

# Table des matières

<b>2</b>	<b>Thermochimie : premier principe</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Exercices d'application</b>	<b>2</b>
2.1.1	Nombres stœchiométriques algébriques .....	2
2.1.2	État standard de référence .....	2
2.1.3	Utilisation de la loi de Hess .....	2
2.1.4	Chaleur de réaction .....	3
2.1.5	Température de flamme .....	3
<b>2.2</b>	<b>Problèmes</b>	<b>4</b>
2.2.1	Combustion du méthane .....	4
2.2.2	Métallurgie du zinc .....	4
2.2.3	Pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol .....	5
<b>2.3</b>	<b>Problèmes ouverts</b>	<b>6</b>
2.3.1	Coléoptère bombardier .....	6
<b>2.4</b>	<b>Annales</b>	<b>6</b>
2.4.1	Chimie du soufre .....	6
2.4.2	Le calcium dans l'industrie cimentière .....	7

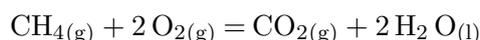
---

## 2 Thermochimie : premier principe

### 2.1 Exercices d'application

#### 2.1.1 Nombres stœchiométriques algébriques

La réaction de combustion du méthane est une réaction quantitative, et peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



1. Déterminer les coefficients stœchiométriques algébriques de cette équation de réaction.

On place le réactif dioxygène en excès (on prendra  $n_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = 3n_{\text{CH}_4(\text{g})}^\circ = 3n_0$ ).

2. Tracer un tableau d'avancement.
3. En déduire l'avancement maximal, puis la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

On donne  $K^\circ$  la constante d'équilibre de cette réaction, qui n'est donc plus supposée quantitative. Le réactif dioxygène est toujours en excès avec  $n_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = 3n_{\text{CH}_4(\text{g})}^\circ = 3n_0$  et la réaction est faite à pression constante  $P_{\text{op}}$ .

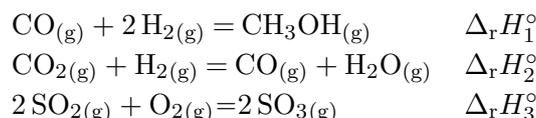
4. Établir l'équation permettant de relier l'avancement réactionnel  $\xi$  aux constantes  $K^\circ$ ,  $n_0$ ,  $P^\circ$  et  $P_{\text{op}}$ .

#### 2.1.2 État standard de référence

1. Les équations de réactions suivantes ont-elles une enthalpie standard de réaction égale à l'enthalpie standard de formation ?
  - (a)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2 \text{O}(\text{l})$
  - (b)  $\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - (c)  $\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
  - (d)  $2 \text{C}(\text{gr}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
2. Donner l'équation de réaction de la synthèse de  $\text{CH}_4(\text{g})$  dont l'enthalpie standard de réaction est égale à l'enthalpie standard de formation de  $\text{CH}_4(\text{g})$ .

#### 2.1.3 Utilisation de la loi de Hess

On donne les équations de réaction suivantes :



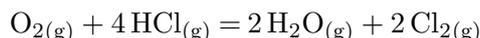
1. Calculer les valeurs des divers  $\Delta_r H_i^\circ$ .

**Données à 298 K :**

	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	CH <sub>3</sub> OH <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol <sup>-1</sup>	-110,35		-201,2	-393,5	-242	-297		-396

**2.1.4 Chaleur de réaction**

La réaction dite de l'équilibre de DEACON permet de régénérer du dichlore (Cl<sub>2</sub>) à partir de l'acide chlorhydrique (HCl) selon la réaction d'équation de réaction :



1. Pourquoi les valeurs d'enthalpie standard de formation des espèces dioxygène et dichlore ne sont pas données ?
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction. Commenter.

On cherche à obtenir 1 kg de dichlore à 298 K.

3. Quelle énergie thermique est mise en jeu pour y parvenir ?

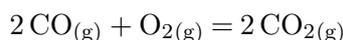
**Données à 298 K :**

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ gmol}^{-1}$$

	O <sub>2(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Cl <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol <sup>-1</sup>		-92	-242	

**2.1.5 Température de flamme**

On s'intéresse à la combustion du monoxyde de carbone selon la réaction :



On suppose qu'à l'instant initial les réactifs sont placés, à l'équilibre thermique, dans un réacteur adiabatique à la température ambiante de  $T_0 = 298 \text{ K}$  et à la pression  $p = 1 \text{ bar}$ .

On considère que, dans un premier temps, à l'instant initial, les réactifs sont seuls présents dans le réacteur et en proportions stœchiométriques. On place  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de monoxyde de carbone dans le réacteur.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter.
2. Calculer la température atteinte par le système.

On place toujours  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de monoxyde carbone dans le réacteur, mais cette fois la combustion se fait en proportions stœchiométriques mais en présence d'air.

3. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter.
4. Calculer la température atteinte par le système.

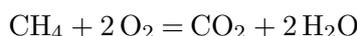
## Données à 298 K :

	CO <sub>(g)</sub>	C <sub>(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol <sup>-1</sup>	-110,5	0,0	-393,5	0	0
$C_{p,m}^\circ$ en J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	29,1	8,5	37,1	29,5	30,6

## 2.2 Problèmes

## 2.2.1 Combustion du méthane

On s'intéresse à la combustion du méthane dans le dioxygène selon l'équation de réaction :



1. Préciser la valeur de l'enthalpie standard de formation de O<sub>2(g)</sub> à 298 K en le justifiant.
2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la combustion du méthane à 298 K. Comment peut-on qualifier cette réaction ?
3. Rappeler l'hypothèse d'ELLINGHAM sous laquelle on se placera pour la suite.

On considère une enceinte de volume  $V = 1,00 \text{ m}^3$  de méthane gazeux pris à 298 K sous  $p = p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ .

4. Calculer l'énergie libérée par la combustion complète de ce méthane à  $T$ ,  $p$  fixés. Si la combustion se fait dans l'air, cela est-il de nature à changer le résultat obtenu ?

La réaction se fait maintenant dans une enceinte adiabatique, à pression constante en présence d'air. L'enthalpie standard de réaction vaut alors :  $\Delta_r H^\circ = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (l'eau est passée sous forme gazeuse).

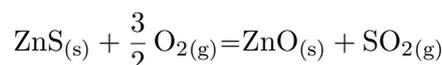
5. En déduire l'enthalpie de formation de H<sub>2O(g)</sub>.
6. La quantité d'air présente étant suffisante pour assurer les proportions stoechiométriques à la réaction, calculer la température de flamme de cette réaction.

## Données à 298 K :

Espèce	CH <sub>4(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2O(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	H <sub>2O(l)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	-74,4		-393,5			-285,8
$C_{p,m}^\circ$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	35,3	29,4	46,7	33,6	29,1	

## 2.2.2 Métallurgie du zinc

Industriellement l'obtention du métal zinc se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc, appelé « blende » ZnS<sub>(s)</sub> en oxyde de zinc ZnO<sub>(s)</sub>, puis réduction de cet oxyde. La première étape est appelée « grillage » et s'effectue à 1350 K selon la réaction :



1. À l'aide des tables thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K

du grillage. La réaction est-elle exo ou endothermique ?

On cherche à déterminer si la réaction est auto-entretenu, c'est à dire si en la démarrant à 298 K, l'énergie thermique produite est suffisante pour porter le mélange réactionnel à 1350 K. On suppose dans un premier temps que la blende est pure, et on fait réagir 1 mol de blende avec la quantité d'air appropriée pour que  $\text{ZnS}_{(s)}$  et  $\text{O}_{2(g)}$  soient en proportions stœchiométriques. On considère que la transformation est isobare, à  $p = p^\circ$  et adiabatique.

- Calculer la température  $T_F$  atteinte par le mélange réactionnel ? Que peut on en conclure sur le caractère auto-entretenu de cette réaction ?

En fait la blende n'est pas pure, le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice  $\text{SiO}_{2(s)}$ .

- Calculer, pour 1 mol de blende, le nombre de moles maximal  $n_{\max}$  de  $\text{SiO}_{2(s)}$  dans le minerai pour que la réaction de grillage soit auto-entretenu.
- En déduire la fraction massique minimale  $w$  du minerai en blende pour que la réaction soit auto-entretenu.

#### Données à 298 K :

	$\text{ZnS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{SO}_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-202,9	0	-348,0	0	-910,9	-296,9
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	58,05	29,5	51,6	30,6	72,5	51,10
Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	97,4				60,1	

### 2.2.3 Pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol

- Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$  en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau.
- Calculer l'enthalpie standard,  $\Delta_r H^\circ$ , de cette réaction à  $T = 25^\circ\text{C}$ . Commenter.

On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, l'énergie thermique libérée, à  $25^\circ\text{C}$  et 1 bar, lors de la réaction de combustion d'un kilogramme de ce combustible, quand l'eau est formée à l'état vapeur.

- Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  d'éthanol consommé.

Un brûleur est alimenté à pression constante ( $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ) et à  $25^\circ\text{C}$  par 4 mol d'éthanol liquide et par 100 mol d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

- Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange en sortie de brûleur.
- Calculer la pression partielle d'eau dans ce mélange.
- En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température  $T_s$  des gaz sortant du brûleur.

## Données à 298 K :

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(l)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol <sup>-1</sup>	-276,5	0	-393,5	-241,8	0
$C_{p,m}^\circ$ en J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	110,5	29,5	38,7	37,7	30,6
Masse molaire en g · mol <sup>-1</sup>	46				

## 2.3 Problèmes ouverts

## 2.3.1 Coléoptère bombardier

Le coléoptère bombardier utilise un mécanisme de défense original. Lorsqu'il est attaqué par d'autres insectes, il mélange dans son abdomen de l'hydroquinone et de l'eau oxygénée, provoquant une réaction exothermique qui lui permet de projeter la solution aqueuse finale à près de 100 °C sur ces ennemis.



Fig. 2.1 – Coléoptère bombardier

L'article du journal Science <sup>a</sup> dans lequel cet insecte est étudié précise : « This quantity of heat is sufficient to heat the spray to the boiling point (~ 100 °C) and to vaporize about one-fifth of it. »

1. Quelle est l'enthalpie massique de réaction qu'est capable de produire cet insecte ?

## Données à 298 K :

$$\Delta_{\text{vap}} h_{\text{eau}} = 2,6 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}; c_{p, \text{eau}} = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

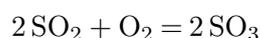
a. voir *Biochemistry at 100 °C : Explosive Secretory Discharge of Bombardier Beetles (Brachinus)*.

## 2.4 Annales

## 2.4.1 Chimie du soufre

[2012 PT C]

L'oxydation du SO<sub>2(g)</sub> est une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique. On utilise, dans l'industrie, le dioxygène de l'air. Cette réaction (en phase gazeuse) se fait vers  $T = 700 \text{ K}$  sous une pression de 1 bar selon :



1. Calculer, à  $T = 298 \text{ K}$ , l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ .
2. Calculer, à  $T = 700 \text{ K}$ , l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ(700 \text{ K})$ . Conclusion ?

On part de 10 mol de SO<sub>2</sub>, 10 mol de O<sub>2</sub>, et 40 mol de N<sub>2</sub>.

- À  $T = 700\text{ K}$ , on obtient à l'équilibre 9,0 mol de  $\text{SO}_3$ . Donner l'avancement  $\xi$  de la réaction, et la composition du système à l'équilibre.
- On suppose que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique. Expliquer comment calculer la température finale du système,  $T_f$ .
- Effectuer ce calcul.

Données à  $T = 298\text{ K}$ 

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-97	0	-396	0
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	39,9	29,4	50,7	29,1

## 2.4.2 Le calcium dans l'industrie cimentière

[2009 PT C]

On étudie dans cette partie quelques aspects de la chimie cimentière. L'élaboration des ciments se fait dans un four à partir d'un mélange de 80% de calcaire  $\text{CaCO}_3$  et de 20% d'argile, qu'on considère comme un mélange composé d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de silice  $\text{SiO}_2$ . Le composé majoritaire obtenu est  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (noté par les cimentiers  $\text{C}_3\text{S}$ ).

- Écrire l'équation de réaction notée (1) conduisant notamment à la formation de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel sous produit apparaît-il (il s'agit d'un corps pur composé) ?
- On donne les valeurs des enthalpies de formation standard à 298 K notées  $\Delta_f H^\circ$ .
  - Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction (1) à 298 K.
  - Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre de cette réaction ? Justifier la réponse.
  - Calculer la chaleur qu'il faut fournir à pression constante et température constante ( $p = p^0$  et  $T = 298\text{ K}$ ) à une tonne de calcaire  $\text{CaCO}_3$  pour le transformer, par la réaction (1), en  $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(\text{s})}$ . Calculer la masse de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  ainsi produite.
- Pour alimenter le four on suppose que l'énergie est apportée par la combustion du méthane  $\text{CH}_{4(\text{g})}$  avec  $\text{O}_{2(\text{g})}$ .
  - Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de  $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$  en  $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(\text{s})}$  à la pression  $p^0$  et à la température constante de 298 K ? On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, écrite avec la convention  $\nu = -1$  pour  $\text{CH}_{4(\text{g})}$  :  $\Delta_r H_2^\circ = -690\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - Quelle masse de dioxyde de carbone est ainsi produite ?

Données à  $T = 298\text{ K}$ 

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1206	-910,0	-2876	-393,1

$M_{\text{H}} = 1,00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Ca}} = 40,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{C}} = 12,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Fe}} = 55,8\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{O}} = 16,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .