

Corrigé N° 9 — Semaine du 11 novembre 2024
Thermodynamique/Choix des matériaux

1. Vrai ou faux ?

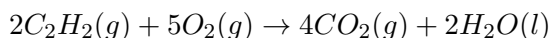
	Vrai	Faux
a. La variation d'énergie interne d'un système pendant une transformation physique ou chimique est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni ou reçu. <i>Vrai : c'est ce que nous avons vu en cours, il s'agit du premier principe de la thermodynamique.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. La variation d'enthalpie d'un système pendant une transformation physique ou chimique à pression constante est toujours égale à la chaleur échangée avec le système. <i>Vrai : ceci est vrai seulement lorsque la transformation a lieu à pression constante.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c. L'enthalpie standard de formation d'une substance est l'enthalpie de la réaction de la formation d'une mole de cette substance à partir des éléments de base dans leur état de référence à 1 bar et température ambiante. <i>Vrai : c'est la définition.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d. Une réaction est endothermique si la variation d'énergie est positive et les produits ont moins d'énergie que les réactifs. <i>Faux : dans une réaction endothermique, les réactifs absorbent de l'énergie pour se transformer en produits. On obtient, alors des produits qui ont un niveau d'énergie plus élevé que les réactifs.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
e. L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend uniquement de l'état initial et du chemin de transformation. <i>Faux : cela dépend de l'état initial et de l'état final mais pas du chemin de transformation.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
f. Si il n'y a pas de changement de phase, la relation directe entre la chaleur fournie à un corps de masse m et sa variation de température est donnée par la capacité calorifique spécifique de ce corps (aussi appelée chaleur spécifique). <i>Vrai : c'est la définition de cette grandeur intensive, qui dépend du matériau.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	Vrai	Faux
g. La combustion de carburant dégage de la chaleur. <i>Vrai : Il s'agit d'une réaction de combustion qui est toujours exothermique. L'énergie dégagée vient de l'énergie stockée dans les liaisons des molécules et libérée lors de l'oxydation des carbones.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h. L'entropie d'un corps simple est nulle à 0 °C. <i>Faux : un corps simple a une entropie nulle à 0 Kelvin. (troisième loi de thermodynamique)</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
i. Une réaction chimique ou transformation physique ne sera spontanée (aux conditions de température et pression données), que si elle conduit à une augmentation de l'entropie de l'univers. <i>Vrai : C'est la deuxième loi de la thermodynamique, même si cela paraît très philosophique.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

2. Combustion de l'acétylène

La combustion de l'acétylène(aussi appelé ethyne) $C_2H_2(g)$ permet d'atteindre des hautes températures (3200°C dans l'oxygène pur) ce qui rend ce gas utile pour faire des soudures métalliques ou aussi des lampes en spéléologie. La chaleur dégagée par cette combustion à 25°C et sous pression constante de 1 bar est de 1298kJ/mol, pour former de l'eau liquide et du gaz carbonique.

- a. Ecrire et équilibrer la réaction thermochimique. Quelle est l'enthalpie de la réaction telle que vous l'avez écrite (attention à la stoechiométrie). Est-elle exo ou endothermique ?



La chaleur de réaction est donnée ci dessus par mole d'acétylène, donc $\Delta H_r = -1298 \text{ kJ/mol}$ d'acétylène. L'enthalpie de la réaction ici donnée est donc le double, soit -2596 kJ, puisqu'on a écrit avec 2 moles d'acétylène. On pourrait aussi écrire cette réaction pour 1 mole d'acétylène et dans ce cas, tous les coefficients sont divisés par 2 et on retrouve la valeur donnée dans l'énoncé. On s'attend à ce que cette réaction de combustion soit exothermique (comme toute combustion), donc l'enthalpie est négative.

- b. Déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta H_f^0(C_2H_2)$ de l'acétylène gazeux ? On vous donne les enthalpies standards de formation ΔH_f^0 suivantes :

1. $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393.5 \text{ kJ/mol}$

$$2. \Delta H_f^0[H_2O(g)] = -241.8 kJ/mol$$

$$3. \Delta H_f^0[H_2O(l)] = -285.5 kJ/mol$$

On a :

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta H_{f,i}^0(\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta H_{f,j}^0(\text{réactifs})$$

On écrit donc cela, pour une mole d'acétylène, en se souvenant que l'enthalpie standard de l'oxygène gazeux est nulle (voir slides du cours), et aussi qu'il faut prendre les éléments dans leur état stable de pression et température ambiante, donc on doit choisir l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide :

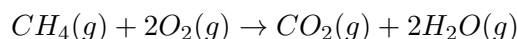
$$\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(CO_2(g)) + \Delta H_f^0(H_2O(l)) - \Delta H_f^0(C_2H_2(g)) - 5/2\Delta H_f^0(O_2(g))$$

$$\text{On trouve donc : } \Delta H_r^0 = 2(-393.5) + (-285.8) - \Delta H_f^0(C_2H_2) - 0$$

On connaît $\Delta H_r = -1298 kJ/mol$ d'acétylène pour la réaction donnée ci-dessus, qui en fait est aux conditions standard, donc $\Delta H_r = \Delta H_r^0 = -1298 kJ/mol = 2(-393.5) + (-285.5) - \Delta H_f^0(C_2H_2) - 0$. On trouve donc : $\Delta H_f^0(C_2H_2(g)) = 225.9 kJ/mol$. On voit que cette enthalpie est positive, la formation de l'acétylène est donc endothermique (et par ailleurs ce gas est instable).

3. Variations d'entropie

- a. Calculez la variation d'entropie (dans l'énoncé on avait mis : standard, mais en fait comme l'eau est sous forme de vapeur, on n'est pas dans les conditions standard ici, désolée pour l'erreur) associée à la réaction :



Pour cela on vous donne les entropies standard à 298K :

$$1. S^0[CH_4(g)] = 186 Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$2. S^0[O_2(g)] = 205 Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$3. S^0[CO_2(g)] = 214 Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$4. S^0[H_2O(g)] = 189 Jmol^{-1}K^{-1}$$

On trouve, à partir de la réaction chimique, que

$$\Delta S_r^0 = S^0[CO_2(g)] + 2S^0[H_2O(g)] - S^0[CH_4(g)] - 2S^0[O_2(g)]$$

$$= 214 + 2 \cdot 189 - 186 - 2 \cdot 205 = -4 Jmol^{-1}K^{-1}$$

- b. Comment peut-on interpréter ce résultat, en termes de variation d'entropie ? Entre les produits et les réactifs, on a le même nombre de moles à l'état gazeux. Le désordre est donc comparable pour les réactifs d'une part et les produits d'autre part, donc il n'est pas très étonnant que la variation d'entropie soit faible.
- c. Calculez la variation d'entropie dans le cas où l'eau est formée sous forme liquide, et non gazeuse. On vous donne $S^0[H_2O(l)] = 70 J mol^{-1} K^{-1}$. On trouve alors :

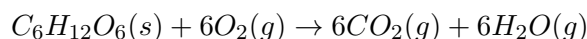
$$\begin{aligned}\Delta S_r^0 &= S^0[CO_2(g)] + 2S^0[H_2O(l)] - S^0[CH_4(g)] - 2S^0[O_2(g)] \\ &= 214 + 2 \cdot 70 - 186 - 2 \cdot 205 = -242 J mol^{-1} K^{-1}\end{aligned}$$

- d. Que pouvez-vous dire sur ce changement d'entropie ? La forte décroissance d'entropie de ce système est associée à cette réaction qui fait passer de 3 moles de gaz à une seule mole de gaz, donc le désordre a diminué.
- e. Calculez l'entropie de fusion de la glace à $0^\circ C$ et de vaporisation de l'eau à $100^\circ C$, sachant que $\Delta H_{fus}^0[H_2O] = 6.01 kJ/mol$ et que $\Delta H_{vap}^0[H_2O] = 40.7 kJ/mol$. On doit retrouver la définition de l'entropie : $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$. Donc $\Delta S_{fus} = \frac{6.0110^3 J/mol}{273 K} = 22.0 J/K/mol$. De même : $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$. Donc $\Delta S_{vap} = \frac{40.710^3 J/mol}{373 K} = 109 J/K/mol$.

4. L'énergie du glucose

La combustion du glucose $C_6H_{12}O_6(s)$ est très importante pour les organismes qui respirent de l'oxygène (comme les êtres humains) car cela nous donne de l'énergie. La réaction aux conditions standards avec l'oxygène gazeux produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

- a. Ecrire et équilibrer la réaction (n'oubliez pas de préciser aussi si les réactifs et produits sont des solides, des liquides ou des gaz).



- b. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^0 , pour une mole de glucose à partir des enthalpies standards de formation ΔH_f^0 suivantes (attention à bien prendre toutes les valeurs dans leur état standard) :

1. $\Delta H_f^0[C_6H_{12}O_6(s)] = -1273.3 kJ/mol$
2. $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393.5 kJ/mol$

$$3. \Delta H_f^0[H_2O(l)] = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$4. \Delta H_f^0[H_2O(g)] = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta H_{f,i}^0(\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta H_{f,j}^0(\text{réactifs})$$

On écrit donc cela, pour une mole de glucose, en se souvenant que l'enthalpie standard de l'oxygène gazeux est nulle (voir slides du cours) :

$$\Delta H_r^0 = 6\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 6\Delta H_f^0(H_2O(l)) - \Delta H_f^0(C_6H_{12}O_6(s)) - 6\Delta H_f^0(O_2(g))$$

$$\text{On trouve donc : } \Delta H_r^0 = 6(-393.5) + 6(-285.5) - (-1273.3) - 0 = -2802.5 \text{ kJ/mol}$$

A noter que ce que l'on vient de calculer ci-dessus est l'enthalpie standard de réaction, qui implique que l'on prend tous les éléments dans leur état stable à pression et température ambiante, donc on a du choisir l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide.

- c. Déterminer l'enthalpie de la réaction telle qu'écrite à la question 4(a) , ΔH_r , pour une mole de glucose à partir des enthalpies standards de formation ΔH_f^0 données au point précédent.
En fait, cela sera la même chose, sauf qu'on doit prendre l'enthalpie de formation de l'eau gazeuse, au lieu de l'eau liquide, puisque c'est la seule espèce qui n'est pas dans son état standard dans la réaction écrite plus haut.

$$\Delta H_r = 6\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 6\Delta H_f^0(H_2O(g)) - \Delta H_f^0(C_6H_{12}O_6(s)) - 6\Delta H_f^0(O_2(g))$$

$$\text{On trouve donc : } \Delta H_r = 6(-393.5) + 6(-241.8) - (-1273.3) - 0 = -2538.5 \text{ kJ/mol}$$

Vous avez lu quelque part que cerveau d'un(e) étudiant(e) en période de travail intense fonctionne à une puissance de 25W environ. On voudrait donc calculer quelle masse de glucose il faudra que l'étudiant(e) consomme pour maintenir ce rendement pendant une heure.

- a. Est-ce que l'on peut calculer cela à partir de l'enthalpie de la réaction ? Pourquoi ?
Non, car l'enthalpie de la réaction nous donne l'énergie disponible, mais il faut aussi tenir compte du terme entropique (énergie thermique perdue pour créer ou retirer du désordre dans le système), donc pour évaluer l'énergie utile pour la réaction, il faut considérer l'enthalpie libre ΔG de la réaction.

- b. On supposera que l'enthalpie libre d'oxydation de $C_6H_{12}O_6(s)$ en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau à $37^\circ C$ est $\Delta G_r = -2828 \text{ kJ/mol}$. Que représente l'enthalpie libre (aussi appelée énergie de Gibbs)? Calculez alors la masse de glucose demandée à la question précédente, en prenant l'hypothèse que toute la combustion va vers le cerveau. L'enthalpie libre est comme indiqué ci-dessus la quantité d'énergie utile, donc celle qui va nous intéresser ici. On voit au passage qu'elle n'est pas trop différente de l'enthalpie, il se trouve que la variation d'enthalpie libre du glucose est dominée par sa contribution enthalpique (seuls 2.5% de l'énergie proviennent de la contribution entropique). La puissance de 25 W est donc 25J/s. Pendant une heure (3600s), le cerveau consomme donc une énergie de $E=3600.25=90\text{kJ}$. Pour fournir une énergie utile équivalente à partir de la combustion du glucose, il faudra donc fournir la même quantité d'énergie utile, et on a $\Delta G_r = -2828 \text{ kJ/mol}$, donc il nous faudra $90\text{kJ}/2828\text{kJ/mol} = 3.210^{-2} \text{ mole}$ de glucose. On peut calculer la masse molaire du glucose : $M=180\text{g/mol}$, donc la masse à consommer sera : $m = 3.210^{-2}\text{mole} \cdot 180\text{g/mol} = 5.7\text{g}$. Mais bien sûr ce calcul prend l'hypothèse que toute l'énergie est transférée au cerveau et qu'il n'y a pas de pertes...

5. Est-ce que ça gèle la dedans ?

Dans un récipient bien isolé et de capacité thermique négligeable (Dewar), on place 200g d'eau sortie du frigo à la température initiale $T_1 = 4^\circ C$. On plonge là-dedans une pièce en fer de 500g, qui sort tout juste d'un congélateur à la température $T_2 = -18^\circ C$. Est-ce que l'eau va geler ? Et si oui, combien ? On donne les chaleurs spécifiques de l'eau : $c_{p,eau} = 4.185\text{kJ} \cdot ^\circ C^{-1} \text{kg}^{-1}$ et du fer $c_{p,fer} = 0.460\text{kJ} \cdot ^\circ C^{-1} \text{kg}^{-1}$, et l'enthalpie de fusion de l'eau : $\Delta H = 333.55\text{J/g}$. Suggestion : calculez d'abord la chaleur nécessaire pour chauffer la pièce métallique jusqu'à $0^\circ C$ et celle pour refroidir l'eau à $0^\circ C$...

Chaleur pour chauffer la pièce métallique de -18 à $0^\circ C$: $\Delta Q = mc_{p,fer}\Delta T$, donc $\Delta Q = 0.5 \cdot 0.460 \cdot (0 - (-18)) = 4.14\text{kJ}$,

Chaleur pour refroidir l'eau de 4 à $0^\circ C$: $\Delta Q = mc_{p,eau}\Delta T$, donc $\Delta Q = 0.2 \cdot 4.185 \cdot (0 - 4) = -3.348\text{kJ}$, cette quantité de chaleur n'est pas suffisante pour chauffer la pièce métallique jusqu'à $0^\circ C$, donc l'eau va partiellement geler. Connaissant l'enthalpie de fusion de l'eau, qui est $\Delta H = 333.55\text{J/g}$, pour compenser l'énergie manquante pour équilibrer l'échange de chaleur, on doit fournir : $4.14 - 3.348 = 0.792\text{kJ} = 792\text{J}$, donc il y aura 2.37 grammes d'eau qui vont geler, et la température d'équilibre sera à $0^\circ C$. Notez que par ce calcul on ne peut rien dire

sur la vitesse avec laquelle la pièce métallique s'est chauffée...on verra comment estimer cela bientôt.

6. Choix des matériaux pour un volant d'inertie

Un volant d'inertie est une pièce cylindrique (un disque) rotatif qui permet de stocker et restituer de l'énergie cinétique. Comme on peut voir sur la figure, le disque (flywheel) tourne très vite (il peut être mis sur un palier magnétique pour éviter les frottements), et il y a une protection mise autour en cas d'explosion (burst shield). La quantité d'énergie stockée est proportionnelle au carré de la vitesse angulaire de rotation, $W = \frac{\rho\pi R^4 t \omega^2}{4}$, où ρ est la masse volumique du matériau, R le rayon du disque, t son épaisseur, et ω la vitesse angulaire de rotation. Il faut donc que ce disque puisse tourner très vite. Mais, quand le disque tourne, les contraintes au bord du disque sont données par : $\sigma = \rho \frac{R^2}{2} \omega^2$, et celles-ci doivent rester en dessous de la limite d'élasticité (ou contrainte à rupture si le matériau est fragile) du matériau. Sachant que l'on cherche à maximiser la quantité d'énergie stockée par unité de masse (W/m , où m est la masse du disque), tout en gardant les contraintes inférieures ou égales à la limite d'élasticité du matériau, trouvez l'indice de performance (rapport de grandeurs du matériau) qui est à maximiser. En regardant le graphe d'Ashby donné ci-dessous, trouvez quels matériaux vous paraissent les plus appropriés pour fabriquer ce disque. Sachant que l'on voudrait aussi un matériau donc la ténacité n'est pas trop faible, en cas de choc, par exemple $K_{1c} \geq 10MPa\sqrt{m}$, dites quel matériau vous pourriez finalement retenir.

La contrainte doit rester sous la limite d'élasticité, donc $\sigma_\theta = \rho \frac{R^2}{2} \omega^2 \leq \sigma_f$. σ_f est la limite d'élasticité que l'on trouve dans le premier diagramme donné. Par ailleurs, la masse est donnée par : $m = \pi R^2 t \rho$, donc

$$W/m = \frac{\rho\pi R^4 t \omega^2}{4\pi R^2 t \rho} = \frac{R^2 \omega^2}{4}.$$

En remplaçant les termes en $\frac{R^2}{2} \omega^2$, on a donc $2\rho W/m \leq \sigma_f$. Il faut donc maximiser le rapport σ_f/ρ , on trouve plusieurs candidats dans le diagramme d'Ashby, en bougeant la ligne de pente un le plus haut possible, par exemple alliages de titane, certaines céramiques, et les composites (CFRP, composites à fibres de carbone). En prenant en compte le critère de ténacité, on oublie les céramiques trop fragiles, et on opte alors pour une solution en composite (surtout, vous verrez dans les années suivantes que l'on peut mettre les fibres de façon à vraiment avoir peu de déformation sous contrainte, ou inversement aller à des vitesses très grandes pour une gamme de déformation autorisée!). Mais

notez que si l'encombrement est limité, et donc le rayon de la roue, et que la masse n'est pas si importante pour l'application alors vous devrez optimiser autrement et un matériau comme l'acier pourra être plus adapté.

