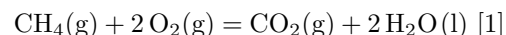


TCHIMIE1 - Bilans d'énergie en présence de transformations chimiques

Travaux dirigés

Exercice 1: Bilan énergétique de la combustion du méthane ★

Considérons la réaction de combustion stoechiométrique du gaz naturel (assimilé à du méthane) dans le dioxygène :



1. Préciser la nature de cette réaction (rédox, acidobasique, précipitation...), ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène. Dans cette combustion, quel est le combustible et quel est le comburant ?
2. Calculer l'enthalpie standard ($\Delta_r H^\circ$) de la réaction [1] à 298 K.
3. Calculer le pouvoir calorifique du méthane, représentant l'énergie libérée par la combustion complète d'un volume d'un mètre-cube de méthane, initialement à 298 K, sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$? (l'exprimer en MJ et en kWh)
4. Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre-cube de méthane (à $T = 298 \text{ K}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$) ?
5. Calculer la masse de méthane dont la combustion dans ces conditions peut libérer une énergie équivalente à une tep (tonne équivalent pétrole), soit l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole : $1 \text{ tep} = 42.10^9 \text{ J}$.

Données générales : Afin de simplifier l'ensemble des calculs, les proportions suivantes seront retenues : 20% pour le dioxygène et 80% pour le diazote.

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : $H : 1,0$; $C : 12,0$; $N : 14,0$; $O : 16,0$

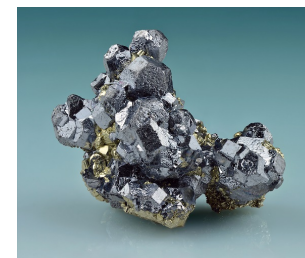
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

molécule	O ₂	N ₂	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-74,4	-393,5	-285,8

Exercice 2: Grillage du sulfure de Plomb ★★

Document : La Galène

La galène est une espèce minérale composée de sulfure de plomb de formule PbS avec des traces d'autres éléments chimiques : Ag, Bi, Se, Te, Cu, Zn, Cd, Fe, As, Sb, Mo, Au, d'où l'existence de nombreuses variétés.



La galène est le seul sulfure de plomb d'importance économique. C'est un minéral qui fond facilement en donnant un globule jaune de litharge (monoxyde de plomb). Il ne se dissout qu'à chaud dans l'acide chlorhydrique, provoquant un dégagement d'hydrogène sulfuré. Il est la source principale de plomb, qui en est extrait par grillage afin d'en supprimer le soufre puis par calcination afin de le séparer de l'oxygène résultant de l'opération précédente et enfin un raffinage thermique ou par électrolyse. Toutes ces opérations permettent également de récupérer des métaux précieux dans les déchets de galène.

On s'intéresse ici à la réaction du sulfure de plomb PbS(s). Il s'agit de la réaction de combustion de PbS(s) dans le dioxygène qui fournit PbO(s) et SO₂(g). La transformation est supposée totale.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction modélisant cette transformation avec un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour PbS(s).
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K pour la réaction précédente.
3. On part d'un mélange PbS(s)/O₂(g) dans les proportions stoechiométriques, à la température initiale $T_i = 298 \text{ K}$. La réaction est menée de façon adiabatique isobare, calculer la température finale atteinte.
4. Reprendre le calcul de la question précédente en supposant que le mélange initial est constitué d'air. La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de PbS(s).

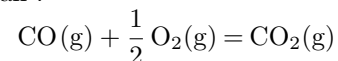
Données :

Espèce	PbS(s)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	PbO(s)	SO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-100,4	0	0	-217,9	-296,9
C_P° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9

Exercice 3: Température de flamme d'une transformation non totale ★★★

On considère la combustion adiabatique d'une mole de monoxyde de carbone avec une quantité juste suffisante d'air (de composition molaire : 20% de dioxygène et 80% de

diazote) selon l'équation-bilan :



La température initiale avant réaction est de $T_i = 298\text{K}$

1. Calculer la température maximale T_f (température de flamme) susceptible d'être atteinte par le système, en considérant que la transformation est totale et rapide sous $p = 1,0$ bar.
2. En réalité, la transformation n'est pas totale. En première approximation, on admet que la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^\circ(T) = \exp(a + b/T) = \exp(-10,4 + 34040/T)$. On se propose de déterminer une valeur plus vraisemblable de la température de flamme atteinte. La réaction a lieu sous une pression totale constante $p = 1,0$ bar avec la quantité suffisante d'air. On note α le taux de transformation de CO en CO_2 .
 - (a) Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles, puis de α et de p .
 - (b) À l'aide de l'expression de K° , donner T_f en fonction de α (on notera f_1 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
 - (c) En effectuant un bilan thermique, donner une autre expression de T_f en fonction de α (on notera f_2 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
 - (d) Tracer sur le même graphique $f_1(\alpha)$ et $f_2(\alpha)$, et déterminer la valeur de T_f en expliquant le raisonnement.

On donne, à 298 K, les valeurs suivantes :

Espèce	O ₂	N ₂	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-110,5	-393,5
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,4	29,1	29,1	37,1