

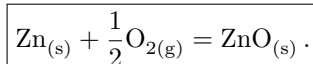
Transferts thermiques lors des transformations chimiques

Exercices

Exercice 1 : Combustion du zinc

[💡 1 | ✂ 1 | Ⓜ]

1 Il s'agit d'une combustion, qui se fait donc avec le dioxygène de l'air.



2 D'après la « loi de Hess »,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = -348,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

La réaction étudiée est en fait la réaction de formation standard de ZnO ... ce qui explique que la loi de Hess prenne une forme aussi simple.

3 La température maximale est atteinte dans la limite adiabatique : la chaleur dégagée par la réaction ne sert qu'à chauffer les produits et l'azote de l'air. Le bilan de matière de la transformation s'écrit

	Zn	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	=	ZnO
État initial	n		$\frac{n}{2}$		0
État final	$n - \xi = 0$		$\frac{n}{2} - \frac{\xi}{2} = 0$		$\xi = n$

On raisonne sur une transformation thermodynamique fictive en deux étapes, partant du même état initial (réactifs à 298 K) et aboutissant au même état final (produits à température T_F) :

▷ Réaction chimique à $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ$$

▷ Échauffement des produits et du diazote spectateur de T_0 à T_F :

$$\Delta H_2 = [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T_F - T_0) .$$

Il y a quatre fois plus de diazote que de dioxygène dans l'air, soit $4 \times \frac{n}{2} = 2n \text{ mol}$.

La transformation étant adiabatique, on a

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ce qui s'écrit

$$n \Delta_r H^\circ + [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T_F - T_0) = 0$$

et ainsi

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2 C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ K} .$$

On peut noter que la température de flamme ne dépend pas de n : seules les proportions des différentes espèces comptent, mais pas leur quantité de matière.

4 On note xn la quantité supplémentaire de diazote introduite. Le bilan enthalpique devient

$$n \Delta_r H^\circ + [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + (2 + x)n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T'_F - T_0) = 0$$

d'où on déduit

$$x = \frac{-\Delta_r H^\circ}{(T'_F - T_0) C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)} - \frac{C_{P,m}^\circ(\text{ZnO})}{C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)}.$$

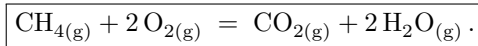
En prenant $T'_F = 330 \text{ K}$, on en déduit qu'il faut ajouter au minimum xn mol de diazote avec

$$x > 368.$$

Exercice 2 : Impact carbone de la production électrique

[💡 2 | ✂ 1 | ☹]

1 La réaction de combustion s'écrit



2 Calculons l'énergie libérée Q_{lib} par la combustion isotherme d'une quantité de matière n de méthane. D'après le premier principe,

$$\Delta H \underbrace{=}_{\text{1erP}} -Q_{\text{lib}} \underbrace{=}_{\text{transf}} n \Delta_r H^\circ.$$

Comme le rendement n'est que de $\eta = 0,3$, l'énergie électrique produite vaut

$$E = \eta Q_{\text{lib}} = -\eta n \Delta_r H^\circ.$$

On en déduit la quantité de matière n nécessaire à la production d'une énergie électrique E ,

$$n = -\frac{E}{\eta \Delta_r H^\circ}$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

et $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$ d'où on déduit

$$n = 15 \text{ mol}.$$

3 Les nombres stœchiométriques étant les mêmes, la quantité de matière de CO_2 produite lors de la combustion est égale à la quantité de matière de CH_4 consommée, ce qui donne une masse

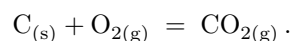
$$m = n \times M_{\text{CO}_2} = 658 \text{ g}.$$

Ainsi, la production de 1 kWh d'énergie électrique par combustion du méthane rejette 658 g de CO_2 dans l'atmosphère.

En réalité, un bilan carbone complet nécessite de prendre en compte différentes émissions indirectes qui s'ajoutent aux émissions directes étudiées ici, qui incluent par exemple la construction et le démantèlement de la centrale, sa maintenance, etc ... et surtout toutes les émissions nécessaires à l'extraction du combustible et à son transport. Avec cette méthode de calcul, 1 kWh d'énergie électrique produit par combustion du gaz naturel avec un rendement de $0,3$ entraîne un rejet moyen de 756 g de CO_2 dans l'atmosphère.

(Source : base carbone ADEME)

4 La réaction de combustion du charbon s'écrit



L'enthalpie de réaction vaut

$$\Delta_r H^{\circ'} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ainsi, en reprenant les résultats de la question précédente, la production de $E = 1 \text{ kWh}$ d'énergie électrique par combustion du charbon génère l'émission d'une masse de CO_2

$$m' = -\frac{E}{\eta \Delta_r H^{\circ'} M_{\text{CO}_2}} = 1,3 \text{ kg}.$$

Remplacer des centrales à charbon par des centrales à gaz permet donc de diviser par deux les émissions de CO_2 pour une même quantité d'électricité produite.

En tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone d'une centrale à charbon est plutôt de l'ordre de 1,2 kg de CO₂ par kWh électrique produit, ce qui s'explique par le fait que le charbon n'est pas du carbone pur comme dans la modélisation utilisée ici.

(Source : base carbone ADEME)

5 Une réaction nucléaire n'est pas une réaction de combustion ! Il n'y a donc aucune émission directe de CO₂ lors de la production d'électricité nucléaire : c'est donc un atout très important de l'énergie nucléaire en termes de lutte contre le changement climatique. Les problèmes posés par cette source d'énergie sont d'une autre nature : sécurité des installations et production de déchets que l'on ne sait pas retraiter à l'heure actuel.

Toujours en tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone de l'énergie nucléaire demeure très favorable par rapport au gaz ou au charbon puisqu'il est de seulement 6 g de CO₂ par kWh électrique produit.

(Source : base carbone ADEME)

Exercice 3 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

💡 2 | ✂ 1

1 Les deux réactifs sont des phases condensées, on peut donc supposer leur capacité thermique constante. Ainsi,

$$\Delta H \underbrace{=} \underbrace{Q}_{\text{Joule}} = \left(n_{\text{CaF}_2} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \right) (T_0 - T_I)$$

En remplaçant on obtient

$$Q = \left(\frac{m_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaF}_2}} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \right) (T_0 - T_I) = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}$$

2 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Il s'agit de l'**approximation d'Ellingham**.

3 Le bilan de matière de la transformation est le suivant.

	CaF ₂	+	H ₂ SO ₄	=	2 HF	+	CaSO ₄
État initial	$n_{\text{CaF}_2,I}$ $= 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$		$n_{\text{H}_2\text{SO}_4,I}$ $= 2,86 \cdot 10^3 \text{ mol}$		0		0
État final	$n_{\text{CaF}_2,I} - \xi_f$ $= 0$		$n_{\text{H}_2\text{SO}_4,I} - \xi_f$ $= 40 \text{ mol}$		$2\xi_f$ $= 5,63 \cdot 10^3 \text{ mol}$		ξ_f $= 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$

Cela correspond à des masses

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4,F} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,92 \text{ kg} \quad \text{et} \quad m_{\text{CaSO}_4} = n_{\text{CaSO}_4,F} M_{\text{CaSO}_4} = 383 \text{ kg}$$

4 La pression finale se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits,

$$P_F = \frac{(n_{\text{HF}} + n_{\text{air}})RT_0}{V_0}.$$

La quantité de matière initiale d'air étant donnée par

$$n_{\text{air}} = \frac{P_0 V_0}{RT_0} \quad \text{avec} \quad P_0 = 1 \text{ bar}$$

il vient

$$P_F = P_0 + \frac{RT_0}{V_0} n_{\text{HF},F} = 2,9 \text{ bar}.$$

5 La transformation est isochore mais pas isobare : on ne peut donc pas procéder directement à un bilan d'enthalpie, il faut raisonner en termes d'énergie interne. D'après le premier principe,

$$\Delta U = Q_c.$$

Or par définition de l'énergie interne, on a au cours de la transformation isochore

$$\Delta U = \Delta H - V_0 \Delta P = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0(P_F - P_0)$$

En combinant,

$$Q_c = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0(P_F - P_0) = 2,0 \cdot 10^8 \text{ J}.$$

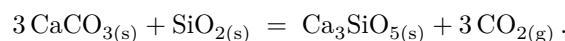
La relation $\Delta H = \xi_F \Delta_r H^\circ$ est moralement la définition de l'enthalpie standard de réaction : elle est donc vraie quelles que soient les conditions expérimentales, y compris si la transformation n'est pas isobare. En revanche, la relation $Q_{\text{reçu}} = \xi_F \Delta_r H^\circ$ est une traduction du premier principe, qui ne prend sa « forme enthalpique » que pour une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final ... ce qui n'est pas le cas ici.

6 Non : la réaction est endothermique, donc le milieu réactionnel refroidirait, ce qui ralentirait la transformation.

Exercice 4 : Fabrication du ciment

[🔍 2 | ✂ 1]

1 L'équation de la réaction s'écrit



Elle forme également du CO_2 .

2 L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que **l'enthalpie (et l'entropie) standard d'une réaction ne dépend pas de la température** à laquelle elle a lieu. Ainsi, on peut calculer l'enthalpie de réaction avec la table à 298 K et utiliser sa valeur quelle que soit la température.

Attention, cette approximation devient franchement fautive dès qu'un des réactifs ou produits change d'état.

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) \quad \text{soit} \quad \Delta_r H_1^\circ = 473 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comme $\Delta_r H_1^\circ > 0$, la réaction (R_1) est **endothermique**

4 Une masse $m = 1$ tonne de silicate de calcium correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m}{M_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}.$$

Calculon maintenant la quantité de matière de calcaire nécessaire à partir d'un tableau d'avancement. Comme on s'intéresse à la consommation du calcaire, on suppose la silice en excès.

	3CaCO_3	+	SiO_2	=	Ca_3SiO_5	+	$3 \text{CO}_{2(g)}$
État initial	n_0		excès		0		0
État final	$n_0 - 3\xi_1 = 0$		excès		$\xi_1 = n$		$3\xi_1$

Ainsi, la quantité de matière minimale de calcaire requise vaut

$$n_0 = 3n = 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol},$$

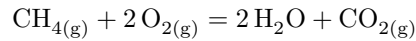
ce qui correspond à une masse

$$m_0 = n_0 M_{\text{CaCO}_3} = 1,3 \text{ tonne}.$$

Le transfert thermique à fournir à la réaction vaut

$$Q = \xi_1 \Delta_r H_1^\circ = 2,0 \cdot 10^9 \text{ J}.$$

5 L'énoncé sous-entend une écriture avec nombres stœchiométriques algébriques potentiellement fractionnaires, mais il vaut mieux toujours commencer par une écriture avec nombres entiers qui distingue réactifs et produits,



soit

$$0 = -\text{CH}_{4(g)} - 2 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$

6 Comme le nombre stœchiométrique est pris égal à -1 pour le méthane, alors la quantité de méthane consommée est égale à l'avancement ξ_2 de la réaction (R_2). On veut ainsi

$$\xi_2 \Delta_r H_2^\circ = Q \quad \text{soit} \quad \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \Delta_r H_2^\circ = Q$$

d'où on déduit

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{Q M_{\text{CH}_4}}{\Delta_r H_2^\circ} = 48 \text{ kg}.$$

7 Les deux réactions (R_1) et (R_2) produisent du CO_2 . Au total, la masse de CO_2 produite vaut

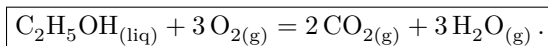
$$m_{\text{CO}_2} = (3\xi_1 + \xi_2) M_{\text{CO}_2} = 7,1 \cdot 10^2 \text{ kg}.$$

Annales de concours

Exercice 5 : Cheminée au bioéthanol

[oral CCP PSI | 💡 2 | ✂ 1 | ☹]

1 Par définition, une combustion est une transformation chimique avec le dioxygène de l'air, conduisant (lorsqu'elle est complète) uniquement à la formation de dioxyde de carbone et d'eau :



2 L'enthalpie standard de réaction est la variation d'enthalpie du système lorsque l'avancement de la transformation chimique avance de 1 mol, toutes choses égales par ailleurs

$$\Delta_r H^\circ = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}) = -1,24 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Je ne sais pas si l'examinateur attendait ce niveau de détail, en tout cas je vous recommande de savoir que la loi de Hess n'est pas une définition de l'enthalpie standard de réaction mais un théorème pour la calculer en contournant le problème de l'état de référence.

3 Un volume $V = 1,5 \text{ L}$ d'éthanol liquide à 298 K contient une quantité de matière

$$n = \frac{V \times \rho}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 789}{(24 + 6 + 16)10^{-3}} = 25,7 \text{ mol}.$$

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, la combustion exige une quantité de dioxygène d'au moins $3n$. En tenant compte du diazote, la masse d'air correspondante est

$$m_{\text{air}} = 3nM_{\text{O}_2} + 4 \times 3nM_{\text{N}_2} = 11,1 \text{ kg}.$$

4 On se place dans les conditions stœchiométriques et on raisonne en deux temps : d'abord la réaction à $T_i = 298 \text{ K}$ puis le chauffage des produits de T_i à T_{fl} ... sans oublier le diazote qui est bel et bien présent même s'il est inerte. Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H = n\Delta_r H^\circ + [2nC_P^\circ(\text{CO}_2) + 3nC_P^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12nC_P^\circ(\text{N}_2)](T_{\text{fl}} - T_i) \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0$$

ce qui donne

$$T_{\text{fl}} = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(\text{CO}_2) + 3C_P^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12C_P^\circ(\text{N}_2)} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

Attention au nombre « stœchiométrique » du diazote : comme celui de O_2 est 3, alors $3n$ moles de O_2 ont été consommées, et comme on a mis de l'air elles étaient accompagnées de $4 \times 3n = 12n$ moles de diazote.

5 Supposons maintenant la transformation isotherme à la température de la pièce. On raisonne sur une transformation de durée $\Delta t = 1$ heure. Le transfert thermique cédé à la pièce s'écrit

$$Q = P \Delta t = -n \Delta_r H^\circ = -\frac{V_0 \rho}{M_{C_2H_5OH}} \Delta_r H^\circ$$

avec n la quantité de matière d'éthanol consommé, car il intervient avec un coefficient stœchiométrique égal à 1. On en déduit

$$V_0 = \frac{P M_{C_2H_5OH} \Delta t}{\rho \Delta_r H^\circ} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,5 \text{ L}$$

C'est un volume qui semble tout à fait raisonnable pour une utilisation domestique.

Exercice 6 : Grillage de la blende

[oral banque PT | ⚡ 2 | ⚡ 1]

1 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnS}) - \underbrace{\frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)}_{=0} = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est donc **exothermique**.

2 Raisonnons sur une quantité de matière n de blende. On décompose la transformation en deux étapes : d'abord la transformation chimique a lieu (en totalité, $\xi_f = \xi_{\max} = n$) à $T_i = 298 \text{ K}$; puis les produits et le diazote spectateur sont chauffés jusqu'à la température finale T_f . Ainsi,

$$\Delta H = n \times \Delta_r H^\circ + \left[n C_p^\circ(\text{ZnO}) + n C_p^\circ(\text{SO}_2) + 4 \times \frac{3}{2} n C_p^\circ(\text{N}_2) \right] (T_f - T_i) \underbrace{= 0}_{\text{adiab}}$$

d'où on déduit

$$[C_p^\circ(\text{ZnO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2)] (T_f - T_i) = -\Delta_r H^\circ$$

et enfin

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p^\circ(\text{ZnO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2)} = 1838 \text{ K}.$$

Attention aux unités : $\Delta_r H^\circ$ doit être convertie en $J \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'application numérique.

3 Cette température est supérieure à la température à laquelle la réaction a lieu, **elle est donc auto-entretenu**.

Pour comprendre le raisonnement, il faut bien voir que le réacteur utilisé est un système ouvert, et pas un système fermé comme le laisse entendre l'énoncé. Une formulation plus précise consisterait à dire que l'énergie libérée par la réaction chimique pendant un intervalle de temps Δt doit être suffisante pour porter à la température de réaction les réactifs entrant dans le réacteur pendant cet intervalle de temps.

4 Une quantité de matière n de blende s'accompagne d'une quantité de matière αn de silice, qui n'intervient pas dans la réaction mais dont la température varie. Le même raisonnement que pour l'azote conduit à l'égalité

$$[C_p^\circ(\text{ZnO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2) + \alpha C_p^\circ(\text{SiO}_2)] (T_f - T_i) = -\Delta_r H^\circ.$$

La réaction demeure auto-entretenu tant que $T_f > T_r = 1350 \text{ K}$. À la limite,

$$C_p^\circ(\text{ZnO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2) + \alpha C_p^\circ(\text{SiO}_2) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T_r - T_i}$$

d'où

$$\alpha = \frac{1}{C_p^\circ(\text{SiO}_2)} \left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{T_r - T_i} - C_p^\circ(\text{ZnO}) - C_p^\circ(\text{SO}_2) - 6C_p^\circ(\text{N}_2) \right] = 1,83.$$

On en déduit la fraction molaire associée,

$$x = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 65 \%.$$