

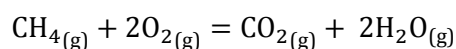
THERMOCHIMIE



EXERCICES

1 LOI DE KIRCHHOFF

Soit la réaction de combustion du méthane, d'équation chimique :



L'enthalpie standard de la réaction vaut à 25°C : $\Delta_r H^0 = -758,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En déduire l'enthalpie standard de la réaction à 1500°C.

Données : capacités calorifiques molaires standard, supposées indépendantes de la température :

constituant i	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
C_{pi} en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	35,3	29,9	37,1	33,6

2 DÉTERMINATION D'ENTHALPIES STANDARD DE RÉACTIONS

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est à la base de l'étude de la transformation chimique. C'est un paramètre intensif associé à une équation chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$ et qui permet d'étudier les effets thermiques lorsque la réaction chimique correspondante a lieu dans un système.

Cet exercice a pour but de calculer $\Delta_r H^0$ pour diverses équations chimiques à diverses températures, en utilisant des données thermodynamiques de la littérature : capacités calorifiques, enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$, chaleurs latentes de changement d'état...

A) Déshydrogénation thermique du propane

- 1) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de déshydrogénation du propane en propène.
- 2) Exprimer $\Delta_r H^0$ en fonction de la température.

Données :

Enthalpies standard $\Delta_f H_{298}^0$ de formation des gaz à 298K :

propane : $-103,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

propène : $+20,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Capacités calorifiques molaires standard à pression constante en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

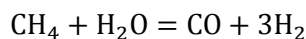
dihydrogène : 0,0293

propane : $0,0251 + 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot T$

propène : $0,0251 + 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot T$

B) Conversion du méthane

Déterminer l'enthalpie standard de conversion du méthane à 298 K, en phase gazeuse, d'équation chimique :



On donne les enthalpies standard de combustion $\Delta_{comb}H^0$ des composés gazeux suivants :

$$\text{CH}_4 : -886,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{H}_2 : -285,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{CO} : -282,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

C) Synthèse du bromure d'iode

On donne l'enthalpie standard de formation du bromure d'iode IBr gazeux à 298 K :

$$\Delta_f H_{298}^0 = +41,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculer l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de IBr gazeux à partir de dibrome et de diiode gazeux, à 298 K.

On donne :

- l'enthalpie standard de sublimation du diiode à 337 K : $\Delta_{sub}H_{337}^0 = 62,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

- l'enthalpie standard de vaporisation du dibrome à 332 K : $\Delta_{vap}H_{332}^0 = 30,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

- les capacités calorifiques molaires standard à pression constante :

des gaz diatomiques ($\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{IBr}$) : $C_p^0 = 29,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

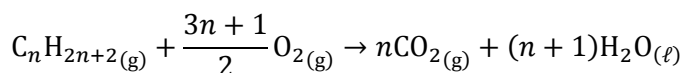
du dibrome liquide : $C_p^0 = 72,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

du diiode solide : $C_p^0 = 55,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On supposera, en première approximation, que les capacités calorifiques C_p^0 ne dépendent pas de la température.

D) Enthalpie de combustion d'un alcane

Soit la réaction de combustion d'un alcane gazeux, de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:



En étudiant ses recueils de données thermodynamiques, collectées entre 1930 et 1950, Rossini a établi que l'enthalpie de cette réaction, à 298 K, varie avec le nombre d'atomes de carbone n selon la relation expérimentale : $\Delta_r H^0 = -(657n + 251) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Justifier cette relation, à partir des données suivantes (à 298 K) :

▪ enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{sub}H^0 = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpie standard de dissociation de la molécule H_2 : $\Delta_{dis}H^0 = 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ des composés :

$\text{CO}_{2(g)} : -392,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_{(l)} : -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpies standard de liaison, supposées peu dépendantes de n :

▪ $E_\ell(\text{C} - \text{C}) = 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_\ell(\text{C} - \text{H}) = 418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

E) Enthalpie réticulaire du bromure de sodium

Calculer l'enthalpie réticulaire du bromure de sodium au moyen des données suivantes :

▪ énergie d'ionisation du sodium : $493,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ affinité électronique du brome : $339,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpie standard de formation du bromure de sodium : $-360,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpie de vaporisation du dibrome : $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpie de sublimation du sodium : $108,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

▪ enthalpie de dissociation de la liaison $\text{Br} - \text{Br}$: $192,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3 TEMPÉRATURES DE FLAMME

A) Inflammation de l'éthane dans l'air

Calculer la température maximum de la flamme obtenue lors de la combustion isobare de l'éthane dans deux fois le volume d'air théorique. La température initiale des gaz est $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$.

On donne l'enthalpie standard de combustion de l'éthane à 25°C : $\Delta_{comb}H^0 = -1428,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans la gamme de températures considérée, les capacités calorifiques molaires varient en fonction de la température selon les expressions (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ avec T la température en K) :

$$C_{p,\text{H}_2\text{O}}^0 = 30,37 + 9,619 \cdot 10^{-3} \cdot T ; \quad C_{p,\text{CO}_2}^0 = 26,01 + 43,52 \cdot 10^{-3} \cdot T ;$$
$$C_{p,\text{O}_2}^0 = 25,74 + 12,98 \cdot 10^{-3} \cdot T ; \quad C_{p,\text{N}_2}^0 = 27,31 + 5,249 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

B) Combustion d'un gaz de rejet industriel

Une usine rejette un gaz à 298 K sous la pression de 1 bar, dont la composition volumétrique est la suivante :

CO : 22%	CO ₂ : 11%	H ₂ : 1%	N ₂ : 66%
----------	-----------------------	---------------------	----------------------

Pour respecter l'environnement, le gaz est brûlé dans une chaudière ; après combustion, tous les produits sont gazeux.

Calculer la température maximale atteinte par l'ensemble des gaz en considérant la combustion totale, isobare et adiabatique (température de flamme).

Le dioxygène juste nécessaire à la combustion est apporté par de l'air composé de 80% de diazote et 20% de dioxygène.

Données :

Composé gazeux	$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CO	-110	
CO ₂	-394	$26 + 0,044 \cdot T$
H ₂ O	-242	$30 + 0,010 \cdot T$
N ₂		$28 + 0,004 \cdot T$

4 ALUMINOTHERMIE

On mélange dans un creuset 0,9 mol d'oxyde de chrome Cr₂O₃ et 1,8 mol de poudre d'aluminium initialement à $T_0 = 300 \text{ K}$. On amorce la réaction : celle-ci est extrêmement violente et sera considérée instantanée.

Après la réaction, on obtient de l'alumine et du chrome liquide dans le creuset.

- 1) D'après la structure électronique de l'aluminium et de l'oxygène, justifier la formule de l'alumine Al₂O₃. On rappelle que l'aluminium est situé colonne 13, période 3, dans la classification des éléments.
- 2) Déterminer la température des produits de cette réaction d'aluminothermie.

Données :

Enthalpie standard de la réaction $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Cr}(\text{s})$ à 300 K :

$$\Delta_r H^0 = -560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Capacités calorifiques molaires standard :

$$C_{p,\text{Cr}}^0 = 40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (solide ou liquide)} ; C_{p,\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 120 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (solide ou liquide)}$$

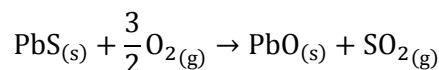
Enthalpies standard de fusion :

$$\Delta_{fus}H_{\text{Cr}}^0 = +20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 1910^\circ\text{C} ; \Delta_{fus}H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = +110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 2050^\circ\text{C}$$

5 ÉTUDE DE LA RÉACTION DE GRILLAGE DE LA GALÈNE

Cet exercice est un grand classique !.. et également une bonne transition avec le programme de spé, puisque le grillage est bien souvent la première étape de la métallurgie des métaux dont les minerais sont des sulfures. Pour tout savoir sur la transformation ultérieure de PbO en Pb, il vous faudra patienter jusqu'à la rentrée prochaine !

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène (PbS). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante est :



Afin de décomposer PbSO₄ qui se forme au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 950°C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C, température de fusion de PbS.

- 1) À l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1223 K. Calculer sa variation relative entre 298 K et 1223 K.
- 3) La réaction est exothermique. Les réactifs sont le minerai et de l'air, sachant que la composition molaire de l'air est de 80% de diazote et de 20% de dioxygène. Les réactifs entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la quantité de chaleur dégagée (transfert thermique) à pression constante sert à échauffer **uniquement** les réactifs entrant. En supposant que la transformation totale soit adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs. La réaction peut-elle être auto-entretenu (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour échauffer les réactifs jusqu'à 1223 K ?
- 4) En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue, à x% de PbS en moles. En considérant que la capacité calorifique (thermique) molaire de la gangue est de 48 J·K⁻¹·mol⁻¹, calculer la valeur de x pour que la température atteinte soit de 1223 K, en se plaçant dans les mêmes conditions qu'au 3).

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K et les valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante, considérées comme constantes dans les intervalles de température considérés :

	PbS _(s)	PbO _(s)	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	-100,4	-217,4	0	-296,8	0
C_p^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1