

Energie chimique

Chapitre 4

I - Premier principe (révisions)

1 Mesure de capacités thermiques

L'énergie interne des phases condensées (solides et liquides) ne dépend quasiment que de la température ; la détermination de leur capacité thermique est donc essentielle. On utilise pour ce faire des récipients calorifugés type vases Dewar constitués d'une double paroi de verre contenant du vide et dont la face intérieure est recouverte d'une pellicule argentée.

1. Les parois du récipient sont alors diathermes : justifiez cette propriété vis-à-vis de la constitution du récipient. On rappelle cela signifie que la paroi empêche les transferts thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du vase Dewar.
2. On considère un calorimètre contenant une masse m_1 d'eau à la température T_1 (Figure 1). La capacité thermique massique de l'eau c_e est connue. À l'instant initial, on plonge dans le calorimètre un corps (ou un liquide) de masse m_2 , porté à la température T_2 , dont on souhaite connaître la capacité thermique massique c . À l'équilibre la température finale est T_f . Le système considéré est l'ensemble {eau + corps}.
 - (a) Décrire l'état initial et l'état final du système.
 - (b) Exprimer ΔU , ΔE_c , W et Q et en déduire l'expression de c .
 - (c) Effectuer l'application numérique sachant que pour du cuivre : $m_2 = 200 \text{ g}$, $T_2 = 100^\circ\text{C}$, $m_1 = 1 \text{ kg}$, $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_f = 21.5^\circ\text{C}$, $c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
3. La détermination de la capacité thermique c (supposée indépendante de la température) d'un liquide peut également se faire à l'aide de l'effet Joule. Une résistance de valeur R soumise à une tension de valeur efficace E est plongée dans une masse m_3 du liquide à étudier. À l'instant initial le liquide est à la température T_3 , après une durée Δt de chauffage, le liquide est à la température T_f . Le système considéré est uniquement le {liquide}.
 - (a) Décrire l'état initial et l'état final du système.
 - (b) Rappeler la définition d'une tension efficace.
 - (c) En déduire une expression de ΔU , ΔE_c , W et Q durant la transformation.
 - (d) Déterminer l'expression de c en fonction des données.

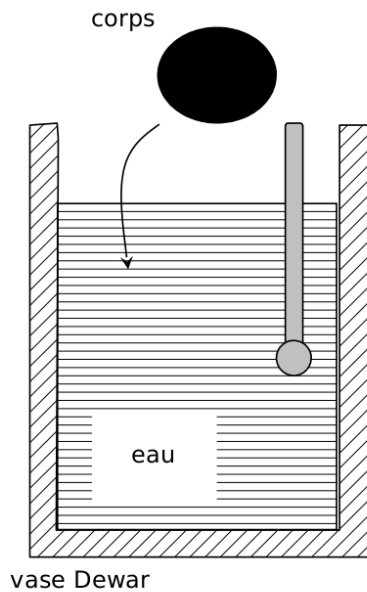


Figure 1

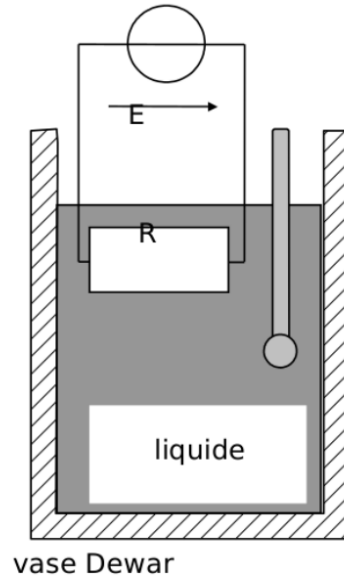


Figure 2

4. On utilise une résistance de $50\ \Omega$ alimentée par une tension de $20\ \text{V}$. Après 10 minutes de chauffage, on mesure une élévation de température de $5\ \text{K}$ dans les $200\ \text{g}$ d'huile introduits dans le calorimètre.
 - (a) Quelle est la puissance électrique dissipée par effet Joule ?
 - (b) En déduire la capacité calorifique de l'huile étudiée.
5. Si l'on prend en compte le fait que le vase Dewar, le thermomètre et l'agitateur voient également leur énergie interne augmenter lors des mesures précédentes, comment faut-il modifier les relations obtenues pour en tenir compte ? On notera C_M leur capacité calorifique.

2 Chute d'un grêlon

Les grêlons se forment dans les nuages d'orage. Dans les tropiques, ces nuages peuvent monter jusqu'à une altitude de $18\ \text{km}$, mais les grêlons ne commencent à fondre que lorsqu'ils passent en-dessous de $5\ \text{km}$ (altitude de l'isotherme 0°C). Ils acquièrent très rapidement dans leur chute une vitesse constante. On donne la chaleur latente de fusion de l'eau $L = 333\ \text{kJ kg}^{-1}$ (à 0°C).

On considère un grêlon qui commence à chuter et à fondre à une altitude de $5\ \text{km}$. On suppose que le grêlon reste à une température de 0°C au cours de sa chute.

1. (a) Quelle force $\vec{f}$ permet au grêlon de garder une vitesse constante ?
- (b) Exprimer $\vec{f}$ en fonction des paramètres du problème.

2. (a) En appliquant le premier principe au grêlon, relier le transfert thermique Q de l'air vers le grêlon à la fraction massique x de glace qui fond au cours de la chute. Peut-on déterminer la fraction massique x ?
- (b) Appliquer le premier principe au système {grêlon + atmosphère}, en supposant l'atmosphère immobile et de température constante. En déduire la fraction massique x du grêlon qui a fondu.

3 Expérience de Rüchardt

La méthode de Rüchardt permet de déterminer le rapport γ des capacités thermiques d'un gaz parfait à pression et à volume constants, en étudiant (voir figure) le mouvement d'une bille dans un tube en verre. La bille métallique, de diamètre très voisin de celui du tube, se comporte comme un piston étanche. On néglige les frottements. Lorsqu'on lâche la bille dans le tube de section s , on observe des oscillations autour d'une position d'équilibre. La méthode consiste à mesurer la période des oscillations τ de la bille dans le tube ou, ce qui est équivalent, la période τ des oscillations de la pression de l'air contenu à l'intérieur de la bouteille. Pour cela, on enregistre la pression à l'aide d'un capteur de pression pendant environ 25 s. L'air est assimilé à un gaz parfait.

Données : $m = 20$ g (masse de la bille), $P_0 = 1$ bar et $T_0 = 293$ K (pression et température de l'air atmosphérique), $s = 2$ cm² (section intérieure du tube) et $V_0 = 10$ L (volume total de la bouteille, pour $x = 0$).

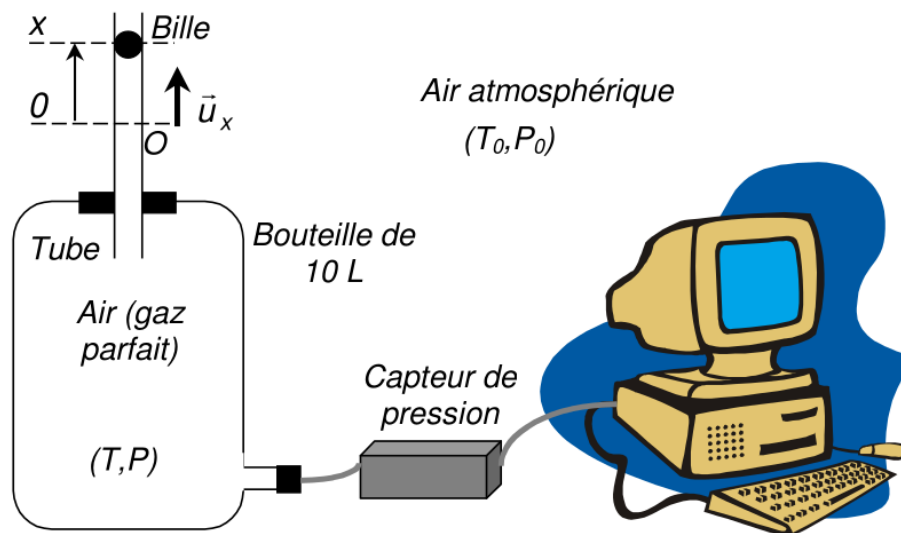


Figure 1: Méthode de Rüchardt.

1. D'un point de vue thermodynamique, les compressions et détente du gaz à l'intérieur de la bouteille sont considérées comme pratiquement réversibles et adiabatiques. Les écarts de pression et de volume étant faibles, on approxime la variation de volume dV par $V - V_0$ et dP par $P - P_{eq}$.
 - (a) Rappeler les lois de Joule pour les gaz parfaits.
 - (b) Rappeler la relation de Mayer et la démontrer.
 - (c) Démontrer ensuite la relation de Laplace.
 - (d) Utiliser cette relation pour déterminer $P - P_{eq}$ en fonction de dV , puis de x .
2. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par la variable x . Quelle est la période τ des oscillations de pression ?
3. On mesure $\tau = 1.2 \text{ s}$.
 - (a) Déterminer la valeur de γ .
 - (b) On rappelle que la valeur théorique pour un gaz parfait diatomique est $\gamma = \frac{7}{5}$. Commenter la valeur obtenue. Quels peuvent être les problèmes d'ordre expérimental rencontrés ?

II - Enthalpie standard de réaction

4 Température de flamme

La réaction de combustion de l'hydrogène s'écrit :



Cette réaction a lieu avec une température initiale de $T_i = 300 \text{ K}$ et on note ξ son avancement. Dans toute la suite, on suppose que la combustion se déroule dans une enceinte calorifugée et un piston mobile, lui aussi calorifugé permet de maintenir la pression P_0 constante.

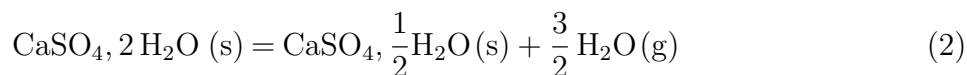
1. Citer une application industrielle mettant en jeu cette réaction.
2. Que vaut l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$? Elle sera par la suite supposée indépendante de la température.

- On suppose la combustion totale et on note n_{0,H_2} et n_{0,O_2} les quantités de matière initiales respectives en dihydrogène et dioxygène de manière à ce que le réactif limitant soit le dioxygène. Exprimer la température T_f atteinte par le mélange en fin de combustion en fonction des données du problème.
- Dans quelle(s) condition(s) la température atteignable au cours de cette combustion est-elle maximale ? La calculer.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241.8 \text{ kJ/mol}$; $C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 34 \text{ J/K/mol}$; $C_{pm}(\text{H}_{2(g)}) = 29 \text{ J/K/mol}$; $L_{vap}(\text{H}_2\text{O}) = 2257 \text{ kJ/kg}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$.

5 Production du plâtre

La déshydratation du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ permet d'obtenir le plâtre $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. La réaction totale suivante est pratiquée à 400°C :



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de déshydratation, en supposant les enthalpies standard de réaction indépendantes de la température. Conclure sur la nécessité ou non de chauffer le réacteur.
- Quelle est l'énergie nécessaire Q pour produire un sac de plâtre classique du commerce, pesant $m_p = 40 \text{ kg}$, si on introduit le gypse à 298 K dans le four ?
- Pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction, on réalise la combustion du charbon à 400°C :



Le charbon et l'air nécessaires sont introduits dans le foyer à la température de 298 K . On utilise le double de la quantité d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Le rendement thermique r_{th} du four est de 80% (pertes d'isolation...), quelle masse de charbon m_C faut-il brûler pour produire ce sac de plâtre ?

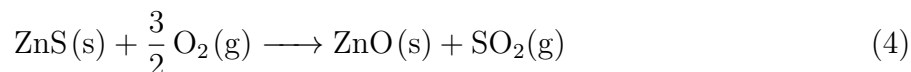
On donne les grandeurs thermodynamiques à 298 K , supposées indépendantes de la température : ainsi que la masse molaire du plâtre $M_p = 145 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et du carbone

Espèce	Gypse	Plâtre	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ en } \text{kJ mol}^{-1}$	-2021	-1575	-241,8	-393,5		
$C_{p,m}^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	186			33,6	37,1	29,1

$M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la capacité thermique molaire du charbon à pression constante $C_{p,m}^C = 8.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6 Métallurgie du zinc

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : une opération de grillage du sulfure de zinc (ou "blende") ZnS en oxyde de zinc ZnO , puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermodynamiques de l'opération de grillage de la blende qui consiste à transformer le sulfure de zinc, à une température de 1350 K, selon le bilan :



On donne à 298 K :

	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-348	-203	-297			
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

1. Calculer l'enthalpie de réaction à 298 K.
2. La réaction est autoentretenue si l'énergie libérée par la réaction permet de maintenir la température du mélange à $T > 1350$ K. On suppose dans un premier temps que le sulfure de zinc est pur. On fait réagir 1 mole de blende avec la quantité stoechiométrique d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0.2 en $\text{O}_2(\text{g})$ et 0.8 en $\text{N}_2(\text{g})$ approximativement). En supposant le réacteur monobare et adiabatique, calculer la température atteinte par le mélange réactionnel. Conclure.
3. En fait, la blende n'est pas pure et contient une fraction molaire x de silice SiO_2 . Quelle doit être la teneur en silice maximale x du minerai pour que la réaction demeure auto-entretenue ?

7 Départ d'une fusée

En propulsion spatiale, les réactifs de propulsion sont nommés propergol, mélange de combustibles oxydants et combustibles réducteurs, nommés ergols. Par réaction de combustion, le mélange gazeux produit subira ensuite une détente dans une tuyère pour fournir la force de poussée nécessaire. On utilise par exemple un propergol liquide formé par le 1,1-diméthylhydrazine $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ (DMHA) et le tétraoxyde de diazote N_2O_4 , car ils s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre (on parle d'hypergolicité de ces deux liquides).

1. Donner la formule de Lewis de N_2O_4 , en précisant au préalable le nombre d'électrons de valence de ses atomes constitutifs.

2. La réaction de combustion forme du diazote, de la vapeur d'eau et du dioxyde carbone. Ecrire l'équation de la réaction et calculer son enthalpie standard à 298 K.
3. Cette combustion est très rapide et les composés formés restent non dissociés à haute température. Déterminer la température maximale théorique des gaz issus de la combustion totale du mélange stoechiométrique DMHA- N_2O_4 (l).
4. Le premier étage de la fusée Ariane IV contient 48 t de DMHA.
 - (a) Les deux réactifs sont embarqués en proportions stoechiométriques. Expliquer pourquoi.
 - (b) En déduire la masse de propergol des réservoirs.
 - (c) Le bloc propulseur consomme $1\text{t}\cdot\text{s}^{-1}$ de propergol liquide. En déduire la durée maximale de fonctionnement du propulseur.
5. La fusée Ariane, décolle de la surface à Kourou en Guyane, avec à son bord un équipage pour la station spatiale internationale ! On suppose que le carburant représente la moitié de la masse de la fusée.
 - (a) Déterminer son énergie potentielle gravitationnelle à la surface de la Terre.
 - (b) Faire de même lorsque la fusée est arrivée à l'ISS.
 - (c) La fusée a-t-elle assez de carburant pour rejoindre l'ISS ?

Données :

- Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C :12 ; O :16 ; N :14 ; H :1
- Enthalpies standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: DMHA : 51.6 ; N_2O_4 : -19.5 ; H_2O : -241.8 ; CO_2 : -393.5
- Capacités thermiques massiques à pression constante en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: H_2O : 33.6 ; CO_2 : 37.1 ; N_2 : 27.9
- Masse de la Terre : $5.97 \times 10^{24} \text{ kg}$
- Altitude de l'ISS : 400 km
- Distance de Kourou au centre de la Terre : 6 378 km

8 Cuisson des pâtes

Cet exercice fait appel à une démarche de résolution de problème, et nécessite en particulier de proposer une modélisation physique et/ou chimique sur la base d'hypothèses que l'on prendra soin de préciser et de commenter.

Vous organisez une randonnée au sommet de la Soufrière et devez prévoir de nourrir une centaine de personnes la veille au soir. Afin d'aller au plus simple, vous choisissez de préparer des pâtes. Sur le paquet, il est indiqué que le contenu en carbohydrates est de 70 g pour 100 g de pâtes. On supposera que ces carbohydrates correspondent à du glucose de formule chimique $C_6H_{12}O_6$.

Sur le paquet, il est également indiqué qu'il faut utiliser 1 L d'eau de cuisson pour 100 g de pâtes. Au cours de la cuisson, une partie de l'eau, estimée à 10 %, est vaporisée.

Pour apporter l'énergie, vous disposez d'une bouteille de butane C_4H_{10} , cylindrique, de diamètre 35 cm et de hauteur 50 cm, remplie à 80 % de butane liquide. Lorsque le robinet de la bouteille est ouvert, le butane se vaporise sous l'effet de la détente, et sort à l'état gazeux.

1. (a) Estimer l'énergie nécessaire pour une personne de 70 kg pour monter au sommet de la Soufrière depuis la côte.
- (b) En plus de cela, une personne adulte a besoin d'environ 2000 kJ par repas pour le fonctionnement normal de son métabolisme. En déduire l'apport énergétique dont elle aura besoin pendant le repas.
2. (a) Dans le corps humain, le glucose que l'on consomme, $C_6H_{12}O_6$ réagit avec le dioxygène que l'on respire pour former de l'eau et du dioxyde de carbone (que l'on expire). Écrire la réaction chimique associée.
- (b) En déduire la quantité de pâtes que chaque personne doit consommer afin de pouvoir réaliser cette ascension.
3. Avez-vous assez de gaz pour nourrir votre groupe ?

Données :

- Enthalpies de formation à 25 °C : $\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s)) = -1273.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}(g)) = -124.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique du butane : $\rho_l = 0.60 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ sous forme liquide, et $\rho_g = 2.7 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ sous forme gazeuse.
- Masse molaires : butane $M = 58.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; glucose : $M = 180.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Enthalpie de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^\circ = 2250 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Capacité thermique de l'eau liquide : $c = 4.18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Altitude de la Soufrière : $h = 1467 \text{ m}$