

Devoir Maison 9

Éléments de correction

Propulsion d'une sonde spatiale

Dans le domaine de l'astronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme comburant.

Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergols lorsqu'un composé est employé seul et de propergol lorsque l'association d'ergols permet la réaction chimique.

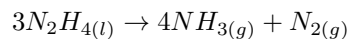
Données :

- enthalpie standard de formation (à 298 K) : $\Delta_f H_{N_{2(g)}}^0 = -46,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- enthalpie standard de formation (à 298 K) : $\Delta_f H_{N_2H_{4(l)}}^0 = 50,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- enthalpie standard de formation (à 298 K) : $\Delta_f H_{N_{2(g)}}^0 = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- masse volumique $\rho_{N_2H_4} = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$
- masse molaire $M_{N_2H_4} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$

Décomposition de l'hydrazine

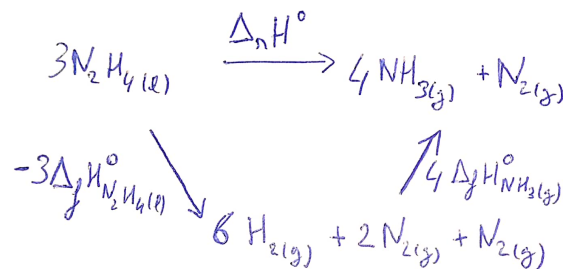
Aujourd'hui, l'hydrazine N_2H_4 est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux :



1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.

La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

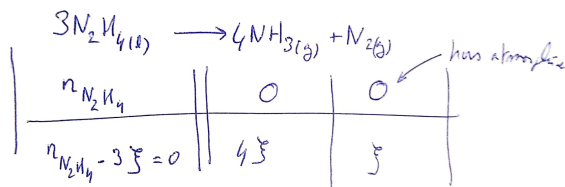


En utilisant le résultat de la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} - 3\Delta_f H^\circ_{N_2H_4(l)} = -337 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Comme $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

- Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{N_2H_4}$, $\rho_{N_2H_4}$, V_0 et $\Delta_r H^\circ$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1 \text{ L}$.



On fait un tableau d'avancement. La quantité de matière initiale de l'hydrazine est $n_{N_2H_4} = \frac{m_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} = \frac{\rho_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} V_0$. La réaction est totale donc l'avancement final est $\xi = \frac{n_{N_2H_4}}{3} = \frac{\rho_{N_2H_4}}{3M_{N_2H_4}} V_0$.

La variation d'enthalpie due à la réaction du milieu réactionnel est $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = \frac{\rho_{N_2H_4}}{3M_{N_2H_4}} V_0 \Delta_r H^\circ$. Donc l'enthalpie libérée (de signe opposée à la convention récepteur usuelle) est $\Delta H_0 = -\Delta H = 3,5 \cdot 10^6 \text{ J}$

- En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie $E = 24 \text{ MJ}$) d'un satellite sur son orbite.

Pour assurer le positionnement il faut une énergie E , donc $\Delta H = W_u = -E$ et $\Delta H = -\Delta H_0 \frac{V}{V_0}$ donc $V = \frac{E}{\Delta H_0} V_0 = 6,9 \text{ L}$

Production du nitrure de silicium

Données thermodynamiques :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Pression standard : $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Température de fusion du silicium sous 1 bar : $T_{fus}(Si) = 1687 \text{ K}$
Température de fusion du nitrure de silicium sous 1 bar : $T_{fus}(Si_3N_4) = 2173 \text{ K}$
Enthalpie standard de fusion du silicium : $\Delta_{fus}H^\circ(Si) = 50,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ considérée indépendante de la température.

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium Si_3N_4 . La plus simple est la formation de Si_3N_4 solide par adsorption de diazote gazeux sur le silicium solide. Dans cette partie, il s'agit de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est de 1,00 bar. Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits. Les phases solides sont non-miscibles et considérées pures. Les enthalpies standard de formation, entropies molaires standard et capacités calorifiques standard sont données à 298 K.

Espèce chimique	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Si (s)		23,9	18,8
N ₂ (g)		27,9	191
Si ₃ N ₄ (s)	- 744	95,0	107

4. Écrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de Si_3N_4 , notée (1), avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles, dans le domaine de température T telle que $298 \text{ K} \leq T < 1687 \text{ K}$.

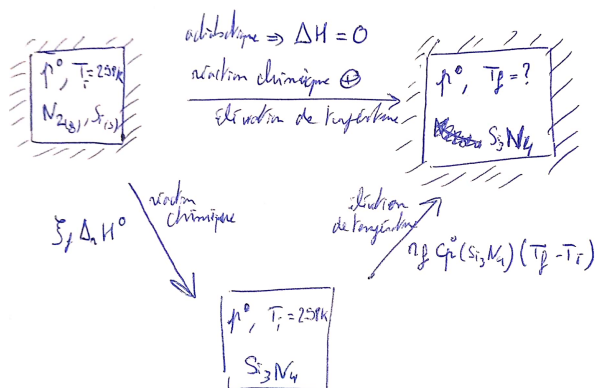


5. Que vaut l'enthalpie standard de formation de Si(s) et de N₂(g) ? Pourquoi ? En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.

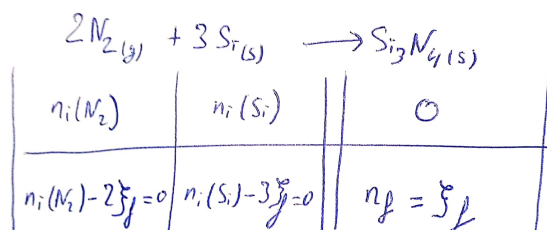
Elles sont nulles car il s'agit de corps pur dans leur état standard de référence. On remarque qu'il s'agit de la réaction de formation donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(Si_3N_4) = -744 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction (1) est totale.

6. On réalise la réaction (1) sous une pression P° de 1,00 bar, en introduisant les réactifs en proportions stoechiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant la réaction (1) totale et adiabatique. Cette température peut-elle être atteinte en pratique dans une enceinte ?



transformation adiabatique et isobare donc $\Delta H = 0$ donc $\xi_f \Delta_r H^0(T_i) + \sum_{\text{especes}} n_f c_p^0(T_f - T_i) = 0$

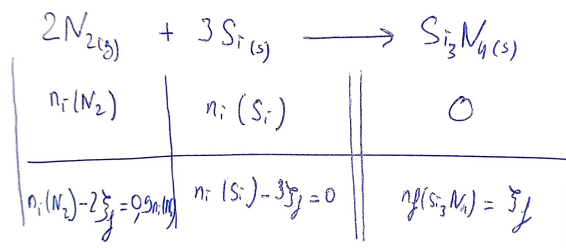


on fait un tableau d'avancement aux proportions stœchiométriques donc à l'état initial $n_i(N_2) = 2\xi_f$, $n_i(Si) = 3\xi_f$ et $n_i(Si_3N_4) = 0$, à l'état final $n_i(N_2) = 0$, $n_i(Si) = 0$ et $n_i(Si_3N_4) = \xi_f$.

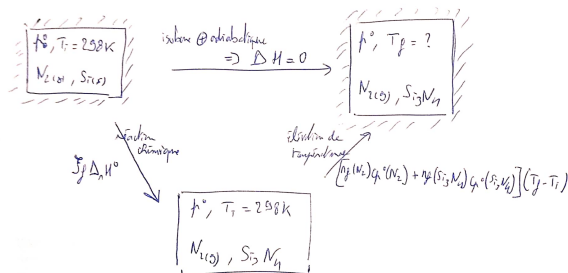
On en déduit $\xi_f \Delta_r H^0(T_i) + \xi_f c_p^0(Si_3N_4)(T_f - T_i) = 0$ donc $T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0}{c_p^0(Si_3N_4)} = 8130 \text{ K}$.

Cette température ne peut être atteinte dans une enceinte car les matériaux fondent.

7. Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. En fin de réaction, il reste 90 % de la quantité de matière initiale de diazote. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.



On refait un tableau d'avancement avec $n_f(N_2) = 0,9n_i(N_2)$ donc $n_i(N_2) - 2\xi_f = 0,9n_i(N_2)$
d'où $n_f(N_2) = 0,9n_i(N_2) = 0,9 \times \frac{2}{0,1}\xi_f = 18\xi_f$



et on ajoute le réactif restant à la somme sur les espèces d'où $\xi_f \Delta_r H^o(T_i) + \xi_f c_p^o(Si_3N_4)(T_f - T_i) + 18\xi_f c_p^o(N_2)(T_f - T_i) = 0$ d'où $T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^o}{c_p^o(Si_3N_4) + 18c_p^o(N_2)} = 1543 \text{ K}$