

TD de Chimie N°6

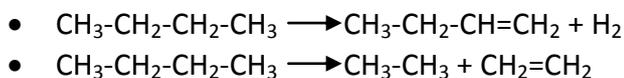
THERMOCHEMIE (1)

EXERCICE 1 : Energies de liaison et enthalpies standard de réaction

1. On donne les énergies de liaison :

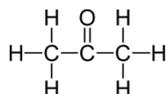
$$E_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C=C}} = 610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Evaluer l'enthalpie standard de chacune des réactions suivantes :



2. On donne :

- L'enthalpie standard de formation de la propanone, $-258 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



- La formule de la propanone,
- Les enthalpies d'atomisation (transformation du corps en ses atomes constitutifs séparés) : carbone graphite, $712 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_2 , $431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; O_2 , $494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- $E_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

EXERCICE 2 : Grillage de la blende

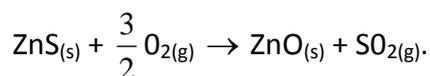
Données :

Enthalpies standard de formation et entropies standard à 298 K :

composé	O_2 gaz	ZnO solide	ZnS solide	SO_2 gaz
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	205,03	43,51	57,74	248,53
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-347,98	-202,92	-296,90

La métallurgie du zinc à partir de la blende $\text{ZnS}_{(s)}$ se fait en deux étapes : le grillage de la blende, que nous nous proposons d'étudier, et la réduction de l'oxyde de zinc.

Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation :



Cette réaction se fait à 1 350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

- a. A l'aide des données thermodynamiques ci-dessus, calculer l'enthalpie standard et la l'entropie standard de la réaction de grillage à 298 K. Commenter les signes correspondants. Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 298 K.
- b. Rappeler la nature de l'hypothèse d'Ellingham. Compte-tenu de l'écart de température, on peut se demander si cette hypothèse reste valable ; on donne $\Delta_r S^\circ_{1350\text{K}} = -83 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ_{1350\text{K}} = -449 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 1350 K. Comparer aux trois mêmes quantités calculées à la question précédente.
- c. On suppose que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc.

A quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la quantité de chaleur dégagée lors du grillage de ZnS , supposé total et adiabatique, à 1 350 K dans les conditions standard ?

On considérera l'air comme un mélange de 20% de O_2 et de 80% de N_2 (en moles) Conclure sur la possibilité de caractère auto-entretenu de la réaction.

On donne $C_p^\circ(N_2) = 30,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(O_2) = 34,2 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(ZnS) = 58 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

EXERCICE N°3 : Etude thermodynamique de piles (E3a PSI 2015)

Les réactions de combustions sont principalement utilisées dans les moteurs à explosion. Cependant, elles peuvent aussi produire de la lumière, comme le montrent les couleurs bleues des flammes (issues de la recombinaisons de radicaux), ou encore de l'électricité via des réactions électrochimiques. C'est à cette dernière forme de transformation d'énergie que l'on s'intéresse ici, en étudiant un équivalent pour les piles du rendement d'un moteur thermique.

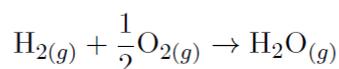
On s'intéresse à un système \mathcal{S} siège d'une réaction chimique et on définit le *rendement thermodynamique* par $\eta = W'_{\max}/Q$, où :

- $-Q$ est le transfert thermique fourni au milieu extérieur lorsqu'aucun travail électrique n'est tiré de la réaction. Q est, dans ces conditions, le transfert thermique algébrique reçu par le système \mathcal{S} ;
- $-W'_{\max}$ est le travail électrique maximal fourni au milieu extérieur lorsqu'un travail électrique est tiré de la réaction. W'_{\max} est le travail électrique algébriquement reçu par \mathcal{S} .

On s'intéressera successivement à l'évaluation de ces différents termes en s'appuyant sur la réaction de combustion de l'hydrogène, puis on discutera le sens physique du rendement thermodynamique.

D / Expression du transfert thermique

On modélise l'évolution chimique du système lors de la combustion de l'hydrogène par la réaction suivante :



Cette réaction a lieu à l'air libre de température $T_0 = 300 \text{ K}$ et de pression P_0 et on note ξ son avancement.

- D2.** Citer une application industrielle la mettant en jeu.
- D3.** Rappeler la définition d'une grandeur de réaction et de l'enthalpie H .
- D4.** Estimer numériquement $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaison fournies. $\Delta_r H^\circ$ sera par la suite supposé indépendant de la température.
- D5.** Établir que $Q = \xi \Delta_r H^\circ$ dans le cas présent.
- D6.** Dans quelle(s) condition(s) la température atteignable au cours de cette combustion (la *température de flamme*) est-elle maximale ?
- D7.** Déterminer dans ce cas la valeur de cette température maximale. On se placera dans le cas d'un milieu contenant uniquement du dihydrogène et du dioxygène en proportions stœchiométriques et on détaillera avec soin le raisonnement utilisé.

E / Expression du travail électrique

Il est possible de générer un travail électrique *via* cette réaction chimique en séparant spatialement les deux réactifs : on parle de *pile à combustible*. Une membrane échangeuse de protons mais de résistance électrique élevée sépare alors l'anode de la cathode, où ont lieu des réactions d'oxydo-réduction différentes menant au même bilan global que précédemment. L'évolution est supposée isobare (à pression P_0) et isotherme (à température $T_0 = 300 \text{ K}$).

- E1.** Le dihydrogène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E2.** Le dioxygène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E3.** Quelle est la définition d'un potentiel thermodynamique et de l'enthalpie libre G ?
- E4.** Sous quelle condition l'enthalpie libre est-elle un potentiel thermodynamique ?

Pour la suite de l'étude, on se placera dans les conditions standard.

- E5.** En partant des premier et second principes de la thermodynamique, montrer que le travail électrique maximal fourni par la pile $-W'_{\max}$ vaut $-\xi \Delta_r G^0$.
- E6.** À quel cas correspond la limite $W' = W'_{\max}$?
- E7.** On donne $\Delta_r S^\circ \simeq -163 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Justifier le signe de cette quantité.
- E8.** Évaluer numériquement le travail maximal fourni par la réaction d'une mole de dihydrogène.

Les contraintes environnementales actuelles ont entraîné le développement de la filière hydrogène : on remarque que la *combustion* étudiée ici ne génère pas de dioxyde de carbone.

- E9.** Comment est-il possible de *synthétiser* du dihydrogène de manière « verte », c'est-à-dire notamment sans produire de dioxyde de carbone ?
- E10.** Quelle est la principale limite à son utilisation massive comme vecteur d'énergie ?

DONNÉES

- Énergies de liaison :
 - $D_{H-H} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{O=O} = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{H-O} = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Capacités thermiques molaires à pression constante, supposées indépendantes de la température :
 - $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 - $C_{p,m}(\text{H}_2_{(g)}) = C_{p,m}(\text{O}_2_{(g)}) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.