



BLAISE PASCAL  
PT 2020-2021

TD 14 – Thermodynamique

# Enthalpie de réaction chimique

- Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- Difficulté technique et calculatoire ;
- Exercice important.

Flasher ce code pour  
accéder aux corrigés



## Questions de cours

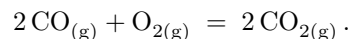
14.1 - Sur un exemple donné par l'interrogateur, calculer une enthalpie standard de réaction par la loi de Hess.

14.2 - Établir le lien entre le caractère exo ou endothermique d'une transformation et le signe de  $\Delta_r H^\circ$ .

*Méthode attendue : bilan enthalpique d'une transformation chimique isotherme et isobare puis connaissance des définitions selon le signe de  $Q$ .*

14.3 - On réalise la combustion isobare de  $2n$  mol de monoxyde de carbone CO par  $n$  mol de dioxygène  $O_2$ , obtenu par apport d'air dans le réacteur. Écrire l'équation de réaction et déterminer la température de flamme  $T_F$  en fonction de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et des différentes capacités thermiques isobares molaires  $C_P^\circ$ . Quelle est la signification physique de  $T_F$  ?

L'équation de réaction s'écrit



Par un bilan d'enthalpie dans lequel on n'oubliera qu'il faut chauffer le diazote, on obtient

$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(\text{CO}_2) + 4C_P^\circ(\text{N}_2)}.$$

La température de flamme correspond à des conditions expérimentales adiabatiques, elle représente donc la température maximale qui puisse être obtenue en fin de réaction.

## Exercice 1 : Combustion du zinc

1 | 1 |



▷ Température de flamme.

On étudie la combustion du zinc dans l'air, qu'on suppose réalisée en réacteur fermé dans les proportions stœchiométriques à partir de  $n$  mol de zinc. La transformation est supposée totale.

1 - Écrire l'équation de réaction modélisant la combustion.

2 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

3 - En supposant la transformation réalisée dans un réacteur isobare fermé, déterminer la température maximale atteinte par le système partant d'une température  $T_0 = 298$  K.

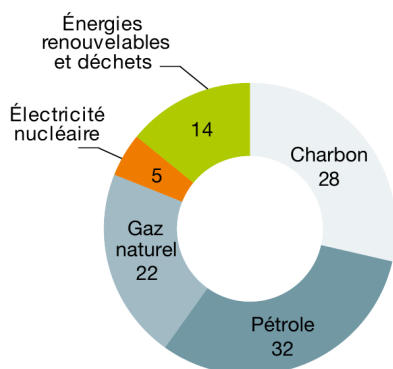
4 - On souhaite modérer cette température en ajoutant une quantité de matière  $xn$  de diazote dans le réacteur. Déterminer la valeur minimale de  $x$  pour atteindre une température finale ne dépassant pas 330 K ?

Données thermodynamiques :

|  | $\text{Zn}_{(s)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{ZnO}_{(s)}$ | $\text{N}_{2(g)}$ |
|--|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> , 298 K)        |                   |                   | -348,1             |                   |
| $C_{P,m}^\circ$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ) | 25,4              | 29,4              | 40,3               | 29,3              |

**Exercice 2 : Impact carbone de la production électrique**

▷ Énergie libérée par une réaction.



(Source : Agence Internationale de l'Énergie, 2017)

À l'échelle mondiale, la production d'énergie est très largement dominée par la combustion de ressources fossiles (cf. diagramme ci-contre), fortement émettrices de gaz à effet de serre et donc responsables du réchauffement climatique. En termes de secteur d'activité, et toujours à l'échelle mondiale, la production d'électricité cause à elle seule 40 % des émissions de  $\text{CO}_2$  dues à la combustion fossile. Les technologies utilisées dans les centrales électriques sont donc des facteurs clés de la lutte contre le réchauffement.

Cet exercice a pour objectif de comparer l'impact carbone de différents types de centrales électriques thermiques. Une telle centrale est une machine thermique dans laquelle la détente de vapeur d'eau au travers d'une turbine permet la mise en rotation d'un alternateur. Quelle que soit la source primaire d'énergie utilisée, le rendement de l'installation est de l'ordre de 30 %, à moins qu'elle ne bénéficie de technologies récentes (cycle combiné à gaz, centrale à charbon ultra super critique) qui permettent d'atteindre des rendements de 50 % pour le charbon et 60 % pour le gaz.

Données :

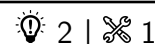
| Espèce chimique                              | $\text{C}_{(s)}$ | $\text{CH}_{4(g)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{CO}_{2(g)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ |
|--|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> ) | 0                | -74,4              | 0                 | -393,5             | -241,8                     |
| $M$ (g · mol <sup>-1</sup> )                 | 12,0             | 16,0               | 32,0              | 44,0               | 18,0                       |

On étudie dans un premier temps à une centrale à gaz, fonctionnant par combustion de gaz naturel assimilé à du méthane pur.

- 1 - Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane.
- 2 - Déterminer la quantité de matière de méthane nécessaire pour produire 1 kWh d'énergie électrique.
- 3 - En déduire la masse de  $\text{CO}_2$  libérée par la réaction de combustion.
- 4 - Reprendre ces questions pour une centrale au charbon, que l'on modélise par du carbone pur (la teneur en carbone du charbon est de 80 à 90 %).

Une spécificité française est le recours massif au nucléaire dans le mix électrique : c'est près de 72 % de l'électricité française qui a été produite par ce biais en 2018. Le gaz et le charbon ne sont respectivement la source que de 5,7 et 1,1 % de la production nette de l'électricité.

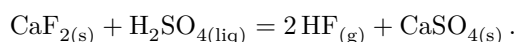
- 5 - Cette large utilisation de l'énergie nucléaire est-elle un atout ou un inconvénient en termes de bilan carbone ?

**Exercice 3 : Synthèse de l'acide fluorhydrique**

▷ Bilan de matière;

▷ Énergie libérée par une réaction.

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre, volume  $V_0$ ) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique. Le contenu du four (air et réactifs) est porté à la température  $T_0 = 573 \text{ K}$  sous  $P_0 = 1 \text{ bar}$  avant que la réaction ne démarre. Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

- 1 - Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
- 2 - Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction à 298 K. Dans la suite, on approximera la valeur de l'enthalpie

standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K : comment se nomme cette approximation ?

3 - Déterminer la masse des liquides et solides présents dans l'état final.

4 - Déterminer la pression finale  $P_F$  dans le réacteur. On pourra négliger le volume des phases condensées devant celui de la phase gazeuse.

5 - Montrer que pour que la transformation soit isotherme le chauffage externe doit fournir au système réactionnel un transfert thermique

$$Q_c = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0(P_F - P_0)$$

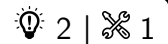
avec  $\xi_F$  l'avancement final de la transformation.

6 - Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données : à 298 K

| Composé  | CaF <sub>2(s)</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4(l)</sub> | HF <sub>(g)</sub> | CaSO <sub>4(s)</sub> |
|--|---------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )           | -1228,0             | -814,0                            | -271,1            | -1430,0              |
| $C_P^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ) | 67,0                | 138,9                             | 29,1              | 100,0                |
| $M$ (g · mol <sup>-1</sup> )                           | 78,1                | 98,0                              | 20,0              | 136,0                |

### Exercice 4 : Fabrication du ciment



- ▷ Énergie libérée par une réaction ;
- ▷ Écriture de réactions et bilan de matière.

L'élaboration des ciments se fait à haute température dans un four à partir d'un mélange de 80 % de calcaire CaCO<sub>3</sub> et de 20 % d'argile, composé d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de silice SiO<sub>2</sub>. Le composé majoritaire obtenu est le silicate de calcium Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, noté C<sub>3</sub>S par les cimentiers.

1 - Écrire l'équation de réaction notée ( $R_1$ ) qui modélise la formation de Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel autre produit est formé pendant la réaction ?

2 - Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Pourquoi est-elle nécessaire pour utiliser la table thermodynamique donnée ? On se place dans ce cadre pour la suite.

3 - Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction ( $R_1$ ). Est-elle endo ou exothermique ?

4 - Calculer la masse de calcaire CaCO<sub>3</sub> nécessaire pour obtenir une tonne de Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5(s)</sub> par la réaction ( $R_1$ ) et la chaleur qu'il faut lui fournir à pression constante et température constante.

Le four utilisé est un four à gaz : l'énergie est apportée par la combustion du méthane CH<sub>4(g)</sub>. On donne l'enthalpie standard de la réaction ( $R_2$ ) de combustion du méthane, écrite conventionnellement avec un nombre stœchiométrique -1 pour le méthane :  $\Delta_r H_2^\circ = 690$  kJ · mol<sup>-1</sup>.

5 - Écrire l'équation bilan de la réaction ( $R_2$ ).

6 - Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de CaCO<sub>3(s)</sub> en Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5(s)</sub> à la pression  $p^\circ$  et à température constante ?

7 - Quelle est la masse totale de dioxyde de carbone produite au cours du processus ?

*L'industrie cimentière est aujourd'hui responsable de 5 à 7% des émissions de CO<sub>2</sub> à l'échelle mondiale. La fabrication d'une tonne de ciment rejette en moyenne l'équivalent de 0,6 tonne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.*

(Source : Ministère de la Transition Écologique)

Données :

▷ Extrait de table thermodynamique à 298 K :

|  | CaCO <sub>3(s)</sub> | SiO <sub>2(s)</sub> | Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5(s)</sub> | CO <sub>2(g)</sub> |
|--|----------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> ) | -1206                | -910,0              | -2876                               | -393,1             |

▷ Masses molaires :

$$M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{Si} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{Ca} = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Exercice 5 : Cheminée au bioéthanol**oral CCP PSI |  2 |  1 | 

- ▷ Température de flamme ;
- ▷ Énergie libérée par une réaction.

Les cheminées au bioéthanol constituent une alternative aux cheminées à bois traditionnelles. La combustion de l'éthanol  $C_2H_5OH$  dans l'air produit des flammes d'une trentaine de centimètres de haut.

- 1 - Ecrire l'équation de combustion de l'éthanol. Les produits sont formés à l'état gazeux.
- 2 - Définir et calculer l'enthalpie standard de cette réaction,  $\Delta_r H^\circ$ .
- 3 - Calculer la masse d'air nécessaire à la combustion de 1,5 L d'éthanol.
- 4 - Déterminer la température de flamme  $T_f$ , c'est-à-dire la température atteinte par le milieu réactionnel en négligeant tout transfert thermique avec l'extérieur. La température initiale vaut  $T_i = 298\text{ K}$ .
- 5 - En hiver, une pièce de  $30\text{ m}^2$  doit être chauffée avec une puissance  $P = 3\text{ kW}$ . Quel volume  $V_0$  de bioéthanol faudrait-il brûler par heure pour chauffer la pièce par ce seul moyen ? Commenter.

Données :

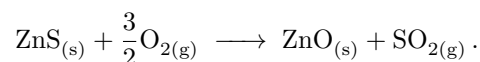
- ▷ masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ;
- ▷ masse volumique, enthalpie standard de formation et capacité thermique molaire standard à pression constante (à 298 K) :

|  | $C_2H_5OH_{(liq)}$ | $H_2O_{(g)}$ | $CO_{2(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $N_{2(g)}$ |
|--|--------------------|--------------|-------------|------------|------------|
| $\rho$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )                           | 789                | 0,60         | 1,80        | 1,31       | 1,25       |
| $\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )             | -277,0             | -241,8       | -393,5      | 0          | 0          |
| $C_p^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | 111                | 33,6         | 37,1        | 29,4       | 29,1       |

**Exercice 6 : Grillage de la blende**oral banque PT |  2 |  1

- ▷ Température de flamme ;
- ▷ Énergie libérée par une réaction.

La blende  $ZnS$  est le principal minerai naturel comportant du zinc. Le grillage de la blende permet sa transformation en oxyde de zinc avant l'obtention du zinc pur par d'autres procédés métallurgiques. La grillage se décrit par la réaction



La réaction se fait à 1350 K en partant de réactifs à 298 K.

- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction en supposant qu'elle a la même valeur à 298 K et à 1350 K. La réaction est-elle endo ou exothermique ?
- 2 - Quelle est la température de fin de réaction pour un mélange stœchiométrique de blende et de dioxygène si la transformation est adiabatique ? On suppose que le dioxygène est introduit sous forme d'air.
- 3 - La réaction est-elle auto-entretenue ?
- 4 - En fait, la blende n'est pas pure et contient une fraction molaire  $x$  de silice  $SiO_2$ . Quelle doit être la teneur en silice maximale  $x$  du minerai pour que la réaction demeure auto-entretenue ?

Données :

- ▷ enthalpies standard de formation à 298 K, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

|                    | ZnO    | ZnS    | $SO_2$ |
|--------------------|--------|--------|--------|
| $\Delta_f H^\circ$ | -348,0 | -202,9 | -296,9 |

- ▷ capacités thermiques moyennes dans le domaine de température mis en jeu, en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

|             | ZnO  | ZnS  | $SO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $SiO_2$ |
|-------------|------|------|--------|-------|-------|---------|
| $C_p^\circ$ | 51,6 | 58,1 | 51,1   | 34,2  | 30,7  | 72,5    |