

**ÉTUDE DU POUVOIR CALORIFIQUE D'UN HYDROCARBURE**

Les chaleurs de réaction, en particulier les pouvoirs calorifiques, sont mesurés expérimentalement dans des bombes calorimétriques. Les transformations étudiées sont alors isochores et l'on détermine les *chaleurs de réactions à volume constant*  $Q_v$ .

La combustion des carburants (mélange d'hydrocarbures, avec une forte proportion d'octane) dans les chambres de combustion (cylindre d'un moteur thermique), ou dans les foyers, s'effectue le plus souvent à pression constante. La connaissance des *chaleurs de réactions à pression constante*  $Q_p$  sont alors déterminantes.

On constate qu'il est alors essentiel de connaître la relation entre les chaleurs de réactions  $Q_v$  et  $Q_p$ .

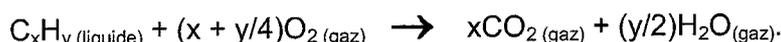
**Partie 1 : Étude thermodynamique**

Le système étudié est au repos c'est-à-dire qu'il n'y a pas de variation de l'énergie potentielle de pesanteur ou de l'énergie cinétique du système. Les parois du système sont mobiles et perméables à la chaleur. Il n'y a que les forces de pression qui travaillent.

- 1.1 - Écrire le premier principe dans le cas d'une transformation qui amène le système de l'état initial  $i$  et à l'état final  $f$ . On note  $U_i$  et  $U_f$  les énergies internes respectivement dans l'état  $i$  et dans l'état  $f$ . De même on note :  $Q_{if}$  la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur,  $W_{if}$  la quantité de travail échangée avec l'extérieur.
- 1.2 - Donner l'expression de la quantité de travail  $W_{if}$  en fonction des variables pression  $p$  et volume  $V$  du système au cours de la transformation.
- 1.3 - Montrer que dans le cas d'une transformation isochore le premier principe se simplifie.
- 1.4 - L'expression de l'enthalpie est :  $H = U + pV$ . La transformation étudiée est maintenant isobare  $p = P = \text{Constante}$ . On note  $V_i$  et  $V_f$  les volumes dans l'état  $i$  et dans l'état  $f$ .
  - 1.4.1 - Établir l'expression du travail  $W_{if}$  en fonction de  $P$ ,  $V_i$  et  $V_f$ .
  - 1.4.2 - Montrer que dans le cas d'une transformation isobare la variation d'enthalpie  $H_f - H_i$  est égale à  $Q_{if}$ .

**Partie 2 : Étude de la réaction**

La réaction de combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute  $C_xH_y$  est :



Cette réaction est étudiée à température constante  $T$ . Dans la réalité on réalise  $T = T_i = T_f$ . À cette température tous les composés sont gazeux sauf l'hydrocarbure. On rappelle que le produit pression par volume d'un liquide est négligeable devant celui d'un gaz. On admet que les gaz se comportent comme des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

- 2.1 - Vérifier la conservation de la matière dans la réaction de combustion.
- 2.2 - Établir la variation du nombre de moles de gaz du système réactionnel en fonction de  $y$  :  $\Delta n$ .
- 2.3 - Écrire les enthalpies  $H_i$  dans l'état initial et  $H_f$  dans l'état final en fonction des énergies internes et des produits  $pV$  de chaque constituant. Montrer la relation :
 
$$H_f - H_i = (U_f - U_i) + (y/4)RT.$$
- 2.4 - Dans cette relation, les variations  $H_f - H_i$  et  $U_f - U_i$  peuvent être calculées sur n'importe quelle transformation qui amène le système de l'état  $i$  à l'état  $f$ .
  - 2.4.1 - Quelle propriété de ces fonctions utilise-t-on ?
  - 2.4.2 - Justifier, en choisissant des transformations appropriées, que l'on peut écrire :

$$Q_p = Q_v + (y/4)RT.$$

### Partie 3 : Étude expérimentale

La réaction de combustion se produit dans un cylindre en acier appelé bombe calorimétrique. Celui-ci est placé dans un calorimètre comprenant une quantité d'eau distillée. Après avoir mesuré la température initiale  $T_i$  de l'eau, on réalise la réaction et on mesure la température quand l'équilibre est atteint  $T_f$ . Le dispositif doit être étalonné. Il s'effectue en réalisant la combustion d'un corps dont le pouvoir calorifique (chaleur de réaction de combustion par unité de masse du combustible) est connu. On étudie l'octane ( $C_8H_{18}$ ). Pour différentes masses, on a relevé l'élévation de température.

Masse d'octane (g)	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00
Élévation de température	0,4	1,3	2,2	3,1	4,4

#### Données :

- $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Pouvoir calorifique de l'acide benzoïque :  $26,5 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ .

- 3.1** - Justifier l'utilisation de l'acier dans la conception de la bombe calorimétrique. Donner les deux principaux composants chimiques de l'acier.
- 3.2** - Tracer sur papier millimétré la courbe de l'élévation de la température en fonction de la masse d'octane.
- 3.3** - En déduire la masse  $m$  d'octane correspondant à une élévation de température de  $2,6^\circ\text{C}$ .
- 3.4** - Calculer la quantité de chaleur dégagée par cette masse  $m$  d'octane sachant que la combustion de  $1,00 \text{ g}$  d'acide benzoïque fournit la même élévation de température de  $2,6^\circ\text{C}$ .
- 3.5** - Déterminer le pouvoir calorifique de l'octane en  $\text{J.kg}^{-1}$  et en  $\text{J.mol}^{-1}$ .
- 3.6** - Montrer que l'expression :  $Q_p = Q_v + (y/4)RT$  relative à une mole d'octane s'écrit en fonction de  $T$  :  $Q_p = 5,12 \cdot 10^6 + 37,4 \cdot T$ . Transformer cette expression pour avoir  $Q_p$  en  $\text{J.kg}^{-1}$ .
- 3.7** - Les carburants sont des mélanges qui ne contiennent pas que de l'octane. La valeur de  $Q_p$  à  $20^\circ\text{C}$  de l'essence étudiée est  $4,40 \cdot 10^7 \text{ J.kg}^{-1}$ . Calculer l'écart relatif des pouvoirs calorifiques à pression constante de l'octane et de cette essence.