I Enthalpie standard de formation

Fait en classe

II Température de flamme

1 Il s'agit d'une combustion, qui se fait donc avec le dioxygène de l'air.

$$\boxed{\mathrm{Zn_{(s)}} + \frac{1}{2}\mathrm{O_{2(g)}} = \mathrm{ZnO_{(s)}}\,.}$$

2 D'après la « loi de Hess »,

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r}H^\circ = \Delta_\mathrm{f}H^\circ(\mathrm{ZnO}) = -348{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\,.}$$

> *La réaction étudiée est en fait la réaction de formation standard de ZnO ... ce qui explique que la loi de Hess prenne une forme aussi simple.*

3 La température maximale est atteinte dans la limite adiabatique : la chaleur dégagée par la réaction ne sert qu'à chauffer les produits et l'azote de l'air. Le bilan de matière de la transformation s'écrit

	Zn	+	$\frac{1}{2}$ $\mathrm{O_2}$	=	ZnO
État intial	n		$\frac{n}{2}$		0
État final	$n-\xi=0$		$\frac{n}{2}-\frac{\xi}{2}=0$		$\xi=n$

On raisonne sur une transformation thermodynamique fictive en deux étapes, partant du même état initial (réactifs à 298 K) et aboutissant au même état final (produits à température T_F) :

▷ Réaction chimique à $T_0 = 298\,\mathrm{K}$:

$$\Delta H_1 = \xi\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ$$

▷ Échauffement des produits **et** du diazote spectateur de T_0 à T_F :

$$\Delta H_2 = \left[n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{ZnO}) + 2n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})\right](T_F - T_0)\,.$$

> *Il y a quatre fois plus de diazote que de dioxygène dans l'air, soit* $4\times\frac{n}{2} = 2n$ *mol.*

La transformation étant adiabatique, on a

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ce qui s'écrit

$$n\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ + \left[n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{ZnO}) + 2n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})\right](T_F - T_0) = 0$$

et ainsi

$$\boxed{T_F = T_0 - \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{ZnO}) + 2\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})} = 3{,}8\cdot10^3\,\mathrm{K}\,.}$$

> *On peut noter que la température de flamme ne dépend pas de n : seules les proportions des différentes espèces comptent, mais pas leur quantité de matière.*

4 On note xn la quantité supplémentaire de diazote introduite. Le bilan enthalpique devient

$$n\,\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ + \left[n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{ZnO}) + (2+x)n\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})\right](T'_F - T_0) = 0$$

d'où on déduit

$$x = \frac{-\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ}{(T'_F - T_0)\,C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})} - \frac{C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{ZnO})}{C^\circ_{P,\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})}\,.$$

En prenant $T'_F = 330\,\mathrm{K}$, on en déduit qu'il faut ajouter au minimum xn mol de diazote avec

$$\boxed{x > 368\,.}$$

III Production électrique

1 La réaction de combustion s'écrit

$$\boxed{\mathrm{CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \;=\; CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}\,.}}$$

2 Calculons l'énergie libérée Q_{lib} par la combustion isotherme d'une quantité de matière n de méthane. D'après le premier principe,

$$\Delta H \underset{\text{1erP}}{\overset{\uparrow}{=}} -Q_{\text{lib}} \underset{\text{transf}}{\overset{\uparrow}{=}} n\,\Delta_{\text{r}}H^\circ\,.$$

Comme le rendement n'est que de $\eta = 0{,}3$, l'énergie électrique produite vaut

$$E = \eta\,Q_{\text{lib}} = -\eta\,n\,\Delta_{\text{r}}H^\circ\,.$$

On en déduit la quantité de matière n nécessaire à la production d'une énergie électrique E,

$$\boxed{n = -\frac{E}{\eta\,\Delta_{\text{r}}H^\circ}}$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_{\text{r}}H^\circ = \Delta_{\text{f}}H^\circ(\mathrm{CO_2}) + 2\,\Delta_{\text{f}}H^\circ(\mathrm{H_2O}) - \Delta_{\text{f}}H^\circ(\mathrm{CH_4}) = -802\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\,,$$

et $1\,\mathrm{kWh} = 3{,}6\cdot 10^6\,\mathrm{J}$ d'où on déduit

$$\boxed{n = 15\,\mathrm{mol}\,.}$$

3 Les nombres stoëchiométriques étant les mêmes, la quantité de matière de $\mathrm{CO_2}$ produite lors de la combustion est égale à la quantité de matière de $\mathrm{CH_4}$ consommée, ce qui donne une masse

$$\boxed{m = n \times M_{\mathrm{CO_2}} = 658\,\mathrm{g}\,.}$$

Ainsi, la production de 1 kWh d'énergie électrique par combustion du méthane rejette 658 g de $\mathrm{CO_2}$ dans l'atmosphère.

> *En réalité, un bilan carbone complet nécessite de prendre en compte différentes émissions indirectes qui s'ajoutent aux émissions directes étudiées ici, qui incluent par exemple la construction et le démantèlement de la centrale, sa maintenance, etc ... et surtout toutes les émissions nécessaires à l'extraction du combustible et à son transport. Avec cette méthode de calcul, 1 kWh d'énergie électrique produit par combustion du gaz naturel avec un rendement de 0,3 entraîne un rejet moyen de 756 g de CO_2 dans l'atmosphère.*
>
> *(Source : base carbone ADEME)*

4 La réaction de combustion du charbon s'écrit

$$\mathrm{C_{(s)} + O_{2(g)} \;=\; CO_{2(g)}\,.}$$

L'enthalpie de réaction vaut

$$\Delta_r H^{\circ\prime} = \Delta_f H^\circ(CO_2) = -393{,}5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\,.$$

Ainsi, en reprenant les résultats de la question précédente, la production de $E = 1\,\text{kWh}$ d'énergie électrique par combustion du charbon génère l'émission d'une masse de CO_2

$$\boxed{m' = -\frac{E}{\eta\,\Delta_r H^{\circ\prime}\,M_{CO_2}} = 1{,}3\,\text{kg}\,.}$$

Remplacer des centrales à charbon par des centrales à gaz permet donc de diviser par deux les émissions de CO_2 pour une même quantité d'électricité produite.

> *En tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone d'une centrale à charbon est plutôt de l'ordre de 1,2 kg de CO_2 par kWh électrique produit, ce qui s'explique par le fait que le charbon n'est pas du carbone pur comme dans la modélisation utilisée ici.*
>
> *(Source : base carbone ADEME)*

5 Une réaction nucléaire n'est pas une réaction de combustion ! Il n'y a donc aucune émission directe de CO_2 lors de la production d'électricité nucléaire : c'est donc un atout très important de l'énergie nucléaire en termes de lutte contre le changement climatique. Les problèmes posés par cette source d'énergie sont d'une autre nature : sécurité des installations et production de déchets que l'on ne sait pas retraiter à l'heure actuel.

> *Toujours en tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone de l'énergie nucléaire demeure très favorable par rapport au gaz ou au charbon puisqu'il est de seulement 6 g de CO_2 par kWh électrique produit.*
>
> *(Source : base carbone ADEME)*

IV Production de ciment

1 L'équation de la réaction s'écrit

$$3\,CaCO_{3(s)} + SiO_{2(s)} \;=\; Ca_3SiO_{5(s)} + 3\,CO_{2(g)}\,.$$

Elle forme également du CO_2.

2 L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que **l'enthalpie (et l'entropie) standard d'une réaction ne dépendent pas de la température** à laquelle elle a lieu. Ainsi, on peut calculer l'enthalpie de réaction avec la table à 298 K et utiliser sa valeur quelle que soit la température.

> *Attention, cette approximation devient franchement fausse dès qu'un des réactifs ou produits change d'état.*

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(Ca_3SiO_5) + 3\,\Delta_f H^\circ(CO_2) - 3\,\Delta_f H^\circ(CaCO_3) - \Delta_f H^\circ(SiO_2) \qquad \text{soit} \qquad \boxed{\Delta_r H_1^\circ = 473\,kJ\cdot mol^{-1}\,.}$$

Comme $\Delta_r H_1^\circ > 0$, la réaction (R_1) est **endothermique**

4 Une masse $m = 1\,$tonne de silicate de calcium correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m}{M_{Ca_3SiO_5}} = 4{,}4\cdot 10^3\,mol\,.$$

Calculon maintenant la quantité de matière de calcaire nécessaire à partir d'un tableau d'avancement. Comme on s'intéresse à la consommation du calcaire, on suppose la silice en excès.

	$3\ CaCO_3$	+	SiO_2	=	Ca_3SiO_5	+	$3\ CO_{2(g)}$
État initial	n_0		excès		0		0
État final	$n_0 - 3\xi_1 = 0$		excès		$\xi_1 = n$		$3\xi_1$

Ainsi, la quantité de matière minimale de calcaire requise vaut

$$n_0 = 3n = 1{,}3 \cdot 10^4 \,\text{mol}\,,$$

ce qui correspond à une masse

$$\boxed{m_0 = n_0\, M_{\text{CaCO}_3} = 1{,}3\,\text{tonne}\,.}$$

Le transfert thermique à fournir à la réaction vaut

$$\boxed{Q = \xi_1\, \Delta_\text{r} H_1^\circ = 2{,}0 \cdot 10^9\,\text{J}\,.}$$

5 L'énoncé sous-entend une écriture avec nombres stoëchiométriques algébriques potentiellement fractionnaires, mais il vaut mieux toujours commencer par une écriture avec nombres entiers qui distingue réactifs et produits,

$$\text{CH}_{4(g)} + 2\,\text{O}_{2(g)} = 2\,\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$

soit

$$\boxed{0 = -\text{CH}_{4(g)} - 2\,\text{O}_{2(g)} + 2\,\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}}$$

6 Comme le nombre stoëchiométrique est pris égal à -1 pour le méthane, alors la quantité de méthane consommée est égale à l'avancement ξ_2 de la réaction (R_2). On veut ainsi

$$\xi_2\, \Delta_\text{r} H_2^\circ = Q \qquad \text{soit} \qquad \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}}\, \Delta_\text{r} H_2^\circ = Q$$

d'où on déduit

$$\boxed{m_{\text{CH}_4} = \frac{Q\, M_{\text{CH}_4}}{\Delta_\text{r} H_2^\circ} = 48\,\text{kg}\,.}$$

7 Les deux réactions (R_1) et (R_2) produisent du CO_2. Au total, la masse de CO_2 produite vaut

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} = (3\xi_1 + \xi_2) M_{\text{CO}_2} = 7{,}1 \cdot 10^2\,\text{kg}\,.}$$