3TSI - Physique-Chimie - Colle 8a

Question de cours Expliquer en détails comment on détermine graphiquement si un cycle est moteur ou récepteur dans les diagrammes (T,s) et (P,v). (On rappellera en particulier l'expression de w et q pour une transformation réversible).

Exercice 1 Métallurgie du Zinc

 $\underline{Donn\acute{e}s} \ \Delta_f H^0 \ \grave{a} \ 298 \ K \ (en \ kJ.mol^{-1}) : ZnS_{(s)} : -202,9 \\ ZnO_{(s)} : -348 \ SO_{2(g)} : -296,9$

 C_P^0 (en J.K⁻¹.mol⁻¹): $ZnS_{(s)}: 58,05$ $ZnO_{(s)}: 51,64$ $SO_{2(g)}: 39,9$ $N_{2(g)}: 30,65$ $SiO_{2(s)}: 72,50$

L'obtention du zinc fait intervenir la transformation du sulfure de zinc ZnS_(s) en présence du dioxygène gazeux présent dans l'air. Cette réaction, appelée "grillage", forme de l'oxyde de zinc ZnO_(s) et du dioxyde de Soufre SO_{2(g)}.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction rapportée à 1 mole de $ZnS_{(s)}$.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K. Commenter.

Le grillage est réalisé industriellement à 1350 K. On cherche à savoir si la réaction peut être autoentretenue, c'est-à-dire si l'énergie libérée est suffisante pour porter le mélange réactionnel de la température ambiante jusqu'à 1350 K.

On considère initialement 1 mole de $ZnS_{(s)}$ et 7,5 mol d'air (80% de $N_{2(g)}$ et 20% de $O_{2(g)}$) à T_i = 298 K. La réaction est quantitative ; elle est réalisée de façon adiabatique est isobare.

- 3) Déterminer la quantité de matière de chaque espèce dans l'état final.
- 4) Déterminer la température finale T_f atteinte par le mélange. La réaction est-elle auto-entretenue ?
- 5) Si la réaction était réalisée de façon isobare et isotherme, quelle serait la valeur du transfert thermique avec le milieu extérieur ? Quel serait le sens effectif de ce transfert ?

Exercice 2 Etude de l'ammoniac (NH₃)

Le diagramme entropique de l'ammoniac NH₃ est fourni en annexe.

- 1) Quelle est la température de vaporisation de l'ammoniac sous 25000 hPa?
- 2) Quelle est la pression de vapeur saturante de l'ammoniac à 363 K?
- 3) Déterminer graphiquement $s_{vap}(0 \, ^{\circ}\text{C})$. En déduire $\ell_{vap}(0 \, ^{\circ}\text{C})$
- 4) Quel est le titre massique en vapeur d'un mélange à 60°C pour lequel s = 3,300 kJ.K⁻¹.kg⁻¹?
- 5) Estimer graphiquement l'enthalpie massique de ce mélange.
- 6) Reprendre les questions 4 et 5 en utilisant exclusivement la table suivante :

T	р	VI	Vg	hı	hg	R	SI	Sg
°C	Bar	dm³/kg	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)
56,00	23,686	1,8103	0,05458	464,42	1491,98	1027,56	1,8687	4,9906
57,00	24,284	1,8162	0,05320	469,40	1491,91	1022,51	1,8835	4,9806
58,00	24,892	1,8221	0,05186	474,39	1491,81	1017,42	1,8983	4,9707
59,00	25,512	1,8282	0,05056	479,40	1491,68	1012,28	1,9131	4,9607
60,00	26,143	1,8343	0,04929	484,43	1491,52	1007,09	1,9278	4,9508
61,00	26,786	1,8404	0,04806	489,48	1491,33	1001,86	1,9426	4,9408
62,00	27,440	1,8467	0,04687	494,54	1491,12	996,58	1,9573	4,9309

3TSI - Physique-Chimie - Colle 8a Corrigé

Question de cours $w = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dv$, si réversible $P_{ext} = P$ donc $w = \int_{V_i}^{V_f} -P dv$, dans le diagramme (P,v) on a donc w = -A où A est l'aire (algébrique) sous la courbe représentative de la transformation. Pour une transformation réversible on a $ds = \frac{\delta q}{T_{ext}}$ avec $T_{ext} = T$ donc $q = \int_{s_1}^{s_2} T ds$, dans le diagramme (T,s) on a donc q = +A où A est l'aire sous la courbe.

Exercice 1 Métallurgie du Zinc

 $1\)\ ZnS_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} = ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}$

$$\begin{array}{ll} 2\)\ \Delta_r H^0(298K) & = -\ \Delta_f H^0(ZnS_{(s)}) -\ 3/2. \Delta_f H^0(O_{2(g)}) + \Delta_f H^0(ZnO_{(s)}) + \Delta_f H^0(SO_{2(g)}) \\ & = -(-202.9) -\ 3/2.0 + (-348) + (-296.9) = -442\ kJ.mol^{-1} < 0,\ réaction\ exothermique. \end{array}$$

3) L'énoncé indique que la réaction est quantitative donc $x_F = x_{max} = 1$ mol d'après le tableau.

	ZnS _(s)	+ 3/2 O _{2(g)}	= ZnO _(s)	+ SO _{2(g)}	$N_{2(g)}$	$n_{\rm gaz}$
EI	1	1,5	0	0	6	7,5
EF	$1 - x_F = 0$	$1,5 - 3/2.x_F = 0$	$x_F = 1$	$x_F = 1$	6	7

4) Réaction isobare : $\Delta H = Q$ et réaction adiabatique : Q = 0 donc $\Delta H = 0$

On découpe en deux étapes : réaction isotherme à $T_i = 298$ K, puis variation de température du mélange réactionnel final jusqu'à T_f .

 $\Delta H = 0 = x_F \Delta_r H^0(298K) + C_{P,f} (T_f - T_i)$ avec $C_{P,f} = 1.51,64 + 1.39,9 + 6.30,65 = 275,4$ J.K⁻¹ (capacité thermique du mélange dans l'état final)

On en déduit
$$T_f = T_i - \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{pf}} = 298 - \frac{1.(-442.10^3)}{275.4} \approx 1900 \,\text{K} > 1350 \,\text{K}$$
, réaction auto-entretenue.

5) On aurait eu $\Delta H = Q$ (isobare) et $\Delta H = x_F \Delta_r H^0$ donc Q = 1.(-442) = -442 kJ Le milieu réactionnel fournit un transfert thermique au milieu extérieur.

Exercice 2 Etude de l'ammoniac

- 1) Sous 25 bar, $T_{\text{vap}} = 58^{\circ}\text{C}$
- 2) Pour T = 90° C, $P_{sat} = 50 \text{ bar}$
- 3) Pour T = 0°C, $s_L = 1,00.10^3$ J.K⁻¹.kg⁻¹ $s_V = 5,60.10^3$ J.K⁻¹.kg⁻¹ donc $\delta_{vap} = 4,60.10^3$ J.K⁻¹.kg⁻¹ On en déduit ℓ_{vap} (0°C)= T_{vap} $\delta_{vap} = 273.4,6.10^3 = 1,26.10^3$ kJ.kg⁻¹
- 4) En placant le point (s = 3300 J.K⁻¹.kg⁻¹ , T = 60°C) on trouve grâce à la règle des moments $x_V = 0.46$
- 5) Le point est situé entre les isenthalpes "h = 900" et "h = 1000", on peut estimer $h = 9.5.10^2 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$\begin{array}{lll} & 6) & x_{\rm V} = \frac{{\rm s} - {\rm s_L}(60\,^{\circ}{\rm C})}{{\rm s_V}(60\,^{\circ}{\rm C}) - {\rm s_L}(60\,^{\circ}{\rm C})} = \frac{3300 - 1928}{4951 - 1928} = 0{,}4539 & {\rm or} & x_{\rm V} = \frac{{\rm h} - {\rm h_L}(60\,^{\circ}{\rm C})}{{\rm h_V}(60\,^{\circ}{\rm C}) - {\rm h_L}(60\,^{\circ}{\rm C})} \\ & {\rm donc} & {\rm h} = {\rm h_L}(60\,^{\circ}{\rm C}) + {\rm x_V}({\rm h_V}(60\,^{\circ}{\rm C}) - {\rm h_L}(60\,^{\circ}{\rm C})) = 484{,}43 + 0{,}4539 \left(1491{,}52 - 484{,}43\right) \\ & {\rm finalement} & {\rm h} = 941.5 \ {\rm kJ.kg^{-1}} \end{array}$$

3TSI - Physique-Chimie - Colle 8b

Question de cours Quelle relation peut-on utiliser pour calculer le transfert thermique lors d'une réaction isotherme et isobare ? Et pour calculer la température finale lors d'une réaction adiabatique et isobare ? (expliquer le calcul de $C_{P,f}$)

Exercice 1 Combustion du monoxyde de carbone

 $\underline{Donn\acute{e}es} \ \Delta_f H^0 \ \grave{a} \ 298 \ K \ (en \ kJ.mol^{\text{--}1}) : CO_{2(g)} : \text{--}393 \quad CO_{(g)} : \text{--}110$

 C_P^0 (en J.K⁻¹.mol⁻¹): $CO_{2(g)}: 37,4$ $CO_{(g)}: 29,2$ $N_{2(g)}: 27,2$

On considère la réaction de combustion complète du monoxyde de carbone $CO_{(g)}$ en présence de dioxygène. Cette réaction forme du dioxyde de carbone gazeux.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction rapportée à 1 mole de CO_(g)
- 2) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K. Commenter.

On considère initialement 1 mole de $CO_{(g)}$ et 2,5 mol d'air (80% de $N_{2(g)}$ et 20% de $O_{2(g)}$) à T_i = 298 K. La réaction est quantitative ; on suppose qu'elle est réalisée de façon adiabatique est isobare.

- 3) Déterminer la quantité de matière de chaque espèce dans l'état final.
- 4) Déterminer la température finale $T_{\rm f}$ atteinte par le mélange. On mesure en réalité $T=2800~{\rm K}$; comment expliquer cet écart ?
- 5) Si la réaction était réalisée de façon isobare et isotherme, quelle serait la valeur du transfert thermique avec le milieu extérieur ? Quel serait le sens effectif de ce transfert ?

Exercice 2 Etude du méthane (CH₄)

Le diagramme entropique du méthane CH₄ est fourni en annexe.

- 1) Quelle est la température de vaporisation du méthane sous 500 hPa?
- 2) Quelle est la pression de vapeur saturante du méthane à 123 K?
- 3) Déterminer graphiquement $s_{\text{vap}}(-120 \, ^{\circ}\text{C})$. En déduire $\ell_{\text{vap}}(-120 \, ^{\circ}\text{C})$
- 4) Quel est le titre massique en vapeur d'un mélange à -160°C pour lequel s = 2,000 kJ.K⁻¹.kg⁻¹?
- 5) Estimer graphiquement l'enthalpie massique de ce mélange.
- 6) Reprendre les questions 4 et 5 en utilisant exclusivement la table suivante.

p	VI	Vg	hı	hg	R	Sı	Sg
Bar	dm³/kg	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)
0,522	2,3079	1,01115	133,51	657,00	523,49	0,4180	5,4442
0,574	2,3153	0,92736	136,93	658,79	521,87	0,4505	5,4135
0,629	2,3229	0,85199	140,35	660,57	520,23	0,4827	5,3836
0,689	2,3306	0,78405	143,78	662,34	518,56	0,5148	5,3543
0,753	2,3384	0,72271	147,22	664,09	516,87	0,5466	5,3258
0,822	2,3462	0,66721	150,67	665,82	515,15	0,5782	5,2978
0,895	2,3541	0,61690	154,12	667,53	513,41	0,6095	5,2705
0,974	2,3622	0,57123	157,59	669,23	511,64	0,6407	5,2438
1,057	2,3703	0,52969	161,07	670,91	509,84	0,6717	5,2177
1,146	2,3786	0,49184	164,56	672,57	508,01	0,7024	5,1922
1,241	2,3869	0,45730	168,05	674,21	506,16	0,7330	5,1671
	Bar 0,522 0,574 0,629 0,689 0,753 0,822 0,895 0,974 1,057 1,146	Bar dm³/kg 0,522 2,3079 0,574 2,3153 0,629 2,3229 0,689 2,3306 0,753 2,3384 0,822 2,3462 0,895 2,3541 0,974 2,3622 1,057 2,3703 1,146 2,3786	Bar dm³/kg m³/kg 0,522 2,3079 1,01115 0,574 2,3153 0,92736 0,629 2,3229 0,85199 0,689 2,3306 0,78405 0,753 2,3384 0,72271 0,822 2,3462 0,66721 0,895 2,3541 0,61690 0,974 2,3622 0,57123 1,057 2,3703 0,52969 1,146 2,3786 0,49184	Bar dm³/kg m³/kg kJ/kg 0,522 2,3079 1,01115 133,51 0,574 2,3153 0,92736 136,93 0,629 2,3229 0,85199 140,35 0,689 2,3306 0,78405 143,78 0,753 2,3384 0,72271 147,22 0,822 2,3462 0,66721 150,67 0,895 2,3541 0,61690 154,12 0,974 2,3622 0,57123 157,59 1,057 2,3703 0,52969 161,07 1,146 2,3786 0,49184 164,56	Bar dm³/kg m³/kg kJ/kg kJ/kg 0,522 2,3079 1,01115 133,51 657,00 0,574 2,3153 0,92736 136,93 658,79 0,629 2,3229 0,85199 140,35 660,57 0,689 2,3306 0,78405 143,78 662,34 0,753 2,3384 0,72271 147,22 664,09 0,822 2,3462 0,66721 150,67 665,82 0,895 2,3541 0,61690 154,12 667,53 0,974 2,3622 0,57123 157,59 669,23 1,057 2,3703 0,52969 161,07 670,91 1,146 2,3786 0,49184 164,56 672,57	Bar dm³/kg m³/kg kJ/kg kJ/kg kJ/kg 0,522 2,3079 1,01115 133,51 657,00 523,49 0,574 2,3153 0,92736 136,93 658,79 521,87 0,629 2,3229 0,85199 140,35 660,57 520,23 0,689 2,3306 0,78405 143,78 662,34 518,56 0,753 2,3384 0,72271 147,22 664,09 516,87 0,822 2,3462 0,66721 150,67 665,82 515,15 0,895 2,3541 0,61690 154,12 667,53 513,41 0,974 2,3622 0,57123 157,59 669,23 511,64 1,057 2,3703 0,52969 161,07 670,91 509,84 1,146 2,3786 0,49184 164,56 672,57 508,01	Bar dm³/kg kJ/kg kJ/kg

3TSI - Physique-Chimie - Colle 8b Corrigé

Question de cours Pour une transformation <u>isotherme et isobare</u> à la température $T: Q = x_F \Delta_r H^0(T)$ Q : transfert thermique **reçu par le milieu réactionnel** (de la part de l'extérieur)

Pour une transformation <u>adiabatique et isobare</u>, on décompose en deux étapes grâce à un état intermédiaire fictif (correspondant à la réaction terminée, à la température initiale T_i)

$$0 = x_F \Delta_r H^0 (T_i) + C_{P,f} (T_f - T_i)$$

 T_i : température initiale T_f : température finale x_F : avancement final de la réaction

C_{P,f}: capacité thermique à pression constante du milieu réactionnel dans l'état final

 $C_{P,f} = \sum_{i}^{\infty} n_i C_{P,i}^0$ (n_i : quantité de matière de chaque espèce présente à la fin de la réaction)

Exercice 1 Combustion du monoxyde de carbone

- 1) $CO_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
- 2) $\Delta_r H^0(298K) = -\Delta_f H^0(CO_{(g)}) 1/2.\Delta_f H^0(O_{2(g)}) + \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) = (-110) 1/2.0 + -393 = -283 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r H^0(298K) < 0$ donc la réaction est exothermique.

3) L'énoncé indique que la réaction est quantitative donc $x_F = 1$ mol d'après le tableau.

	$CO_{(g)}$	$+ 1/2 O_{2(g)}$	$= CO_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$n_{ m gaz}$
EI	1	0,5	0	2	3,5
EF	$1 - x_F = 0$	$0.5 - 1/2.x_F = 0$	$\mathbf{x}_{\mathrm{F}} = 1$	2	3

4) Réaction isobare : $\Delta H = Q$ et réaction adiabatique : Q = 0 donc $\Delta H = 0$

On découpe en deux étapes : réaction isotherme à $T_i = 298$ K, puis variation de température du mélange réactionnel final jusqu'à T_f .

 $\Delta H = 0 = x_F \Delta_r H^0(298K) + C_{P,f} (T_f - T_i)$ avec $C_{P,f} = 1.37,4 + 2.27,2 = 91,8$ J.K⁻¹ (capacité thermique du mélange dans l'état final)

On en déduit
$$T_f = T_i - \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{P,f}} = 298 - \frac{1.(-283.10^3)}{91.8} \approx 3380 \text{ K}$$

On a supposé la réaction adiabatique, ce qui n'est pas réalisable en pratique : il y a un transfert thermique vers le milieu extérieur, il est cohérent d'obtenir une température finale plus faible.

5) On aurait eu $\Delta H = Q$ (isobare) et $\Delta H = x_F \Delta_r H^0$ donc Q = 1.(-283) = -283 kJ

Le milieu réactionnel fournit un transfert thermique au milieu extérieur.

Exercice 2 Etude du méthane

- 1) $T_{\text{vap}}(0.5 \text{ bar}) = -169^{\circ}\text{C}$
- 2) $P_{sat}(-150^{\circ}C) = 2.5 \text{ bar}$
- 3) $s_L(-120^{\circ}C) = 1,80.10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ $s_V(-120^{\circ}C) = 4,40.10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

d'où
$$\delta_{\text{vap}}(-120^{\circ}\text{C}) = 2,60.10^{3} \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

On en déduit ℓ_{vap} (-120°C) = (273-120).2,60.10³ = **4,0.10**² kJ.kg⁻¹

- 4) En appliquant la règle des moments on trouve $x_V = 0.29$
- 5) 300 < h < 325, on peut estimer $h = 3,1.10^2 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$\begin{array}{lll} 6 \) & x_{\rm V} \! = \! \frac{{\rm s} \! - \! {\rm s}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C})}{{\rm s}_{\rm V}(-160\,^{\circ}{\rm C}) \! - \! {\rm s}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C})} \! = \! \frac{2000 \! - \! 702,\! 4}{5192 \! - \! 702,\! 4} \! = \! 0,\! 2890 \quad {\rm or} \quad x_{\rm V} \! = \! \frac{{\rm h} \! - \! {\rm h}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C})}{{\rm h}_{\rm V}(-160\,^{\circ}{\rm C}) \! - \! {\rm h}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C})} \\ {\rm donc} \quad {\rm h} \! = \! {\rm h}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C}) \! + \! {\rm x}_{\rm V}({\rm h}_{\rm V}(-160\,^{\circ}{\rm C}) \! - \! {\rm h}_{\rm L}(-160\,^{\circ}{\rm C})) \! = \! 164,\! 6 \! + \! 0,\! 2890.(672,\! 57 \! - \! 164,\! 6) \\ {\rm finalement} \ {\rm h} \! = \! 311,\! 4 \ {\rm kJ.kg^{-1}} \\ \end{array}$$

3TSI - Physique-Chimie - Colle 8c

Question de cours Diagramme (P,v) : allure de la courbe de saturation, des isobares, des isothermes. Justifier qualitativement l'allure des isothermes dans le domaine du liquide, puis dans celui de la vapeur.

Exercice 1 Oxydation du dioxyde de soufre

En présence d'air, le dioxyde de soufre SO_{2(g)} réagit avec le dioxygène pour former SO_{3(g)}.

The state of the s	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	SO ₃ (g)	$N_2(g)$
$\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\circ} \ ({\rm kJ.mol}^{-1})$	-297		-396	
C _P ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	39,9	29,9	50,7	29,1

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction (rapportée à une mole de dioxygène).
- 2) Calculer Δ_rH⁰(298 K) pour cette réaction. S'agit-il d'une réaction endothermique ou exothermique?
- 3) Dans l'approximation d'Ellingham, que vaut $\Delta_r H^0(700 \text{ K})$?

Dans un réacteur isobare et adiabatique, à $T_i = 700$ K, on introduit 10 mol de dioxyde de soufre et 50 mol d'air (formé à 20% de dioxygène et à 80% de diazote). Dans l'état final d'équilibre, on obtient 9 mol de $SO_{3(g)}$.

- 4) Déterminer la quantité de matière de chaque espèce dans l'état final.
- 5) Déterminer la température finale T_fatteinte par le mélange réactionnel.
- 6) Si la réaction avait été réalisée dans un réacteur isotherme et isobare, quelle aurait été la valeur du transfert thermique échangé avec le milieu extérieur ? Quel aurait été le sens effectif de ce transfert ?

Exercice 2 Etude du propane

Le diagramme entropique du propane C₃H₈ est fourni en annexe.

- 1) Quelle est la température de vaporisation du propane sous 10⁶ Pa?
- 2) Quelle est la pression de vapeur saturante du propane à 253 K?
- 3) Déterminer graphiquement $s_{vap}(50 \, ^{\circ}\text{C})$. En déduire $\ell_{vap}(50 \, ^{\circ}\text{C})$
- 4) Quel est le titre massique en vapeur d'un mélange à 0° C pour lequel s = 2,100 kJ.K⁻¹.kg⁻¹ ?
- 5) Estimer graphiquement l'enthalpie massique de ce mélange.
- 6) Reprendre les questions 4 et 5 en utilisant exclusivement la table suivante :

Т	р	VI	Vg	hı	hg	R	Sı	Sg
°C	Bar	dm³/kg	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)
-5,00	4,029	1,8894	0,11236	187,85	567,97	380,13	0,9556	2,3732
-4,00	4,159	1,8935	0,10899	190,26	569,06	378,80	0,9645	2,3719
-3,00	4,292	1,8977	0,10573	192,69	570,15	377,46	0,9734	2,3706
-2,00	4,428	1,9020	0,10260	195,12	571,23	376,11	0,9823	2,3694
-1,00	4,568	1,9062	0,09957	197,56	572,31	374,75	0,9911	2,3681
0,00	4,710	1,9106	0,09666	200,00	573,38	373,38	1,0000	2,3669
1,00	4,856	1,9149	0,09385	202,45	574,45	372,00	1,0089	2,3658
2,00	5,005	1,9193	0,09113	204,91	575,52	370,61	1,0177	2,3646
3,00	5,158	1,9237	0,08851	207,38	576,58	369,21	1,0265	2,3635
4,00	5,314	1,9282	0,08598	209,85	577,64	367,79	1,0354	2,3624
5,00	5,474	1,9327	0,08353	212,33	578,70	366,37	1,0442	2,3614

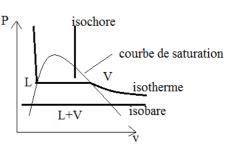
3TSI - Physique-Chimie - Colle 8c Corrigé

Question de cours Diagramme (P,v)

Isothermes du liquide : P a peu d'influence sur v (à la limite, liquide idéal incompressible), les isothermes sont des <u>droites quasi verticales</u>

Isothermes d'un gaz parfait : $Pv = \frac{RT}{M}$ donc $P = \frac{RT}{Mv}$

or T = cste (isotherme) donc P est proportionnelle à $\frac{1}{v}$ (hyperbole).



Dans le domaine de la vapeur, les isothermes ont une allure proche d'une hyperbole (la vapeur quasi saturante est loin d'être un gaz parfait).

Exercice 1 Oxydation du dioxyde de Soufre

- 1) 2 $SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 SO_{3(g)}$
- 2) $\Delta_r H^0(298K) = -2.\Delta_f H^0(SO_{2(g)}) \Delta_f H^0(O_{2(g)}) + 2.\Delta_f H^0(SO_{3(g)}) = -2.(-297) 0 + 2.(-396) = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r H^0(298K) < 0$ donc la réaction est exothermique.
- 3) Dans l'approximation d'Ellingham, on néglige l'influence de la température sur $\Delta_r H^0$. On considèrera donc que $\Delta_r H^0(700K) \sim \Delta_r H^0(298K) = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4) L'énoncé indique que l'on obtient 9 mol de $SO_{3(g)}$, donc $x_F = 4,5$ mol d'après le tableau.

	2 SO _{2(g)}	+ O _{2(g)}	2 SO _{3(g)}	$N_{2(g)}$	$n_{ m gaz}$
EI	10	10	0	40	60
EF	$10 - 2.x_F = 1$	$10 - x_F = 5.5$	$2 x_F = 9$	40	55,5

5) Réaction isobare : $\Delta H = Q$ et réaction adiabatique : Q = 0 donc $\ \Delta H = 0$

On découpe en deux étapes : réaction isotherme à $T_i = 700$ K, puis variation de température du mélange réactionnel final jusqu'à T_f .

 $\Delta H = 0 = x_F \Delta_r H^0(700K) + C_{P,f} (T_f - T_i)$ avec $C_{P,f} = 1.39,9 + 5,5.29,9 + 9.50,7 + 40.29,1 = 1,82.10^3$ J.K⁻¹ (capacité thermique du mélange dans l'état final)

On en déduit

$$T_f = T_i - \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{P,f}} = 700 - \frac{4.5 \cdot (-198.10^3)}{1,82} \cdot 10^3 \approx 1190 \text{ K}$$

6) On aurait eu $\Delta H = Q$ (isobare) et $\Delta H = x_F \Delta_r H^0$ donc Q = 4.5.(-198) = -891 kJ

Le milieu réactionnel fournit un transfert thermique au milieu extérieur.

Exercice 2 Etude du propane

- 1) $T_{\text{vap}}(10 \text{ bar}) = 27^{\circ}C$
- 2) $P_{sat}(-20^{\circ}C) = 2.5 \text{ bar}$
- $3) \ s_L(50^{\circ}C) = 1,43.10^{3} \ J.K^{\text{--}1}.kg^{\text{--}1} \qquad s_V(50^{\circ}C) = 2,32.10^{3} \ J.K^{\text{--}1}.kg^{\text{--}1} \quad d'où \ _{\text{0vap}}(50^{\circ}C) = \textbf{8,9.10^{2}} \ J.K^{\text{--}1}.kg^{\text{--}1}$

On en déduit ℓ_{vap} (50°C) = (273+50).8,9.10² = **2,9.10² kJ.kg**⁻¹

- 4) En appliquant la règle des moments on trouve $x_V = 0.80$
- 5) On peut estimer $h = 500 \text{ kJ.kg}^{-1}$

6)
$$x_{V} = \frac{s - s_{L}(0 \circ C)}{s_{V}(0 \circ C) - s_{L}(0 \circ C)} = \frac{2100 - 1000}{2367 - 1000} = 0,8047 \text{ or } x_{V} = \frac{h - h_{L}(0 \circ C)}{h_{V}(0 \circ C) - h_{L}(0 \circ C)}$$

donc $h = h_L(0 \circ C) + x_V(h_V(0 \circ C) - h_L(0 \circ C)) = 200,00 + 0,8047.(573,38 - 200,00)$

finalement $h = 500.5 \text{ kJ.kg}^{-1}$

3TSI - Physique-Chimie - Colle 8 Exercices supplémentaires

Exercice Eau pressurisée

A la sortie de la chaudière d'une centrale thermique, avant de pénétrer dans la turbine, l'eau se trouve à la pression P = 50 bar. Elle possède alors une enthalpie massique $h = 2620 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

En utilisant les données fournies, déterminer si l'eau se trouve sous forme de liquide, de vapeur sèche, de vapeur saturante ou d'un mélange liquide-vapeur (dans ce dernier cas, indiquer la composition).

Données pour l'eau

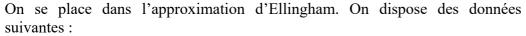
$$T_{vap}(50 \text{ bar}) = 264 \text{ °C}$$

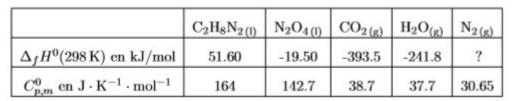
 $s_{vap}(537\text{K}) = 3052 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $h_L(537\text{K}) = 1,155 \text{ MJ.kg}^{-1}$

Exercice Propulsion de la fusée Ariane V

La propulsion des fusées s'effectue via un gaz amené à haute température et haute pression (donc haute enthalpie massique) dans une chambre de combustion, puis cette enthalpie est convertie en énergie cinétique macroscopique grâce au passage dans une tuyère. On s'intéresse ici à la chambre de combustion. Le gaz est chauffé par la combustion de propergols liquides, c'est-à-dire de carburants. Dans le cas de la fusée Ariane 5, la réaction de combustion s'écrit:

$$C_2H_8N_{2(1)} + 2N_2O_{4(1)} = 3N_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + 2CO_{2(g)}$$





On suppose également les réactifs introduits en proportions stœchiométriques et la réaction quasi-totale.

Calculer la température atteinte par le système physico-chimique en fin de réaction en considérant que 30% de l'énergie thermique dégagée par la réaction est perdue.

Exercice Moteur automobile

Un moteur comporte 4 cylindres fonctionnant selon un cycle à 4 temps. En régime permanent, la puissance développée au niveau des pistons est $P_m = 40$ kW. Le rendement du moteur est r = 0,35. L'essence utilisée présente un pouvoir calorifique de 48 MJ.kg⁻¹ et sa densité est de 0,72.

- 1) Calculer la puissance P_1 fournie par la combustion de l'essence et la puissance P_2 évacuée par le système de refroidissement.
- 2) Calculer la consommation d'essence du moteur en litre par heure.



3TSI - Physique-Chimie - Colle 9 Exercices supplémentaires - Corrigé

Exercice Eau pressurisée

$$l_{\text{vap}}$$
 (537K) = T_{vap} . s_{vap} (537K) = 537.(3052) = 1639 kJ.kg⁻¹

On peut alors calculer $h_V(537K) = h_L(537K) + l_{vap}(537K) = 2794 \text{ kJ.kg}^{-1}$

On a $h_L < h < h_V$, l'eau se trouve sous forme de mélange diphasé liquide/vapeur

$$x = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{2620 - 1155}{2794 - 1155} = 0,894$$
 Le mélange contient 89,4% de vapeur.

Exercice Propulsion de la fusée Ariane V

$$\Delta_{r}H^{\circ} = -1766,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On fait l'hypothèse d'une transformation monobare, non isotherme, non adibatique mais pour laquelle on sait estimer le transfert thermique perdu = l'opposé du transfert thermique reçu:

$$\Delta H = Q$$
 car monobare et Q= -0,3. $\Delta Hr_{\rm \acute{e}action}$

$$avec~\Delta H = \Delta H_{r\acute{e}action} + \Delta H_{\acute{e}chauffement} = Q = \text{--}0.3.\Delta H_{r\acute{e}action}$$

Ainsi
$$1,3.x_F \Delta_r H^0(T_i) + C_{P,f}(T_f - T_i) = 0$$

Si on note n la quantité initiale de $C_2H_8N_{2(l)}$ et 2n celle de $N_2O_{4(l)}$ (quantités stoechiométriques), on obtient $x_F = n$

donc $C_{pf} = n.(3.30,65+4.37,7+2,38,7)$ J.K⁻¹·mol⁻¹ (on néglige la présence éventuelle initiale d'air très vite chassé de la chambre de combustion)

Alors
$$T_f = T_i - \frac{x_F \Delta_r H^0 1.3}{C_{P.f.}} = 7.5.10^3 \text{ K(simplification de la quantité n, } T_i = 298 \text{ K)}$$

Exercice Moteur automobile

1) Le rendement du moteur est défini par
$$r = \frac{|W|}{Q_c} = \frac{P_m}{P_1}$$
 donc $P_1 = 114 \text{ kW}$

Sur un cycle, le premier principe donne $W+Q_F+Q_C=0$ En utilisant les puissances (en valeur absolue), on obtient $-P_m-P_2+P_1=0$ d'où $P_2=P_1-P_m=74$ kW

2) En une heure, l'énergie fournie par l'essence vaut $P_1 \Delta t = 4,1.10^8 \,\mathrm{J}$ d'où une masse $\frac{P_1 \Delta t}{P.C.} = 8,5 \,\mathrm{kg}$ D'après la densité, on en déduit un volume $V = 12 \,\mathrm{L}$. La consommation du moteur est de $12 \,\mathrm{L.h^{-1}}$