

# Examen Final CM21-Automne 2011

*Durée 2H- 3 exercices indépendants*

## 1 Diagramme d'Ellingham $\sim 30mn \rightarrow 6pts$

TABLE 1 – Données standards pour quelques oxydes en cal/mole

Oxyde	<i>NiO</i>	<i>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>PbO<sub>2</sub></i>	<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>
$\Delta H_{298}^o$	-58 400	-232 100	-66 120	-267 900	-373 000
$\Delta G_{298}^o$	-52 340	-212 300	-52 340	-242 200	-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  $\Delta G_T^o \rightarrow [0, -150000]cal$  ,  $T \rightarrow [0, 1500]K$ .**

Rappel :  $\Delta G_T^o$  doit être convertie en *cal/mole O<sub>2</sub>*

4. Rappeler brièvement ce que sont les notions de métallothermie et de carbothermie. 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. "A priori, *pbO<sub>2</sub>* est l'oxyde le moins stable parmi ceux qui sont présentés dans le tableau ci dessus".  
Si vous êtes d'accord avec cette affirmation, écrire 2 réactions de réduction de *pbO<sub>2</sub>* par métallothermie.
6. L'enthalpie libre molaire de formation de *CO* est  $G_T^o = -26700 - 20.95T cal/mol$ . Déterminer graphiquement et par calcul les températures à partir desquelles on peut réduire les oxydes de la Table-1 par carbothermie.

## 2 Solubilité de $Ca(OH)_2 \sim 40mn \implies 7pts$

$Ca(OH)_2$  est un sel modérément soluble dans l'eau, comparé à  $NaCl$  par exemple, il est 200 fois moins soluble.

On se propose d'étudier la solubilité de ce sel en comparant des données expérimentales avec les données standards de  $Ca(OH)_2$  sous les états solide et aqueux.

Le tableau ci-dessous donne la valeur de la masse de  $Ca(OH)_2$  soluble dans un litre d'eau en fonction de la température.

TABLE 2 – Solubilité de  $Ca(OH)_2$  en  $g/l$  en fonction de la température

$T^\circ C$	0	10	20	30	40	50	60
$m g/l$	1.85	1.76	1.65	1.53	1.41	1.28	1.16

1. Ecrire la réaction de mise en solution de  $Ca(OH)_2$  en milieu aqueux.
2. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction en fonction de la solubilité molaire de  $Ca(OH)_2$ .
3. Tracer  $\ln(K)$  en fonction de  $(1/T)$ . en déduire une expression de la forme  $\ln(K) = \frac{a}{T} + b$ .
4. Déduire du résultat précédent l'enthalpie libre  $\Delta G_T^\circ$  de la réaction de mise en solution de  $Ca(OH)_2$  en milieu aqueux.
5. Du point de vue thermodynamique, la réaction de mise en solution de  $Ca(OH)_2$  correspond à l'équilibre entre les états solide et aqueux.



Calculer l'enthalpie libre  $\Delta G_T^\circ$  de cette réaction en vous servant des données standards et comparer avec le résultat obtenu en (4). quels sont vos commentaires ?.

TABLE 3 – Données standards à 298 K

	$Ca(OH)_{2_{sol}}$	$Ca(OH)_{2_{aq}}$
$\Delta H_{298}^\circ$	-235 580	-239 200
$\Delta G_{298}^\circ$	-213 900	-207 900

Masses molaires :  $Ca : 40 g/mol$  ;  $O : 16 g/mol$  ;  $H : 1 g/mol$  ;

### 3 Synthèse de l'ammoniac $\sim 50mn \implies 8pts$

L'opération de synthèse de l'ammoniac s'effectue selon la réaction :



Dans l'industrie, les proportions stœchiométriques sont respectées à l'instant initial :  $n_{N_2} = \frac{1}{2}$  ,  $n_{H_2} = \frac{3}{2}$  et  $n_{NH_3} = 0$ , assurant ainsi le rendement optimal en ammoniac.

La réaction est effectuée à une température de  $450^\circ C$  environ et sous haute pression  $P = 300 atm$  en présence d'un catalyseur.

En raison du caractère exothermique de la réaction, des échangeurs thermiques sont disposés dans le réacteur afin de maintenir une température constante.

Question indépendante à 2 points (compris dans le total de 8)

**Afin de justifier la présence des échangeurs thermiques, calculer la température maximale que peut atteindre une mole d'ammoniac en considérant que la réaction (2) se produit à  $298 K$  et qu'elle est totale.**

1. Calculer la température d'inversion de la réaction. Dans quel domaine de température doit-on opérer pour obtenir le rendement maximal ?.
2. On notera  $x$  le nombre de moles d'ammoniac produit à l'équilibre pour une température  $T$  et une pression  $P$  données. Exprimer en fonction de  $x$  et de  $P$  les pressions partielles des trois constituants ainsi que la constante d'équilibre  $K$  pour les conditions initiales indiquées.
3. Déterminer l'expression de l'avancement de la réaction  $x = x(T, P)$ .
4. Tracer les courbes  $x(T)$  pour  $P = 1atm$  et  $P = 300atm$ .
5. Calculer les rendements de la réaction à la température d'inversion et à  $T = 450^\circ C$ .

données relatives à l'ammoniac  $NH_3$  gazeux.

$$\Delta H_{298}^o = -11\,400 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{298}^o = -3\,976 \text{ cal/mol}$$

$$C_{p_{NH_3}} = 6.7 + 0.0063T \text{ cal/mol}$$