

Thermodynamique PTSI et thermochimie

Question de cours

Énoncer le premier principe de la thermodynamique sous forme différentielle.

Exercice 1 : Capacité thermique massique du cuivre

Dans un calorimètre dont la valeur en eau vaut $\mu = 41$ g, on verse 100 g d'eau. Une fois l'équilibre thermique atteint, la température mesurée est de 20 °C. On plonge alors un barreau métallique de cuivre de masse 200 g à une température initiale de 60 °C. À l'équilibre final, la température est de 30 °C. Déterminer la capacité thermique massique du métal.

La capacité thermique massique de l'eau vaut $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On suppose que toutes les capacités thermiques sont constantes dans le domaine de température considéré.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

Le système considéré est constitué du calorimètre, de l'eau qu'il contient et du barreau de cuivre. La transformation dans le calorimètre peut être considérée comme adiabatique, et comme il n'y a pas de travail fourni au système, le premier principe donne

$$\Delta H = Q + W_{\neq p} = 0.$$

Par additivité de l'enthalpie, la variation totale d'enthalpie est la somme de celles de l'eau, du calorimètre et du métal. Comme il s'agit de phases condensées changeant de température, on a

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{Cu}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{\text{F}} - T_{\text{eau}}) + \mu c_{\text{eau}} (T_{\text{F}} - T_{\text{eau}}) + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_{\text{F}} - T_{\text{Cu}})$$

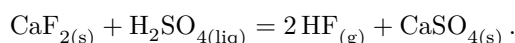
en décrivant le calorimètre par sa valeur en eau μ . Finalement,

$$c_{\text{Cu}} = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (T_{\text{F}} - T_{\text{eau}})}{m_{\text{Cu}} (T_{\text{F}} - T_{\text{Cu}})} = 9,8 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Un raisonnement par une transformation auxiliaire en trois étapes est également possible, mais plus fastidieux, et surtout pas nécessaire ici.

Exercice 2 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique, préalablement préchauffés à la température de 573 K sous 1 bar. Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

- 1 - Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
- 2 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Dans la suite, on approximera la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K.
- 3 - Déterminer l'état final dans le réacteur (masse des solides et pression totale).
- 4 - Déterminer l'énergie thermique libérée par la réaction.
- 5 - Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données thermodynamiques à 298 K : enthalpie standard de formation, capacité thermique molaire standard et masse molaire.

Composé	CaF _{2(s)}	H ₂ SO _{4(liq)}	HF _(g)	CaSO _{4(s)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1228,0	-814,0	-271,1	-1430,0
C_p° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	67,0	138,9	29,1	100,0
M (g · mol ⁻¹)	78,1	98,0	20,0	136,0

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Chauffage à pression constante donc $\Delta H = Q = C_p \Delta T$. Comme on est à la pression standard on utilise directement les grandeurs standard,

$$Q = \frac{m_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaF}_2}} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ \Delta T + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \Delta T = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Attention à tout justifier!

2 Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique.

3 Bilan de matière conduit à CaF₂ limitant, d'où à l'état final

$$\begin{cases} n_{\text{CaF}_2} = 0 \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,92 \text{ kg} \\ n_{\text{HF}} = 5,63 \cdot 10^3 \text{ mol} \\ n_{\text{CaSO}_4} = 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad m_{\text{CaSO}_4} = 383 \text{ kg} \end{cases}$$

La pression finale se déduit de la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{4 n_{\text{HF}} R T}{\pi d^2} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

4 On parle de transfert thermique **libéré** et non pas **à fournir**, donc attention au signe : la réaction est endothermique, il faut donc fournir effectivement un transfert thermique.

$$Q_r = -\xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ = n_{\text{CaF}_2} \Delta_r H^\circ = -1,97 \cdot 10^8 \text{ J}$$

5 Non : la réaction est endothermique.

Thermodynamique PTSI et thermochimie

Question de cours

Indiquer le sens réel des échanges d'énergie pour une pompe à chaleur. Définir son efficacité. Établir le théorème de Carnot.

Exercice 1 : Cheminée au bioéthanol

[oral CCP]

Les cheminées au bioéthanol constituent une alternative aux cheminées à bois traditionnelles. La combustion de l'éthanol C_2H_5OH dans l'air produit des flammes d'une trentaine de centimètres de haut.

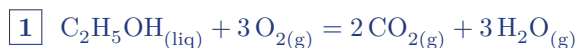
- 1 - Ecrire l'équation de combustion de l'éthanol. Les produits sont formés à l'état gazeux.
- 2 - Définir et calculer l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ$.
- 3 - Calculer la masse d'air nécessaire à la combustion de 1,5 L d'éthanol.
- 4 - Déterminer la température de flamme T_f , c'est-à-dire la température atteinte par le milieu réactionnel en négligeant tout transfert thermique avec l'extérieur. La température initiale vaut $T_i = 298\text{ K}$.
- 5 - En hiver, une pièce de 30 m^2 doit être chauffée avec une puissance $P = 3\text{ kW}$. Quel volume V_0 de bioéthanol faudrait-il brûler par heure pour chauffer la pièce par ce seul moyen ? Commenter.

Données :

- ▷ masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ;
- ▷ masse volumique, enthalpie standard de formation et capacité thermique molaire standard à pression constante (à 298 K) :

	$C_2H_5OH_{(liq)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	789	0,60	1,80	1,31	1,25
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-277,0	-241,8	-393,5	0	0
C_P° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	111	33,6	37,1	29,4	29,1

Éléments de correction de l'exercice 1 :



2 Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) - 3 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(liq)}) = -1,24 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 Quantité de matière contenue dans $V = 1,5\text{ L}$ d'éthanol :

$$n = \frac{V \times \rho}{M} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 789}{(24 + 6 + 16)10^{-3}} = 25,7 \text{ mol}.$$

Quantité de matière minimale de dioxygène nécessaire : $3n$.

Masse d'air nécessaire :

$$m_{\text{air}} = 3nM_{O_2} + 4 \times 3nM_{O_2} = 11,1 \text{ kg}$$

4 On se place dans les conditions stoechiométriques et on raisonne en deux temps : d'abord la réaction à $T_i = 298\text{ K}$ puis le chauffage des produits de T_i à T_f sans oublier le diazote,

$$\Delta H = 0 = n\Delta_r H^\circ + [2nC_P^\circ(CO_2) + 3nC_P^\circ(H_2O) + 12nC_P^\circ(N_2)](T_f - T_i)$$

ce qui donne

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(CO_2) + 3C_P^\circ(H_2O) + 12C_P^\circ(N_2)} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ K}$$

C'est énorme !

Attention au nombre « stœchiométrique » du diazote : comme celui de O_2 est 3, alors $3n$ moles de O_2 ont été consommées, et comme on a mis de l'air elles étaient accompagnées de $4 \times 3n = 12n$ moles de diazote.

5 Transfert thermique cédé à la pièce par la réaction : $Q = n \Delta_r H^\circ$, donc puissance de chauffage en ramenant à un intervalle de temps Δt :

$$P = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n \Delta_r H^\circ}{\Delta t} = \frac{V \rho \Delta_r H^\circ}{M \Delta t}$$

Ainsi

$$V = \frac{P M \Delta t}{\rho \Delta_r H^\circ} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,5 \text{ L}$$

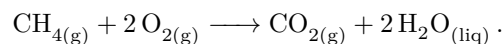
Cela semble donc assez efficace.

Thermodynamique PTSI et thermochimie

Exercice 1 : Combustion du gaz naturel

On s'intéresse au potentiel du gaz naturel utilisé comme combustible comparativement au pétrole. On appelle « tonne équivalent pétrole » (symbole TEP) l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à 298 K sous 1 bar : 1TEP = 42 GJ.

Le gaz naturel sera modélisé par un gaz parfait de méthane CH_4 pur, dont on considère la combustion d'un volume $V_0 = 1,00 \text{ m}^3$ à la pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$ et à la température $T_0 = 298 \text{ K}$. La combustion dans le dioxygène s'écrit



Données :

- ▷ Masse molaire du méthane : $16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ▷ Enthalpies standard de formation à 298 K, exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Espèce	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
$\Delta_f H^\circ$	-74,4	0	-393,5	-285,8

- 1 - Justifier précisément que l'enthalpie standard de formation du dioxygène est nulle à la température considérée.
- 2 - Déterminer l'enthalpie de réaction de combustion du méthane, notée $\Delta_r H^\circ$.
- 3 - Calculer la quantité de matière n_0 de méthane contenue dans l'enceinte.
- 4 - Calculer l'énergie libérée par la combustion isotherme isobare de cette quantité de méthane en la supposant totale.
- 5 - Rappeler les deux principaux constituants de l'air sec et leurs proportions. En déduire le volume d'air nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.
- 6 - Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP.
- 7 - Conclure : à masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

Éléments de correction de l'exercice 1 :

- 1 Corps pur simple pris dans son état standard.
- 2 Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 3 Loi des GP : $n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = 40,4 \text{ mol}$.
- 4 $Q = n_0 \Delta_r H^\circ = 3,6 \cdot 10^4 \text{ kJ}$.
- 5 Azote à 78 %, dioxygène à 21 % et d'autres choses, en particulier de l'argon à 1 %. Pour brûler n_0 mol de méthane il faut $2n_0$ mol de dioxygène, soit $2,00 \text{ m}^3$. En raisonnant avec 20 % de dioxygène, on en déduit qu'il faut 10 m^3 d'air pour assurer la combustion totale.
- 6 On cherche m telle que $Q = 1 \text{ TEP}$:

$$Q = \frac{m}{M} \Delta_r H^\circ \quad \text{soit} \quad m = \frac{MQ}{\Delta_r H^\circ} = 750 \text{ kg}$$

- 7 Le méthane est plus efficace.

Exercice 2 : Formation de la neige artificielle**[adapté oral CCP]**

La neige artificielle est obtenue en pulvérisant de fines gouttes d'eau liquide à $T_1 = 10^\circ\text{C}$ dans l'air ambiant à $T_a = -15^\circ\text{C}$. On suppose que cette goutte reçoit de la part de l'air extérieur, pendant la durée dt , un transfert thermique $\delta Q = h [T_a - T(t)] S dt$ où $h = 65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ est un coefficient phénoménologique dit conducto-convectif, et S est la surface de la goutte.

Données :

- ▷ masse volumique de l'eau liquide $\rho = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- ▷ capacité thermique massique à pression constante $c_P = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ enthalpie massique de fusion de la glace $\ell_{\text{fus}} = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1 - Dans un premier temps la goutte d'eau supposée sphérique de rayon $R = 0,20 \text{ mm}$ se refroidit en restant liquide. Établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.

2 - En déduire la durée t_1 au bout de laquelle $T(t)$ est égale à $T_0 = -5,0^\circ\text{C}$.

3 - Lorsque la goutte atteint la température $T_0 = -5,0^\circ\text{C}$, la surfusion cesse : la goutte est partiellement solidifiée et sa température devient égale à $0,0^\circ\text{C}$. Calculer la fraction x de liquide restant à solidifier en supposant la transformation très rapide et adiabatique.

4 - Au bout de combien de temps t_2 la goutte est-elle complètement solidifiée ?

Éléments de correction de l'exercice 2 :

En oral, seule était rappelée la loi de Newton : flux conducto-convectif $\Phi = h [T_a - T]$.

1 Premier principe appliqué à la goutte pendant dt (transfo monobare) :

$$dH \underbrace{=}_{\text{échanges}} h [T_a - T(t)] 4\pi R^2 dt \underbrace{=}_{\text{liquide}} \frac{4}{3}\pi R^3 \rho c_P dT$$

d'où

$$\frac{dT}{dt} + \frac{3h}{\rho R c_P} T = \frac{3h}{\rho R c_P} T_a$$

et évidemment on pose $\tau = \rho R c_P / 3h$.

2 ▷ Solution particulière : $T_{\text{part}} = T_a$;

▷ Solution homogène : $T_{\text{hom}} = A e^{-t/\tau}$;

▷ Détermination de la constante sur la solution **complète** :

$$T(0) \underbrace{=}_{\text{sol}} T_a + A \underbrace{e^{-t/\tau}}_{\text{CI}} = T_1$$

d'où

$$T(t) = T_a + (T_1 - T_a) e^{-t/\tau} .$$

On résout ensuite $T(t_1) = T_0$, d'où

$$t_1 = \tau \ln \frac{T_1 - T_a}{T_0 - T_a} = 3,9 \text{ s} .$$

3 On sait qu'à la fin l'eau est diphasée, donc à $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$. Raisonement sur une transformation auxiliaire : d'abord toute l'eau liquide chauffée de T_0 à T_{fus} , puis ensuite une fraction $(1 - x)$ solidifie.

$$\Delta H \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0 \underbrace{=}_{\text{transf.aux.}} m c_P (T_{\text{fus}} - T_0) + m(1 - x)(-\ell_{\text{fus}})$$

d'où on isole

$$x = 1 - \frac{c_P (T_{\text{fus}} - T_0)}{\ell_{\text{fus}}} = 0,94 .$$

🚫🚫🚫 **Attention !** $\ell_{\text{sol}} = -\ell_{\text{fus}}$.

4 La transformation est un changement d'état isobare à T_{fus} . Premier principe pendant dt en supposant le rayon de la goutte constant et qu'une masse dm solidifie :

$$dH \underbrace{=}_{\text{échanges}} h [T_a - T_{\text{fus}}] 4\pi R^2 dt \underbrace{=}_{\text{solidif.}} -dm \ell_{\text{fus}}$$

soit

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R^2 h (T_{\text{fus}} - T_a)}{\ell_{\text{fus}}}$$

Sachant que $m(t_1) = (1 - x)m_0$, la masse de solide évolue donc selon

$$m(t) = \frac{4\pi R^2 h (T_{\text{fus}} - T_a)}{\ell_{\text{fus}}} (t - t_1) + (1 - x)m_0$$

avec pour simplifier $m_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$ la masse totale de la goutte. La goutte est complètement solidifiée lorsque $m(t_2) = m_0$, d'où

$$t_2 = t_1 + \frac{xR\ell_{\text{fus}}\rho}{3h(T_{\text{fus}} - T_a)} = 25 \text{ s}.$$