

# Examen Final CM21-Automne 2009

*Durée 2H- 4 exercices indépendants*

## 1 Combustion des hydrocarbures

L'objet de cet exercice est de comparer les températures de flammes de trois hydrocarbures  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et sur cette base, choisir l'hydrocarbure le plus efficace pour une utilisation dans un chalumeau (brûleur comprenant un réservoir d'oxygène = comburant et un réservoir de gaz combustible).

Les hydrocarbures brûlent dans l'oxygène en libérant  $CO_2$  et  $H_2O$  gazeux.

1. Écrire la réaction de combustion de chacun de ces hydrocarbures.
2. Considérant que la réaction ci-dessus s'effectue dans des proportions stoechiométriques, et notant  $\Delta H_{T_0}^o$  l'enthalpie de la réaction à 298K (donnée dans le tableau 1), écrire l'expression de l'enthalpie  $\Delta H_T^o$  à la température maximale (= température de flamme).
3. Sachant que la somme pondérée des capacités calorifiques des produits de la réaction se met sous la forme  $a + bT$ . établir l'expression de  $T$  (température de flamme) en fonction de :  $a, b, T_0, \Delta H_{T_0}^o$
4. Calculer la température de flamme  $T$  correspondant à chacun des 3 hydrocarbures. Lequel faut-il utiliser dans le chalumeau ?

TAB. 1 – Enthalpies de combustion et capacités calorifiques

Hydrocarbure	Enthalpie molaire de combustion $\Delta H_{T_0}^o$ cal/mole
$C_2H_6$	-341 261
$C_2H_4$	-316 195
$C_2H_2$	-300 096
Gaz	capacité calorifique molaire $C_p = a + bT$ cal/mole/K
$CO_{2gaz}$	$44.3 + 0.0084 T$
$H_2O_{vap}$	$8.22 + 0.0002 T$

remarque : l'enthalpie molaire de combustion est la chaleur libérée par la combustion d'une mole d'hydrocarbure avec de l'oxygène fourni dans des proportions stoechiométriques.



## 2 Sulfure d'ammonium $\longrightarrow$ 5pts

Le sulfure d'ammonium  $NH_4HS$  se décompose en deux produits gazeux : le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  et l'ammoniac  $NH_3$ . Le tableau ci-dessous donne la pression totale dans une enceinte fermée contenant initialement du sulfure d'ammonium solide en fonction de la température.

TAB. 2 – Pression en mmHg en fonction de la température

$T^\circ C$	-51.1	-36	-28.7	-20.8	-12.3	-7	0	10.5	21.8	33.3
$P \text{ mmHg}$	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

1. Convertir les valeurs du tableau quand c'est nécessaire. La température doit être exprimée en Kelvin et la pression en atmosphère, on rappelle que 1 atm correspond à 760mmHg.
2. Tracer  $\ln(P)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .
3. Démontrer que la pression et la température sont liées par une loi du type  $\ln(P) = a + \frac{b}{T}$ .
4. Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de décomposition du sulfure d'ammonium.
5. Établir une relation entre la constante d'équilibre et la pression totale.
6. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T et la valeur de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K :  $\Delta H_{298}^\circ$ .



### 3 Equilibre homogène $\longrightarrow$ 5pts

On considère la réaction suivante :



(attention : tous les produits sont gazeux)

Les nombres de moles initiales sont :

$$| CO = 2 \quad | H_2O = 3 \quad | CO_2 = 1 \text{ mole} \quad | H_2 = 4 \text{ mole} \quad |$$

- déterminer l'enthalpie libre de la réaction sous la forme :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \Delta S_{298}^o.$$

où  $\Delta H_{298}^o$  et  $\Delta S_{298}^o$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction à 298K.

Déduire du résultat obtenu l'expression de  $\ln(K)$  en fonction de la température.

- Calculer la température d'inversion de la réaction.
- Indiquer le domaine de température dans lequel le rendement est optimal.
- On appelle  $x$  l'avancement de la réaction. Exprimer les pressions partielles des constituants de la réaction en fonction de  $x$  et de la pression totale.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  en fonction de l'avancement  $x$ .
- l'avancement  $x$  dépend-il de la pression ?. Justifier votre réponse.
- Déterminer l'expression de  $x$  en fonction de  $K$  (sans développer l'expression de  $K$  en fonction de  $T$ ) puis en fonction de  $T$ .
- Tracer cette fonction dans l'intervalle  $[0, 1500K]$ .

TAB. 3 – Données standards en cal/mole

gaz	$H_2O$	$CO_2$	$CO$
$\Delta H_{298}^o$	-57 798	-94 052	-26 416
$\Delta G_{298}^o$	-54 635	-94 260	-32 808



## 4 Carbothermie $\longrightarrow$ 6pts

TAB. 4 – Données standards pour quelques oxydes

Oxyde	$Cr_2O_3$	$MoO_2$	$Mn_3O_4$	$V_2O_5$	$CO$
$\Delta H_{298}^o$	-268.8	-130.0	-331.65	-373.0	-26.416
$\Delta G_{298}^o$	-249.3	-118.0	-306.22	-344.0	-32.808

Le tableau ci-dessus présente les enthalpies et les enthalpies libres molaires standard de formation de quelques oxydes à  $298K$  en  $Kcal.mole^{-1}$ . On suppose que la relation de van't Hoff est applicable avec  $\Delta H = \Delta H_{298}^o$  et ce pour l'ensemble des réactions d'oxydation concernées par les éléments du tableau 4. Ceci permet d'utiliser la relation suivante pour l'enthalpie libre de formation des oxydes :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o.$$

1. Classer les éléments chimiques correspondant aux oxydes ci-dessus par ordre d'affinité croissante pour l'oxygène à  $T = 298K$ .
2. Calculer  $\Delta G_T^o = f(T)$  pour chacun des oxydes du tableau .
3. Construire un diagramme d'Ellingham comportant TOUS ces oxydes

**Echelle : 1 page A4 avec  $\Delta G_T^o \rightarrow [0, -150]Kcal$  ,  $T \rightarrow [0, 2000]K$ .**

4. Établir un nouveau classement des éléments chimiques métalliques par affinité croissante pour l'oxygène à  $1500K$ . Ce classement est-il identique à celui établi précédemment ?- Commenter.
5. Déterminer graphiquement les températures à partir desquelles la réduction des oxydes du tableau 4 devient possible par carbothermie.
6. L'enthalpie libre d'oxydation de  $CO$  en  $CO_2$  en présence d'une mole d'oxygène est donnée par :

$$\Delta G_c^o = -135\,000 + 41.7 Tcal/moleO_2$$

Calculer à  $2000 K$  la pression minimale de  $CO$  nécessaire pour réduire chacun des oxydes métalliques du tableau 4. La pression totale est maintenue constante à  $1 atm$ .