



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

TD 6 – Séquence 2 : Thermodynamique (I)

Enthalpie de réaction

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



Flasher ce code pour accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Questions de cours + exercices 1 à 3
	Ceinture jaune	Questions de cours + exercices 2, 3 et 5
	Ceinture rouge	Questions de cours (★) + exercices 3 à 6
	Ceinture noire	Questions de cours (★) + exercices 4 à 8

Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

- 6.1** - Établir le lien entre le transfert thermique libéré par une transformation chimique et son enthalpie de réaction. Définir les termes endo- et exothermique et donner le lien avec le signe de $\Delta_r H^\circ$.
- 6.2** - On réalise la combustion isobare de n_0 mol de monoxyde de carbone CO par $2n_0$ mol de dioxygène O₂, obtenu par apport d'air dans le réacteur. Écrire l'équation de réaction et construire le tableau d'avancement. Déterminer la température de flamme T_F en fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et des capacités thermiques isobares molaires $C_{P,m}^\circ$ des différents constituants. Quelle est la signification physique de T_F ?

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 300 K.
- 3 - En supposant la transformation réalisée dans un réacteur isobare fermé, déterminer la température maximale atteinte par le système partant d'une température $T_0 = 300$ 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 3000 K ?

Données thermodynamiques :

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

Exercice 2 : Chalumeau oxyacétylénique

💡 1 | ✂ 1



▷ Température de flamme.



Un chalumeau est un outil employé pour la découpe ou la soudure thermique de pièces de métal. La source de chaleur est obtenue par la combustion d'un mélange de gaz. Dans le cas d'un chalumeau oxyacétylénique, le gaz utilisé est l'acétylène C_2H_2 , dont la combustion dégage une énergie importante du fait de la triple liaison carbone-carbone et de l'efficacité de l'oxycombustion. La température de la flamme ainsi produite peut dépasser $3100\text{ }^\circ\text{C}$.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction, supposée totale dans les conditions d'utilisation.
- 2 - Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation du dioxygène et du diazote. Calculer l'enthalpie standard de réaction.
- 3 - En supposant la réaction suffisamment rapide pour être adiabatique et réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique de dioxygène pur et d'acétylène, déterminer la température de flamme.
- 4 - Commenter le résultat : quelle hypothèse faut-il reconsidérer ? Recalculer en conséquence la température de flamme, commenter.

Données : extrait de table thermodynamique à 298 K .

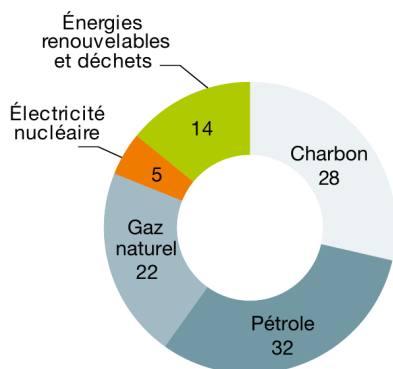
Espèce chimique	$C_2H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	226,5	0	0	-393,5	-241,8
C_P° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	46,9	29,4	29,1	37,1	33,6

Exercice 3 : Impact carbone de la production électrique

💡 2 | ✂ 1 | ⚡



▷ 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 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 classiquement de l'ordre de 30 %, valeur qu'on prendra pour la suite. Néanmoins, il existe des technologies récentes (cycle combiné à gaz, centrale à charbon ultra super critique) permettant d'atteindre des rendements de 50 % pour le charbon et 60 % pour le gaz.

Données :

Espèce chimique	$C_{(s)}$	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	-74,4	0	-393,5	-241,8
M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	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.

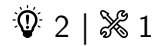
3 - En déduire la masse de CO_2 libérée par la réaction de combustion.

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 4 : Bilan carbone de la production de ciment



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

L'industrie cimentière est aujourd'hui responsable de 5 à 7 % des émissions de CO_2 à l'échelle mondiale. La fabrication d'une tonne de ciment rejette en moyenne l'équivalent de 0,6 tonne de CO_2 dans l'atmosphère. Cet exercice a pour objectif de retrouver cet ordre de grandeur en procédant à un (rapide) bilan carbone de la production.

L'élaboration des ciments se fait à haute température dans un four à partir d'un mélange de 80 % de calcaire CaCO_3 et de 20 % d'argile, composé d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 . Le composé majoritaire obtenu est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 , noté C_3S par les cimentiers.

1 - Écrire l'équation de réaction notée (R_1) qui modélise la formation de Ca_3SiO_5 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_3 nécessaire pour obtenir une tonne de $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$ par la réaction (R_1) et la chaleur qu'il faut lui fournir à pression constante et température constante.

Les fours utilisés sont généralement des fours à gaz, dans lesquels l'énergie est apportée par la combustion du méthane $\text{CH}_{4(g)}$. On donne l'enthalpie standard de la réaction (R_2) de combustion du méthane, écrite conventionnellement avec un nombre stœchiométrique -1 pour le méthane : $\Delta_r H_2^\circ = 690 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 $\text{CaCO}_{3(s)}$ en $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$ à la pression p° et à température constante ?

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

Données :

▷ Extrait de table thermodynamique à 298 K :

	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1206	-910,0	-2876	-393,1

▷ Masses molaires :

$$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 5 : Grillage de la blende

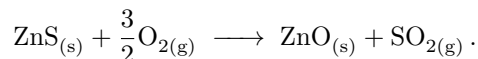
adapté oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 1 | Ⓢ



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

Dans son retour d'oral, le candidat indique que le terme « réaction auto-entretenu » n'était pas défini par l'énoncé ... alors que cette notion n'est absolument pas au programme !

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 serait la température de fin de réaction pour un mélange stœchiométrique de blende et de dioxygène si la transformation était adiabatique ? On suppose que le dioxygène est introduit sous forme d'air. En réalité, la température réactionnelle est inférieure à cette valeur : pourquoi ?

Une réaction est dite auto-entretenu si l'énergie thermique libérée par la réaction isotherme de n mol de réactifs est suffisante pour porter n autres mol de réactifs de leur température initiale jusqu'à la température à laquelle a lieu la réaction.

3 - Le grillage de la blende pure est-il auto-entretenu ?

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-entretenu ?

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°	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

Exercice 6 : Cheminée au bioéthanol

oral CCINP 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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 - Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ$. Commenter son signe.

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 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) :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	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° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	111	33,6	37,1	29,4	29,1

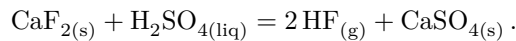
Exercice 7 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

💡 3 | ✂ 1



- ▷ Bilan de matière;
- ▷ Énergie libérée par une réaction;
- ▷ Transformation non isobare.

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 ξ_F l'avancement final de la transformation.

- 6 - Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données : à 298 K

Composé	$\text{CaF}_{2(s)}$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{liq})}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{CaSO}_{4(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1228,0	-814,0	-271,1	-1430,0
C_P° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	67,0	138,9	29,1	100,0
M (g · mol ⁻¹)	78,1	98,0	20,0	136,0

Exercice 8 : Harfang des neiges

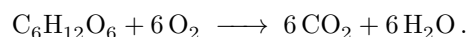
inspiré oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂ 2



- ▷ Problème ouvert.



La chouette harfang (qui est en fait un hibou) est un rapace vivant principalement dans la toundra arctique. Il s'agit d'un oiseau de grande taille, possédant une envergure d'environ 150 cm, une longueur de 60 cm et une masse de 2 kg. Par grand froid, elle se recroqueville en boule de rayon 10 cm. Son plumage épais lui permet alors de maintenir sa température corporelle à 40 °C en toute circonstance, y compris lors de tempêtes de neige ou lorsque la température extérieure avoisine les -60 °C. L'énergie nécessaire lui est apportée par consommation de glucose selon la réaction



Des expériences réalisées en laboratoire ont permis de mesurer la consommation moyenne en dioxygène d'une chouette harfang, ramenée à sa masse corporelle : à une température de -30 °C, elle est de 0,7 L · h⁻¹ · kg⁻¹.

Question : Estimer l'épaisseur de son plumage. Des données thermodynamiques figurent au verso.

Données :

▷ enthalpies standard de formation :

$$\Delta_f H_{\text{glucose}}^\circ = -1273,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -285,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

▷ masses molaires : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

▷ conductivité thermique apparente du plumage : $\lambda = 0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

▷ résistance thermique d'une coquille sphérique d'épaisseur e et de rayon $a \gg e$:

$$R_{\text{th}} = \frac{e}{4\pi\lambda a^2}.$$

▷ constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

▷ nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.