MP 08/09 – D.M. de PHYSIQUE-CHIMIE n°6 pour le 10/11/08

Exercice 1

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\,\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Numéros atomiques : $Z_P = 15$; $Z_{Cl} = 17$

Enthalpies de formation standard $\Delta_f H^0$ et entropie standard S^0 à $298\,\text{K}$:

corps	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	S^0 $(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$P_{(s)}$(blanc)	0	41,1
$P_{(s)}$(rouge)	−17,56	22,8
$P_{4(g)}$	58,9	279,9

1) Il existe deux formes du phosphore solide : le phosphore rouge et le phosphore blanc (très toxique).

a) Calculer $\mu°_{P_{(s)}(\text{blanc})} - \mu°_{P_{(s)}(\text{rouge})}$ à $298\,\text{K}$.

b) En conclure que l'on fait, dans le cas du phosphore, une exception pour le choix de l'état standard de référence.

2) Par chauffage, le phosphore rouge se sublime en phosphore gazeux de formule P_4 :

$$4P_{(s)}(\text{rouge}) = P_{4(g)}.$$

a) Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température T en faisant l'approximation d'Ellingham. On donnera le résultat sous forme d'une fonction de T avec des coefficients numériques.

b) En déduire une expression de la pression de la vapeur de phosphore à l'équilibre en fonction de T.

c) Pour quelle température la pression de vapeur du phosphore à l'équilibre est-elle égale à 1 bar ?

Exercice 2 Préparation du dihydrogène par reformage du méthane

Données :

Constante de gaz parfaits : $R = 8,314\,\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Composé	Enthalpie standard de formation à $298\,\text{K}$ en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Capacité calorifique molaire à pression constante en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$CH_{4(g)}$	−74,4	186,3	35,3
$H_2O_{(g)}$	−241,8	188,8	33,6
$CO_{(g)}$	−110,5	197,7	29,1
$H_{2(g)}$		130,7	28,8

Les capacités calorifiques molaires à pression constante sont supposées indépendantes de la température.

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau (procédé appelé vaporeformage) sur catalyseur au nickel est la réaction la plus appropriée à la production de dihydrogène. Les combustibles utilisés renferment des produits sulfurés qui sont des poisons vis à vis du catalyseur ; aussi un réactif de désulfuration à base d'oxyde de zinc est il placé en amont du reformeur. La réaction de désulfuration qui s'opère à $400\,\text{K}$ *s'écrit :*

$$H_2S_{(g)} + ZnO_{(s)} = ZnS_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad (1)$$

avec : $\Delta_r G°_1(T) = -81300 + 39,2T - 5,4T.\ln T$ (J.mol^{-1})

1.a. Calculer la constante d'équilibre K_1 de cette réaction à 400 K.

1.b. A l'entrée de cette unité de traitement, le mélange gazeux renferme 70,6 % de $H_2O_{(g)}$, 25 % de $CH_{4(g)}$ et 4,4 % de $H_2S_{(g)}$ (pourcentages molaires). Evaluer la composition du mélange gazeux à l'issue de cette étape de désulfuration. Indication : Faire un tableau bilan de matière avec, dans l'état initial, $100\,\text{mol}$ de gaz. Déterminer ensuite l'avancement de réaction dans l'état final.

1.c. La réaction (1) est-elle endothermique ou exothermique ?

Ce mélange est ensuite porté à 1273 K sous pression constante puis mis en présente de nickel qui permet de catalyser la réaction de vaporeformage du méthane :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad (2)$$

(la cinétique de cette réaction serait beaucoup trop lente sans catalyseur).

2.a. Calculer à 298 K l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_2(298\text{K})$, puis exprimer $\Delta_r H°_2(T)$ en fonction de la température.

2.b. Calculer à 298 K l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°_2(298\text{K})$, puis exprimer $\Delta_r S°_2(T)$ en fonction de la température.

2.c. K_2 désignant la constante d'équilibre, donner l'expression de $\ln K_2(T)$ en fonction de la température. Calculer K_2 à 1273 K.

En réalité, l'équilibre de reformage du méthane s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad (3)$$

pour lequel est donnée la constante d'équilibre à $1273\,\text{K}$: $K_3(1273) = 0{,}409$.

Considérons un mélange initial de $1\,\text{mol}$ *de méthane et de* $3\,\text{mol}$ *d'eau ; appelons* ξ_3 *le degré d'avancement de la réaction (3) et* ξ_4 *celui de la réaction (4).*

3.a. Dresser un tableau bilan de matière pour les espèces intervenant dans les équilibres (2) et (3).

3.b. Justifier l'approximation $\xi_2 \simeq 1\,\text{mol}$. Calculer alors ξ_3.

3.c. La pression totale étant maintenue à la valeur constante 5,0 bar, déterminer les pressions partielles en $CO_{(g)}$, $H_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $CO_{(g)}$ et $CH_{4_{(g)}}$ à la sortie du réformeur. Vérifier l'approximation faite à la question précédente.

3.d. Préciser l'avantage apporté par la réaction (3).

Au sein de la cellule élémentaire de la pile, du carbone est susceptible de se déposer simultanément à la conversion du méthane, selon deux réactions :

- *Equilibre de Boudouard :*

$$2CO_{(g)} = CO_{2(g)} + C_{\text{graphite}} \qquad (4)$$

pour lequel :

$$\Delta_r G°_4(1273\text{K}) = 62{,}4\,\text{kJ.mol}^{-1} \qquad \textit{et} \qquad \Delta_r H°_4(1273) = -184{,}8\,\text{kJ.mol}^{-1}$$

- *Réaction directe de craquage du méthane :*

$$CH_{4(g)} = C_{\text{graphite}} + 2H_{2(g)} \qquad (5)$$

pour laquelle :

$$\Delta_r G°_5(1273\text{K}) = -55{,}4\,\text{kJ.mol}^{-1} \qquad \textit{et} \qquad \Delta_r H°_5(1273) = 104{,}4\,\text{kJ.mol}^{-1}$$

4.a. Exprimer les affinités chimiques $\mathcal{A}_4$ et $\mathcal{A}_5$ des réactions (4) et (5) .

4.b. Les calculer dans les conditions de la question 3 et conclure.

4.c. Expliquer pourquoi le dépôt de carbone doit être évité au niveau de l'installation.

Exercice 3 Décomposition du sulfate de calcium

Données à 298 K :

	$CaSO_{4(s)}$	$CaO_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$S_{(s)}$
$\Delta_f G°$ (kJ.mol^{-1})				-299,7	-370,8	
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	-1431,2	-634,5		-296,4	-395,4	
$S°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	106,6	39,7	204,8	247,9		31,8

Constante des gaz parfaits $R = 8,314\,J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Dans tout l'exercice, on se place dans un domaine de température comprenant la valeur 298 K où **l'on pourra utiliser l'approximation d'Ellingham** et où les constituants ci-dessus ne changent pas d'état physique.

1. On considère la réaction de dissociation du sulfate de calcium anhydre :

$$CaSO_{4(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad (1)$$

Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction de la température.

2. Les produits de la réaction précédente peuvent réagir selon la réaction :

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftarrows SO_{3(g)} \qquad (2)$$

2.a. Déterminer l'entropie molaire standard de formation à 298 K de $SO_{3(g)}$ puis son entropie molaire standard absolue à 298 K.

2.b. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction (2) en fonction de la température.

3. Dans une enceinte initialement vide on introduit du sulfate de calcium anhydre, puis on chauffe à la température T et on impose une pression totale P.

3.a. Dans cette question, on néglige la réaction (2).

- Dresser un tableau bilan de matière pour la réaction (1)
- Déterminer les pressions partielles des gaz $SO_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ en fonction de P.
- En déduire l'expression de l'affinité chimique de la réaction (1) en fonction de T et de P.
- Pour quelle température T_1 a-t-on l'équilibre chimique (1) si $P = 1\,bar$?
- Que se passe-t-il pour $P = 1\,bar$ et $T < T_1$? pour $P = 1\,bar$ et $T > T_1$?

3.b. On veut vérifier le bien fondé de l'approximation faite à la question 3.a.. On suppose que la température a la valeur T_1 déterminée à la question 3.a.

- Calculer la constante de l'équilibre (2) à la température T_1, $K_2^0(T_1)$.
- Montrer que : $P_{SO_3} \simeq \dfrac{2}{3\sqrt{3}} K_2^0(T_1) \dfrac{P^{3/2}}{(P^0)^{1/2}}$ où $P^0 = 1\,bar$.
- Conclure.

1^er problème

Etude d'un anémomètre

Dans un anémomètre, l'ensemble mobile (*S*), en rotation autour de l'axe vertical ascendant *Oz* du repère galiléen orthonormé direct $\mathcal{R} = (Oxyz)$, est constitué d'un rotor et de trois pales identiques disposées à 120° l'une de l'autre (figures 1 et 2).

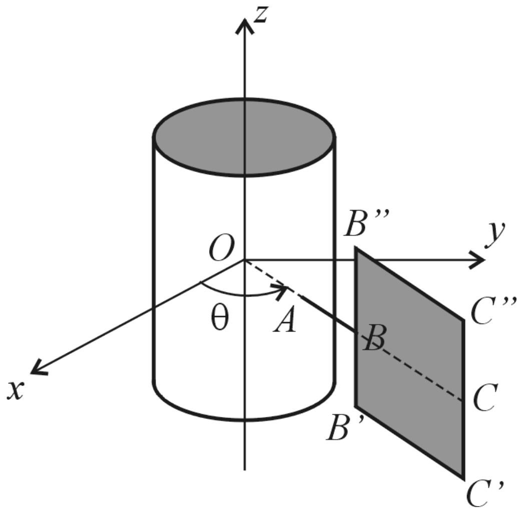


Figure 1 (perspective)

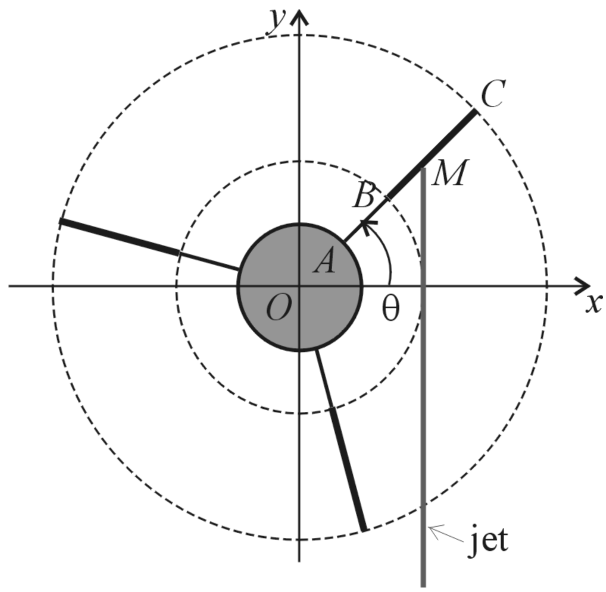


Figure 2 (dans le plan *Oxy*)

Le rotor est un cylindre, d'axe *Oz*, de rayon *a* et de centre d'inertie *O*.

Chaque pale est constituée d'une tige et d'une plaque. La figure 1 montre, en perspective, l'une d'elles qui est constituée par :

- une tige AB contenue dans le plan *Oxy*, de longueur *a*, soudée en A au rotor dans le prolongement du rayon OA (ainsi $\overrightarrow{OA} = \overrightarrow{AB}$) ;

- une plaque $B'B''C''C'$, homogène, carrée de coté $2a$, soudée à la tige en B ; les cotés $B'C'$ et $B''C''$ sont parallèles à la tige et les cotés $B'B''$ et $C''C'$, de milieux respectifs B et C, sont verticaux.

On note :

- *M* la masse totale de l'ensemble (*S*),
- $\vec{g} = -g\overrightarrow{u_z}$ l'accélération de lapesanteur (*g* constante positive),
- $\theta = (\overrightarrow{u_x}, \overrightarrow{AB})$ l'angle définissant la position de (*S*) par rapport à $\mathcal{R}$,
- $\overrightarrow{u_r} = \dfrac{\overrightarrow{OA}}{a}$ et $\overrightarrow{u_\theta} = \overrightarrow{u_z} \wedge \overrightarrow{u_r}$
- *J* le moment d'inertie de l'ensemble mobile (*S*) par rapport à l'axe *Oz*.

La rotation de l'ensemble mobile est provoquée par un jet de fluide situé sur la droite $x = 2a$ du plan *Oxy* et orienté vers les *y* croissants. L'action de ce jet sur la plaque $B'B''C''C'$ est représentée, pour $-\dfrac{\pi}{3} \le \theta \le \dfrac{\pi}{3}$, par une force aérodynamique $\vec{F}$:

$$\vec{F} = \lambda F_0 \sin\theta\, \overrightarrow{u_r} + F_0 \cos\theta\, \overrightarrow{u_\theta}$$

s'appliquant au point *M* d'impact du jet sur cette plaque (cf. figure 2). F_0 et λ sont des constantes positives.

Il est tenu compte du frottement de (S) sur l'axe Oz selon 4 hypothèses :

- (H1) pas de frottement ;
- (H2) frottement solide : le moment en O de l'action de l'axe Oz sur (S) (action de liaison) est

$$\overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathrm{FS}}} = -f\,\frac{a}{2}\lambda F_0\left|\sin\theta\right|\overrightarrow{u_z}$$

  où f est une constante positive (coefficient de frottement solide) ;
- (H3) frottement visqueux : le moment en O de l'action de l'axe Oz sur (S) (action de liaison) est

$$\overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathrm{FV}}} = -\alpha\dot{\theta}\,\overrightarrow{u_z}$$

  où α est une constante positive (coefficient de frottement visqueux).
- (H4) frottement solide (H2) et frottement visqueux (H3) : le moment en O de l'action de l'axe Oz sur (S) (action de liaison) est $\overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathrm{FS}}} + \overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathrm{FV}}}$.

1) a) Calculer le moment en O de la force aérodynamique pour $-\frac{\pi}{3} \leq \theta \leq \frac{\pi}{3}$.

b) Montrer que ce moment est indépendant de la position de l'ensemble mobile (S).

2) a) Montrer que le centre d'inertie de l'ensemble mobile (S) est en O.

b) Déterminer la force la résultante $\vec{R}$ de l'action de l'axe Oz sur (S) (action de liaison) pour $-\frac{\pi}{3} \leq \theta \leq \frac{\pi}{3}$.

c) Représenter graphiquement la variation de la composante R_x de $\vec{R}$ sur $\overrightarrow{u_x}$ en fonction de θ pour une rotation de (S) d'un tour complet.

3) On se place dans l'hypothèses (H3).
Déterminer l'expression de la vitesse angulaire $\dot{\theta}(t)$ en prenant comme condition initiale $\dot{\theta}(0) = 0$.

4) On se place dans l'hypothèse (H4).
a) Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\theta(t)$.

b) Les conditions initiales du mouvement sont : $\theta(0) = \theta_0$, $\dot{\theta}(0) = 0$. Quelle condition, dépendant de λ et θ_0, doit satisfaire le coefficient de frottement f pour qu'il y ait mise en mouvement de (S) ? Discuter cette condition quand θ varie de $-\frac{\pi}{3}$ à $\frac{\pi}{3}$.

5) Calculer la variation de $\dot{\theta}^2$ pour une rotation d'un tour complet de l'ensemble mobile (S).
a) dans l'hypothèse (Hl) (pas de frottement) ;
b) dans l'hypothèse (H2) (frottement solide seul).

2ème problème

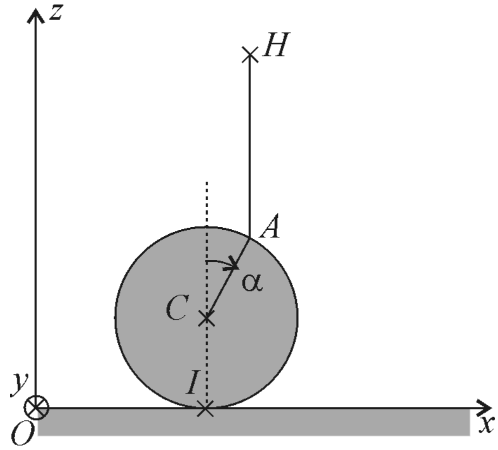
Mouvement d'un clown sur un ballon

Le référentiel terrestre $\mathcal{R}$ est supposé galiléen. On le rapporte à un repère orthonormé direct ($Oxyz$) tel que l'axe Oz est vertical ascendant. L'accélération de la pesanteur est $\vec{g} = -g\overrightarrow{u_z}$.

Un ballon sphérique rigide a un rayon R, une masse m uniformément répartie en surface et un moment d'inertie $J = \frac{2}{3}mR^2$ par rapport à tout axe passant par son centre. Il roule sans glisser sur le sol horizontal de sorte que son centre C reste dans le plan Ozx.

Le coefficient de frottement de glissement au contact entre le ballon et le sol est f. Ce coefficient caractérise l'action de contact du sol sur le ballon. Cette action se réduit à une force inconnue $\vec{R} = R_x\overrightarrow{u_x} + R_z\overrightarrow{u_z}$ appliquée en I. Si $|R_x| < fR_z$ le ballon ne glisse pas sur le sol ; si le ballon glisse alors : $|R_x| = fR_z$.

Un clown a ses pieds en un point A du ballon situé dans le plan Ozx et tel que la droite CA fasse un angle α donné et constant avec la verticale (cf. figure). Le clown, de centre de masse H, marche ou court à petits pas sur le ballon en direction de son point le plus haut ; il fait en sorte qu'à tout instant la droite instantanée CA fasse l'angle α avec la verticale et la droite AH soit constamment verticale (cf. figure). On donne : $AH = 2R$. Le clown est assimilé à un solide de masse M en **mouvement de translation dans** $\mathcal{R}$; on néglige ainsi l'inertie des parties mobiles du clown dans sa marche ou sa course petits pas.



On appelle $\mathcal{S}$ le système matériel constitué par le clown et le ballon.

Notations : la vitesse du centre C du ballon dans le référentiel $\mathcal{R}$ est notée $\vec{v}_C = v(t)\overrightarrow{u_x}$ et son vecteur rotation dans $\mathcal{R}$ est noté $\vec{\omega}_{\text{ballon}} = \omega(t)\overrightarrow{u_y}$.

Partie A – Cinématique et cinétique

A.1) a) Quelles sont la vitesse $\vec{v}_H$ et l'accélération $\vec{a}_H$ de H dans $\mathcal{R}$?

b) En déduire la vitesse $\vec{v}_G$ et l'accélération $\vec{a}_G$ du centre de masse G du système $\mathcal{S}$.

A.2) Quelle est la relation traduisant le roulement sans glissement du ballon sur le sol ?

A.3) Exprimer la vitesse du clown par rapport à la surface du ballon soit $\vec{V} = \vec{v}_{A\in\text{clown}} - \vec{v}_{A\in\text{ballon}}$.

A.4) a) Quel est, dans $\mathcal{R}$, le moment cinétique $\vec{L}_{C,\text{ballon}}$ du ballon en son centre C ? On exprimera $\vec{L}_{C,\text{ballon}}$ en fonction de *m*, *R* et *v*.

b) En déduire le moment cinétique $\vec{L}_{I,\text{ballon}}$ dans $\mathcal{R}$ du ballon au point de contact avec le sol *I*.

A.5) a) Quel est, dans $\mathcal{R}$, le moment cinétique $\vec{L}_{H,\text{clown}}$ du clown en H ? En déduire, dans $\mathcal{R}$, le moment cinétique $\vec{L}_{I,\text{clown}}$ du clown en *I*.

b) Exprimer en fonction de *R*, *v*, *m*, *M* et α le moment cinétique total $\vec{L}_{I,\mathcal{S}}$ du système $\mathcal{S}$ en *I*, dans le référentiel $\mathcal{R}$.

Partie B - Dynamique

B.1) Faire le bilan des actions mécaniques extérieures appliquées au système $\mathcal{S}$. Ces actions sont-elles connues ou inconnues ?

B.2) a) Ecrire le théorème de Koenig donnant le moment cinétique $\vec{L}_{I,\mathcal{S}}$. En déduire que : $\dfrac{d\vec{L}_{I,\mathcal{S}}}{dt} = \vec{\mathcal{M}}_{I,\text{ext}\to\mathcal{S}}$ où $\vec{\mathcal{M}}_{I,\text{ext}\to\mathcal{S}}$ désigne le moment, pris en *I*, de toutes les actions extérieures appliquées à $\mathcal{S}$. Pouviez-vous écrire directement cette relation ?

b) Montrer que : $\dfrac{dv}{dt} = \dfrac{Mg\sin\alpha}{\frac{5}{3}m + M(3+\cos\alpha)}$.

c) Calculer numériquement $a = \dfrac{dv}{dt}$ pour M = 60 kg ; m = 6 kg ; R = 0,5 m ; α = 5° ; g = 9,8 m.s^{-2}.

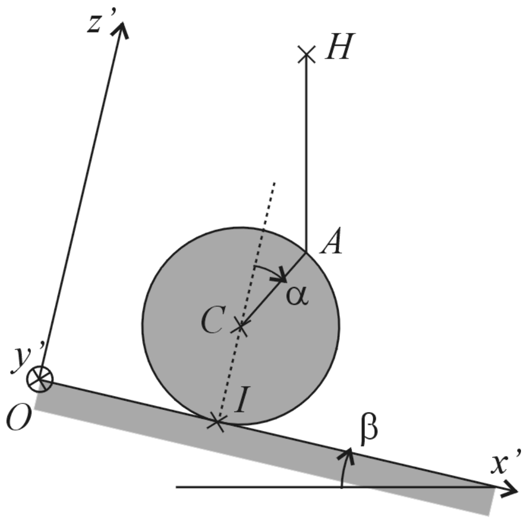
B.3) a) Calculer littéralement (en fonction de *M*, *m*, *g* et *a*) puis numériquement les composantes R_x et R_z de la réaction $\vec{R}$ du sol sur le ballon.

b) Montrer que $f = 0{,}2$ il ne peut y avoir glissement ni au départ, ni en un instant ultérieur.

B.4) Le clown ne peut courir à petits pas à plus de $V_{\max} = 2\,\text{m.s}^{-1}$ par rapport à la surface du ballon. Initialement le clown et le ballon sont immobiles. Au bout de quel temps *T* cette vitesse est-elle atteinte ? Quelle est la distance *L* parcourue par le ballon ? On demande pour *T* et *L* les expressions littérales (en fonction de $V_{\max}$ et de a) et les valeurs numériques.

Partie C – Statique et dynamique sur un plan incliné

Le ballon est désormais sur une planche inclinée d'un angle β par rapport au sol. Le clown est toujours vertical : AH est orthogonal au sol. Le clown marche ou court à petit pas pour maintenir l'angle algébrique entre les vecteurs $\overrightarrow{IC}$ et $\overrightarrow{CA}$ constamment égal à α.



On admet que la démarche menée dans les parties A et B conduit, dans ce cas, au résultat suivant :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{mg\sin\beta + Mg\left(\sin(\alpha+\beta)+\sin\beta\right)}{\frac{5}{3}m + M\left(1+\cos\alpha+2\cos\beta\right)}$$

en notant $\vec{v}_C = v(t)\overrightarrow{u_{x'}}$ et $\overrightarrow{u_{x'}}$ un vecteur unitaire de la ligne de plus grande pente de la planche inclinée dirigé vers le bas (cf. figure).

C.1) Commenter ce résultat en le comparant à celui de la question B.2.b).

C.2) *Clown en équilibre :*

a) Montrer que, pour une valeur particulière de α dépendant de l'angle β, l'équilibre du système clown-ballon est possible.

b) Quelle est la condition sur β pour que le glissement en *I* ne s'amorce pas ? Faire l'application numérique en prenant $f = 0,2$.

c) Calculer numériquement α à l'équilibre pour $\beta = 5°$.

C.3) *Mouvement descendant :* Le système clown-ballon descend le plan incliné. Initialement le ballon et le clown sont immobiles. On prend $\alpha = \beta = 5°$.

a) Calculer numériquement $a = \dfrac{dv}{dt}$ puis la distance parcourue quand le clown atteint la vitesse limite, par rapport au ballon, de 2 m.s^{-1}.

b) Comparer au résultat de la question B.4).

C.4) *Mouvement ascendant :* Le clown veut avoir un mouvement ascendant, c'est-à-dire remonter la pente Ox'.

a) Montrer que α doit satisfaire à une inégalité, dépendant de β. Si $\beta = 5°$, la valeur $\alpha = -15°$ est-elle satisfaisante ? Calculer numériquement $a = \dfrac{dv}{dt}$ dans ce cas.

b) Calculer, littéralement et numériquement, les composantes R_x et R_z de la réaction $\vec{R}$ du sol sur le ballon et vérifier que le glissement ne peut s'amorcer si $f = 0,2$.

c) Quelle longueur le ballon peut-il parcourir avant que le clown perde l'équilibre ? A quelle hauteur cela correspond-il ?