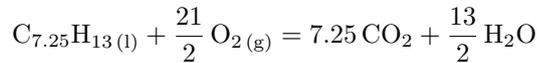


Correction – DM 10 – Thermochimie, combustion du gazole

Adapté de E3A PSI2016

Étude de la réaction

1 -



2 - On utilise la loi de Hess. On trouve $\Delta_r H^0 = -4.177 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$.

3 - ★ Tableau d'avancement avec les réactifs introduits en proportions stœchiométriques (afin que la réaction soit complète, c'est-à-dire que les réactifs soient entièrement consommés) :

| | $C_{7.25}H_{13}$ | + 10.5 O_2 | = 7.25 CO_2 | + 6.5 H_2O |
|------------------------|------------------|---------------------|---------------|--------------|
| E.I. | n_0 | $10.5n_0$ | 0 | 0 |
| ξ | $n_0 - \xi$ | $10.5n_0 - 10.5\xi$ | 7.25ξ | 6.5ξ |
| E.F. ($\xi_f = n_0$) | 0 | 0 | $7.25n_0$ | $6.5n_0$ |

La réaction est supposée quasi-totale, et comme les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques l'avancement final est tel que leur quantité de matière soit nulle.

★ Pour répondre à la question, il faut convertir tout ceci en masse.

- $m_0 = 1 \text{ kg}$ de gazole correspond à $n_0 = m_0/M$, avec $M = 100.0 \text{ g/mol}$. Donc $n_0 = 10.0 \text{ mol}$.
- Ceci permet de dire que la quantité initiale de dioxygène est $10.5n_0$, soit une masse $m = 10.5n_0 \times M$ avec $M = 32.0 \text{ g/mol}$. Donc $m = 3.4 \text{ kg}$. Le texte indique 3.4 kg , ce qui est correct.
- De même, on obtient $m = 7.25n_0 \times M$ de CO_2 , avec $M = 44.0 \text{ g/mol}$. Donc $m = 3.2 \text{ kg}$, en accord avec le texte.
- Enfin pour H_2O on a $M = 18.0 \text{ g/mol}$ et $m = 6.5n_0 \times M = 1.2 \text{ kg}$, en accord avec le texte.

Calcul de la température de flamme : réacteur adiabatique monobare

4 - Tableau d'avancement (ne pas oublier le diazote, gaz spectateur, présent 3.7 fois plus que le dioxygène en terme de moles) :

| | $C_{7.25}H_{13}$ | + 10.5 O_2 | = 7.25 CO_2 | + 6.5 H_2O | $N_{2(g)}$ |
|---|------------------|---------------------|---------------|--------------|----------------------|
| E.I. ($T_0 = 298 \text{ K}$) | n_0 | $10.5n_0$ | 0 | 0 | $3.7 \times 10.5n_0$ |
| ξ ($T_0 = 298 \text{ K}$) | $n_0 - \xi$ | $10.5n_0 - 10.5\xi$ | 7.25ξ | 6.5ξ | $3.7 \times 10.5n_0$ |
| E.F.1 ($T_0 = 298 \text{ K}$) ($\xi_f = n_0$) | 0 | 0 | $7.25n_0$ | $6.5n_0$ | $3.7 \times 10.5n_0$ |
| E.F.2 ($T_f = ?$) | 0 | 0 | $7.25n_0$ | $6.5n_0$ | $3.7 \times 10.5n_0$ |

★ Le système considéré est l'ensemble des constituants physico-chimiques en présence.

La transformation de E.I. à E.F.2 est supposée isobare à $p = p_{\text{ext}}$, donc d'après le premier principe version isobare on a $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$. Elle est aussi supposée adiabatique, donc $\Delta H = 0$.

★ L'enthalpie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi. On introduit donc un chemin fictif passant par deux étapes, et on a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

★ La première étape de E.I. à E.F.1 est une réaction chimique isotherme isobare, d'avancement final n_0 . Donc $\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^0$.

★ La seconde de E.F.1 à E.F.2 est un échauffement de T_0 à T_f des constituants en présence. Donc

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= C_{p,\text{tot}}(T_f - T_0) \\ &= [7.25 n_0 C_{\text{pm}}^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 6.5 n_0 C_{\text{pm}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3.7 \times 10.5 n_0 C_{\text{pm}}^0(\text{N}_2(\text{g}))] (T_f - T_0)\end{aligned}$$

★ On a finalement :

$$T_f = T_0 + \frac{-\Delta_r H^0}{7.25 C_{\text{pm}}^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 6.5 C_{\text{pm}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3.7 \times 10.5 C_{\text{pm}}^0(\text{N}_2(\text{g}))}$$

On trouve $T_f = 2.73 \times 10^3 \text{ K}$.

La température atteinte en pratique sera plus faible pour plusieurs raisons : (i) La transformation réelle n'est pas adiabatique, (ii) les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques donc il en reste à chauffer avec les produits, (iii) les produits ne restent pas sous cette forme si T est trop élevée, mais ce dissocient, ce qui consomme de l'énergie.

Tout ceci implique une température atteinte inférieure à celle calculée précédemment. Ce que l'on a estimé est donc une borne supérieure pour la température.

Calcul du transfert thermique vers le milieu extérieur : réacteur monotherme monobare

5 - Système : le système physico-chimique. Transformation : avancement ξ de la réaction.

Variation d'enthalpie associée : ΔH .

On suppose la réaction isotherme et isobare pour pouvoir appliquer le résultat

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^0.$$

D'autre part, la réaction étant isobare avec $p = p_{\text{ext}}$, on peut appliquer le premier principe sous la forme $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$ (pas d'autres travaux que ceux des forces de pression).

On a donc $Q_{\text{cédé vers milieu extérieur}} = -Q_{\text{reçu}} = -\xi \Delta_r H^0$.

Pour $n_0 = 1$ mole, on a $Q_{\text{cédé vers milieu extérieur}} = 4.177 \times 10^6 \text{ J}$.

6 - L'énergie correspondant au chauffage de la pièce pendant une heure est $E = P \times t = 3 \times 10^3 \times 3600 \text{ J}$.

L'énergie cédée par mole d'éthanol brûlé est $Q_{\text{cédée,m}} = -\Delta_r H^0$.

Il faut donc une quantité de matière $n = \frac{P \times t}{Q_{\text{cédée,m}}} = 2.59 \text{ mol}$.

On en déduit $m = n \times M$ puis $V = m/\rho$, soit $V = 0.31 \text{ L}$. Commentaire : c'est efficace.

Données

Formule chimique de l'air : 3.7 mol de N_2 pour 1.0 mol de O_2 .

Masse volumique du gazole : $\rho = 840 \text{ kg/m}^3$.

| | $\text{C}_{7.25}\text{H}_{13}(\text{l})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\text{N}_2(\text{g})$ |
|---|--|------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|
| $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en kJ/mol | -245 | ? | -393.5 | -241.8 | ? |
| $C_{p,m}^0$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 224.6 | 29.5 | 38.7 | 37.7 | 30.65 |
| M en g/mol | 100 | 32 | 44 | 18 | 28 |