

TD n°5 Premier principe appliqué à la thermochimie

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

Résumé

Combinaison linéaire de réaction chimique

1. On remarque que la réaction (1) produit une mole de Al_4C_3 tout comme la réaction (2). A partir de là, on en déduit pas à pas :

$$(1) = (2) + 2(5) - 6(4) + 6(3)$$

2. On en déduit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^0 &= \Delta_r H_2^0 + 2\Delta_r H_5^0 - 6\Delta_r H_4^0 + 6\Delta_r H_3^0 \\ &= 2559 + 2 \times (-1675,7) - 6 \times (-393,5) + 6 \times (-283) \\ &= -129,4 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. Effectuons un tableau d'avancement :

	3C	4 Al	Al_4C_3
EI	1	1	0
EF	$1 - 3\xi_F$	$1 - 4\xi_F$	ξ_F

Le réactif limitant est l'aluminium : $\xi_F = 0,25 \text{ mol}$, $n_F(\text{C}) = 0,25 \text{ mol}$, $n_F(\text{Al}) = 0 \text{ mol}$ et $n_F(\text{Al}_4\text{C}_3) = 0,25 \text{ mol}$. La chaleur dégagée par la réaction vaut $Q_F = \Delta_r H_1^0 \times \xi_F = -32,35 \text{ kJ}$.

Combustion de l'éthanol

On utilise les enthalpies de liaison ainsi que l'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol (il faut partir d'éthanol gazeux) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 3E_{\text{O}=\text{O}} + 5E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}} + E_{\text{C}-\text{O}} + E_{\text{O}-\text{H}} - 4E_{\text{C}=\text{O}} + 6E_{\text{O}-\text{H}} + \Delta_{\text{vap}} H^0 \\ &= -979 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Combustion de l'éthanol

On utilise les enthalpies de liaison ainsi que l'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol (il faut partir d'éthanol gazeux) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 3E_{\text{O}=\text{O}} + 5E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}} + E_{\text{C}-\text{O}} + E_{\text{O}-\text{H}} - 4E_{\text{C}=\text{O}} + 6E_{\text{O}-\text{H}} + \Delta_{\text{vap}} H^0 \\ &= -979 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Grillage de la blende

1. On se place dans l'approximation d'Ellingham et on considèrera donc que les enthalpies de réaction ne dépendent pas de la température. La loi de Hess donne alors :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{ZnO}) + \Delta_f H^0(\text{SO}_2) - \Delta_f H^0(\text{ZnS}) = -442 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique.

2. Le grillage d'une mole de ZnS génère une chaleur de 442 kJ.
3. Il s'agit d'une détermination de *température de flamme*. A l'instant initial, le réacteur est à $T_i = 298 \text{ K}$ et contient 1 mol de ZnS, 1,5 mol de O_2 et $1,5 \times 4 = 6$ mol de N_2 (il faut savoir que l'air est constitué à 20% de O_2 et à 80% de N_2). A l'instant final, le milieu réactionnel contient 1 mol de ZnO, 1 mol de SO_2 et 6 mol de N_2 . Bien que le N_2 ne réagisse pas, il faut le prendre en compte dans le bilan car il absorbe de la chaleur.

On décompose le grillage de la blende en deux étapes comme dans le cours :

(a) réaction chimique isotherme : $\Delta H_1 = -442,10^3 \text{ J}$,

(b) Echauffement sans réaction chimique : $\Delta H_2 = (\sum_i n_i C_{pm,i})(T_f - T_i) = (6 \times 30,7 + 51,6 \times 1 + 51,1 \times 1)(T_f - T_i) = 286,9 \times (T_f - T_i)$

La réaction finale étant isobare et adiabatique, on a :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow T_f = T_i + \frac{442,10^3}{286,9} = \boxed{1840 \text{ K}}$$

Ce résultat ne dépend pas des quantités de matières tant qu'on reste dans les proportions stoechiométriques. La réaction nécessitant une température de 1300K, il faut une source de chaleur externe pour démarrer le grillage. Une fois la réaction lancée, la chaleur dégagée par la réaction va faire monter la température jusqu'à 1840 K. On peut alors éteindre la source de chaleur externe. On dit que la réaction est auto-entretenu. La même chose se passe pour la combustion du bois. Pour démarrer un feu, on a besoin d'un briquet ou d'allumettes. Mais une fois que la combustion a démarré, le bois continue à brûler tout seul.

4. On suppose maintenant que le minerai n'est pas pur mais qu'il contient du SiO_2 . Supposons que pour 1 mol de ZnS , il y ait en plus n mol de SiO_2 . En supposant toujours O_2 en proportions stoechiométriques, on aura :

(a) réaction chimique isotherme : $\Delta H_1 = -442.10^3 \text{ J}$,

(b) Echauffement sans réaction chimique : $\Delta H_2 = (\sum_i n_i C_{pm,i})(T_f - T_i) = (6 \times 30,7 + 51,6 \times 1 + 51,1 \times 1 + n \times 72,5)(T_f - T_i) = (286,9 + 72,5n) \times (T_f - T_i)$

Pour que la réaction soit auto-entretenu, il faut que $T_f > 1300\text{K}$, c'est à dire :

$$298 + \frac{442.10^3}{286,9 + 72,5n} > 1300 \Leftrightarrow n < 2,13 \text{ mol}$$

La teneur (= fraction molaire) en ZnS vaut $x = \frac{1}{1+n}$. La teneur minimale en ZnS pour que la réaction soit auto-entretenu vaut donc : $x_{\min} = 0,32(32\%)$.

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 $\Delta_r H^0 = -890,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

- On suppose le dioxygène en excès (énoncé peu clair sur ce point). Dans ce cas, le réactif limitant est le méthane. L'avancement de la réaction, supposée totale, à l'état final vaut $\xi = n_0$, n_0 étant la quantité initiale de méthane. On en déduit $\xi = \frac{P_0 V}{RT} = 0,04 \text{ mol}$. La chaleur dégagée par la réaction vaut : $Q = \Delta_r H^0 \times n_0 = -35,6 \text{ kJ}$.
- La quantité de CH_4 à brûler vaut : $n = \frac{Q}{\Delta_r H^0} = 47,2 \text{ kmol} = 755 \text{ kg}$ de méthane. A masse égale, le méthane est un combustible plus efficace que le pétrole.
- On suit la même démarche que l'exercice précédent. On divise la transformation thermodynamique en quatre étape :
 - Etape 1 : réaction chimique $\Delta H_1 = \Delta_r H^0 n_0 = -890,2 n_0 \text{ kJ}$,

- Etape 2 : chauffage jusqu'à 100°C : $\Delta H_2 = n_0(C_{pm}(\text{CO}_2) + 2C_{pm}(\text{H}_2\text{O}(\ell)))\Delta T = 14,8 n_0 \text{ kJ}$

- Etape 3 : évaporation de H_2O : $\Delta H_3 = 2n_0 M_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_{\text{vap}} h^0 = 81,3 n_0 \text{ kJ}$

- Etape 4 : chauffage jusqu'à la température de flamme : $\Delta H_4 = n_0(C_{pm}(\text{CO}_2) + 2C_{pm}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))) (T_f - 373\text{K})$

Sachant que $\Delta H = 0$, on en déduit $T_f = 7340 \text{ K}$ ce qui est très élevé.

- La question n'est pas très claire au niveau des proportions. Y-a-t-il une mole d'air pour une mole de CH_4 ? Pour aller plus vite, je suppose qu'il y a toujours 2 mol de O_2 pour 1 mol de CH_4 mais qu'il y a en plus 8 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ dans le mélange. Je peux reprendre tous les calculs précédents. Il suffit juste de rajouter la chaleur perdue à réchauffer le N_2 de 298K à T_f . On obtient alors $T_f = 2600 \text{ K}$.
- Cette réaction est moins efficace énergétiquement que la réaction de combustion du méthane. Elle consomme du dioxygène en produisant moins d'énergie. Par ailleurs, elle produit du monoxyde de carbone, gaz extrêmement toxique pour l'être humain.