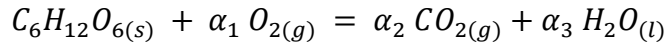


Préparation aux oraux MP

TD2' – Thermochimie & Thermodynamique en écoulement

1 Exercice « académique » CCINP Fédit 2023 : Dégradation du glucose

Le corps humain produit une certaine puissance thermique grâce à des réactions chimiques notamment grâce à la réaction du dioxygène respiré avec le glucose stocké dans l'organisme.



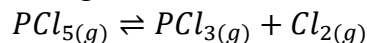
- 1) Déterminer les coefficients stœchiométriques α_1 , α_2 , α_3 et montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
- 3) A quelle température se produit la réaction ? Quelle approximation permet de garder le résultat précédent ?
- 4) Calculer l'entropie standard de réaction.
- 5) Calculer l'enthalpie libre standard de réaction.
- 6) La réaction est-elle totale ?

Données : Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

Espèces	$C_6H_{12}O_{6(s)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-1268		-394	-286
$S_m^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	274	205	214	70

2 Exercice « académique » CCINP Pasquier 2023 : Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère l'équilibre homogène en phase gazeuse :



- 1) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ?
- 2) On étudie cet équilibre lorsque la température et la pression du système sont fixées.
 - a) Déterminer la constante de cet équilibre à 500 K
 - b) Déterminer le taux d'avancement de la réaction lorsque l'on introduit n_0 mol de $PCl_{5(g)}$ à 500 K et sous 1 bar.
 - c) Comment évolue le taux d'avancement lorsque l'on élève la pression à 10 bars ?

Données :

Espèces	$PCl_{5(g)}$	$PCl_{3(g)}$	$Cl_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-374,9	-287,0	
$S_m^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	364,5	311,7	223

3 Exercice « académique » CCINP Jarousse 2025 : Synthèse de l'ammoniac

On s'intéresse à la formation de l'ammoniac $NH_{3(g)}$ à partir du dihydrogène gazeux et du diazote gazeux.

- 1) Donner les formules de Lewis de N_2 et de NH_3 .
- 2) Ecrire l'équation bilan de formation de l'ammoniac avec un nombre stœchiométrique égal à 2 pour l'ammoniac.
- 3) Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Commenter.
- 4) Comment faut-il choisir la température et la pression pour augmenter le rendement de la réaction ? Justifier.

On considère un réacteur de volume $V = 10,0 L$ et sa température est maintenue à $T = 450 ^\circ C$. On note n_1 la quantité de matière initiale de diazote et n_2 la quantité de matière initiale de dihydrogène.

- 5) Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction à cette température.
- 6) Les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, on introduit le rendement $r = \frac{\xi}{n_1}$ avec ξ l'avancement de la réaction à l'équilibre. Exprimer K° en fonction de r .

Données à 298 K :

Enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac $NH_{3(g)}$: $-45,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

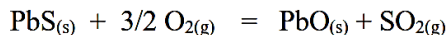
Entropie molaire standard de l'ammoniac : $S^\circ(NH_{3(g)}) = 192,67 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entropie molaire standard du diazote : $S^\circ(N_{2(g)}) = 191,502 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entropie molaire standard du dihydrogène : $S^\circ(H_{2(g)}) = 130,57 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

4 Exercice « académique » **CCS** : Grillage du sulfure de plomb

Le minerai de plomb contient essentiellement le sulfure de plomb PbS, encore appelé la galène. La première étape d'obtention d'un métal à partir d'un minerai sulfuré est d'éliminer le soufre pour former un oxyde qui sera ensuite réduit ; cette opération s'appelle le grillage du sulfure. Dans le cas du plomb, la réaction associée, qui est totale, s'écrit :



Afin de décomposer le produit parasite PbSO₄ qui se forme au cours du grillage et d'obtenir ce bilan, la température de réaction doit être au moins égale à 950°C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C, température de fusion de PbS.

- 1- Donner le numéro atomique du plomb Pb, sachant qu'il se trouve à la 6^e ligne et à la 14^e colonne du tableau périodique.
- 2- On admet que la galène PbS cristallise dans une structure du même type que NaCl. Déterminer alors la densité de la galène.
Note : l'examinateur a redonné au candidat la structure du NaCl.
- 3- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K. Que pouvez-vous en conclure ?
- 4- Cette enthalpie standard vaut -402,1 kJ.mol⁻¹ à 1223 K. Commenter.

Les réactifs sont le minerai et l'air (80% de diazote et 20% de dioxygène) et seul x% du minerai est composé de galène PbS, le reste étant appelé la gangue. Le minerai et le dioxygène présent dans l'air sont introduits dans le réacteur en proportions stœchiométriques à la température de 298K et on souhaite que la réaction ait lieu à 1223 K.

- 5- En considérant schématiquement que l'énergie dégagée par la réaction sert à chauffer les réactifs entrants, calculer la valeur de x permettant aux réactifs d'atteindre 1223 K.

Données :

- Masse molaire de la galène : 239,3 g.mol⁻¹
- Rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$; $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$
- Constante d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Données thermodynamiques à 298 K :

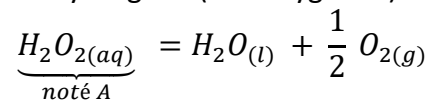
Espèce	Capacité thermique molaire standard à pression constante C_{pm}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) (*)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)
PbS _(s)	49,5	-100,4
O _{2(g)}	29,4	0
N _{2(g)}	29,1	0
PbO _(s)	45,8	-217,4
SO _{2(g)}	39,9	-296,8

Capacité thermique molaire standard de la gangue : 48 J.K⁻¹.mol⁻¹

(*) *supposées constantes dans l'intervalle de température considéré.*

5 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 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.*

```
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

# 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 < 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
```

6 Exercice « académique » : Etude d'un congélateur

On réalise la compression isentropique du fluide $R410A$ circulant au travers du compresseur.

En amont du compresseur (A), le fluide est à la pression $p_0 = 1,8 \text{ bar}$. Il est constitué d'un mélange diphasé de fraction massique en vapeur x_0 .

En aval du compresseur (B), le fluide est à $\theta_1 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, sur la courbe de rosée.

1. Déterminer la valeur de x_0
2. Le fluide subit alors :
 - ✓ une liquéfaction totale isotherme au travers d'un échangeur thermique avec la source chaude sans sous-refroidissement
 - ✓ une détente au travers d'un détendeur calorifugé
 - ✓ une évaporation au travers d'un échangeur thermique avec la source froide le ramenant à l'état en amont du compresseur

Ce cycle de transformation en fait une machine ditherme utilisée comme congélateur. Déterminer l'efficacité de ce congélateur.

3. L'intérieur du congélateur est à la température $\theta_F = -18 \text{ }^\circ\text{C}$. Est-ce cohérent avec le cycle décrit par le fluide?
4. Pourquoi évite-t-on en fait de réaliser une compression d'un mélange diphasé?
5. Retrouver à partir des données la valeur de l'entropie massique du liquide saturé à $\theta = -40 \text{ }^\circ\text{C}$ (sans bien sûr utiliser la valeur fournie!).

Données :

$\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$	$p_{sat} \text{ (bar)}$	$h_l \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{)}$	$h_v \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{)}$	$s_l \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$s_v \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
40	25	270	435		1,75
-40	1,8	144	405	0,77	1,9

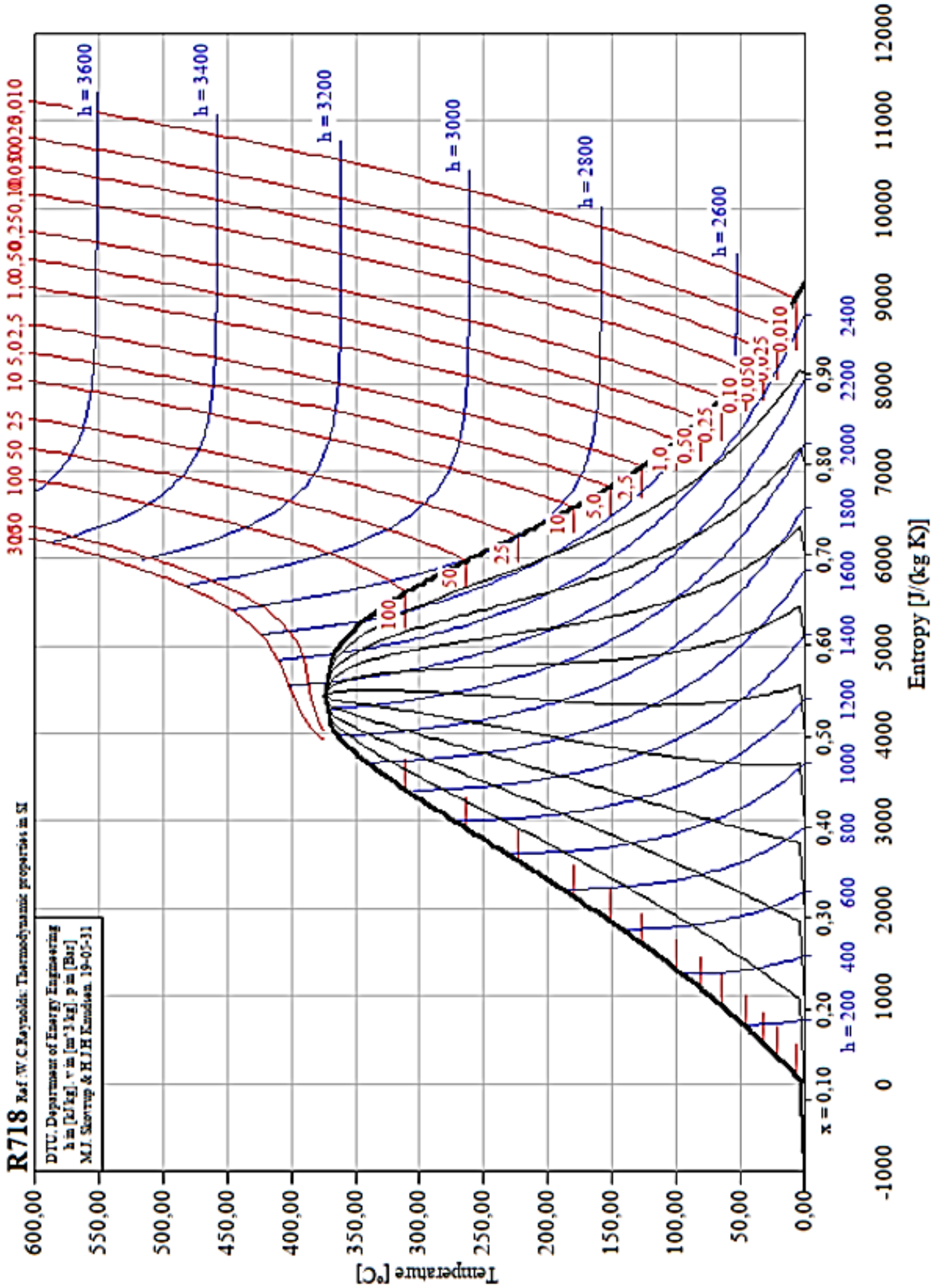
7 Exercice « académique » Banque PT : Cycle de Hirn

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).

1. Placer les points A , B et C sur le diagramme.
2. Calculer la puissance mécanique fournie par la turbine.
3. 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. À quoi est due cette entropie créée? Quel est le *rendement isentropique* défini comme le rapport entre les puissances mécaniques extraites réelle et idéale?

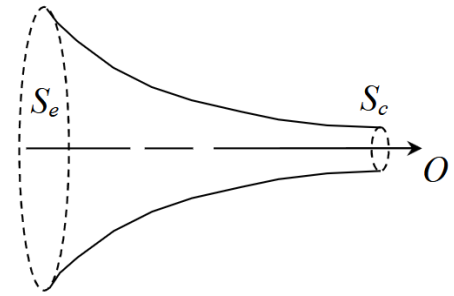
Historiquement, la vapeur était ensuite directement libérée dans l'atmosphère, créant d'impressionnantes panaches de fumée blanche. Aujourd'hui, on récupère une puissance thermique en condensant le fluide en sortie du condenseur réel (C') dans un condenseur isobare (D) refroidi par le fluide extérieur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

4. 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.



8 Exercice « académique » **CCMP** : Ecoulement dans une tuyère

Un gaz, de coefficient isentropique γ et de masse molaire M , subit une détente réversible dans une turbine convergente, rigide et calorifugée, dont les sections d'entrée et de sortie sont notées S_e et S_c (schéma ci-contre). Les paramètres pression P_e , température T_e et vitesse v_e du gaz en entrée sont connus.



1- Déterminer la vitesse de sortie v_s du gaz, supposée très supérieure à la

vitesse d'entrée, en fonction des données et de $x = \frac{P_s}{P_e}$.

2- En déduire une équation permettant d'obtenir x en fonction des données.

Rapports

Thermochimie

CCINP, CCS & CCMP

Cf TD1

X

Thermochimie et équilibres

Les exercices portant sur ce thème ont été relativement bien traités avec des calculs bien menés, avec les bons ordres de grandeur et les bonnes unités. Il est cependant regrettable que certains ne connaissent pas la loi de Van't Hoff ou ne sachent pas l'utiliser à bon escient. La définition même 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. L'utilisation de cycle pour déterminer une grandeur telle que la température de flamme ou une énergie de liaisons a été assez problématique.

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

Thermodynamique

cf TD4