
DM N°2

Thermochimie : applications du premier principe

Lycée LANGEVIN - WALLON

13 septembre 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 6 pages numérotées 1/6, 2/6, ... 6/6.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Le sujet comporte :

- 2 exercices d'annale de chimie.

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numérotter les questions.



Fig. 1 – Carte mémoire de thermochimie : premier principe

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.

LE PHOTO-COPILLAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

UN RÉSULTAT NON ENCADRÉ NE SERA PAS PRIS EN COMPTE.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

1 2015 E3A MP Physique Chimie

1.1 Propulsion de la sonde

Dans le domaine de l'astronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme comburant.

Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergol lorsqu'un composé est employé seul et de propergol lorsque l'association d'ergols permet la réaction chimique.

Pour la propulsion de ROSETTA, la monométhylhydrazine est utilisée en association avec le peroxyde d'azote.

Données :

- potentiel standard : $E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\circ = -0,20 \text{ V}$,
- enthalpie standard de formation :
 - $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4(\ell)) = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- masse volumique : $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,
- masse molaire :
 - $M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - $M_{\text{CH}_6\text{N}_2} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - $M_{\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - $M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

1.1.1 Décomposition de l'hydrazine

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux : $3 \text{N}_2\text{H}_4(\ell) \longrightarrow 4 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$.

1. Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.
2. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.
3. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

4. Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{\text{N}_2\text{H}_4}$, $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$, V_0 et $\Delta_r H^\circ$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1 \text{ L}$.
5. En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie $E = 24 \text{ MJ}$) d'un satellite sur son orbite.

1.2 Intérêt des propergols

La monométhylhydrazine CH_6N_2 et la diméthylhydrazine asymétrique $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, molécules dérivées de l'hydrazine, sont des propergols pour fusées utilisés notamment par le programme spatial européen ARIANE en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 qui est le comburant.

Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par sa combustion pour un gramme de mélange stoechiométrique propergol/comburant.

6. Sachant que la réaction de N_2O_4 avec chacune des hydrazines CH_6N_2 et $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire les équations bilan des réactions correspondantes (avec un coefficient stoechiométrique unité pour la molécule dérivée de l'hydrazine).
7. Déterminer littéralement la quantité de matière n_1 de monométhylhydrazine contenue dans $m_0 = 1\text{ g}$ de mélange stoechiométrique monométhylhydrazine / peroxyde d'azote. Effectuer l'application numérique.
8. En déduire la quantité de matière $n_{1, \text{gaz}}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme de ce mélange.
9. Déterminer de même la quantité de matière $n_{2, \text{gaz}}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme du mélange diméthylhydrazine asymétrique / peroxyde d'azote.
10. Déduire du rapport $\frac{n_{1, \text{gaz}}}{n_{2, \text{gaz}}}$ le meilleur propergol.

2 2016 E3A PSI Physique Chimie

2.1 Autour de la chimie des carburants

2.1.1 Étude de la combustion complète du gazole

Lire le texte fourni en ANNEXE 1 et intitulé « la combustion des carburants » puis répondre aux questions suivantes.

11. Écrire la réaction de combustion complète de gazole dans l'air : les affirmations des lignes 15 à 19 sont-elles valides ?
12. Le taux d'émission de CO_2 (indiqué sur le document 2 en ANNEXE 1) est-il en accord avec la consommation du véhicule ?
13. Vérifier qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Quelle est la molécule oxydée ? Justifier.
14. Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à cette transformation chimique. On fera le calcul à partir d'une équation de réaction écrite pour un coefficient de 1 pour le gazole. L'affirmation des lignes 21 à 25 est-elle valide ?
15. **Pour les 5/2 :** Justifier thermodynamiquement que la réaction est totale à 298 K.
16. Déterminer et calculer la température de flamme adiabatique maximale T_F liée à cette transformation.
17. La température de flamme réellement atteinte est en général plus faible. Proposer des explications.

Annexes

Élément	H	C	N	O
Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	16,0
Numéro atomique	1	6	7	8
Électronégativité	2,20	2,55	3,04	3,44

Composition de l'air : 3,7 mol de N_2 pour 1,0 mol de O_2 .

Données thermodynamiques à 298 K

:

Composé	gazole(l)	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-245	0	-393	-242	0
c_{Pm}° ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	224,6	29,4	44,2	30,0	27,9
S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	329	205	214	189	192

Analyse de document

ANNEXE 1 :**DOCUMENT 1 : Texte extrait du site de l'association adilca : www.adilca.com ©**

Association pour la Diffusion d'Informations sur les Lois physiques de l'Automobile.

Association à but non lucratif créée en mai 2000 à l'initiative d'anciens élèves des sections scientifiques du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris.

LA COMBUSTION DES CARBURANTS**Les carburants**

C'est la proportion des composants qui permet de distinguer les carburants.

- 5 L'analyse en laboratoire d'un échantillon de gazole pur non additif montre que celui-ci est constitué (en masse) de 87 % de carbone (symbole chimique C) et 13 % d'hydrogène (symbole chimique H) [...] Ces proportions permettent d'établir les formules chimiques fictives de chacun de ces carburants, formules qui seront utilisées par la suite pour calculer tous les autres paramètres de la combustion. Ainsi, le gazole a pour formule chimique fictive $C_{7,25}H_{13}$, l'essence C_7H_{16} , le GPL $C_{3,5}H_9$.
- 10

La combustion des hydrocarbures

La *stoéchiométrie* désigne l'étude des proportions idéales d'éléments qui autorisent une réaction chimique complète, "propre" et sans gaspillage.

- 15 Les lois de la stoéchiométrie appliquées à la combustion des hydrocarbures nous montrent que pour brûler 1 kg de gazole, il faut disposer de 14,3 kg d'air (soit, étant donné la composition de l'air, 10,9 kg de diazote et 3,4 kg de dioxygène) ; la réaction produit 10,9 kg de diazote (ce gaz étant chimiquement neutre, il n'a pas participé à la combustion), 3,2 kg de dioxyde de carbone (CO_2) et 1,2 kg d'eau (H_2O). [...]
- 20

L'énergie libérée par la combustion

- Connaissant la composition massique d'un hydrocarbure, il est alors facile d'en déduire l'énergie qu'il peut libérer lors de sa combustion la combustion d'un kg de gazole de formule $C_{7,25}H_{13}$ libère une énergie nette d'environ 42 millions de joules, soit, compte tenu de la masse volumique du produit (840 kg.m^{-3}), environ 35 millions de joules par litre [...]
- 25

La combustion en conditions réelles

S'agissant de la combustion des carburants dans le cadre du fonctionnement d'un moteur d'automobile, une stoéchiométrie parfaite est toujours difficile à garantir.

- 30 En effet, non seulement le carburant peut présenter des différences de composition selon les pays et les distributeurs, mais en plus, la masse d'air introduite dans le moteur, jamais parfaitement pure, varie en permanence en fonction de la température ambiante et de la pression atmosphérique.

35 Les rejets polluants

Lorsque les lois de la stoéchiométrie sont respectées, les gaz d'échappement ne contiennent que de l'azote gazeux (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau à l'état de vapeur (H_2O). Mais que se passe-t-il lorsque les lois de la stoéchiométrie ne sont plus respectées ?

- 40 Pour simplifier le problème, considérons deux configurations opposées : mélange riche (trop de carburant, pas assez d'air) et mélange pauvre (peu de carburant, trop d'air).
Dans la première configuration, certains atomes qui constituent la molécule d'hydrocarbure ne trouvent pas de "partenaire oxygène" en nombre suffisant puisque l'air manque, ils ne sont donc pas oxydés complètement et se retrouvent dans les gaz d'échappement sous forme de particules carbonées, d'hydrocarbures imbrûlés (symbole chimique HC) ou de monoxyde de carbone (symbole chimique CO), gaz qu'il ne faut surtout pas confondre avec le CO_2 : l'un est très toxique, l'autre pas du tout.
- 45 Dans la seconde configuration, un excès d'air (c'est toujours le cas lorsque le moteur est suralimenté) fortement comprimé à température élevée (c'est particulièrement le cas des moteurs diesel) peut entraîner la formation de monoxyde d'azote (symbole chimique NO), suite à une réaction entre l'oxygène (O_2) et l'azote (N_2) de l'air aspiré. Une fois expulsé, le monoxyde d'azote présente la particularité de se transformer spontanément en dioxyde d'azote (symbole chimique NO_2), générant au passage une mutation de l'oxygène atmosphérique en ozone (symbole chimique O_3), deux gaz très toxiques pour les organismes vivants.
- 50

DOCUMENT 2 : Fiche technique partielle d'une voiture diesel :

Réservoir : 45 L
Consommation moyenne : 4,5 L aux 100 kms
Emission de CO_2 : 121 g / km