

Chapitre TRF 11

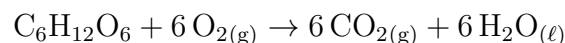
Application du premier principe

Enoncés

Entraînement 1

G2E 2020

La respiration est un phénomène biologique complexe au cours duquel le glucose ($C_6H_{12}O_6$) est transformé, par l'action du dioxygène, en dioxyde de carbone et en eau selon la réaction suivante :



La respiration s'accompagne de la production d'énergie qui est utilisée par l'organisme pour son métabolisme et pour le fonctionnement des muscles.

1. Calculer $\Delta_r H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction de respiration. Commenter le résultat.

Un coureur cycliste consomme environ 4500 kilocalories pendant une étape du tour de France.

2. Déterminer la masse de glucose que le sportif consomme en une étape du tour de France.

On considère que seulement 25 % de l'énergie produite par la respiration est convertie en travail permettant le fonctionnement des muscles. On suppose dans un premier temps que le coureur cycliste est une enceinte adiabatique et qu'il n'échange que du travail avec l'extérieur grâce au fonctionnement des muscles. On assimile le coureur à une masse d'eau de 70 kg initialement prise à 37 °C.

3. Avec ces hypothèses, déterminer la température finale de l'organisme du sportif à la fin d'une étape du tour de France. Commenter.

Pour maintenir l'organisme à une température proche de 37 °C, l'évacuation de vapeur d'eau via l'expiration et la sudation sont des phénomènes permettant d'évacuer rapidement la chaleur produite lors de l'activité sportive.

4. Évaluer le volume d'eau que le cycliste doit absorber pendant et après une étape du tour de France pour compenser la déshydratation due à l'effort, c'est-à-dire pour compenser l'eau perdue sous forme de vapeur afin de maintenir sa température constante.

On considère qu'un coureur cycliste doit absorber environ 1 litre d'eau par heure pour pouvoir mener à bien son effort.

5. Critiquer le résultat de la question précédente en dégageant les éléments de la modélisation proposée qu'il faudrait affiner pour mieux décrire le sportif.

Données :

- Enthalpies standard de formation :

Composé	H ₂ O _(ℓ)	CO _{2(g)}	O _{2(g)}	C ₆ H ₁₂ O ₆
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ·mol ⁻¹)	-290,0	-393,5	0,0	-1268

- Conversion kilocalorie en kilojoule : 1 kcal = 4,18 kJ
- Masse molaire du glucose : $M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
- Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 37 °C sous 1 atmosphère :
 $L_{\text{vap}} : 2,40 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 2

CCINP PSI 2018

Les principaux combustibles automobiles sont :

- l'essence SP98 dont l'octane C₈H₁₈ est le principal constituant ;
 - le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) constitué en proportion molaire d'environ 50 % de propane C₃H₈ et 50 % de butane C₄H₁₀. Une mole de GPL se compose ainsi de 0,5 mol de propane et de 0,5 mol de butane ;
 - le GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) essentiellement constitué de méthane CH₄.
1. Écrire les réactions de combustion d'une mole de ces hydrocarbures par le dioxygène de l'air qui aboutit à la formation de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.
 2. Évaluer pour la combustion du méthane l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K. Commenter son signe.
 3. Pour les combustions respectives d'une mole de GPL et d'une mole d'essence SP98, on a $\Delta_r H_2^\circ = -2351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_3^\circ = -5068 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire pour chacun de ces trois combustibles, l'énergie libérée par mole de CO₂ formée.
 4. Le « bonus écologique », allègement de taxe accordé pour le GPL, est-il de nature à contribuer à limiter les émissions de CO₂ ?

Données : Enthalpies standard de formation à 298 K

Corps	CH ₄	H ₂ O _(g)	CO ₂
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-74,8	-241,8	-393,5

Entraînement 3

CCEM PCSI-PC 2008

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane CH₄ et de dioxyde de carbone CO₂, avec des quantités variables d'eau H₂O et de sulfure de dihydrogène H₂S. Un premier traitement permet d'éliminer l'eau et le sulfure de dihydrogène. L'élimination du dioxyde de carbone se fait par pression alternante sur tamis moléculaire par exemple, l'absorption du dioxyde de carbone étant meilleure que celle du méthane. Cette méthode permet

également d'éliminer les traces restantes de sulfure de dihydrogène et des traces éventuelles d'ammoniac NH_3 . On obtient un gaz composé de 95 % de méthane et de 5 % de CO_2 (composition molaire) qui peut être injecté dans le réseau de gaz naturel.

On cherche maintenant à déterminer la température de flamme obtenue à partir d'un tel gaz lors de sa combustion dans l'air. On rappelle que l'air est constitué de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène en quantité de matière. On suppose que la combustion dans l'air est totale et suffisamment rapide pour être adiabatique, que le méthane et le dioxygène sont en proportions stœchiométriques et que les gaz entrent à la température de $T_o = 300 \text{ K}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion du méthane et calculer son enthalpie standard de réaction à $T_o = 300 \text{ K}$. On considèrera que l'eau est sous forme gaz.
2. Pour une quantité n_o de biogaz, dresser un bilan des quantités de matière avant la combustion et après.
3. En déduire l'expression littérale de la température finale atteinte T_f .
4. En donner une valeur numérique à deux chiffres significatifs.

Données :

Enthalpies standard de formation à 300 K

Composé (gaz)	H_2O	CO_2	CH_4
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-240	-390	-110

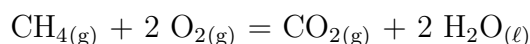
Capacités thermiques molaires à pression constante (indépendantes de la température)

Composé	CH_4	N_2	O_2	H_2O	CO_2
c_p° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	30	30	30	30	45

Entraînement 4

e3a PSI 2011

Considérons la réaction de combustion stœchiométrique du gaz naturel (assimilé à du méthane) dans le dioxygène :



1. Préciser la nature de cette réaction, ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène. Dans cette combustion, quel est le combustible et quel est le comburant ?
2. A l'aide des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction à 298 K.
3. Calculer le pouvoir calorifique du méthane, représentant l'énergie libérée par la combustion complète d'un volume d'un mètre-cube de méthane, initialement à 298 K, sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$? (l'exprimer en MJ et en kWh)

L'air sec renferme 20,95 % de dioxygène, 78,09 % de diazote et 0,96 % d'argon (pourcentages molaires) et autres gaz rares. Afin de simplifier l'ensemble des calculs qui suivront, les proportions suivantes seront retenues : 20 % pour le dioxygène et 80 % pour le diazote.

4. Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre-cube de méthane (à $T = 298 \text{ K}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$) ?

5. Calculer la masse de méthane dont la combustion (à $T = 298\text{ K}$ et $P^\circ = 1\text{ bar}$) peut libérer une énergie équivalente à une tep (tonne équivalent pétrole), soit l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole : $1\text{ tep} = 42 \times 10^9\text{ J}$.

Intéressons-nous maintenant la réaction de combustion incomplète résultant du mélange non stoechiométrique $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$.

6. Ecrire cette réaction, puis calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^\circ$ qui lui est associée. Analyser le résultat obtenu en termes de rendement énergétique et de fiabilité par rapport à la réaction de combustion précédente.

Données :

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Composé	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ$	0,0	-74,4	-110,5	-393,5	-285,8

Entraînement 5

CCEM Commun 2001

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane CH_4 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} . A température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Données (on travaille dans la suite à 25°C sous 1 bar) :

- enthalpies standard de formation, notées $\Delta_f H^\circ$:
 $\text{CO}_2(\text{g}) : -330\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) : -286\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{C}(\text{g}) : 719\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{\text{liais}} H^\circ$:
 $\text{H}-\text{H} : 435\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{C}-\text{C} : 360\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{C}-\text{H} : 418\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie "standard" ? Que signifie "enthalpie standard de formation" ?
2. On appelle "réaction d'atomisation" la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{\text{at}} H^\circ$, en fonction de n et des données.
3. Ecrire l'équation-bilan de la combustion d'une mole d'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta_r H_{298}^\circ$ en fonction de n , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; on représentera clairement les étapes envisagées.
 On rappelle que l'état standard de référence du carbone à 298 K est le graphite.
4. Lorsqu'on effectue la combustion de n moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à $\Delta_r H_{298}^\circ$ la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, en fonction de n , en $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
5. Comparer $q(n)$ pour les trois alcanes présentés plus haut.
6. La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à $4,2\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre 20 et 100°C , calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de dioxyde de carbone produit lorsqu'on chauffe 1 L d'eau de 20 à 100°C .
7. Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.

Corrections

Entraînement 1

1. D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ &= -(-1268) - 6 \times 0,0 + 6 \times -393,5 + 6 \times -290,0 \\ &= -2833 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La valeur étant négative, la transformation est exothermique.

2. En considérant que toute l'énergie consommée provient de la respiration, elle est égale en valeur absolue à la variation d'enthalpie associée à la réaction, dont l'avancement est égal à la quantité de matière de glucose consommée :

$$|\Delta H_{\text{réaction}}| = |\Delta_r H^\circ| \times \frac{m}{M}$$

soit :

$$m = M \times \frac{|\Delta H_{\text{réaction}}|}{|\Delta_r H^\circ|} = 180 \times \frac{4500 \times 10^3 \times 4,18}{2833 \times 10^3} = 1,2 \times 10^3 \text{ g} = 1,2 \text{ kg}$$

3. Le bilan enthalpique pour le coureur est le suivant :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf.}} = \Delta H_{\text{réaction}} + m_{\text{eau}} \times c_{\text{p, eau}} \times (T_f - T_i)$$

D'autre part par application du premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta H = W_{\text{muscles}} + Q = W_{\text{muscles}} \quad (\text{enceinte adiabatique})$$

De plus $W_{\text{muscles}} = 0,25\Delta H_{\text{réaction}}$ d'après l'énoncé. On en déduit :

$$-0,75\Delta H_{\text{réaction}} = m_{\text{cycliste}} \times c_{\text{p, eau}} \times (T_f - T_i)$$

soit :

$$\begin{aligned}T_f &= T_i + \frac{-0,75\Delta H_{\text{réaction}}}{m_{\text{cycliste}} \times c_{\text{p, eau}}} \\ &= (273 + 37) + \frac{0,75 \times 4500 \times 10^3 \times 4,18}{70 \times 10^3 \times 4,18} \\ &= 358 \text{ K} = 85^\circ\text{C}\end{aligned}$$

La température atteinte est bien trop élevée, l'organisme met en œuvre un moyen de dissiper l'énergie qui n'est pas utilisée pour le fonctionnement des muscles.

4. On considère maintenant que la variation d'énergie précédente sert à effectuer la vaporisation d'une certaine masse d'eau :

$$-0,75\Delta H_{\text{réaction}} = m_{\text{eau}} \times L_{\text{vap}}$$

soit :

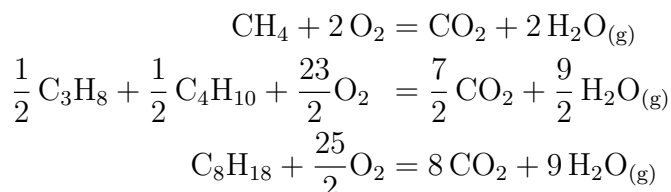
$$m_{\text{eau}} = \frac{-0,75\Delta H_{\text{réaction}}}{L_{\text{vap}}} = \frac{0,75 \times 4500 \times 4,18}{2,40 \times 10^3} = 5,9 \text{ kg}$$

soit un volume de 6 L environ.

5. L'ordre de grandeur reste possible, mais peu raisonnable, les étapes durant moins de 6 heures. Le raisonnement peut être affiné en considérant que la température du corps varie légèrement au cours de l'effort, et distinguer l'efficacité de l'expiration de celle de la sudation.

Entraînement 2

1. Réactions de combustion des différents combustibles :



2. Enthalpie standard de combustion du méthane :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \\ &= -(-74,8) - 2 \times 0,0 + (-393,5) + 2 \times (-241,8) \\ &= -802,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur est négative ce qui indique une réaction exothermique.

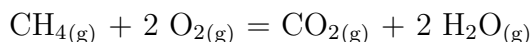
3. Energie libérée par mole de CO₂ formée :

$$\begin{aligned} \text{GNV} \quad \frac{|\Delta_r H_1^\circ|}{2} &= \frac{802,3}{2} = 401,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{GPL} \quad \frac{|\Delta_r H_2^\circ|}{\frac{7}{2}} &= \frac{2351}{\frac{7}{2}} = 672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{SP98} \quad \frac{|\Delta_r H_3^\circ|}{8} &= \frac{5068}{8} = 634 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Du point de vue de l'émission de CO₂ le GPL est intéressant car il y a plus d'énergie libérée par unité de CO₂ produite.

Entraînement 3

1. La réaction de combustion du méthane a pour équation :



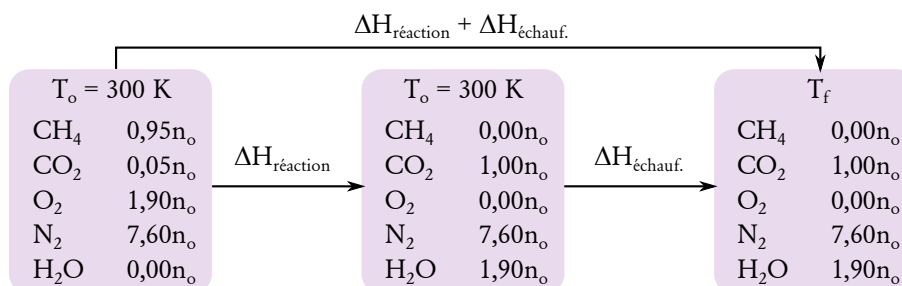
L'enthalpie standard de formation s'obtient en utilisant la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) \\ &= -390 + 2 \times (-240) - (-110) - 2 \times 0 \\ &= -760 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Avant la combustion, en notant n_o la quantité de matière de biogaz, il y a $0,95n_o$ moles de méthane, $0,05n_o$ moles de dioxyde de carbone (composition molaire du biogaz), $1,90n_o$ moles de dioxygène (introduction en proportions stœchiométriques) et $7,60n_o$ moles de diazote (composition de l'air).

Après la combustion, dont l'avancement à l'état final vaut $0,95n_o$ (la réaction est supposée totale), les quantités de matière sont : $1,00n_o$ ($0,05n_o + 0,95n_o$) moles de dioxyde de carbone, $1,90n_o$ moles d'eau et $7,60n_o$ moles de diazote.

3. Pour calculer la température finale T_f atteinte, on utilise le cycle thermodynamique suivant.



La variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état fictif est due à la transformation chimique, donc au changement de composition. On a alors :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi = \Delta_r H^\circ \times 0,95 n_o$$

La variation d'enthalpie entre l'état fictif et l'état final se traduit par une variation de température. On a alors :

$$\Delta H_{\text{échauf.}} = (1,00 n_o c_p^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 7,60 n_o c_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) + 1,90 n_o c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})) (T_f - T_o)$$

La transformation s'effectuant à pression constante et étant adiabatique, la variation globale d'enthalpie est nulle, soit $\Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf.}} = 0 \text{ J}$ (l'énergie libérée par la réaction chimique est directement, et entièrement, responsable de l'élévation de température). Donc :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf.}} \\ &= (1,00 c_p^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 7,60 c_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) + 1,90 c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})) n_o (T_f - T_o) + \Delta_r H^\circ \times 0,95 n_o \\ &= 0 \text{ J} \end{aligned}$$

soit

$$T_f - T_o = - \frac{\Delta_r H^\circ \times 0,95 n_o}{(1,00 c_p^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 7,60 c_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) + 1,90 c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})) n_o}$$

donc

$$T_f = T_o - \frac{\Delta_r H^\circ \times 0,95}{1,00 c_p^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 7,60 c_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) + 1,90 c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})}$$

4. On en déduit :

$$\begin{aligned} T_f &= 300 - \frac{-760 \cdot 10^3 \times 0,95}{1,00 \times 45 + 7,60 \times 30 + 1,90 \times 30} \\ &= 2,5 \times 10^3 \text{ K} \end{aligned}$$

La température finale est vaut donc environ $2,5 \times 10^3 \text{ K}$.

Entraînement 4

1. La combustion est une réaction d'oxydoréduction. Le combustible est le méthane (réducteur), le comburant le dioxygène (oxydant).

**Rapport de jury**

On attendait le terme d'oxydo-réduction mais les candidats ont répondu en majorité combustion ou réaction acido-basique !

2. L'enthalpie standard de réaction s'obtient en utilisant la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \\ &= -(-74,4) - 2 \times 0,0 + (-393,5) + 2 \times (-285,8) \\ &= -890,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. Un mètre-cube de méthane à 298 K sous 1 bar correspond, en supposant que le gaz vérifie l'équation d'état des gaz parfaits, à :

$$n_0 = \frac{P^\circ V}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 1,0}{8,31 \times 298} = 40 \text{ mol}$$

La combustion complète de n_0 moles de méthane s'accompagne d'une variation d'enthalpie ΔH telle que :

$$\Delta H = \Delta_r H_1^\circ \times n_0 = -890,7 \times 40 = -36 \times 10^3 \text{ kJ} = -36 \text{ MJ}$$

La valeur est négative, ce qui signifie que l'enthalpie est dans la réalité cédée au milieu extérieur, qui reçoit donc 36 MJ.

1 kWh correspond à l'énergie délivrée sous une puissance de 1 kW, soit $1 \times 10^3 \text{ W}$, durant 1 h, soit 3600 secondes. Donc $1 \text{ kWh} = 10^3 \times 3600 \text{ J} = 3,6 \text{ MJ}$ (Energie = Puissance \times Durée). La combustion complète de 40 moles de méthane libère donc 10 kWh.

4. Compte-tenu des coefficients stœchiométriques, il faut deux fois plus de dioxygène que de méthane, soit 80 moles. Comme il n'y a que 20 % de dioxygène dans l'air, il faut 400 moles d'air pour avoir 80 moles de dioxygène.

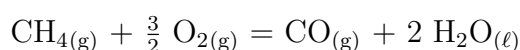
Les gaz parfaits occupent un volume proportionnel à leur quantité de matière, indépendamment de leur nature. Si 40 moles de méthane correspondent à 1 m^3 , 400 moles d'air correspondent à 10 m^3 . Il faut donc 10 mètres-cube d'air pour effectuer la combustion complète d'un mètre-cube de méthane.

5. Pour libérer une énergie équivalente à une tep, soit $42 \times 10^3 \text{ MJ}$, il faut $\frac{42 \times 10^3}{36} \times 40$ moles de méthane (40 moles libèrent 36 MJ). C'est-à-dire $\frac{14 \cdot 10^4}{3}$ moles. Cette quantité de matière correspond à une masse m :

$$m = n \times M = \frac{14 \cdot 10^4}{3} \times (1 \times 12,0 + 4 \times 1,0) = 7,5 \cdot 10^5 \text{ g} = 7,5 \times 10^2 \text{ kg}$$

Il faut donc environ 750 kg de méthane pour libérer autant d'énergie qu'une tonne de pétrole.

6. En cas de défaut de dioxygène, la combustion forme du monoxyde de carbone, selon la réaction d'équation :



L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée se calcule par la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \\ &= -(-74,4) - \frac{3}{2} \times 0,0 + (-110,5) + 2 \times (-285,8) \\ &= -607,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La combustion de n_0 moles de méthane, 40 moles ici, ne libère que $-\Delta_r H^\circ \times n_0 = 24 \text{ MJ}$, soit seulement $\frac{24}{36} = \frac{607,7}{890,7} = 68 \%$ de ce que libère la combustion complète. Le rendement énergétique est donc moindre, et la combustion libère de plus du monoxyde de carbone, toxique.



Rapport de jury

Pour ceux, peu nombreux, qui ont correctement écrit la réaction de combustion incomplète, l'exploitation des données en termes de rendement énergétique et le caractère nocif du gaz expulsé fut satisfaisante.

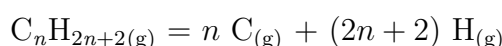
Entraînement 5

- Si l'enthalpie standard de réaction est positive, la réaction est endothermique, c'est-à-dire qu'elle consomme de l'énergie extérieure pour s'effectuer à température constante. Si elle est négative, le milieu réactionnel cède de l'énergie à son environnement pour rester à température constante.

"Standard" signifie qu'il s'agit d'une grandeur mesurée dans les conditions standard : $P^\circ = 1 \text{ bar}$, gaz parfait pour les gaz, corps pur pour les mélanges, soluté infiniment dilué pour les solutions.

L'enthalpie standard de formation est l'enthalpie de réaction associée à la formation de l'espèce considérée, c'est-à-dire la réaction de formation à partir des éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence.

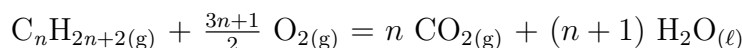
- Pour décomposer un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ en ses atomes à l'état gazeux, il faut rompre $(n-1)$ liaisons simples C-C et $(2n+2)$ liaisons simples C-H, selon la réaction d'équation :



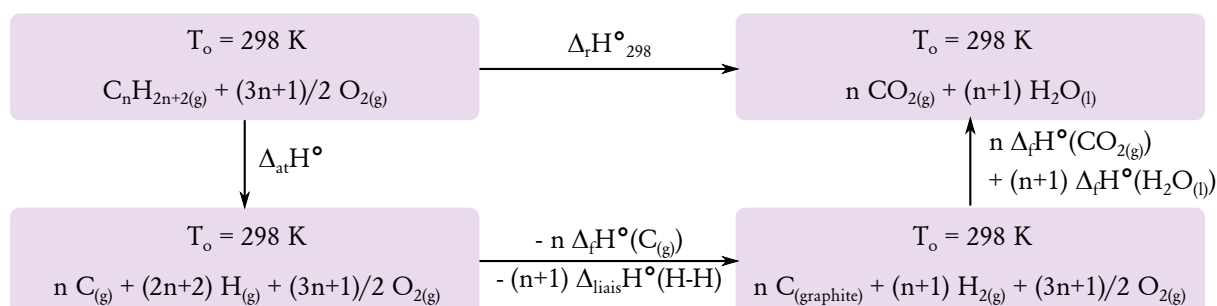
L'enthalpie standard de réaction $\Delta_{\text{at}} H^\circ$ a pour expression :

$$\Delta_{\text{at}} H^\circ = (n-1)\Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C-C}) + (2n+2)\Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C-H})$$

- La réaction de combustion de l'alcane de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ a pour équation :



L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_{298}^\circ$ se calcule par le cycle thermodynamique suivant.



Nous en déduisons :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_{\text{at}} H^\circ - n \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - (n+1) \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{H-H}) + n \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + (n+1) \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ &= (n-1) \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C-C}) + (2n+2) \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C-H}) - n \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) \\ &\quad - (n+1) \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{H-H}) + n \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + (n+1) \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ &= 360 \times (n-1) + 418 \times (2n+2) - 719n - 435(n+1) + (-330)n + (-286)(n+1) \\ &= -574n - 245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

4. La combustion de n' moles d'alcane correspond à un avancement de n' moles. La quantité d'énergie libérée est alors $-\Delta_r H_{298}^\circ \times n'$.

Un kilogramme d'alcane correspond à une quantité de matière n' :

$$n' = \frac{m}{M} = \frac{10^3}{12 \times n + 1 \times (2n + 2)} = \frac{10^3}{14n + 2}$$

L'énergie $q(n)$ libérée par la réaction est alors :

$$q(n) = \frac{-\Delta_r H_{298}^\circ \times n'}{m} = \frac{(574n + 245) \times 10^3}{(14n + 2) \times 1} = \frac{574n + 245}{14n + 2} \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Remarque : l'énoncé original notant n deux grandeurs différentes (le nombre d'atomes de carbone et la quantité de matière d'alcane), la quantité de matière est ici notée n' .

5. Calculons $q(n)$ pour les trois alcanes étudiés :

$$\begin{aligned}q(1) &= \frac{574 \times 1 + 245}{14 \times 1 + 2} = 51,2 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ q(3) &= \frac{574 \times 3 + 245}{14 \times 3 + 2} = 44,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ q(4) &= \frac{574 \times 4 + 245}{14 \times 4 + 2} = 43,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

Plus l'alcane est court, plus l'énergie libérée par unité de masse est importante.

6. Pour chauffer un litre d'eau de 20 à 100 °C, il faut fournir une enthalpie $\Delta H_{\text{échauf.}}$:

$$\Delta H_{\text{échauf.}} = m c_p^\circ \Delta T = 1,0 \times 4,2 \times (100 - 20) = 336 \text{ kJ}$$

(nous supposons qu'un litre d'eau à 20 °C pèse un kilogramme).

Calculons alors les quantités de matière d'alcane correspondantes :

$$\begin{aligned}n(1) &= \frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{q(1) \times M(1)} = -\frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{\Delta_r H_{298}^\circ(1)} = \frac{336}{574 \times 1 + 245} = 0,41 \text{ mol} \\ n(3) &= \frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{q(3) \times M(3)} = -\frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{\Delta_r H_{298}^\circ(3)} = \frac{336}{574 \times 3 + 245} = 0,17 \text{ mol} \\ n(4) &= \frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{q(4) \times M(4)} = -\frac{\Delta H_{\text{échauf.}}}{\Delta_r H_{298}^\circ(4)} = \frac{336}{574 \times 4 + 245} = 0,13 \text{ mol}\end{aligned}$$

Et enfin la quantité de matière de dioxyde de carbone, compte-tenu des coefficients stœchiométriques :

$$\begin{aligned}n_{\text{CO}_2}(1) &= 1 \times n(1) = 0,41 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}_2}(3) &= 3 \times n(3) = 0,51 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}_2}(4) &= 4 \times n(4) = 0,52 \text{ mol}\end{aligned}$$

7. Le méthane est donc le combustible qui libère le plus d'énergie par unité de masse et qui émet le moins de dioxyde de carbone.