

TD n°5 Premier principe appliqué à la thermochimie

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

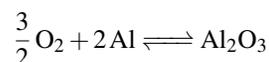
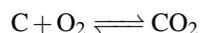
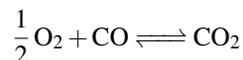
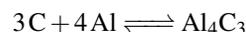
Résumé

- ★ Exercice de niveau CCP.
- Exercice de niveau Centrale/Mines.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

1. Combinaison linéaire de réaction chimique★

Les particules de carbure d'aluminium Al_4C_3 finement dispersées dans une matrice d'aluminium améliorent ses performances mécaniques : elles réduisent la tendance du matériau à fluer (c.à.d à se déformer lentement sous l'action d'une contrainte continue).

On considère les réactions suivantes :



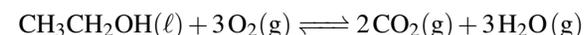
Données : Enthalpies standards de réaction :

Réaction	(2)	(3)	(4)	(5)
$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	2559	-283	-393,5	-1675,7

1. Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (2), (3), (4) et (5).
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). La réaction est-elle endo ou exo thermique ?
3. On fait réagir $n = 1$ mol de C avec $n = 1$ mol de Al selon la réaction (1). La réaction est totale et se fait à la température T et à la pression P^0 . En déduire la chaleur dégagée par la réaction.

2. Combustion de l'éthanol★

On considère la combustion de l'éthanol liquide en dioxyde de carbone et vapeur d'eau selon l'équation :



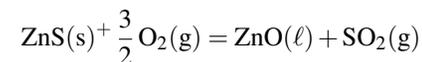
Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction.

Données : Enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol $\Delta_{vap}H^0 = 43,0$ kJ.mol⁻¹.

Energies de liaisons (kJ.mol ⁻¹)	C - C	C - H	C - O	O - H	C = O	O = O
	347	414	351	464	741	498

3. Grillage de la blende●

L'élément zinc est présent sur terre sous forme de sulfure de zinc ZnS. La première étape pour obtenir du zinc métallique est le grillage de ZnS pour obtenir de l'oxyde de zinc :



Cette réaction est réalisée à 1300 K.

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à $T = 1300$ K.
2. Calculer la chaleur dégagée par le grillage d'une mole de ZnS à pression constante.
3. À partir de la chaleur dégagée calculée à la question précédente, calculer la température à laquelle serait porté un mélange stoechiométrique des réactifs contenant une mole de blende (ZnS) et suffisamment d'air initialement à 298 K. La réaction est-elle alors auto-entretenu ?

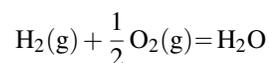
4. En réalité le minerai n'est pas pur et contient une gangue constituée par de la silice SiO_2 . Quelle doit être la teneur minimale du minerai en ZnS pour que la réaction soit auto-entretenu ?

Données :

Composé	$\text{ZnS}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(l)}$	$\text{SO}_2_{(g)}$	$\text{O}_2_{(g)}$	$\text{N}_2_{(g)}$	$\text{SiO}_2_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-202,9	-348,0	-296,9	0	0	-
$C_{p,m}^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	58,1	51,6	51,1	34,2	30,7	72,5

4. Pile à combustible*

Dans un réacteur isobare, une mole de dihydrogène réagit avec de l'air (20 % O_2 , 80 % N_2) en proportions stoechiométriques selon la réaction totale suivante :



Les réactifs sont initialement à 298 K. La transformation est supposée adiabatique.

- Déterminer la composition du mélange à l'état final.
- Calculer la température finale en supposant que l'eau reste liquide. Commenter.
- Calculer alors la vraie température finale.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell), 298\text{K}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373\text{K}) = 2258 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Espèce	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_{p,m}^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	29,1	75,2	33,6

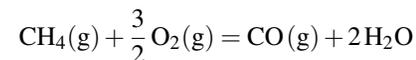
5. Combustion du gaz naturel•

La réaction de combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ est d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -890,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

- On introduit 1,0 L de méthane dans une enceinte maintenue à pression constante P^0 . Calculer la chaleur dégagée par la combustion de ce litre de méthane à 298 K.
- L'unité tep (tonne équivalent pétrole) correspond à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole sous 298 K et 1 bar : 1 tep = $42 \cdot 10^9 \text{ J}$. Quelle est la masse de méthane dont la combustion libère la même énergie dans les mêmes conditions ? Commenter.

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte isobare calorifugée. Lors de réaction de combustion de méthane, l'eau est à présent obtenue à l'état gazeux.

- Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques à la température initiale de 298 K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène.
- Même question si l'oxydation se fait dans l'air.
- Le méthane peut aussi s'oxyder selon la réaction d'oxydation incomplète



d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ = -533,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quels sont les inconvénients majeurs de cette réaction ?

Données : Enthalpie massique de vaporisation à 373 K : $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 2258 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Composé	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$C_{p,m}^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	29,3	29,4	46,7	33,6	75,2

6. Résolution de problème : consommation d'une voiture◇

Estimer la consommation de carburant d'une voiture roulant à 90 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$, exprimée en litres pour 100 km.

Données :

- expression de la force de traînée exercée par un fluide sur un solide : $F = \frac{1}{2} \rho C_x S v^2$ où ρ est la masse volumique du fluide, v la vitesse du solide, S est la section du solide projeté dans la direction du déplacement, C_x est un nombre sans dimension caractéristique de la forme du solide, de l'ordre de 0,3 pour une voiture classique.
- Enthalpie de vaporisation de l'octane : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,72 ;

Energies de liaison :

C - C	C - H	O - H	C = O	O = O
347	414	464	741	498