Corrigé IE 2 Chimie 2 2012/2013

I – Elaboration du zinc : (9 points)

points

1a) $\Delta H_a^0 = 2\Delta_f H_{CO}^0$ =2 x (-110.5)= -221 kJ/mol

$\Delta S_a^0 = 2S_{CO}^0 - 2S_C^0 - S_{O2}^0$ = 2 x 197.6 – 2 x 5.7 – 205 = 178.8 J/mol/K

1b) $\Delta H_{b2}^0 = \Delta_{b1} H_{298}^0 - 2(\Delta_{fusion} H_{Zn}^0 + \Delta_{vap} H_{Zn}^0)$ = -696.6-2x(6.7+114.8) = -939.6 kJ/mol

$\Delta S_{b2}^0 = \Delta_{b1} S_{298}^0 - 2(\Delta_{fusion} S_{Zn}^0 + \Delta_{vap} S_{Zn}^0$ = -201 – 2x(9.7+97.3) = -415.0 J/mol/K

2) $\Delta_a G_{1273}^0 = \Delta_a H^0 - 1273 \times \Delta_a S^0$ = -448.6 kJ/mol

à 1000°C, Zn gazeux donc $\Delta_{b2} G_{1273}^0 = \Delta_{b2} H^0 - 1273 \times \Delta_{b2} S^0$ = -411.3 kJ/mol

3) $ZnO_s + C_s = Zn_g + CO_g$

$\Delta G_{1273}^0 = \frac{1}{2}(\Delta_a G_{1273}^0 - \Delta_b G_{1273}^0)$ = -18.65 kJ/mol

$\Delta G_{1273}^0 = \frac{1}{2}(\Delta_a G_{1273}^0 - \Delta_b G_{1273}^0)$ = -1273 . R. lnK

D'où K = exp[18650/(8.31x1273)] = exp(1.76) = 5.8

4) A l'équilibre, avec P en bar, on a $K = P_{Zn}.P_{CO} = 5.8 = P_{Zn}^2$
soit $P_{Zn} = P_{CO}$ = 2.41 bar
et $P_{total} = P_{Zn} + P_{CO}$ = 4.82 bar

Pour que l'équilibre soit atteint, 2x = PV/RT = 4.82 . 10^5 . 10 10^{-3} / (8.31 . 1273) = 0,456 mol. donc x = 0.228 mol
donc quantités initiales en C et ZnO au moins égales à (0.228 mol + ε) mol.

m(C) = 0.23*12= 2.76 g
m(ZnO) = 0.23*81.4= 18.72 g.

ZnO_s	C_s	Zn_g	CO_g	n gaz total
100/81.4=1.23 mol	20/12=1.7 mol	0	0	0
1.23-x =1 mol	1.67-x = 1.44 mol	x = 0.23 mol	x = 0.23 mol	2x = 0.46

Rendement = x/1.23 = 0.23/1.23 = 18.7% (car ZnO est le réactif limitant)

II. Equilibre homogène en phase gazeuse (11 points)

A] 1) $\overline{\Delta_r H_{298K}^0} = 2.\overline{\Delta_f H_{298K(SO_3)}^0} - 2.\overline{\Delta_f H_{298K(SO_2)}^0} - \overline{\Delta_f H_{298K(O_2)}^0} = 2(-395.7) - 2(-296.8) - 0$

$\overline{\Delta_r H_{298K}^0} = -197.8 kJ/mol$

A P constante, si T augmente, sens endo favorisé : sens inverse
A T constante, si V diminue, P augmente : sens qui diminue la pression : sens direct

B]) 2) $\overline{\Delta_r S_{298K}^0} = 2.\overline{S_{298K(SO_3)}^0} - 2.\overline{S_{298K(SO_2)}^0} - \overline{S_{298K(O_2)}^0} = 2(256.4) - 2(248) - 205$

$\overline{\Delta_r S_{298K}^0} = -188.2 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$$\ln K^0_{750K} = -\frac{\overline{\Delta_r G^0_{750K}}}{RT} = -\frac{\overline{\Delta_r H^0_{750K}}}{RT} + \frac{\overline{\Delta_r S^0_{750K}}}{R} \approx -\frac{\overline{\Delta_r H^0_{298K}}}{RT} + \frac{\overline{\Delta_r S^0_{298K}}}{R} = +\frac{197.8x10^3}{8.31x750} - \frac{188.2}{8.31} = 9.09$$

$$K^0_{750K} = 8866$$

3) v = (3 –1 –1) + 0 – 1 = 0 r=1 ; r'=1 $P(SO_2) = 2\,P(O_2)$ T et P fixées

4) Rendement r = $\frac{2x_{eq}}{100} = 0.96 \rightarrow x_{eq} = 48 moles$

	SO_2	O_2	SO_3	Total
ni à l'état initial	100	50	0	150
ni à l'équilibre	$100-2x_{eq}$	$50-x_{eq}$	$2x_{eq}$	$150-x_{eq}$
xi à l'équilibre	4/102	2/102	96/102	
Pi à l'équilibre	$\frac{2}{51}P_1 = 0.039P_1$	$\frac{1}{51}P_1 = 0.0196P_1$	$\frac{48}{51}P_1 = 0.941P_1$	P_1

5) $K^0_{750K} = 8866 = \frac{P^2_{eq,SO3}P^0}{P^2_{eq,SO2}\ P_{eq,O2}} = \frac{(48/51)^2}{(2/51)^2\ x(1/51)}\frac{P^0}{P_1} \Rightarrow P_1 = 3.30 bar$

C]) 6) Conversion de SO_2 en SO_3 = $\frac{2x_{eq}}{8} = 0.98 \rightarrow x_{eq} = 3.92 moles\ (pour\ n_T = 100\ moles)$

	SO_2	O_2	SO_3	N_2	Total
ni à l'état initial	8	12	0	80	100
ni à l'équilibre	$8-2x_{eq}$	$12-x_{eq}$	$2x_{eq}$	80	$100-x_{eq}$
x_i à l'équilibre	$\frac{8-2x_{eq}}{100-x_{eq}} = 0.00167$	$\frac{12-x_{eq}}{100-x_{eq}} = 0.08410$	$\frac{2x_{eq}}{100-x_{eq}} = 0.0816$	$\frac{80}{100-x_{eq}} = 0.8326$	1

7) $P_2 = \frac{x^2_{SO_3\,eq}}{x^2_{SO2,eq}\ x_{O2,eq}}\frac{P^0}{K^0_{750K}} = 3.22 bar$

D]

8)

	SO_2	O_2	SO_3	Total
ni à l'équilibre	3	1	1	5
ni à l'état initial	3+1	1+0,5	0	5,5

=> Initialement : 4 moles de SO_2 et 1,5 moles de O_2.

9) r = 1 / 3 = 0,33 (car O_2 est le réactif limitant)

10) $K^0_{T'} = \frac{(1/5)^2}{(3/5)^2(1/5)P_3} = 5.55$

$$T' = \frac{\overline{\Delta_r H^0_{T'}}}{\Delta_r S^0_{T'} - R\ln K^0_{T'}} \approx \frac{\overline{\Delta_r H^0_{298K}}}{\Delta_r S^0_{298K} - R\ln K^0_{T'}} = 977K$$