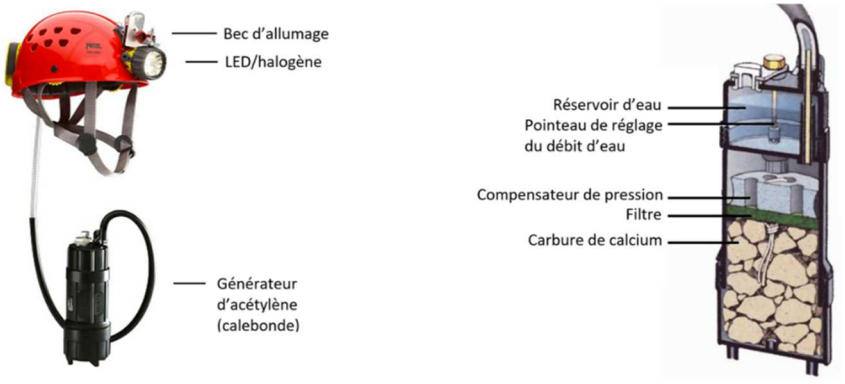
DL5 (Chimie)

1. AGRO-VETO // BCPST // 2024 : Lampe à acétylène

La lampe à acétylène utilisée par les spéléologues est constituée d'un générateur d'acétylène (appelé également calebonde ou calebombe) relié par un tuyau à un bec d'allumage fixé sur le casque (figure 1a). Le générateur alimenté en carbure de calcium (CaC_2) et en eau permet de produire in situ l'acétylène (ou éthyne, C_2H_2) gazeux (figure 1b). Le gaz se dirige ensuite vers le bec où un système d'allumage permet de réaliser la combustion de l'acétylène dans l'air conduisant à l'apparition d'une flamme de très forte intensité.



a) Casque muni d'un éclairage mixte : LED/halogène et lampe à acétylène[6].

b) Schéma légendé d'un générateur d'acétylène (calebonde)[7].

FIGURE 1 – Description des composants de la lampe à acétylène.

Le document 1 ci-après contient des extraits d'une revue de spéléologie détaillant quelques aspects du fonctionnement et de l'application des lampes à acétylène.

Document 1 – Du carbure de calcium à l'acétylène

1. LE CARBURE DE CALCIUM

Fabrication industrielle du carbure de calcium

En 1984, la production française était encore de 80 000 tonnes par an sur deux unités. Actuellement, elle a baissé à 40 000 tonnes, dont environ… 50 tonnes pour les spéléologues français ! […] Le carbure de calcium produit industriellement n'est pas pur. Il contient environ 20 % d'impuretés : essentiellement du carbone et de la chaux non combinés, mais aussi divers composés. […]

La réaction du carbure [de calcium] avec l'eau

[…]

(carbure) + (eau) → (chaux éteinte) + (acétylène)

[…] La réaction s'accompagne du dégagement d'une quantité de chaleur égale à 430 kilo-calories : c'est une valeur considérable, elle explique pourquoi le générateur d'acétylène nous réchauffe si agréablement lors des attentes dans les trous froids de nos montagnes ! Autre conséquence, nous constatons qu'un bec dont le débit est de 21 litres par heure va nous procurer 16 h 30 de lumière, et un bec de 14 litres : 25 h, toujours à partir d'un kilogramme de carbure. […]

2. L'ACÉTYLÈNE

Combustion de l'acétylène

[…] La combustion complète de l'acétylène fournit une flamme blanche aussi lumineuse, vingt fois plus intense que celle du gaz de ville, d'où son intérêt pour l'éclairage public au début du siècle. […]

Au début du vingtième siècle, certains ont cru déceler dans l'acétylène obtenu à partir du carbure de calcium « l'éclairage du futur », en raison de sa grande puissance lumineuse, alors qu'à la même époque l'éclairage électrique à incandescence et même les tubes néon étaient déjà inventés.

F. Darne, R. Limagne, G. Marbach, E. Sanson, *Spelunca*, 5e série, n°83 (3e trim. 2001).

[6] http://petzl.kiev.ua/kaska-petzl-explorer-led-14-e70l14

[7] http://www.speleologie.free.fr/materiel.htm

1. Principe de fonctionnement de la lampe à acétylène
L'éclairage provient de la flamme issue de la combustion de l'acétylène modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2\ CO_2(g)$$

Q.1 Exprimer et calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la combustion de l'acétylène à partir des données à 298 K. Commenter.

Q.2 Exprimer et calculer l'entropie standard de réaction associée à la combustion de l'acétylène à partir des données à 298 K. Commenter.

Q.3 Calculer l'enthalpie libre standard de réaction associée à partir des données à 298 K. En déduire la valeur du logarithme décimal de la constante thermodynamique d'équilibre, log K. Commenter.

Considérons la combustion monobare adiabatique de l'acétylène en présence d'un excès de dioxygène à T_0 = 298 K sous la pression standard p^0.

Q.4 Exprimer puis calculer la température finale atteinte par le système contenant initialement 5 mol de dioxygène pur pour 1 mol d'acétylène. *On supposera les gaz parfaits et on négligera l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires standard à pression constante.*

L'article dont est issu le document 1 indique que la température de la flamme est de l'ordre de 3000 °C dans le dioxygène pur. Comparer la valeur calculée à la question précédente à celle indiquée ci-dessus. Proposer une origine à l'écart observé entre la valeur calculée et l'ordre de grandeur évoqué.

L'article mentionne également que la température de la flamme est de l'ordre de 2000°C dans l'air.
Q.5 Justifier par un calcul la différence de température de flamme lorsque la combustion de l'acétylène se produit dans l'air ou dans le dioxygène, en supposant que le rapport entre les quantités de matière de dioxygène et d'acétylène est maintenu égal à 5.

2. Utilisation de la lampe à acétylène
Cette partie s'intéresse à l'utilisation d'une lampe à acétylène dont les caractéristiques sont décrites ci-après.
Le carbure de calcium de qualité technique utilisé contient environ 80 % en masse de carbure de calcium avec comme impureté principale l'oxyde de calcium CaO(s), communément appelé « chaux vive ».
La lampe consomme 14 litres d'acétylène par heure. La pression de sortie de l'acétylène vaut 1,2 bar pour un débit d'eau correctement réglé. La température de fonctionnement est de 50°C dans la calebonde.
Le volume du réservoir d'eau est de 200 mL et le volume du réservoir de carbure de calcium est de 300 mL. La masse maximale de carbure de calcium de qualité technique pouvant être chargée dans la calebonde est alors de 0,48 kg.
Dans le générateur d'acétylène, ou calebonde, l'acétylène $H-C\equiv C-H$ gazeux est produit par réaction entre l'eau liquide et le carbure de calcium solide $CaC_2(s)$, selon l'équation de réaction ci-dessous. Le sous-produit formé est la « chaux éteinte », $Ca(OH)_2(s)$.

$$CaC_2(s) + 2\ H_2O(\ell) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

Q.6 Calculer l'autonomie maximale d'une lampe à acétylène correctement remplie avec du carbure de calcium de qualité technique. Comparer avec la valeur indiquée dans le document 1. *Toute démarche de résolution sera prise en compte.*

Q.7 Calculer le volume minimal d'eau à ajouter au réservoir pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique introduit dans la calebonde. En déduire le nombre de remplissages nécessaires du réservoir d'eau pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique.

Composition approximative de l'air atmosphérique : 80 % diazote, 20 % dioxygène.
$R = 8,314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$
Masses molaires, masses volumiques et données thermodynamiques à 298 K :

Espèces	$Ca(OH)_2(s)$	$CaC_2(s)$	$C_2H_2(g)$	$H_2O(\ell)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
M ($g.mol^{-1}$)	74,1	64,1	26,0	18,0	18,0	44,0	32,0	28,0
ρ($kg.L^{-1}$)	2,21	2,22		1,0				
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	986,8	-62,8	226,8	-285,9	-241,8	-393,5	0	0
$S°_m$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	83,4	70,3	200,9	69,9	188,8	213,7	205,1	191,6
$C°_{pm}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	87,5	62,3	44,0	75,2	36,2	37,1	29,4	28,7

2. D'APRÈS MINES-PONTS : Transformation de l'uranite en tétrafluorure d'uranium

On étudie l'équilibre hétérogène à $T = 1000\,\text{K}$: $UO_2(s) + 4HF(g) = UF_4(s) + 2H_2O(g)$
À cette température, la constante de l'équilibre vaut $K = 900$. On donne à $T = 1000\,\text{K}$:

	$UO_2(s)$	$HF(g)$	$UF_4(s)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0\,(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1085	-271	-1921	-242

Q.1 Calculer la variance du système.

Q.2 Dans un système fermé à température constante, quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre ?

Q.3 Dans un système fermé à pression constante, quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre ?

Q.4 On mélange, à $T = 1000\,\text{K}$, sous une pression constante $p = 1\,\text{bar}$, une mole de fluorure d'hydrogène $HF(g)$ et une mole de dioxyde d'uranium $UO_2(s)$. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Q.5 Quelle est la composition du système à l'équilibre, dans les mêmes conditions, lorsque l'on mélange une mole de $HF(g)$ et 0,1 mole de $UO_2(s)$.

Q.6 Déterminer comment évolue le système à T et p constants lorsque l'on ajoute une mole de constituant inerte gazeux au mélange de la question 4.