

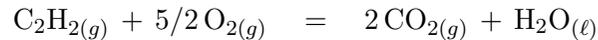


TD 12 : $\Delta_d \chi_q$ Premier principe

Exercice 1

On se propose dans cet exercice de déterminer la température de flamme d'un chalumeau oxyacétylénique dans deux situations.

L'équation de la réaction chimique modélisant cette transformation est dans le cas d'une combustion complète :



Calculer la température de flamme d'un tel chalumeau ...

- 1 - ... en supposant l'alimentation du chalumeau par $\text{O}_2(g)$
- 2 - ... en supposant l'alimentation du chalumeau par de l'air (80 % / 20 %)

Données :

composé	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{N}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	226,7	-393,5	-285,8	-	
$C_{P,m}^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	43,9	44,2	75,3	28,6	30,8

Enthalpie molaire standard de vaporisation de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ à $T_{vap} = 373 \text{ K}$:
 $L_{vap} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 1

- 1 - Calculons l'enthalpie standard de réaction à 298 K (température initiale) grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \Delta_f H_{\text{CO}_2(g)}^0 + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_2(g)}^0 - 5/2 \Delta_f H_{\text{O}_2(g)}^0$$

L'enthalpie de formation de $\text{O}_2(g)$ est nulle car il s'agit d'un corps pur simple dans son état standard de référence.

On obtient :

$$\Delta_r H_{298}^0 = -1299,5 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

Il s'agit d'une réaction exothermique.

En se souvenant que la température de flamme adiabatique désigne la température de réaction adiabatique atteinte par le système chimique évoluant à pression constante, le premier principe de la thermodynamique appliqué au système chimique conduit à :

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = Q_{P, i \rightarrow f} = 0 \quad \text{dans notre cas}$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, $\Delta_{i \rightarrow f} H$ ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final.

Aussi envisageons le chemin suivant permettant de calculer $\Delta_{i \rightarrow f} H$:

On en déduit :

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = \Delta_{i \rightarrow \alpha} H + \Delta_{\alpha \rightarrow f} H$$

Effectuons un bilan de matière en supposant le mélange initial stoechiométrique, la réaction étant totale, un des réactifs disparaît :

X	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
EI	n	5/2 n	0	0
EF	0	0	$2 \xi_{max} = 2 n$	$\xi_{max} = n$

Ainsi :

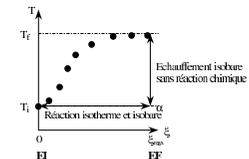
$$\Delta_{i \rightarrow \alpha} H = \int_0^{\xi_{max}} \Delta_r H_{298}^0 d\xi = \Delta_r H_{298}^0 \cdot n$$

et (sans oublier la vaporisation de l'eau à 373 K) :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow f} H = n \left[2 C_{P,m}^0 \text{CO}_2(g) \cdot (T_f - T_i) + C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(\ell) \cdot (T_{vap} - T_i) \right] + n \left[L_{vap} + C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(g) \cdot (T_f - T_{vap}) \right]$$

On obtient alors :

$$T_f = \frac{\left(2 C_{P,m}^0 \text{CO}_2(g) + C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(\ell) \right) \cdot T_i + \left(C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(g) - C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(\ell) \right) \cdot T_{vap}}{2 C_{P,m}^0 \text{CO}_2(g) + C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(g)} - \frac{\Delta_r H_{298}^0 + L_{vap}}{2 C_{P,m}^0 \text{CO}_2(g) + C_{P,m}^0 \text{H}_2\text{O}(g)}$$



	$C_2H_2(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(\ell)$	$N_2(g)$
EI	n	5/2 n	0	0	10 n
EF	0	0	$2 \xi_{max} = 2 n$	$\xi_{max} = n$	10 n

L'application numérique conduit à :

$$T_f = 10,83 \cdot 10^3 \text{ K}$$

On peut noter la valeur très élevée et surestimée de cette température. L'hypothèse pouvant être remise en question est le caractère complet de la combustion. D'autre part, à cette température, des processus fortement endothermiques de dissociation de molécules ont lieu.

2 - Le raisonnement est le même que précédemment. Il faut néanmoins tenir compte de la présence de diazote dans l'air (en quantité quadruple de celle de $O_2(g)$).

Un nouveau bilan de matière conduit à : $N_2(g)$ n'intervenant pas dans l'équation de bilan de la réaction, le terme $\Delta_{i \rightarrow \alpha} H$ est identique à la question 1.

Mais :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow f} H = n \left[(2 C_{P,mCO_2(g)}^0 + 10 C_{P,mN_2(g)}^0) \cdot (T_f - T_i) + C_{P,mH_2O(\ell)}^0 \cdot (T_{vap} - T_i) \right] + n \left[L_{vap} + C_{P,mH_2O(g)}^0 \cdot (T_f - T_{vap}) \right]$$

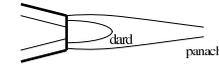
On en déduit alors :

$$T_f = \frac{(2 C_{P,mCO_2(g)}^0 + C_{P,mH_2O(\ell)}^0 + 10 C_{P,mN_2(g)}^0) \cdot T_i + (C_{P,mH_2O(g)}^0 - C_{P,mH_2O(\ell)}^0) \cdot T_{vap}}{2 C_{P,mCO_2(g)}^0 + C_{P,mH_2O(g)}^0 + 10 C_{P,mN_2(g)}^0} - \frac{\Delta_r H_{298}^0 + L_{vap}}{2 C_{P,mCO_2(g)}^0 + C_{P,mH_2O(g)}^0 + 10 C_{P,mN_2(g)}^0}$$

Cette expression conduit à une valeur bien plus basse que la précédente :

$$T_f = 3,40 \cdot 10^3 \text{ K}$$

La flamme oxyacétylénique est utilisée en soudure en raison notamment de sa température élevée. Cette flamme se présente en sortie d'un bec de chalumeau oxyacétylénique de la façon suivante :



- un dard qui est la surface sur laquelle se produit la combustion du mélange gaz comburant (dioxygène) et gaz combustible (acétylène). La zone la plus chaude de la flamme se situe à l'extrémité du dard (3100°C)
- le panache qui est le volume occupé par les gaz brûlés et auxquels vient se mêler l'air ambiant. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du dard, la présence de l'air ambiant abaisse la température des gaz brûlés.

La valeur élevée de la température atteinte trouve son origine dans le caractère insaturé de la liaison carbone - carbone présente dans la molécule d'acétylène. Il s'agit en effet d'une liaison triple. En outre, en modifiant la richesse du mélange en dioxygène, la nature oxydante ou réductrice de la flamme est modifiée ce qui peut être préjudiciable à la qualité de la soudure.

Exercice 2

D'après Oral CCP 11

Considérons la réaction équilibrée de transformation du calcaire en chaux vive, pratiquée dans les fours à chaux :



- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température $T_1 = 298 \text{ K}$.
- 2 - Déterminer l'évolution de température ΔT pour un réacteur adiabatique isobare.
- 3 - Que peut-on en déduire quant au fonctionnement des fours à chaux ?
- 4 - Calculer l'énergie consommée par la réaction en *kWh* pour former 1 t de chaux sachant qu'il y a un rendement de 60%.

Données à 298 K :

composé	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-1206	-634	-393
$C_{P,m}^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	82,4	41,8	32,2

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice 2

- 1 - D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3)$$

A.N. :

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = 179 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

On en déduit que la réaction est endothermique. Il faut donc chauffer pour favoriser la réaction chimique.

2 - Dans un réacteur adiabatique, l'application du premier principe au contenu donne :

$$\Delta H_{tot} = Q = 0$$

Comme H est une fonction d'état, décomposons la transformation en une réaction chimique à pression et température constante puis une modification de la température des produits

$$\Delta H_{tot} = 1 \text{ mole} \times \Delta_r H^\circ + (C_{P,m}^\circ(\text{Ca}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_2))\Delta T$$

On en déduit que

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_{P,m}^\circ(\text{CaO}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_2)}$$

A.N. :

$$\Delta T = -2450 \text{ K!!!}$$

3 - Il faut donc apporter de l'énergie au réacteur pour fabriquer de la chaux (d'où le nom four à chaux !)

4 - L'énergie consommée pour un avancement d'une mole est $\Delta_r H^\circ$. Dans une tonne, il y a :

$$n = \frac{m}{M} = 1.10^4 \text{ mol}$$

Pour un rendement de 60%, l'énergie pour former une tonne est donc :

$$\mathcal{E} = \frac{n \Delta_r H^\circ}{\eta} = \frac{1.10^4 \times 179.10^3}{0,6} = 2,98.10^6 \text{ J}$$

Comme 1 Wh = 3600 J, on en déduit que

$$\mathcal{E} = \frac{2,86.10^6}{3600} = 827 \text{ kWh}$$

Exercice 3



Un brûleur est alimenté à pression constante ($P_0 = 1$ bar) et à 25°C par 4 moles d'éthanol liquide et par 100 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

1 - Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.

2 - Calculer l'enthalpie standard à 25°C de la réaction. Conclure

3 - Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.

4 - Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.

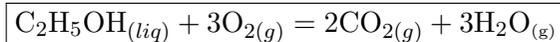
5 - En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_1 des gaz sortant du brûleur.

Données : l'air est composé à 79% de N_2 et 21% de O_2

Composé	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{P,m}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$	-276	110
$\text{O}_{2(g)}$	0	30
$\text{N}_{2(g)}$	0	30
$\text{CO}_{2(g)}$	-393	40
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-242	40

Exercice 3

1 - La réaction de combustion de l'éthanol est



2 - D'après la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

A.N. :

$$\Delta_r H^\circ = -1236 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Comme $\Delta_r H^\circ < 0$, nous pouvons conclure que la réaction est exothermique.

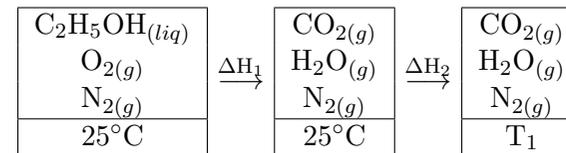
3 - La réaction étant totale, effectuons un tableau d'avancement :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$	$+ 3\text{O}_{2(g)}$	$= 2\text{CO}_{2(g)}$	$+ 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$ n_{gaz} \text{ avec } \text{N}_{2(g)}$
EI	4	21	0	0	100
Ei	$4 - n$	$21 - 3n$	$2n$	$3n$	$100 + 2n$
EF	0	9	8	12	108

4 - La pression partielle de l'eau dans ce mélange vaut :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12}{108} P_0 = 0,11 \text{ bar}$$

5 - Décomposons la transformation selon la suite :



La transformation se déroulant à pression constante et étant calorifugée, on en déduit que

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

La première réaction fait état d'un avancement égal à $n = 4$ mol, on en déduit que :

$$\Delta H_1 = 4\Delta_r H^\circ$$

La deuxième transformation consiste en un chauffage des réactifs (y compris le diazote), entre les températures T_0 et T_1 . On obtient donc

$$\Delta H_2 = \left(12C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}) + 8C_{P,m}(\text{CO}_2) + 79C_{P,m}(\text{N}_2) + 9C_{P,m}(\text{O}_2) \right) (T_1 - T_0)$$

Ainsi,

$$4\Delta_r H^\circ + \Delta H_2 = 0$$

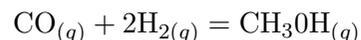
$$\text{d'où } T_1 = T_0 - \frac{4\Delta_r H^\circ}{12C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}) + 8C_{P,m}(\text{CO}_2) + 79C_{P,m}(\text{N}_2) + 9C_{P,m}(\text{O}_2)}$$

À l'aide des données de l'énoncé, on obtient :

$$T_1 = 298 - \frac{4 \times (-1236 \cdot 10^3)}{3440} = 1735 \text{ K}$$

Exercice 4

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction d'équation-bilan :



- 1 - Pourquoi l'enthalpie de formation de $\text{H}_{2(g)}$ est nulle ?
- 2 - Déterminer l'enthalpie standard de réaction de cette synthèse à 298 K. Conclure

Données à 298 K

Composé	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,6	-	-201,0

Exercice 4

- 1 - Le dihydrogène est gazeux à 298 K sous 1 bar. Comme il s'agit d'un corps pur simple dans son état standard, son enthalpie de formation est nulle par convention.
- 2 - D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO})$$

En utilisant les données de l'énoncé, on obtient :

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -201,0 - 0 + 110,6 = -90,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On obtient $\Delta_r H^\circ < 0$ ce qui traduit une réaction **exothermique**. On remarque également que l'enthalpie de réaction dépend peu de la température.

Exercice 5

D'après CCP 06

Une partie du chlorure d'hydrogène, HCl , sous produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de Deacon $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les composés suivants : 0,4 mol de $\text{HCl}_{(g)}$, 0,1 mol de $\text{O}_{2(g)}$ et 0,4 mol de $\text{N}_{2(g)}$, gaz inerte dans l'équilibre de Deacon.

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante $P = 1$ bar. La température varie pendant la réaction. On

note T_I la température initiale des réactifs, T_F la température finale du système à l'équilibre et $\Delta T = T_F - T_I$ la variation de température. Dans les conditions d'étude, le rendement de la réaction à l'équilibre finale est de $\eta = 60\%$.

On décompose la transformation en deux étapes fictives :

- (A) variation de température du système de la température initiale T_I jusqu'à la température finale T_F , la composition restant celle de l'état initial ;
- (B) réaction chimique à la température constante T_F jusqu'à un rendement de 60%.

1 - Exprimer les variations d'enthalpie $\Delta H(A)$ et $\Delta H(B)$ correspondant à ces deux étapes.

2 - En déduire la variation de température ΔT .

Données : enthalpie de la réaction de Deacon supposée indépendante de la température : $\Delta_r H^\circ = 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

molécule	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
C_{pm}° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	29,1	29,4	29,1

Exercice 5

1 - Effectuons un tableau d'avancement :

	$4\text{HCl}_{(g)}$	$+\text{O}_{2(g)}$	$=2\text{Cl}_{2(g)}$	$+2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\left \begin{array}{l} n_{\text{tot}} \text{ avec } \text{N}_{2(g)} \\ \hline \end{array} \right.$
EI	0,4	0,1	0	0	0,9
EF	$0,4 - 4x$	$0,1 - x$	$2x$	$2x$	$0,9 - x$

Le rendement est défini par $\eta = x/x_{\text{max}}$, ici, $x_{\text{max}} = 0,1$ donc $x = 0,06$ mol

Pour la première réaction, la variation d'enthalpie vaut :

$$\Delta H(A) = (n_{\text{HCl}} C_P^\circ(\text{HCl}) + n_{\text{O}_{2(g)}} C_P^\circ(\text{O}_{2(g)}) + n_{\text{N}_{2(g)}} C_P^\circ(\text{N}_{2(g)})) \Delta T$$

Avec

$$C_{P,\text{tot}} = 26 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Pour la deuxième réaction, la variation d'enthalpie vaut :

$$\Delta H(B) = x \Delta_r H^\circ = 7,2 \text{ kJ}$$

2 - La réaction se déroulant à pression constante et le réacteur étant adiabatique, on en déduit que

$$\boxed{\Delta H = 0}$$

Comme le système est calorifugé, on en déduit que

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0 = \Delta H(A) + \Delta H(B)$$

$$\boxed{\Delta T = -\frac{60\%}{n_{\text{HCl}} C_P^\circ(\text{HCl}) + n_{\text{O}_2(g)} C_P^\circ(\text{O}_2(g)) + n_{\text{N}_2(g)} C_P^\circ(\text{N}_2(g))} \Delta_r H^\circ}$$

A.N. :

$$\boxed{\Delta T = -275 \text{ K}}$$