluation des températures de fin de réaction** est trop rarement présentée avec la **rigueur** attendue.

Bien sûr la chimie, comme d'ailleurs la thermodynamique physique, comporte quelques **usages concernant les unités de température (°C), de volume (L), de pression (bar) et de masse (g)**, qui **ne doivent pas être oubliés** avant les **applications numériques**.

#### X 2024

La **définition de l'état standard** n'est pas maîtrisée. Ainsi, des **confusions** ont été observées **entre  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r G^\circ$**  et lors de l'application de la loi de Hess pour **justifier que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple** pouvait être nulle.

Il est regrettable que certains ne **connaissent** pas la **relation de Van't Hoff** ou ne savent pas **l'utiliser** à bon escient. De façon générale, la mécanique expliquant **l'influence d'une modification des conditions sur la position d'un équilibre** est parfois obscure. Le principe de démonstration des lois de modération faisant intervenir le calcul du **nouveau quotient réactionnel et sa comparaison avec l'ancien** ne semble pas être très connu.

Les exercices en **phase gazeuse** sont souvent plus laborieux. Cela tient en partie à l'utilisation circulaire des relations entre pression et pressions partielles, loi des gaz parfaits appliquée à tous les composés, loi des gaz parfaits appliquée à chacun des composés et conservation de la matière. Sans **stratégie claire**, et sans avoir noté les redondances entre ces diverses présentations du problème, le candidat peut vite se perdre.

Enfin, comme chaque année, les exercices nécessitant l'utilisation du **potentiel chimique** se sont avérés très compliqués.

### Thermodynamique : cf TD4