

TD de Chimie N°6

THERMOCHEMIE (1)

EXERCICE 1 : Energies de liaison et enthalpies standard de réaction

1. On donne les énergies de liaison :

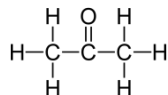
$$E_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}; E_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}; E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}; E_{\text{C=C}} = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Evaluer l'enthalpie standard de chacune des réactions suivantes :

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

2. On donne :

- L'enthalpie standard de formation de la propanone, - 258 kJ.mol⁻¹



- La formule de la propanone,
- Les enthalpies d'atomisation (transformation du corps en ses atomes constitutifs séparés) : carbone graphite, 712 kJ.mol⁻¹; H₂, 431 kJ.mol⁻¹; O₂, 494 kJ.mol⁻¹.
- $E_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Déterminer l'enthalpie d'atomisation de la propanone et l'énergie de la liaison C = O.

EXERCICE 2 : Etude de la combustion complète du gazole (E3a PSI 2016)

Lire le texte fourni intitulé « la combustion des carburants » puis répondre aux questions suivantes.

H1. Ecrire la réaction de combustion complète de gazole dans l'air : les affirmations des lignes 11 à 14 sont-elles valides ?

H2. Le taux d'émission de CO₂ (indiqué sur le document 2) est-il en accord avec la consommation du véhicule ?

H3. Vérifier qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Quelle est la molécule oxydée ? Justifier.

H4. Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à cette transformation chimique. On fera le calcul à partir d'une équation de réaction écrite pour un coefficient de 1 pour le gazole. L'affirmation des lignes 18 à 21 est-elle valide ?

H5. Justifier thermodynamiquement que la réaction est totale à 298 K.

H6. Déterminer et calculer la température de flamme adiabatique maximale T_F liée à cette transformation. La température de flamme réellement atteinte est en général plus faible. Proposer des explications.

Quelques données :

Eléments chimiques :

Elément	H	C	N	O
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0
Numéro atomique	1	6	7	8

Formule chimique de l'air : 3,7 mol de N₂ pour 1,0 mol de O₂

Grandeurs standard à 298 K :

Composé	Gazole (liq)	O ₂ (vap)	CO ₂ (vap)	H ₂ O (vap)	N ₂ (vap)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 245	0	- 393	- 242	0
C_{pm}^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	224,6	29,4	44,2	30,0	27,9
S_m^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	329	205	214	189	192

où $\Delta_f H^0$, C_{pm}^0 et S_m^0 sont respectivement l'enthalpie standard de formation, la capacité thermique molaire standard à pression constante et l'entropie molaire standard des espèces à 298 K (ces grandeurs sont supposées indépendantes de T).

DOCUMENT 1 : Texte extrait du site de l'association adilca : www.adilca.com ©

Association pour la Diffusion d'Informations sur les Lois physiques de l'Automobile, créée à l'initiative d'anciens élèves des sections scientifiques du CNAM

LA COMBUSTION DES CARBURANTS

Les carburants

C'est la proportion des composants qui permet de distinguer les carburants.

L'analyse en laboratoire d'un échantillon de gazole pur non additivé montre que celui-ci est constitué (en masse) de 87 % de carbone (symbole chimique C) et 13 % d'hydrogène (symbole chimique H) [...]

- 5 Ces proportions permettent d'établir les formules chimiques fictives de chacun de ces carburants, formules qui seront utilisées par la suite pour calculer tous les autres paramètres de la combustion. Ainsi, le gazole a pour formule chimique fictive C_{7,25}H₁₃, l'essence C₇H₁₆, le GPL C_{3,5}H₉.

La combustion des hydrocarbures

- 10 La *stœchiométrie* désigne l'étude des proportions idéales d'éléments qui autorisent une réaction chimique complète, "propre" et sans gaspillage.

- 15 Les lois de la stœchiométrie appliquées à la combustion des hydrocarbures nous montrent que pour brûler 1 kg de gazole, il faut disposer de 14,3 kg d'air (soit, étant donné la composition de l'air, 10,9 kg de diazote et 3,4 kg de dioxygène) ; la réaction produit 10,9 kg de diazote (ce gaz étant chimiquement neutre, il n'a pas participé à la combustion), 3,2 kg de dioxyde de carbone (CO₂) et 1,2 kg d'eau (H₂O). [...]

L'énergie libérée par la combustion

Connaissant la composition massique d'un hydrocarbure, il est alors facile d'en déduire l'énergie qu'il peut libérer lors de sa combustion : la combustion d'un kg de gazole de formule C_{7,25}H₁₃ libère une énergie nette d'environ 42 millions de joules, soit, compte tenu de la masse volumique du produit (840 kg.m⁻³), environ 35 millions de joules par litre [...]

La combustion en conditions réelles

- 25 S'agissant de la combustion des carburants dans le cadre du fonctionnement d'un moteur d'automobile, une stœchiométrie parfaite est toujours difficile à garantir.

En effet, non seulement le carburant peut présenter des différences de composition selon les pays et les distributeurs, mais en plus, la masse d'air introduite dans le moteur, jamais parfaitement pure, varie en permanence en fonction de la température ambiante et de la pression atmosphérique.

Les rejets polluants

30 Lorsque les lois de la stœchiométrie sont respectées, les gaz d'échappement ne contiennent que de l'azote gazeux (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau à l'état de vapeur (H_2O). Mais que se passe-t-il lorsque les lois de la stœchiométrie ne sont plus respectées ?

Pour simplifier le problème, considérons deux configurations opposées : mélange riche (trop de carburant, pas assez d'air) et mélange pauvre (peu de carburant, trop d'air).

Dans la première configuration, certains atomes qui constituent la molécule d'hydrocarbure ne trouvent pas de "partenaire oxygène" en nombre suffisant puisque l'air manque, ils ne sont donc pas oxydés complètement et se retrouvent dans les gaz d'échappement sous forme de particules carbonées, d'hydrocarbures imbrûlés (symbole chimique HC) ou de monoxyde de carbone (symbole chimique CO), gaz qu'il ne faut surtout pas confondre avec le CO_2 : l'un est très toxique, 40 l'autre pas du tout.

Dans la seconde configuration, un excès d'air (c'est toujours le cas lorsque le moteur est suralimenté) fortement comprimé à température élevée (c'est particulièrement le cas des moteurs diesel) peut entraîner la formation de monoxyde d'azote (symbole chimique NO, enthalpie de formation +90 kJ/mol), suite à une réaction entre l'oxygène (O_2) et l'azote (N_2) de l'air aspiré. Une fois expulsé, le monoxyde d'azote présente la particularité de se transformer spontanément en dioxyde d'azote (symbole chimique NO_2), générant au passage une mutation de l'oxygène atmosphérique en ozone (symbole chimique O_3), deux gaz très toxiques pour les organismes vivants.

50

DOCUMENT 2 : Fiche technique partielle d'une voiture diesel :

Réservoir : 45 L

Consommation moyenne : 4,5 L aux 100 kms

Emission de CO_2 : 121 g / km