

Thermodynamique Chimique - durée : 2h -

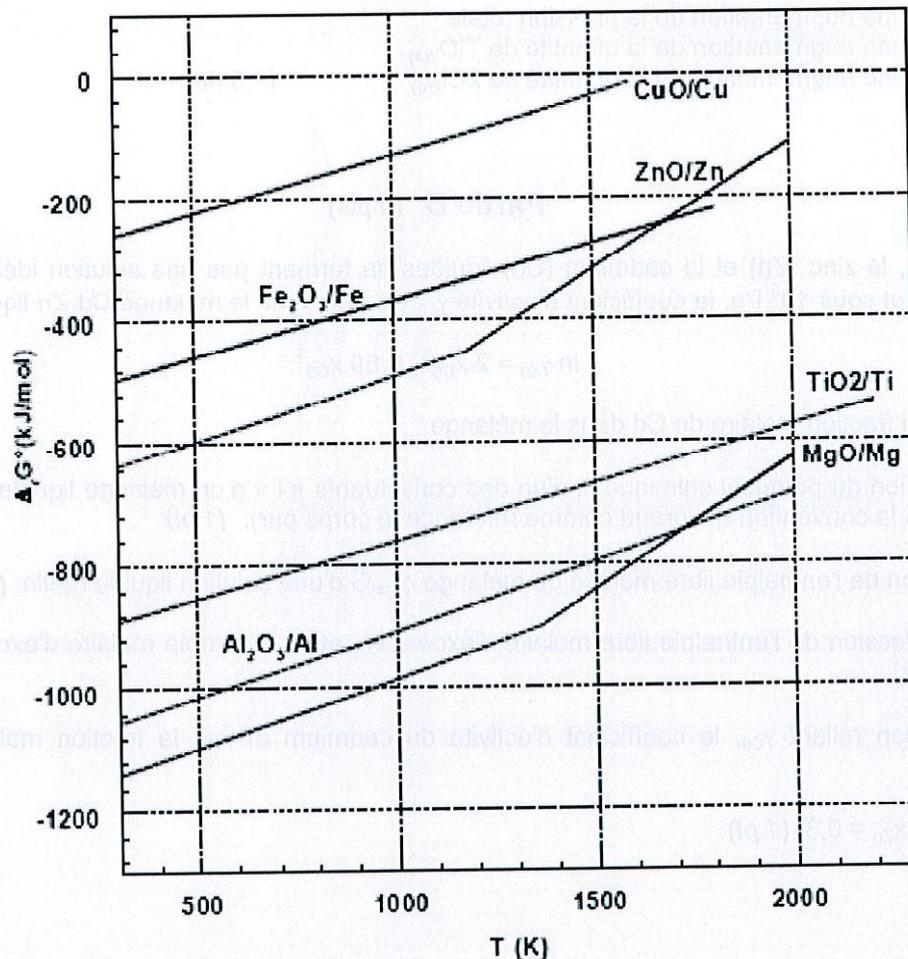
N.B. : le sujet proposé ne justifie pas l'utilisation de documents (quelle qu'en soit leur forme !) : leur utilisation est interdite. L'emploi d'une calculette non programmable est autorisé, celui d'une calculette programmable est toléré dans la mesure où elle ne contient aucun programme préenregistré. Les téléphones portables sont rigoureusement interdits ! Le barème indiqué est provisoire. Pour l'ensemble du sujet, on prendra : $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$, $273 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On considérera, en outre, que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température, que les gaz sont parfaits et leurs mélanges idéaux.

Données à 298 K :

| composé | Enthalpie de formation : $\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ | Entropie molaire : $S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ |
|--------------------------------|--|--|
| $\text{O}_{2(\text{g})}$ | | 205 |
| $\text{C}_{(\text{graphite})}$ | | 5,7 |
| $\text{CO}_{(\text{g})}$ | -110,5 | 197,6 |
| $\text{TiO}_{2(\text{s})}$ | -945 | 50,3 |
| $\text{TiCl}_{4(\text{g})}$ | -763 | 354,8 |
| $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ | | 223 |

Partie A (11 pts)

1. La figure ci-dessous donne le diagramme d'Ellingham pour quelques composés.

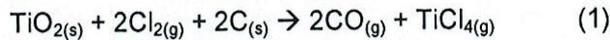


a. A quoi servent les diagrammes d'Ellingham ? Comment sont tracées les courbes présentées sur le diagramme précédent ? Que représentent les ruptures de pente ? (1,5 pts)

b. Quel(s) métal(aux) permet(tent) de réduire TiO_2 ? Justifier votre réponse. (1 pt)

c. D'un point de vue industriel, l'élément utilisé pour réduire TiO_2 est le carbone (C) graphite. A l'aide des données présentes dans l'énoncé, tracer, sur le diagramme précédent, la droite correspondant au couple C/CO. En déduire la plage de températures où le carbone graphite peut réduire TiO_2 . (2,5 pts)

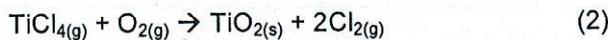
2. On considère maintenant la réaction :



a. Déterminer l'expression du $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction en fonction de la température. Que peut-on déduire de ce résultat ? Calculer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ pour $T = 900^\circ\text{C}$. (1,5 pts)

b. On considère maintenant l'équilibre correspondant à la réaction (1). Comment se déplace cet équilibre lorsque la température augmente ? Dans la mesure où l'on souhaite transformer le maximum de TiO_2 en TiCl_4 , pourquoi choisit-on une température de 900°C ? (1 pt)

3. On considère maintenant la réaction :



On étudie l'équilibre correspondant à cette réaction à 1400°C . A cette température, la constante d'équilibre vaut $K = 230$.

a. On place 2 moles de TiCl_4 avec 2 moles de O_2 à 1400°C dans une enceinte indéformable de 100 L. Déterminez la quantité de matière pour tous les constituants lorsque l'équilibre est atteint. En déduire la pression totale dans l'enceinte. (2 pts)

b. Quel serait l'effet sur l'équilibre (2) :

- d'une augmentation de la pression totale
 - d'une augmentation de la quantité de $\text{TiO}_{2(s)}$
 - d'une augmentation de la quantité de $2\text{Cl}_{2(g)}$
- (1,5 pts)

Partie B (9 pts)

Bien que miscibles, le zinc (Zn) et le cadmium (Cd) liquides ne forment pas une solution idéale. Des mesures ont montré qu'à 435°C et sous 10^5 Pa, le coefficient d'activité γ_{Zn} du zinc dans le mélange Cd-Zn liquide obéit à la relation :

$$\ln \gamma_{\text{Zn}} = 2 \cdot x_{\text{Cd}}^2 - 0,69 \cdot x_{\text{Cd}}^3$$

où x_{Cd} représente la fraction molaire de Cd dans le mélange.

1. Donner l'expression du potentiel chimique μ_i d'un des constituants « i » d'un mélange liquide à une température T (on se placera dans la convention qui prend comme référence le corps pur). (1 pt)

2. Etablir l'expression de l'enthalpie libre molaire de mélange $\Delta_{\text{mel}}G$ d'une solution liquide réelle. (2 pts)

3. En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès G_{XS} et de l'entropie molaire d'excès S_{XS} d'une solution liquide réelle. (3 pts)

4. Etablir l'expression reliant γ_{Cd} , le coefficient d'activité du cadmium et x_{Zn} , la fraction molaire du zinc dans le mélange. (2 pts)

5. Calculer γ_{Cd} pour $x_{\text{Zn}} = 0,3$. (1 pt)