

TD Thermochimie 1 – Premier Principe

Exercices d'application directe du cours

Exercice 1 – Enthalpie standard de réaction d'une combustion dans l'air

Le butane maintenu sous pression à l'état liquide peut servir à alimenter une réaction de combustion dans l'air en créant du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

1. Etablir l'équation-bilan de la réaction de combustion.

Espèce	C ₄ H ₁₀ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	C ₄ H ₁₀ (ℓ)	H ₂ O (ℓ)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ mol ⁻¹	-126	-393,5	-241,8		
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ en kJ mol ⁻¹				22,42	44,0

2. Déterminer l'enthalpie standard de cette combustion en utilisant les données thermodynamiques suivantes :

Réponses : 2. $\Delta_c H^\circ = -2854,6$ kJ.mol⁻¹

Exercice 2 – Synthèse du méthanol : approximation d'Ellingham, changement d'état et production d'énergie

Espèce	H ₂ (g)	CO (g)	H ₂ O (ℓ)	CH ₃ OH (ℓ)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ mol ⁻¹	0	-110,5	-285,8	-241,4	-393,5

On donne les enthalpies standards de formation à 25 °C :

On donne également l'enthalpie de vaporisation du méthanol à 337 K :

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 37,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1. Déterminer l'enthalpie standard à 298 K de la réaction de synthèse du méthanol liquide, notée $\Delta_r H_1^\circ$, à partir de monoxyde de carbone gazeux et de dihydrogène gazeux. Qualifier la réaction.
2. Définir l'approximation d'Ellingham et l'exploiter pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction de synthèse du méthanol gazeux à 350 K, notée $\Delta_r H_2^\circ$.
3. Quelle est l'énergie libérée par la combustion complète en mélange stœchiométrique avec le dioxygène de 10 moles de méthanol gazeux à 350 K ? La combustion produit du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

Réponses : 1. $\Delta_r H_1^\circ = -130,9$ kJ.mol⁻¹ exothermique qui dégage de la chaleur ; 2.

$$\Delta_r H_2^\circ = -93,5 \text{ kJ.mol}^{-1} ; 3. \Delta_c H^\circ = -761,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et avec } \xi_r = \xi_{\text{max}} = 10 \text{ mol} \\ Q_p = -7,60 \text{ MJ}$$

Exercice 3 – Propergol pour la propulsion spatiale et bilan adiabatique

En propulsion spatiale, les réactifs de propulsion sont nommés propergol, mélange de comburants oxydants et combustibles réducteurs, nommés ergols. Par réaction de combustion, le mélange gazeux produit subira ensuite une détente dans une tuyère pour fournir la force de poussée nécessaire.

On utilise par exemple un propergol liquide formé par le 1,1-diméthylhydrazine N₂H₂(CH₃)₂ (DMHA) et le tétraoxyde de diazote N₂O₄, car ils s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre (hypergolicité de ces deux liquides).

Espèce	DMHA (ℓ)	N ₂ O ₄ (ℓ)	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ mol ⁻¹	51,6	-19,5	-241,8	-393,5	
$C_{p,m}^\circ$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)			33,6	37,1	27,9

On donne à 298 K :

Masse molaire en g.mol⁻¹ : C :12 ; O :16 ; N :14 ; H :1

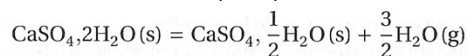
1. Donner la formule de Lewis de N₂O₄, en précisant au préalable la structure électronique de O et N, ainsi que leurs nombres d'électrons de valence.
2. La réaction de combustion forme du diazote N₂ (g), de la vapeur d'eau H₂O (l) et du dioxyde de carbone CO₂ (g). Ecrire l'équation de la réaction et calculer son enthalpie standard à 298 K.
3. Cette combustion est très rapide et les composés formés restent non dissociés à haute température. Déterminer la température maximale théorique des gaz issus de la combustion totale du mélange stœchiométrique DMHA-N₂O₄ (l).
4. Le premier étage de la fusée Ariane IV contient 48 t de DMHA, et le bloc propulseur consomme 1t.s⁻¹ !!! de propergol liquide. Calculer, dans les mêmes conditions stœchiométriques, le masse de propergol des réservoirs ainsi que la durée de fonctionnement de cet étage lors d'un lancement.

Réponses : 2. $\Delta_r H^\circ = -1766,8$ kJ.mol⁻¹ ; 3. $T_{\text{max}} = 6340$ K ; 4. 195 t brûlées en 195 s soit environ 3 min !

Exercices d'approfondissement

Exercice 4 – Production de plâtre et entretien d'une réaction endothermique

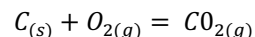
La déshydratation du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s) permet d'obtenir le plâtre $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (s). La réaction totale suivante est pratiquée à 400 °C :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_{\text{des}}H^0$ de déshydratation à 400 °C, dans l'approximation d'Ellingham. Conclure sur la nécessité ou non de chauffer le réacteur.

2. Quelle est l'énergie nécessaire Q pour produire un sac de plâtre classique du commerce, pesant $m_p = 40$ kg, si on introduit le gypse à 298 K dans le four ? On exprimera cette énergie en fonction de m_p , M_p la masse molaire du plâtre et $\Delta_{\text{eq},1}H^0$ une variation d'enthalpie molaire équivalente prenant en compte l'introduction à 298 K et la réaction appropriée. Faire l'application numérique pour $\Delta_{\text{eq},1}H^0$ et Q.

3. Pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction, on réalise la combustion du charbon à 400 °C :



Le charbon et l'air nécessaires sont introduits dans le foyer à la température de 25 °C. On utilise le double de la quantité d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Le rendement thermique r_{th} du four est de 80 % (pertes d'isolation...), quelle masse de charbon m_c faut-il brûler pour produire ce sac de plâtre ?

On exprimera le résultat en fonction de m_p , M_p , M_c la masse molaire du carbone, r_{th} et $\Delta_{\text{eq},2}H^0$ une variation d'enthalpie molaire équivalente prenant en compte l'introduction du charbon à 298 K dans le four et la réaction appropriée. Faire l'application numérique pour $\Delta_{\text{eq},2}H^0$ et m_c .

On donne les grandeurs thermodynamiques à 25 °C, supposées indépendantes de la température :

Espèce	Gypse	Plâtre	H_2O (g)	CO_2 (g)	N_2 (g)	O_2 (g)
$\Delta_f H^0$ en kJ mol^{-1}	-2021	-1575	-241,8	-393,5		
$C_{p,m}^0$ ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	186			33,6	37,1	29,1

Masse molaire du plâtre : $M_p = 145 \text{ g.mol}^{-1}$

Capacité calorifique molaire du charbon : $8,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Réponses : 1. $\Delta_{\text{des}}H^0 = 83,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; 2. $Q = m_p/M_p * \Delta_{\text{eq},1}H^0$ avec $\Delta_{\text{eq},1}H^0 = 153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $Q = 42,3.10^3 \text{ kJ}$; 3. $m_c = m_p \frac{M_c}{M_p} \frac{\Delta_{\text{eq},1}H^0}{r_{\text{th}} \Delta_{\text{eq},2}H^0}$ avec $\Delta_{\text{eq},2}H^0 = 257,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Et $m_c = 2,46 \text{ kg}$.

Exercice 5 – Choisir son chauffage : question ouverte

1. Sur un site de fournisseur de gaz de ville, on peut lire « 1 m³ de gaz correspond environ à 10 kWh ». Le gaz est constitué essentiellement de méthane CH_4 (g). Est-ce vrai ?

2. Le gaz de ville est vendu environ 0,976 euro le m³.

Le fioul domestique (mazout) pour le chauffage a une composition variable selon les fournisseurs et la nature du pétrole d'origine, mais on peut estimer que son pouvoir calorifique moyen est bien représenté par un mélange de deux alcanes à 60 % en masse de dodécane $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (l) et 40 % en masse de tétradécane $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (l). La masse volumique du fioul est en moyenne 0,830 kg.L^{-1} . Le prix moyen du fioul est en moyenne de 0,68 euro le litre. Quel est le mode de chauffage le plus économique ?

On pourra rationaliser sa réponse par un critère de coût par quantité d'énergie produite.

On donne les grandeurs thermodynamiques à 25 °C, supposées indépendantes de la température :

Espèce	CH_4 (g)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (l)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (l)	CO_2 (g)	H_2O (l)
$\Delta_f H^0$ en kJ mol^{-1}	-74,6	-291	-332	-393	-286

TD Thermochimie 1 – Premier Principe – pour aller plus loin

Sujet 1 : Propulseur à hydrazine Centrale MP 2018

Pour effectuer des changements de trajectoire sur les sondes spatiales, on utilise des propulseurs à hydrazine (N_2H_4). L'hydrazine est alors utilisé en monergol : il n'y a pas de combustion, et l'hydrazine liquide est décomposée en diazote et dihydrogène gazeux.

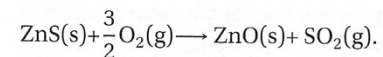
- Écrire l'équation de la réaction de décomposition et justifier son utilisation pour un moteur à propulsion.
- La température de la chambre de décomposition doit être maîtrisée pour ne pas détériorer le catalyseur qui permet la réaction.
 - Justifier le caractère exothermique de la réaction.
 - Calculer la variation de température dans la chambre de décomposition en supposant la décomposition monobare et adiabatique.
 - Quelles améliorations permettant d'obtenir une meilleure estimation de la variation de température peut-on apporter au modèle utilisé pour le calcul précédent ?

Données thermodynamiques :

	N_2H_4 (l)	N_2 (g)	H_2 (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	50,6		
C_p^0 ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)		29,1	28,8

Sujet 2 : Métallurgie du Zinc Centrale TSI

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : une opération de grillage du sulfure de zinc (ou « blende ») ZnS en oxyde de zinc ZnO , puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermodynamiques de l'opération de grillage de la blende qui consiste à transformer le sulfure de zinc, à une température de 1350 K, selon le bilan :



On donne à 298 K :

	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-348	-203	-297			
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

1. Calculer l'enthalpie de réaction à 298 K.
2. La réaction est autoentretenu si l'énergie libérée par la réaction permet de maintenir la température du mélange à $T > 1350$ K. On suppose dans un premier temps que le sulfure de zinc est pur. On fait réagir 1 mole de blende avec la quantité stœchiométrique d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en O₂(g) et 0,8 en N₂(g) approximativement). En supposant le réacteur monobare et adiabatique, calculer la température atteinte par le mélange réactionnel. Conclure.
3. En fait, la blende n'est pas pure et contient une fraction molaire x de silice SiO₂. Quelle doit être la teneur en silice maximale x du minerai pour que la réaction demeure auto-entretenu ?