

Examen Final CM21-Automne 2010

Durée 2H- 4 exercices indépendants

1 Température de flamme $\sim 20mn \implies 4pts$

On fait réagir 20 moles d'Hydrogène avec l'oxygène de l'air (100 moles d'air) dans un récipient clos initialement à $T = 25^\circ C$.

On suppose que la réaction est suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur, et que la chaleur dégagée par la réaction est intégralement transmise aux produits qui restent dans le système à la fin de la réaction. Les parois du récipient sont supposées ne pas intervenir.

1. Ecrire la réaction de formation de l'eau liquide à partir d'oxygène et d'hydrogène.
2. Déterminer l'état initial et l'état final du système réactionnel
3. Déterminer la température maximale atteinte.
4. On modifie l'état initial du système précédent en introduisant un kilogramme de magnésie : MgO . Ce matériau est inerte vis-à-vis de l'oxygène, sa température de fusion est de $2800^\circ C$ environ. Les masses molaires de l'oxygène et du magnésium sont respectivement 16 et 24 grammes/moles. Déterminer la nouvelle valeur de la température maximale

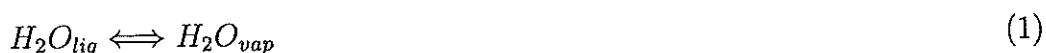
TABLE 1 – Enthalpies de combustion et capacités calorifiques

substance	Enthalpie molaire standard ΔH_{298}° cal/mole
H_2O_{liq}	-68 317
substance	Chaleur latente d'ébullition L_e cal/gramme
H_2O	540
substance	capacité calorifique molaire $C_p = a + bT$ cal/mole/K
MgO_{sol}	$10.86 + 0.0012 T$
H_2O_{liq}	18.00
H_2O_{vap}	$8.22 + 0.0002 T$
N_{2gaz}	$6.52 + 0.0010 T$
O_{2gaz}	$8.27 + 0.0002 T$

2 Vapeur saturante $\sim 30mn \implies 6pts$

Dans un milieu contenant de l'eau liquide à une température T donnée, il existe toujours dans l'air ambiant de la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide, c'est ce qu'on appelle la vapeur saturante. Si, pour une raison quelconque la pression de vapeur dépasse la pression d'équilibre, alors la vapeur se condense pour former de l'eau liquide.

La réaction d'équilibre qui lie les formes liquide et vapeur de l'eau est la suivante :



- Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des activités de la vapeur et du liquide.
- Le tableau *Table-2* donne la pression de vapeur en fonction de la température. Tracer $\ln(P_{H_2O})$ en fonction de $\frac{1}{T}$ où T est exprimé en K
- Déterminer soit graphiquement soit à l'aide d'une calculette les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine
- A l'aide des résultats obtenus, établir l'expression de l'enthalpie libre ΔG_T° de la réaction (1)

TABLE 2 – Pression de vapeur saturante en *atm* en fonction de la température

$T^\circ C$	10	20	30	40	50
$P \text{ atm}$	0.01212	0.02307	0.04188	0.07279	0.12172

$T^\circ C$	60	70	80	90	100
$P \text{ atm}$	0.19655	0.30750	0.46724	0.69179	1.00000

TABLE 3 – Données standard pour l'eau en cal/mole

etat	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
H_2O_{liq}	-68 317	-56 690
H_2O_{vap}	-57 798	-54 635

- Calculer directement l'enthalpie libre ΔG_T° de la réaction (1) en utilisant les données standards du tableau *Table - 3*. Comparer les valeurs obtenues et commenter.

3 Méthanation $\sim 35mn \implies 7pts$

C'est le procédé inverse au reformage du méthane, il consiste à produire du méthane à partir d'oxyde ou de dioxyde de carbone et d'hydrogène.

On considère la réaction suivante :



(attention : tous les produits sont gazeux)

Les nombres de moles initiales sont :

$$| CO = 1 | H_2 = 3 | CH_4 = 0 | H_2O = 0 |$$

- déterminer l'enthalpie libre de la réaction (2) sous la forme :

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

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

- Calculer la température d'inversion de la réaction et 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.
- On fixe $P = 1 \text{ atm}$. 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 $[0, 1500K]$.

TABLE 4 – Données standards en cal/mole

gaz	H_2O	CH_4	CO
ΔH_{298}^o	-57 798	-17 889	-26 416
ΔG_{298}^o	-54 635	-12 140	-32 808

4 Carbothermie $\sim 20mn \rightarrow 4pts$

TABLE 5 – Données standards pour quelques oxydes en cal/mole

Oxyde	MgO	Cr_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	V_2O_5
ΔH_{298}^o	-143 840	-268 800	-218 000	-331 400	-373 000
ΔG_{298}^o	-136 130	-249 300	-203 800	-306 000	-344 000

Le tableau ci-dessus présente les enthalpies et les enthalpies libres molaires standard de formation de quelques oxydes à $298K$. On suppose que la relation de van't Hoff est applicable avec $\Delta H = \Delta H_{298}^o$ ce qui permet de calculer l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour chaque oxyde en utilisant la relation :

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

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 $\Delta G_T^o \rightarrow [0, -300]Kcal$, $T \rightarrow [0, 2000]K$.

4. Existe-t-il des réactions d'équilibre métallothermique dans le diagramme ainsi établi, si oui, écrire ces réactions et déterminer les températures d'équilibre correspondantes.
5. La température est fixée à $1000K$, Ecrire quatre réactions de réduction par métallothermie parmi celles que le diagramme fait apparaître.