

# Examen Final CM21-Automne 2012

*Durée 2H- 4 exercices indépendants*

## 1 Procédé Deacon $\rightarrow$ 15pts

Le procédé Deacon était employé pour la production du chlore gazeux. Il consistait à faire passer un courant de  $HCl$  et de  $O_2$  sur de la pierre ponce recouverte de chlorure de cuivre ( $CuCl_2$ ) qui joue le rôle de catalyseur. La réaction de synthèse est réalisée à  $450^\circ C$  :

*Tous les constituants de la réaction sont gazeux*



### 1.1 Température de flamme $\rightarrow$ 5pts

La réaction est à l'évidence exothermique. Pour une réaction de synthèse en présence de catalyseur, il est impératif de contrôler la température, car l'efficacité du catalyseur peut diminuer si la température change.

On se propose de calculer la température de flamme pour cette réaction. Les conditions suivantes sont supposées remplies.

- Proportions stoechiométriques , 4 moles de  $HCl$  pour une mole de  $O_2$
  - Réaction totale à  $25^\circ C$ , aucun réactif ne subsiste à la fin de la réaction.
  - La chaleur de la réaction est entièrement transmise aux produits de la réaction  $Cl_2$  et  $H_2O$
1. Déterminer l'état final de la réaction pour 4 moles de  $HCl$  et une mole de  $O_2$  introduites initialement.
  2. Calculer la chaleur de réaction  $\Delta H_{298}^\circ$  à  $25^\circ C$  en vous servant des données du tableau Table-1.
  3. Ecrire l'expression de l'enthalpie  $\Delta H_T^\circ$  à la température maximale.
  4. Déterminer la température maximale atteinte à la fin de la réaction.

## 1.2 Enthalpies libres et constantes d'équilibre $\rightarrow$ 6pts

On se propose de déterminer plusieurs expressions de la constante d'équilibre  $K(T)$  de cette réaction. On calculera dans chaque cas l'enthalpie libre standard de la réaction en utilisant les relations :

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \Delta S_T^o \quad (2)$$

Puis la constante  $K(T)$  en utilisant le critère d'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G_T^o + R T \ln K = 0 \quad (3)$$

1. On néglige les capacités calorifiques de tous les constituants de la réaction :  $\Delta C_p = 0$ .  
On obtiendra une valeur de  $K$  qu'on mettra sous la forme :  $\ln K_1(T) = f_1(T)$ .
2. En négligeant les termes  $b$  des capacités calorifiques.  
On trouve  $\Delta C_p = \text{Constante}$   
La relation obtenue pour  $K$  sera mise sous la forme :  $\ln K_2(T) = f_2(T)$ .
3. On obtient  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T$  en utilisant les valeurs du tableau de données.  
La relation obtenue pour  $K$  sera mise sous la forme :  $\ln K_3(T) = f_3(T)$ .
4. Pour chacune des expressions de  $\ln K_i(T)$ , calculer la température d'inversion  $T_i$ . Comparer ces températures avec celle obtenue pour l'expression suivante :

$$\ln K(T) = -16.054 + \frac{13\,894}{T} \quad (4)$$

TABLE 1 – Données thermodynamiques

	HCl	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\Delta H_{298}^o$ (cal/mole)	-22 630	0.000	0.000	-57 798
$\Delta S_{298}^o$ (cal/mole/K)	44.617	49.003	53.286	45.106
$C_p$	6.700+0.0008 T	6.760+0.0006 T	8.280 +0.0006 T	8.22+0.0002 T

$$C_p = a + b T \text{ cal /mole/K}$$

### 1.3 Etat d'équilibre $\longrightarrow$ 5pts

On se propose de déterminer l'état d'équilibre de la réaction de Deacon en fonction de la température.

On adopte pour  $K(T)$  la relation donnée par l'équation Eq-( 4 ). Les conditions initiales de la réaction sont :

$$| \text{HCl} = 4\text{moles} \mid \text{O}_2 = 1\text{moles} \mid \text{Cl}_2 = 0\text{moles} \mid \text{H}_2\text{O} = 0\text{moles} \mid \mid$$

L'avancement de la réaction est noté  $\alpha$

1. Exprimer à l'équilibre le nombre de mole de chaque constituant en fonction de  $\alpha$
2. La pression est-elle un facteur d'équilibre ?
3. la pression est fixée  $P = 1 \text{ atm}$ . Exprimer  $K$  en fonction de  $\alpha$  . la relation obtenue sera mise sous la forme :  $\text{Ln } K(\alpha) = h(\alpha)$
4. L'état d'équilibre est déterminé en résolvant l'équation :

$$\text{Ln } K(\alpha) = \text{Ln } K(T) \tag{5}$$

Construire un tableau de valeur de  $T$  pour les valeurs suivantes de  $\alpha$   
0.001, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.99.

5. Tracer la courbe  $\alpha(T)$  et déterminer l'avancement de la réaction à la température d'inversion et à ( $T = 450^\circ\text{C}$ ).  
Le rendement de la réaction à ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) est -il satisfaisant ?

## 2 Carbothermie $\longrightarrow$ 5pts

TABLE 2 – 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 2. Ceci permet d'utiliser la relation simplifiée 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 par affinité croissante pour l'oxygène à  $1500K$ . Ce classement est-il identique à celui établi précédemment ?  
-Quel est l'oxyde le plus stable à cette température ?  
-Ecrire une réaction de réduction par métallothermie faisant intervenir cet oxyde et son métal ainsi qu'un autre couple métal/oxyde.
5. Déterminer les éventuelles réactions d'équilibre métallothermiques et calculer les températures d'inversion de ces réactions.
6. Déterminer les températures à partir desquelles la réduction des oxydes du tableau 2 devient possible par carbothermie.