

Remarques préliminaires :

Le barème est donné à titre indicatif. L'usage de la calculatrice est autorisé.

Chimie (/20)**Exercice n°1 (/14) capes 2005**

Les grandeurs thermodynamiques indiquées dans les données seront supposées constantes dans le domaine de température considéré. Tous les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.

Masses molaires atomiques (g. mol^{-1}) : H = 1,0 ; C = 12,0 ; N = 14,0 ; O = 16,0

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹.

Pression standard : P° = 1 bar = 10⁵ Pa.

Composition centésimale molaire de l'air : N₂ : 80 % ; O₂ : 20 %.

Grandeurs standards de réactions : à 298 K et P° = 1 bar.

Composés	O _{2(g)}	N _{2(g)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}	S _(s)
Entropie molaire standard : S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	205		248	257	
Enthalpie standard de formation : Δ _f H°(kJ.mol ⁻¹)	0		- 297	- 396	0
Capacité calorifique molaire à pression constante : C _p ° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	34,2	30,6	51,1		

Quelques composés minéraux intervenant dans l'élaboration de la pâte à papier.

La synthèse industrielle de l'acide sulfurique est réalisée à partir de l'oxydation du soufre par le dioxygène de l'air selon un procédé en plusieurs étapes. Une combustion totale du soufre est d'abord réalisée dans un four en présence d'un excès de dioxygène. A la sortie du four de grillage, le mélange gazeux contenant l'azote de l'air, le dioxyde de soufre et l'excès de dioxygène est ensuite transformé en trioxyde de soufre grâce à l'action d'un catalyseur solide, le pentoxyde de vanadium V₂O₅.

1 - Obtention du dioxyde de soufre SO₂.

La combustion totale du soufre par le dioxygène de l'air est représentée par l'équation bilan (1) :



Le dioxygène apporté par l'air est introduit en excès de sorte que l'on fait brûler n_0 moles de soufre dans le four de façon à ne consommer que la moitié de la quantité initiale de dioxygène introduit.

1.1. Déterminer en fonction de la quantité initiale n_0 en soufre, la quantité de chacun des gaz présents avant et après la combustion.

1.2. Calculer l'enthalpie standard Δ_rH° de la réaction de combustion qui sera supposée indépendante de la température.

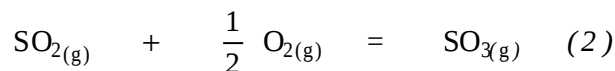
1.3. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier et indiquer les conséquences éventuelles.

1.4. Un mélange, constitué de soufre et d'air en excès dans les proportions indiquées ci-dessus, entre à 298 K dans le four de combustion. On admet que, lors de la réaction, le système gazeux évolue de manière adiabatique et sous une pression constante P = 1 bar.

Calculer la température finale de combustion adiabatique et isobare.

2 - Synthèse du trioxyde de soufre SO_3

Les gaz restant après la combustion précédente des n_0 moles de soufre sont refroidis après leur sortie du four. Avant l'introduction dans le réacteur, la composition molaire initiale du mélange gazeux est 10 % en O_2 , 10 % en SO_2 et 80 % en N_2 . La synthèse de SO_3 en phase gazeuse est réalisée à une température de 815 K en présence d'un catalyseur solide : V_2O_5 .



2.1. On définit le rendement ρ de la synthèse comme étant le rapport entre la quantité de SO_2 transformée et la quantité de SO_2 initiale.

2.1.a. Dans les conditions expérimentales exposées ci-dessus, exprimer les quantités de matière en O_2 , N_2 , SO_2 et SO_3 à l'équilibre en fonction de n_0 et du coefficient d'avancement ξ de la réaction (2).

2.1.b. Exprimer le rendement ρ de la synthèse de SO_3 en fonction de ξ et de n_0 .

2.1.c. Donner l'expression du quotient réactionnel Q_r en fonction de la pression P , de la pression standard P° et du rendement ρ .

2.2. Quelles sont les propriétés du catalyseur employé ? Le catalyseur modifie-t-il le rendement de la réaction (2) ?

2.3. On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (2) sont indépendantes de la température pour l'intervalle de température considéré.

2.3.a. Indiquer le nom de cette approximation couramment employée.

2.3.b. Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre K° en fonction de la température T et calculer sa valeur numérique à 815 K.

2.3.c. Quelle valeur prend le quotient réactionnel Q_r à l'équilibre ?

2.4. La synthèse est effectuée à la température $T^\circ = 815$ K et sous une pression constante de 1 bar à partir d'un mélange initial constitué de 0,05 mole de O_2 , 0,05 mole de SO_2 et 0,4 mole de N_2 . Par dissolution dans l'eau, on prélève à la sortie du réacteur les gaz SO_2 et SO_3 . A l'aide d'un dosage approprié, on détermine la quantité $n_1 = 0,0062$ mole de SO_2 prélevé.

2.4.a. Déterminer la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur puis calculer le rendement ρ° de la réaction dans ces conditions.

2.4.b. Calculer numériquement le quotient réactionnel Q_r à la sortie du réacteur et interpréter la valeur numérique obtenue.

2.5. Calculer la variance si on travaille avec SO_2 et O_2 en conditions stœchiométriques et à P et T fixées.

2.6. A partir des conditions expérimentales décrites au **2.4**, on cherche à déterminer l'influence de la pression et de la température sur le rendement de la synthèse de SO_3 .

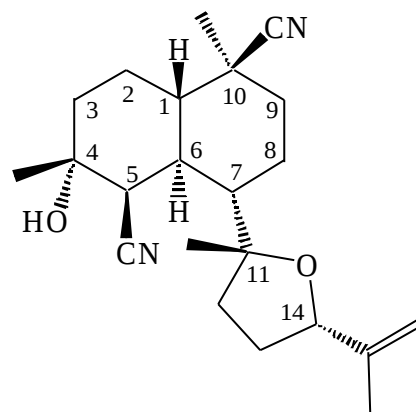
2.6.a. Indiquer l'influence d'une augmentation de la température sur la constante thermodynamique K° .

Pourquoi refroidit-on le mélange gazeux obtenu par combustion du soufre avant de le diriger vers le réacteur de synthèse de SO_3 ?

2.6.b. Indiquer l'influence d'une augmentation de pression sur le quotient réactionnel Q_r .

Exercice n°2 (/6) Concours Commun polytechniques 2005

Nous allons nous intéresser à la synthèse d'un précurseur du **Kalihinol C**, qui a été isolé à partir d'une éponge en 1984. Cette molécule fait partie d'une riche famille de diterpénoïdes marins, appelés les kalihinanes. Plusieurs kalihinanes ont montré une action antimicrobienne, antifongique et plus particulièrement anti-malaria.



Kalihinol C

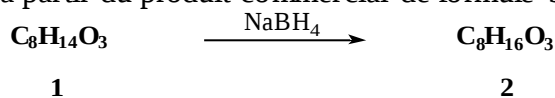
1 - Etude stéréochimique du Kalihinol C

1.1 Cette molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.

1.2 Combien de centres asymétriques possède le **Kalihinol C** ? Donner la configuration absolue des centres C_1 , C_4 , C_5 en justifiant votre réponse.

2 - Détermination de la structure du produit de départ 2

Ce composé est obtenu à partir du produit commercial de formule brute $C_8H_{14}O_3$.



2.1 Calculer le nombre d'insaturations du composé 1.

Le spectre IR de ce produit a été effectué. Il présente les bandes caractéristiques suivantes : 1725 et 1750 cm^{-1} .

2.2 - Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

Le spectre RMN 1H (à 60 MHz) de 1 a été effectué dans $CDCl_3$; il présente les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm	Multiplicité	Intégration du signal
1,45	singulet	9 protons
2,30	singulet	3 protons
3,35	singulet	2 protons

2.3 Attribuer les signaux de ce spectre ; justifier leur multiplicité.

2.4 Déterminer la structure du composé 1.

Par action sélective de $NaBH_4$ le composé 1 se transforme en dérivé 2 qui présente une bande large, caractéristique en IR, à 3300 cm^{-1} .

2.5 Déterminer la structure du composé 2. Justifier votre réponse.

RMN 1H : gamme de déplacements chimiques :

	CH_3-C	$-CH_2-CH_2-$	$-CH_2-CO-$	$-CH_2-O-COR_1$	$CHR=CR_2$
δ ppm	0,90-1,45	1,55-2,10	2,00-3,00	4,50-5,00	5,50-6,00

INFRAROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH libre	OH lié	C=O aldéhyde	C=O ester saturé	C=O cétone	C=C
--------------------	----------	--------	--------------	------------------	------------	-----

ν (cm ⁻¹)	3600	3300-3550	1720-1740	1735-1750	1705-1725	1640-1690
---------------------------	------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Physique (/20)

Exercice n°1 (/6)

Compression d'un mélange gaz parfait - eau.

Un système fluide constitué d'air (assimilé à un gaz parfait diatomique) et d'eau.

L'état initial I du mélange est caractérisé par :

- une masse d'eau $m = 10^{-3}$ kg,
- une température $T = 300$ K,
- une pression $P_i = 10^5$ Pa,
- un volume $V_i = 0,05$ m³.

Données numériques :

- masse molaire de l'eau : $M = 18.10^{-3}$ kg.mol⁻¹,
- constante des gaz parfaits : $R = 8,32$ J.K⁻¹.mol⁻¹,
- pression de vapeur saturante de l'eau (à 300 K) : $P_{vs} = 3,7.10^3$ Pa,
- chaleur latente de vaporisation de l'eau (à 300 K) : $L_V = 2,45.10^3$ kJ.kg⁻¹,
- masse volumique de l'eau liquide : $\rho = 10^3$ kg.m⁻³.

On admet que la vapeur d'eau sèche se comporte comme un gaz parfait. En outre ρ ne dépend pratiquement pas de la température.

1 - Calculer le volume massique u_l de l'eau liquide et le volume massique u_v de la vapeur d'eau à $T = 300$ K sous la pression P_{vs} .

2 - Quel est le nombre de moles de vapeur d'eau dans l'état initial I ? Quel est le nombre de moles d'air ?

3 - Le mélange est comprimé de manière isotherme réversible jusqu'à un volume final $V_f = 0,02$ m³.

a - Donner la composition massique (en gaz et en liquide) de l'eau dans l'état final F.

b - Calculer le travail W_1 reçu par l'air au cours de l'opération.

c - Calculer le travail W_2 reçu par l'eau.

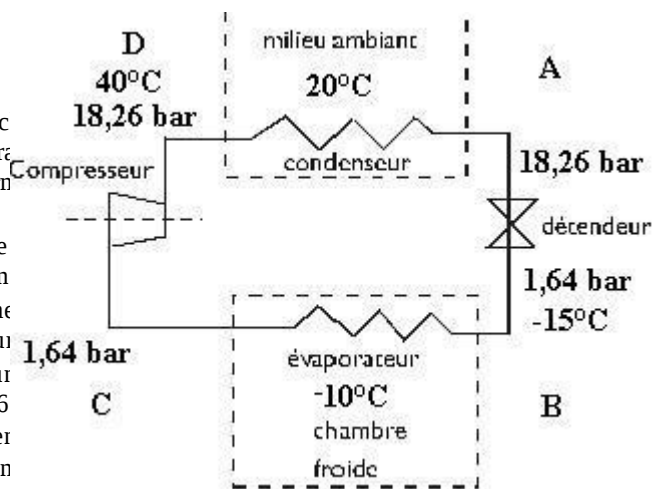
d - Déterminer la variation d'énergie interne ΔU du mélange entre les états I et F.

Exercice n°2 (/14) commun 2005

Problème : Étude d'un réfrigérateur

Nous nous proposons d'étudier un réfrigérateur dont le schéma est donné ci-dessous. Le fluide est le "R134a" ou 1,1,1,2-tétrafluoroéthylène. Le circuit est fermé et subit une série de transformations.

- Le fluide qui sort du condenseur sous forme liquide à la pression de 18,26 bar passe dans le détendeur (B). La détente est isenthalpique.
- Dans l'évaporateur, le fluide se vaporise partiellement et transfère de la chaleur à la source froide de température $T_f = -10^\circ\text{C}$.
- Le fluide subit ensuite une compression dans un compresseur isentropique de 1,64 bar jusqu'à la pression de 18,26 bar.
- Dans le condenseur, le fluide se condense totalement (exemple). L'air est à environ à 293 K. La pression du fluide est $T_A = 313$ K.



On suppose que les conduites reliant les différents éléments sont calorifugées et que la pression qui y règne est constante. On négligera toutes les variations de vitesse du fluide et on raisonnera sur 1 kg du fluide.

Données :

pression de vapeur saturante (bar)	température de changement d'état (K)	enthalpie massique du liquide (kJ.kg ⁻¹)	enthalpie massique de la vapeur (kJ.kg ⁻¹)	entropie massique du liquide (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	entropie massique de la vapeur (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
$P_1 = 1,64$	$T_1 = 258$ K	$h_{1L} = 178,2$	$h_{1V} = 360,4$	$s_{1L} = \dots$	$s_{1V} = 730$
$P_2 = 18,26$	$T_2 = 313$ K	$h_{2L} = 264,1$	$h_{2V} = 387,7$	$s_{2L} = \dots$	$s_{2V} = 680$

I. Préliminaire :

1 - Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron (pression en ordonnée et volume massique en abscisse) pour un changement d'état en faisant apparaître les deux isothermes $T_1 = 258 \text{ K}$ et $T_2 = 313 \text{ K}$ ainsi que les pressions correspondantes P_1 et P_2 .

2 - Déterminer la chaleur latente L_1 de changement d'état à la température $T_1 = 258 \text{ K}$ et la chaleur latente L_2 de changement d'état à la température $T_2 = 313 \text{ K}$.

3 - Préciser la relation entre les enthalpies et entropies massiques lors d'un changement d'état. Compléter le tableau donné plus haut.

***4 - Montrer, en définissant soigneusement le système choisi, que la variation d'enthalpie massique h du fluide, à la traversée d'un système, est donnée en régime stationnaire par $\Delta h = W^* + Q$ où W^* représente le travail massique autre que celui des forces pressantes reçu par le fluide de la part des parties mobiles du système et Q représente le transfert thermique massique reçu par le fluide.

5 - Montrer que l'expression de l'enthalpie massique $h(x, T)$ d'un fluide diphasé (liquide, vapeur) en fonction de l'enthalpie massique de la phase liquide $h_L(T)$, de l'enthalpie massique de la phase vapeur $h_V(T)$ ainsi que du titre massique en vapeur x s'écrit : $h(x, T) = h_L(T) + x(h_V(T) - h_L(T))$.

6 - Établir l'expression de l'entropie massique $s(x, T)$ d'un fluide diphasé (liquide, vapeur) en fonction de l'entropie massique de la phase liquide en équilibre avec la vapeur $s_L(T)$, de l'entropie massique de la phase vapeur en équilibre avec le liquide $s_V(T)$ ainsi que du titre massique en vapeur x .

II. Étude du compresseur :

Le fluide subit dans le compresseur une compression adiabatique et réversible.

1 - À la sortie du compresseur, le fluide est une vapeur saturante à la température $T_2 = 313 \text{ K}$. En déduire le titre massique en vapeur $x(C)$ au début de la compression à la température $T_1 = 258 \text{ K}$.

2 - Préciser l'expression de l'enthalpie massique au début et à la fin de la compression.

3 - En utilisant le résultat de la question 1.4, calculer littéralement puis numériquement le travail W^* fourni par le compresseur.

III. Étude du condenseur :

Dans le condenseur, le fluide est totalement liquéfié à la température $T_2 = 313 \text{ K}$ et à la pression $P_2 = 18,26 \text{ bar}$.

1 - Calculer littéralement et numériquement le transfert thermique Q_{ch} reçu de la part de l'air ambiant, de température $T_{ch} = 293 \text{ K}$. Justifier son signe.

2 - Calculer littéralement puis numériquement la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée lors de la condensation.

IV. Étude du détendeur :

Dans un détendeur parfaitement calorifugé et ne comportant pas de pièce mobile, le fluide subit une détente de Joule-Kelvin jusqu'à la pression P_1 , détente au cours de laquelle une partie du fluide se vaporise.

1 - Justifier que la détente est isenthalpique.

2 - En déduire le titre massique en vapeur $x(B)$ à la fin de la détente à la température $T_1 = 258 \text{ K}$.

3 - En déduire l'entropie créée dans le détendeur.

V. Étude de l'évaporateur :

1 - Calculer littéralement et numériquement le transfert thermique Q_{fr} reçu de la part de la chambre froide, de température $T_{fr} = 263 \text{ K}$. Justifier le signe de Q_{fr} .

2 - Calculer littéralement puis numériquement la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée dans l'échangeur.

VI. Bilan :

1 - Tracer le cycle dans le diagramme de Clapeyron.

2 - Définir l'efficacité d'un réfrigérateur. Calculer numériquement cette efficacité.

3 - Établir l'expression de l'efficacité théorique maximale d'un réfrigérateur en fonction des températures $T_1 = 258 \text{ K}$ et $T_2 = 313 \text{ K}$. Comparer cette efficacité à celle calculée précédemment. Conclure.

4 - Calculer l'entropie créée sur un cycle.

5 - Justifier le choix des valeurs $T_1 = 258 \text{ K}$ et $T_2 = 313 \text{ K}$ pour ce cycle.