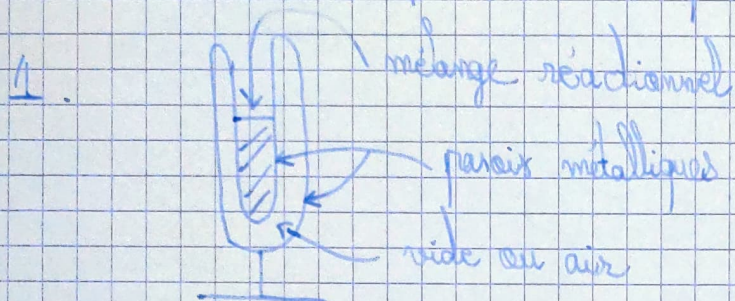


TD5 - Correction

I - Premier principe (révisions)

1 - Mesure de capacités thermiques



La présence de vide entre les parois limite les transferts thermiques avec l'extérieur.

2. a. État initial : $\begin{cases} \text{eau de masse } m_1 \text{ à } T_1 \\ \text{corps de masse } m_2 \text{ à } T_2 \end{cases}$

État final : eau et corps à T_f , mélangés si le corps est liquide.

b. On n'a pas de variation d'énergie cinétique macroscopique. On néglige les variations de volume dues aux changements de température ou au mélange $\rightarrow W = 0$. On a enfin un système calorifuge donc $Q = 0$.

U est une fonction d'état, et $\Delta U = U_f - U_i = m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2)$

c. Le premier principe fournit $\Delta U = 0 \Rightarrow$ on en déduit

$$m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0$$

Soit :

$$c = c_e \times \frac{m_1}{m_2} \times \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_f}$$

AN : $c = 0,40 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3. a. État initial : liquide à T_3 État final : liquide à T_f

b. Tension efficace : $U_{\text{eff}} = \sqrt{\langle U^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T U(t)^2 dt}$

c. On a $\Delta U = U_f - U_i = m_3 c (T_f - T_3)$

De plus on a toujours $W = 0$ et $\Delta E_c = 0$.

Enfin : $Q = \int_0^{\Delta t} U(t) \cdot I(t) dt = \frac{1}{R} \int_0^{\Delta t} U(t)^2 dt = \frac{U_{eff}^2}{R} \Delta t$

2. On applique le 1^{er} principe : $m_3 c (T_f - T_0) = \frac{U_{eff}^2}{R} \Delta t$

D'où :
$$C = \frac{E^2 \Delta t}{R m_3 (T_f - T_0)}$$

4. a. $P = \frac{E^2}{R}$ si la tension E est continue. Ainsi :

$$P = \frac{100}{50} = 2 \text{ W}$$

b. On a $C = \frac{P \Delta t}{m_3 (T_f - T_3)} = \frac{2 \times 10 \times 60}{0,2 \times 5} = \boxed{120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$

5. On a dans ce cas le calorimètre (plus précisément l'ensemble vase + thermomètre + agitateur) qui subit aussi le changement de température. Dans 2c il faut l'ajouter à la capacité de l'eau :

$$C = \left(\frac{C_e m_1 + C_m}{m_2} \right) \times \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_f} \quad \text{capacité de l'ensemble [eau + calorimètre]}$$

Dans 3d on l'ajoute à la capacité de l'huile :

$$(m_3 c + C_m) (T_f - T_3) = \frac{E^2}{R} \Delta t$$

D'où : $C = \frac{1}{m_3} \left(\frac{E^2 \Delta t}{R (T_f - T_3)} - C_m \right)$

2 - Chute d'un grêlon

1. a. Ce sont les frottements visqueux entre le grêlon et l'air.

b. On sait que le grêlon chute à vitesse constante dans le référentiel terrestre galiléen ; il est soumis à son poids et à $\vec{f}$. Son accélération étant nulle : $m \vec{g} + \vec{f} = \vec{0}$

D'où $\boxed{\vec{f} = m g \vec{e}_z}$ où m est la masse du grêlon.

2. a. Le grêlon, au cours de sa chute, subit un transfert thermique Q .

On néglige le travail des forces de pression sur le grêlon et on note $E_p = mgz$ son énergie potentielle. Son énergie cinétique est constante.

Alors: $\Delta(U + E_p + E_c) = W_{nc} + Q$

Or $\Delta E_c = 0$ $\Delta E_p = -z_0 \times mg$ avec $z_0 = 5 \text{ km}$.

Et $\Delta U = \underbrace{m\alpha \times L_v}_{\text{masse de glace qui a fondu}}$

Ainsi $m\alpha L_v - mgz_0 = W(\vec{f}) + Q$
 $= (-mg\vec{j}) \cdot (-z_0\vec{e}_z) + Q$
 $= -mgz_0 + Q$

D'où: $\alpha = \frac{Q}{mL_v}$

On ne connaît pas Q donc on ne peut pas déterminer la fraction maximale.
 b. On rajoute dans le système la colonne d'air autour du grêlon. On a alors: $\Delta(U + E_p + E_c) = 0$ car l'ensemble n'est soumis à aucune force / transfert thermique externe.

On a donc $m\alpha \times L_v - z_0 \times mg = 0$ (*)

D'où: $\boxed{\alpha = \frac{z_0 g}{L_v}}$ A.N: $\alpha = 0,144$.

(*) montre que le travail des forces de frottement fluide ne servira à "échauffer" le grêlon (cette énergie thermique fait en fait fondre une partie du grêlon).

3- Méthode de Richardt

1. a. Lois de Joule:

1^{re} loi de Joule: L'énergie interne ^{molaire} ne dépend que de la température: $U_m = U_m(T)$

2^e ———: L'entropie molaire ne dépend que de la température: $H_m = H_m(T)$

b. Relation de Mayer: $C_p - C_v = nR$

Preuve: $H = U + pV = U + nRT$ pour un gaz parfait

Donc: $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$

Soit: $C_p = C_v + nR$ et on retrouve bien la relation.

c. On a une transformation adiabatique donc $\delta Q = 0$.

Or: $\delta Q \neq \delta W = dU$ avec $\delta W = -pdV$
et pour un gaz parfait $dU = C_v dT$

Donc: $C_v dT = -pdV + \delta Q = -pdV$ car $\delta Q = 0$

Et $dH = C_p dT = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$
 $= \delta Q + Vdp = Vdp$.

D'où: $\begin{cases} C_v dT = -pdV & (1) \\ C_p dT = Vdp & (2) \end{cases}$

On note $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, alors $-\gamma(1) + (2)$ donne: $\gamma pdV + Vdp = 0$

On écrit: $\gamma \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow d(pV^\gamma) = 0$

Ainsi: $\boxed{pV^\gamma = \text{cte}}$ pour un gaz parfait lors d'une transformation adiabatique réversible

avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

d. On a donc $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$ soit $p - p_{eq} \approx -\gamma p_{eq} \cdot \frac{dV}{V_{eq}}$

où p_{eq}, V_{eq} sont la pression et le volume à l'équilibre dans la bouteille. (en supposant la transfo adiabatique réversible dans la bouteille)

Or: $dV = \underbrace{s}_{\text{section du tube}} \times \underbrace{x}_{\text{déplacement}} \leftarrow \text{variation de volume d'air}$

D'où: $p - p_{eq} \approx -\gamma \cdot p_{eq} \cdot \frac{s x}{V_{eq}}$

2. On note m la masse de la bille, soumise à:

* son poids $\vec{P} = -mg \vec{u}_z$

* la force de pression $\vec{F} = s(P - P_{\text{atm}}) \vec{u}_z$ $\leftarrow$ pression atmosphérique

On applique le PFD à la masse dans le référentiel terrestre supposé galiléen: $m\ddot{x} = -mg + \gamma(P - P_{atm})$ (1)

À l'équilibre: $0 = -mg + \gamma(P_{eq} - P_{atm})$ (2)

On soustrait (1) et (2):

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= \gamma(P - P_{eq}) \\ &= -\gamma P_{eq} \cdot \frac{\gamma^2 x}{V_{eq}} \quad \text{d'après 1d.} \end{aligned}$$

Ainsi $\boxed{\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0}$ où $\omega_0^2 = \frac{\gamma P_{eq} \cdot \gamma^2}{V_{eq} \cdot m}$

D'où la période des oscillations: $\boxed{T = \frac{2\pi}{\omega_0} = \frac{2\pi}{\gamma} \sqrt{\frac{m V_{eq}}{\gamma P_{eq}}}}$

3.a. On suppose la bille assez petite pour avoir $P_{eq} \approx P_0$; $V_{eq} \approx V_0$.
Alors: $\gamma = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \cdot \frac{m V_0}{\gamma^2 P_0} \approx \left(\frac{2\pi}{1,2}\right)^2 \times \frac{(20 \cdot 10^{-3}) \cdot (10 \cdot 10^{-3})}{(2 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^5}$
 $\boxed{\gamma_{exp} = 1,37}$ mesure expérimentale

b. $\gamma_{th} = \frac{7}{5} = 1,4$. Ici, on a peut-être un dispositif qui n'est pas complètement adiabatique et on peut aussi penser qu'il y a des fuites d'air au niveau de la bille.

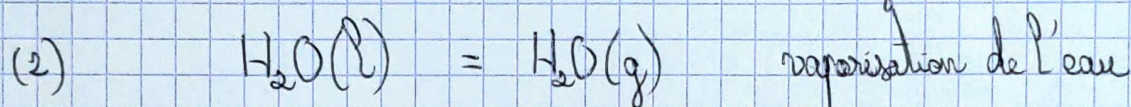
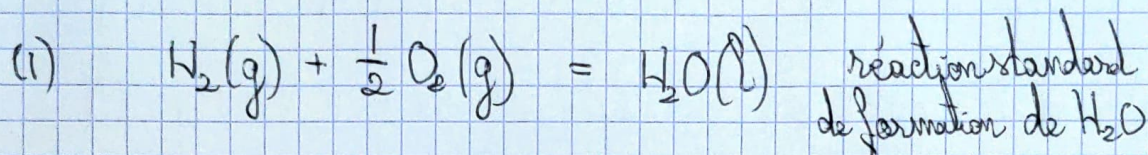
II - Enthalpie standard de réaction

4 - Température de flamme

1. Par exemple la pile à hydrogène, qui permet de produire de l'énergie par cette réaction.

2. On peut remarquer que cette réaction est la réaction de formation de l'eau à partir de ses éléments constitutants à l'état

standard, cependant l'eau est produite sous forme gazeuse et non liquide. On l'écrit comme la suite de deux réactions:



$$\text{On a } \Delta_r H_{(1)}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

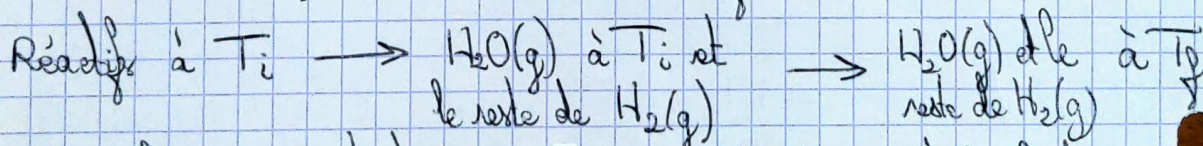
$$\Delta_r H_{(2)}^\circ = \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 2257 \times 0,018 = +40,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Et } \Delta_r H^\circ = \Delta_r H_{(1)}^\circ + \Delta_r H_{(2)}^\circ = \boxed{-201,2 \text{ kJ/mol}}$$

3. On a une transformation ouverte et monotherme sans travail autre que les forces de pression: $\Delta H = Q$

Or la transformation est adiabatique donc $Q = 0$.

Comme H est une fonction d'état sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on considère la transformation suivante:



On a alors, en notant $\xi = 2n_{\text{O}_2}$ l'avancement final de la réaction:

$$\Delta H = \xi \times \Delta_r H^\circ + \left[(n_{\text{O}_2, \text{H}_2} - \xi) C_{p,m}(\text{H}_2) + \xi C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) \right] \times (T_f - T_i)$$

Ainsi:

$$\boxed{T_f = T_i - \frac{2n_{\text{O}_2} \Delta_r H^\circ}{(n_{\text{O}_2, \text{H}_2} - 2n_{\text{O}_2}) C_{p,m}(\text{H}_2) + 2n_{\text{O}_2} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})}}$$

4. La température atteinte est maximale en conditions stoechiométriques: $n_{\text{O}_2, \text{H}_2} = 2n_{\text{O}_2}$. Alors:

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,m}(H_2O(g))} = 300 + \frac{201,2 \cdot 10^3}{34}$$

Soit $\boxed{T_f \approx 6,2 \cdot 10^3 K}$

5 - Production de plâtre

1. On a l'équation gypse = plâtre + $\frac{3}{2} H_2O(g)$.

Par la loi de Hess: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{plâtre}) + \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{gypse})$

Soit $\Delta_r H^\circ = -1575 - \frac{3}{2} \times 241,8 + 2021 = +83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ > 0$ donc la réaction est endothermique: elle consomme de l'énergie thermique. Il faut donc chauffer pour maintenir la réaction.

2. Il va falloir ① chauffer le gypse à $400^\circ C$
② produire la réaction

Or la réaction étant molaire et monotherme $\Delta H = Q$.

Ainsi $Q = \Delta H = C_{p,m}^{\text{gypse}} \cdot n_{\text{gypse}} \Delta T + \Delta_r H^\circ \times n_{\text{gypse}}$

Et $n_{\text{gypse}} = n_{\text{plâtre}} = \frac{m_{\text{plâtre}}}{M_p} = \frac{40}{0,145} = 276 \text{ mol}$

D'où: $Q = n_{\text{gypse}} (\Delta_r H^\circ + C_{p,m}^{\text{gypse}} (T_f - T_i))$
 $= 276 \times (83 \cdot 10^3 + 186 \times (400 - 298 + 273))$

$\boxed{Q = 42 \cdot 10^6 J}$

↑ passage de K en $^\circ C$

3. La réaction (3) est la réaction de formation standard du $CO_2(g)$
donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considère une situation dans laquelle on introduit les réactifs à T_i , on les chauffe à T_f et on réalise la réaction.

Les réactifs sont :

- * charbon en quantité n_c
- * dioxygène en quantité stoechiométrique $n_{O_2} = n_c$
- * diazote qui est aussi présent dans l'air :

$$n_{N_2} = \frac{79\%}{21\%} \times n_{O_2} = 3,76 \times n_c = \alpha n_c$$

avec $\alpha = 3,76$.

On a alors :

$$\Delta H = (n_c C_{p,m}(C) + n_c C_{p,m}(O_2) + \alpha n_c C_{p,m}(N_2)) (T_f - T_i) + n_c \Delta_r H^\circ$$

Or $n_c = \frac{m_c}{M_c}$ et l'énergie libérée par la combustion est :

$$-Q' = -\Delta H = -\frac{m_c}{M_c} \left[(C_{p,m}(C) + C_{p,m}(O_2) + \alpha C_{p,m}(N_2)) (T_f - T_i) + \Delta_r H^\circ \right]$$

L'énergie récupérée est $E = n_{th} \times (-Q')$ et on veut $E = Q$ pour produire le plâtre donc :

$$m_c = \frac{-Q M_c}{n_{th} \left[(C_{p,m}(C) + C_{p,m}(O_2) + \alpha C_{p,m}(N_2)) (T_f - T_i) + \Delta_r H^\circ \right]}$$

Sait $\boxed{m_c = 1,93 \text{ kg}}$

6 - Métallurgie du zinc

1. On utilise la loi de Hess en remarquant que le constituant O_2 est déjà dans son état standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(ZnO) + \Delta_f H^\circ(SO_2) - \Delta_f H^\circ(ZnS) \\ &= -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. On suppose la réaction adiabatique, alors $\Delta H = Q = 0$.

Or, on peut supposer qu'on chauffe les produits à T_f , après avoir fait la réaction (H est une fonction d'état)

On fait réagir $n = 1$ mol de blende, avec $\frac{3}{2}$ mol de O_2 et $\frac{8}{2} \times \frac{3}{2} = 6$ mol de N_2 . Ainsi après la réaction il reste 6 mol de N_2 , et 1 mol de SO_2 et ZnO , d'où :

$$\Delta H = n \Delta_r H^\circ + n (C_p(ZnO) + C_p(SO_2) + 6 C_p(N_2)) (T_f - T_i) = 0$$

$$\text{D'où : } T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p(ZnO) + C_p(SO_2) + 6 C_p(N_2)} = \boxed{1839 \text{ K}}$$

$\uparrow$
298K

On maintient bien le réacteur à $T > 1350 \text{ K} = T_{lim}$

3. On a alors 1 mol de blende dans $n_{tot} = \frac{1}{1-x}$ mol du mélange, et $\frac{x}{1-x}$ mol de silice. Donc :

$$0 = \frac{1}{n} \Delta H = \Delta_r H^\circ + \underbrace{(C_p(ZnO) + C_p(SO_2) + 6 C_p(N_2))}_{= -\left(\frac{T_f - T_i}{\Delta_r H^\circ}\right)^{-1}} + \frac{x}{1-x} C_p(SiO_2) (T_{lim} - T_i)$$

on prend $T_f = T_{lim}$

$$\text{Soit : } 0 = \Delta_r H^\circ \left[1 - \frac{T_{lim} - T_i}{T_f - T_i} \right] + \frac{x}{1-x} C_p(SiO_2) (T_{lim} - T_i)$$

$$\text{Ou encore : } \frac{x}{1-x} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_p(SiO_2)} \times \frac{(T_f - T_{lim})}{(T_{lim} - T_i)(T_f - T_i)} = 1,83$$

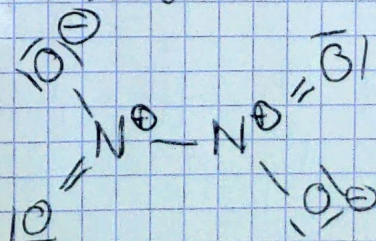
$$\text{Et donc } \frac{1}{\frac{x}{1-x} - 1} = 1,83 \Leftrightarrow \frac{1}{x} = 1 + \frac{1}{1,83} \Leftrightarrow x = \frac{1}{1 + \frac{1}{1,83}}$$

On trouve $\boxed{x = 0,65}$ la teneur maximale en silice du minerai pour que soit satisfaite la condition de température.

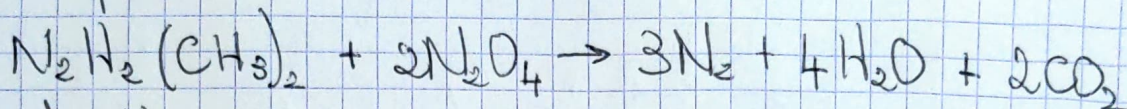
7 - Départ d'une fusée

1. N : 5 e⁻ de valence O : 6 e⁻ de valence

La formule suivante respecte l'octet :



2. On équilibre la réaction :



Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{DMHA})$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -2231 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

3. On suppose la réaction adiabatique car elle est très rapide.

Alors : $\Delta H = Q = 0$

H est une fonction d'état, on regarde deux étapes :

1) Réaction $\Delta H_1 = n_0 \times \Delta_r H^\circ$ quantité de DMHA

2) Chauffage des produits $\Delta H_2 = n_0 \times (3C_p(\text{N}_2) + 4C_p(\text{H}_2\text{O}) + 2C_p(\text{CO}_2)) \Delta T$

Or $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ d'où :

$$T_f = T_i + \Delta T = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{3C_p(\text{N}_2) + 4C_p(\text{H}_2\text{O}) + 2C_p(\text{CO}_2)}$$

AN : Si $T_i = 298 \text{ K}$ alors $\boxed{T_f = 7930 \text{ K}}$

4. a. Cela maximise l'énergie récupérée par unité de masse de carburant.

b. On a $m(\text{N}_2\text{O}_4) = 2n(\text{DMHA})$ (stoechiométrie)

Soit $\frac{m(\text{N}_2\text{O}_4)}{M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{2m(\text{DMHA})}{M_{\text{DMHA}}} \Rightarrow m(\text{N}_2\text{O}_4) = 2m(\text{DMHA}) \cdot \frac{92}{60}$

$\uparrow$ 92 g.mol⁻¹ $\uparrow$ 60 g.mol⁻¹

AN : $m(\text{N}_2\text{O}_4) = 147 \text{ t}$ et $\boxed{m_{\text{tot}} = 147 + 48 = 195 \text{ t}}$

c. $T_{\text{max}} = \frac{m_{\text{tot}}}{1 \text{ t} \cdot \text{s}^{-1}} = 195 \text{ s} = 3 \text{ min } 15 \text{ s}$. La fusée doit décoller très vite !

5. a. $E_p^1 = - \frac{1}{2} \frac{m M_T}{R_T}$

$m = 2 \times 195 = 390 \text{ t}$ masse de la fusée
 R_T rayon terrestre à Kourou

b. $E_p^2 = - \frac{1}{2} \frac{m M_T}{R_T + H}$

avec $H = 400 \text{ km}$.

c. On suppose que l'énergie thermique libérée par la réaction va permettre de faire fonctionner le moteur, il faut alors que $E_p^2 - E_p^1 \leq \Delta_r H^\circ \times n_0 = \Delta_r H^\circ \times \frac{m_{\text{pâtes}}}{M_{\text{glucose}}}$

On fait l'AN: $E_p^2 - E_p^1 = 1,44 \cdot 10^{12} \text{ J}$

Et: $\Delta_r H^\circ \cdot n_0 = 1,78 \cdot 10^{12} \text{ J}$

Il y a assez de carburant mais seulement si le moteur a un très bon rendement.

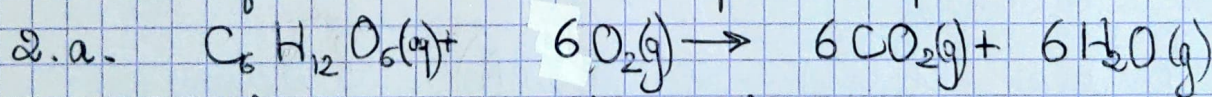
8 - Cuisson des pâtes

1. a. Il lui faut gagner de l'énergie potentielle de pesanteur: si la personne fournit un travail W on lui applique le th de l'énergie mécanique dans R_T galiléen:

$$\underbrace{\Delta E_c}_{=0} + mg(z_{\text{sauvienne}} - z_{\text{mer}}) = W$$

D'où le travail à fournir $W = mg(z_{\text{sauvienne}} - z_{\text{mer}})$
 $= 1,0 \cdot 10^6 \text{ J} = 1000 \text{ kJ}$

b. Il faudra donc 3000 kJ pour ce repas.



b. Enthalpie standard de réaction par la loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$= -2538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour avoir $E = 3000 \text{ kJ}$ il faut consommer:

$$n_0 = \frac{E}{|\Delta_r H^\circ|} = 1,18 \text{ mol de glucose}$$

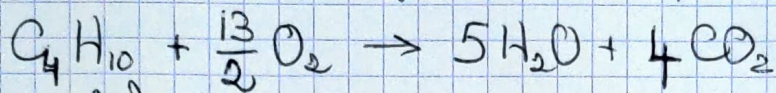
Soit $m = M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times n = 213,4 \text{ g}$

On encore, comme il y a 70% de glucose dans les pâtes:

$$m_{\text{pâtes}} = \frac{m}{0,7} = 304 \text{ g de pâtes.}$$

(ça fait un peu beaucoup mais de ne mangent rien d'autre)

3. le gaz va apporter l'énergie de cuisson par sa combustion:



On calcule par la loi de Hess $\Delta_r H^\circ = -2658 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Notons n la quantité de butane brûlée, et m la masse d'eau à évaporer. En considérant le système {gaz + eau} on a

$$\begin{aligned}\Delta H &= n \cdot \Delta_r H^\circ + m \times \Delta_{\text{vap}} H^\circ \\ &= 0 \text{ si on considère l'évolution adiabatique et à } T \text{ constante.}\end{aligned}$$

Or il faut évaporer 100g d'eau pour 100g de pâtes et on a 100 personnes donc $m = 100 \times 308 \text{ g} = 30,8 \text{ kg}$.

$$\text{D'où } n = \frac{m \Delta_{\text{vap}} H^\circ}{|\Delta_r H^\circ|} = 26,1 \text{ mol.}$$

Soit une ~~volume~~^{masse} de butane $m_B^{\text{nécessaire}} = M_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \times n = 1,51 \text{ kg}$.

$$\text{Or on a un volume } V = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \pi \times h = \pi \times \left(\frac{0,35}{2}\right)^2 \times 0,5 = 0,048 \text{ m}^3$$

D'où, comme la bouteille est remplie à 80%:

$$\begin{aligned}m_B^{\text{disponible}} &= 0,8 \times V \times \rho \leftarrow 600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 0,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 23 \text{ kg}\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Il y a largement assez de butane !