

INTERROGATION ECRITE DE CHIMIE 2 (durée 1 h 30 min)

Aucun document n'est autorisé. Seules sont autorisées les calculatrices non programmables

Les capacités thermiques seront négligées dans les deux premiers exercices.

Constante des gaz parfaits $R : 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. (le non-respect de cette valeur entraînera une pénalité)

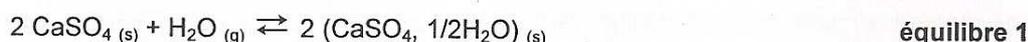
Exprimer vos résultats (unités et précision) en accord avec les données thermodynamiques fournies en fin d'énoncé.

N'oubliez pas de rendre le graphe avec vos nom et n° de groupe

Exercice 1 : Déshydratation du gypse (8,5 points).

Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ conduit, par déshydratation, à la formation de plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), puis à la formation de sulfate de calcium anhydre ou anhydrite (CaSO_4).

Les deux équilibres impliqués dans ces phénomènes sont les suivants. Ils sont ramenés à 1 mole d'eau.



- 1) Pour les deux équilibres, donner les équations de $\Delta G^\circ = f(T)$ et calculer les valeurs des ΔG° pour 300 et 500 K.
- 2) Tracer le graphe ΔG° en fonction de T pour les 2 équilibres entre 250 K et 500 K sur le papier millimétré fourni. Par analogie avec les diagrammes d'Ellingham, indiquer pour chacun des domaines obtenus la forme stable du sulfate de calcium (gypse, plâtre ou anhydrite).
- 3) Dans les conditions standard de pression ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ bar}$), dans quelle gamme de température obtient-on du plâtre ? Les températures seront données à 1 K près.
- 4) Calculer les constantes d'équilibre K°_1 et K°_2 (respectivement des équilibres 1 et 2) à 400 K, puis les pressions correspondantes d'équilibre de la vapeur d'eau (en bar à 0,1 près).
- 5) Dans une enceinte initialement vide à 400 K de volume fixe 1 L, on introduit 10^{-2} mol de CaSO_4 . On ajoute ensuite progressivement $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de vapeur d'eau. Étudier l'évolution de la pression p dans le réacteur en fonction du nombre de mol n ajouté de vapeur d'eau. Tracer l'allure du graphe $p = f(n)$ en précisant les coordonnées caractéristiques.

Exercice 2 : Décomposition thermique du sulfate de calcium CaSO_4 (4,5 points).

- 1) On chauffe du sulfate de calcium dans un récipient initialement vide de tout gaz. La réaction de dissociation qui s'effectue est la suivante :



- a) Quelle est la variance de ce système ? Retrouver cette valeur à partir de l'expression de la constante d'équilibre K°_3 .

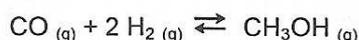
b) A quelle température T_1 observe-t-on une pression totale d'équilibre égale à 1 bar ?

2) Des déchets ménagers contenant du sulfate de calcium sont incinérés sous la pression totale de 1 bar. La température dans le foyer est égale à 1300K. La pression partielle du SO_2 produit lors de la combustion des déchets est égale à $3 \cdot 10^{-3}$ bar.

En supposant la pression partielle du dioxygène (O_2) égale à 0,1 bar, déterminer le domaine de température correspondant à la décomposition du sulfate de calcium dans ces conditions opératoires. Dans le cas présent, est-il décomposé ?

Exercice 3 : Synthèse du méthanol CH_3OH (7 points).

Soit la synthèse du méthanol effectuée sous la pression p à la température de 500 K:



1) Sous quelle pression p faut-il opérer pour que la valeur numérique du produit $p^2 K_{500}^\circ$ (p en bars, K_{500}° étant la constante d'équilibre) soit égale à l'unité ($p^2 K_{500}^\circ = 1 \text{ bar}^2$) ? Cette pression sera maintenue constante dans la suite de l'exercice.

2) Dans les conditions ainsi déterminées, on part d'un mélange constitué de « a » mol de CO et « b » mol de H_2 . Le mélange gazeux obtenu à l'équilibre, contient « c » mol de méthanol.

Définir le rendement « r » de la réaction de synthèse et donner son expression littérale en fonction des conditions initiales.

3) On part d'un mélange initial constitué de 2 mol de CO et 1 mol de H_2

a) Quelle est la variance de ce système ?

A l'équilibre, il s'est formé 0,136 mol de méthanol.

b) Quel est le rendement de la réaction ?

A ce système en équilibre, on ajoute 1 mol de H_2 .

c) A partir du calcul de $\Delta G_{T,p}$, prévoir si cet ajout favorise ou défavorise la réaction de synthèse.

d) Quel est le nouveau rendement de la réaction (le système final est identique à celui obtenu à partir d'un mélange initial constitué de 2 mol de CO et 2 mol de H_2) ? Le résultat est-il conforme à vos prévisions ?

4) La température normale d'ébullition du méthanol est de 338 K. A cette température, son enthalpie de vaporisation est de $35,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A partir des données du tableau I, vérifier que les valeurs de l'enthalpie standard de formation du méthanol gazeux à 298 K et de son entropie standard à 298 K sont cohérentes. (Ces valeurs vous ont été fournies pour éviter leur calcul, donc diminuer le risque d'erreur)

Tableau 1 :Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K.

	état	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CaSO ₄ , 2 H ₂ O	solide	-2023,0	194,0	
CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O	solide	-1577,0	130,0	
CaSO ₄	solide	-1425,0	108,0	
CaO	solide	-634,5	39,7	
H ₂ O	gaz	-242,0	189,0	
O ₂	gaz	0,0	204,8	
SO ₂	gaz	-296,4	247,9	
SO ₃	gaz	-395,4	256,5	
CO	gaz	-110,5	197,6	29,0
H ₂	gaz	0,0	130,6	28,5
CH ₃ OH	liquide	-238,7	126,7	81,6
CH ₃ OH	gaz	-201,9	236,0	44,0

