

TD28 : TH7/CM7 – Thermochimie

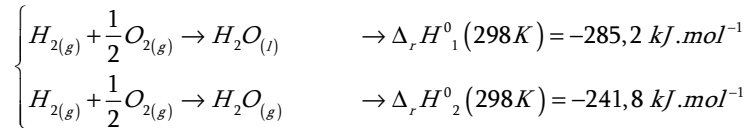
Compétence 1 : Faire un bilan thermique
Exercice 1.1 : Combustion monotherme et monobare

On propose la réaction de synthèse suivante (combustion) : $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$, dont on connaît l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0(298K) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et on suppose dans un premier temps que la transformation est monotherme et monobare.

1. Quelle est l'énergie thermique récupérable par réaction entre 10 mol de $H_{2(g)}$ et 5 mol de $O_{2(g)}$. Préciser les conditions (P et T) permettant d'obtenir cette valeur exacte.
2. Et si l'on rajoute 2 mol de combustible $H_{2(g)}$ dans les mêmes conditions ?
3. En réalité, toute cette chaleur peut-elle facilement et rapidement récupérée ?

Exercice 1.2 : Combustion monobare – Flamme d'un Chalumeau O_2/H_2

On reprend les équations de l'exercice 1 avec cette fois-ci des changements d'état :



On donne également les capacités thermiques :

$$\begin{cases} C_{Pm}^0(H_2O_{(l)}) = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ C_{Pm}^0(H_2O_{(g)}) = 30,1 + 9,6 \cdot 10^{-3} T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ C_{Pm}^0 = \frac{7}{2}R \text{ pour un GP diatomique} \end{cases}$$

1. Donner le sens physique de ces enthalpies standard de réaction.
2. Calculer l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à $100^\circ\text{C} = 373\text{K}$
3. La réaction de synthèse de l'eau est une réaction exothermique exploitée dans un chalumeau oxydrique. On suppose que cette combustion est adiabatique, que le chalumeau est alimenté à 298K, sous 1 bar, et que les C_P des gaz ne varient pas avec T. En déduire la température de flamme pour un mélange de H_2/O_2 dans un rapport 1/1.
4. Justifier de l'utilité d'un chalumeau bigaz (carburant H_2 ou autre + comburant O_2) plutôt qu'un monogaz (seulement un carburant H_2 qui brûle avec l'oxygène O_2 de l'air).

Compétence 2 : Calculer d'enthalpies standards de réaction (Loi de Hess)

(Et influence de la température – Loi de Kirchhoff)

Exercice 2.1 : Calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies de formation

Lors de la préparation du combustible nucléaire, on effectue la transformation suivante à 500K, sous 1 bar :

$$3UO_{3(s)} + 2NH_{3(g)} \rightarrow 3UO_{2(s)} + 3H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$$

Données thermodynamiques à 298K :

Corps Pur	$N_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$NH_{3(g)}$	$UO_{2(s)}$	$UO_{3(s)}$
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	0	-241,8	-46,1	-1084,9	-1223,8
C_{Pm}^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	28,8	33,6	35,1	63,6	81,9

Questions :

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction précédente à 298K.
2. Commenter cette valeur (signe et valeur).
3. En supposant que les capacités thermiques ne dépendent pas de la température, en déduire l'enthalpie standard de la réaction à 500K
4. Quelle erreur commettrait-on dans l'approximation d'Ellingham ? ($\Delta_r C_p^0 \approx 0$)

Exercice 2.2 : Calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des énergies de liaison

On reprend la même équation de synthèse de l'eau : $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$.

Données thermodynamiques à 298K : (enthalpies standard de liaison)

	$H-H$	$O-H$	$O=O$
$\Delta_{\text{liais}} H^0$	432,2 kJ.mol^{-1}	460,4 kJ.mol^{-1}	494,1 kJ.mol^{-1}

Questions :

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K.
2. Peut-on appliquer cette méthode à la réaction de l'exercice 2.1 avec l'uranium ?

Applications intéressantes :**Exercice 3.1 : Utilisation d'alcane comme combustibles**

Les gaz utilisés comme combustibles domestiques sont les premiers alcanes : méthane CH_4 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} . A température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ dans une quantité suffisante de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ conduit à la formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Données à T = 25°C et P = 1 bar :

- Masses molaires : $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

- Enthalpies standard de formation :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}(\text{s})$
$\Delta_f H^0$	-330 kJ.mol^{-1}	-286 kJ.mol^{-1}	719 kJ.mol^{-1}

- Enthalpies standard de liaison :

	$\text{H}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{H}$
$\Delta_{\text{liais}} H^0$	435 kJ.mol^{-1}	360 kJ.mol^{-1}	418 kJ.mol^{-1}

Questions :

- Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie 'état standard' ? Que signifie 'enthalpie standard de formation' ?
- Ecrire l'équation de la réaction de combustion d'un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Quelles sont les solutions possibles pour calculer son enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$?
- On appelle 'réaction d'atomisation' d'une molécule, la réaction au cours de laquelle la molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, écrire l'équation correspondante, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{\text{at}} H^0$ en fonction de n et des données.
- A l'aide d'un cycle enthalpique, et en utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement l'enthalpie standard de la combustion $\Delta_r H^0$ de l'alcane en fonction de n, en kJ.mol^{-1} . Représenter clairement les étapes envisagées.
- Lorsque l'on effectue la combustion de x moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à $\Delta_r H^0$ la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie q(n) libérée par la combustion de 1kg de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, en fonction de n, en MJ.
- La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à $4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ entre 20°C et 100°C, calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de CO_2 produit lorsqu'on chauffe 1L d'eau de 20°C à 100°C.
- Comparer q(n) ainsi que le CO_2 produit pour les trois alcanes présentés plus haut, et conclure quant aux qualités de ces combustibles.

Exercice 3.2 : Température de Flamme (lampe à alcool)

Une lampe à alcool brûle de l'éthanol liquide sous la pression constante de 1 bar. Les réactifs sont initialement à 25°C. Déterminer la température finale, en supposant la transformation adiabatique, dans les deux cas suivants :

→ Cas a : Si on utilise du dioxygène pur en quantité stoechiométrique

→ Cas b : Si on utilise de l'air en quantité stoechiométrique

Dans le cas d'une transformation isobare, cette température est appelée température de flamme.

Données thermodynamiques :

- Enthalpies standard de formation à 298K et capacités thermiques :

Corps Pur	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-	-	-	-285,8	-393,5	-277,8
C_{pm}^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	29,1	29,4	33,6	75,3	37,1	111,5

- Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 373K : $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Composition simplifiée de l'air de 80% N_2 / 20% O_2

- Les capacités thermiques molaires standard seront supposées constantes.

Exercice 3.3 : Energie de liaison O-O dans H_2O_2 (Oral Centrale)

A l'aide d'un cycle, calculer l'énergie de liaison O-O dans la molécule H_2O_2 .

Données thermodynamiques à 298K :

- Enthalpies standard de formation :

Corps Pur	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-136,4	-285,8

- Energie de liaison :

Corps Pur	O_2	H_2
E en kJ.mol^{-1}	493,6	432,0

- Chaleur latente de vaporisation de H_2O : $\Delta_{\text{vap}} H^0 = L_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$