

TD CHIMIE N°4 - THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

EXERCICE 1 : Energies de liaison et enthalpies standard de réaction

1. On donne les énergies de liaison :

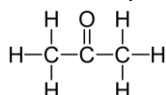
$$E_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; E_{\text{C=C}} = 610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Evaluer les enthalpies standard 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, $-258 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



- 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 liaison $\text{C}=\text{O}$.

EXERCICE 2 : Métallurgie du zinc

Données nécessaires pour l'exercice

- Enthalpies standard de formation et entropies standard :

composé	Zn solide	Zn liquide	Zn gaz	O ₂ gaz	C solide
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	41,63	51,25	148,50	205,03	5,69
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	0	6,67	121,44	0	0

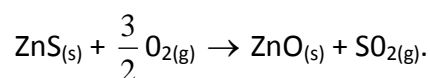
composé	ZnO solide	ZnS solide	CO gaz	CO ₂ gaz	SO ₂ gaz
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	43,51	57,74	197,90	213,63	248,53
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-347,98	-202,92	-110,54	-393,50	-296,90

- Température de fusion du zinc sous 1 bar : $T_F = 692,7 \text{ K}$.
- Température d'ébullition du zinc sous 1 bar : $T_E = 1180 \text{ K}$.

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

A. Grillage de la blende

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

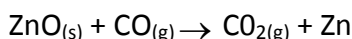


Cette réaction se fait à 1350 K . On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenu, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

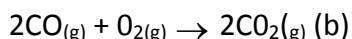
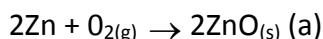
- a. A l'aide des données thermodynamiques ci-dessus, calculer l'enthalpie standard et la l'entropie standard de la réaction de grillage à 298 K. Commenter les signes correspondants.
- b. Rappeler la nature de l'hypothèse d'Ellingham. Compte-tenu de l'écart de température, on peut se demander si cette hypothèse reste valable ; on donne $\Delta_r S^\circ_{1350\text{K}} = -83 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ_{1350\text{K}} = -449 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Commenter. Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 1350 K.
- 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 $C_p^\circ(\text{N}_2) = 30,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{O}_2) = 34,2 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{ZnS}) = 58 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

B. Réduction de l'oxyde de zinc et obtention du métal

Cette obtention est basée sur la réaction suivante :



Selon la température à laquelle on opère, le zinc obtenu peut être solide, liquide ou vapeur. On se propose de faire l'étude thermodynamique de la réduction de l'oxyde de zinc. Pour atteindre ce but, on décide d'étudier en fonction de la température les réactions (a) et (b) suivantes :



Cette étude sera faite pour une mole de dioxygène dans l'hypothèse d'Ellingham.

- a. A partir des données thermodynamiques fournies, calculer la variation d'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ(T)$, des réactions (a) et (b) en fonction de la température, en envisageant tous les états physiques possibles du zinc métallique.
- b. Représenter $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T pour les réactions (a) et (b) sur un diagramme. Le diagramme sera tracé entre 300 K et 1 800 K.
 En déduire la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$ (dite température d'inversion) pour la réaction de réduction de ZnO.
- c. Dans quel intervalle de température vaut-il mieux se placer pour réaliser la réduction désirée ?

Exercice 3 : Réduction de l'alumine de l'alumine

Le tableau ci-dessous contient les données thermodynamiques relatives au problème. On admettra que ces valeurs numériques sont constantes dans l'intervalle de température considéré.

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

On rappelle que l'aluminium fond à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. On ne tient pas compte de l'aluminium gazeux.

Composé	Al _(s)	Al _(l)	Al ₂ O _{3(s)}	C _(s)	CO _(g)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	10.9	-1674	0	-110	0
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	28	40	51	6	197	205

Question préliminaire :

1. Déterminer l'enthalpie standard de fusion de l'aluminium et commenter son signe.
2. Déterminer de deux manières différentes l'entropie standard de fusion de l'aluminium et commenter son signe.

Action du carbone sur l'oxyde d'aluminium

1. Ecrire l'action de l'oxygène sur l'aluminium suivant la température dans l'intervalle [300, 2500]. Les réactions seront écrites pour une ½ mole d'oxygène.
2. Déterminer les expressions de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ_1(T)$, de cette réaction suivant la température dans l'intervalle [300, 2500].
3. Ecrire l'action du carbone sur le dioxygène et calculer l'enthalpie libre standard correspondante pour ½ mole de O₂.
4. Montrer que la réaction de réduction de l'alumine par le carbone est favorisée pour des températures supérieures à $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.