

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 1997

2^{ème} année de 1^{er} cycle.

Date du D.S. : Mercredi 12 NOVEMBRE 1997

Durée : 4 heures de 8h. à 12h.

*Les PARTIES A et B sont à traiter sur des COPIES SEPARÉES.**Toutes les CALCULETTES autorisées.**Tout document autorisé.***PARTIE A (10 points)**

Deux composés sont constitués de Potassium (K), de Chlore (Cl) et d'Oxygène (O). L'un, (A), est obtenu par synthèse en dessous de 300°C l'autre (B) lorsque la température dépasse 300°C.

Il vous est demandé d'étudier et de comparer les structures (idéalisées) de ces 2 composés.

Données communes à ces 2 composés

éléments	K	Cl	O
masses atomiques	39.1	35.5	16

Composé A (basse température)

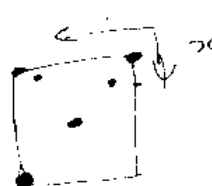
- ◆ Système cristallin : orthorhombique
- ◆ Les paramètres de la maille sont : $a = 9.42 \text{ \AA}$ $b = 5.65 \text{ \AA}$ $c = 8.45 \text{ \AA}$
- ◆ Les tables internationales donnent les renseignements suivants :

+ (0, 0, 0)

- 8 $x, y, z;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$ $-x, \frac{1}{2} + y, -z;$ $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z;$
 $-x, -y, -z;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$ $x, \frac{1}{2} - y, z;$ $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z;$

La détermination structurale aux rayons X donne les positions des atomes indépendants suivants :

Atome	x	y	z
K	0.20	$\frac{1}{4}$	0.15
Cl	0.05	$\frac{1}{4}$	0.70
O ₁	0.20	$\frac{1}{4}$	0.60
O ₂	0.90	$\frac{1}{4}$	0.60
O ₃	0.05	0	0.80



Composé B (haute température)

- ◆ Système cristallin : cubique
- ◆ Le paramètre de la maille est : $a = 7.48 \text{ \AA}$
- ◆ Les tables internationales donnent les renseignements suivants :

$$+ (0, 0, 0) + (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

96	x, y, z	z, x, y	y, z, x	x, z, y	y, x, z	z, y, x
	x, -y, -z	z, -x, -y	y, -z, -x	x, -z, -y	y, -x, -z	z, -y, -x
	-x, y, -z	-z, x, -y	-y, z, -x	-x, z, -y	-y, x, -z	-z, y, -x
	-x, -y, z	-z, -x, y	-y, -z, x	-x, -z, y	-y, -x, z	-z, -y, x

La détermination structurale aux rayons X donne les positions des atomes indépendants suivants :

Atome	x	y	z
K	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cl	0	0	0
O	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$

Pour chaque composé (A et B), déterminer :

- I Le type de réseau (P, I, F)
- II Si l'origine est centre de symétrie
- III Si les plans (x0y), (x0z), (y0z) sont plans de symétrie.
- IV le contenu d'une maille complète avec tous ses atomes en projection cotée suivant b.
 - ◆ Afin de ne pas perdre trop de temps,
 - ◇ vous utiliserez les documents fournis en annexes sur lesquels ont déjà été placés les atomes indépendants.
 - ◇ Pour le placement des autres atomes vous conserverez les conventions déjà en place sur les dessins (taille des symboles, position des cotes, etc.).
- V La formule chimique du motif et le nombre de motifs dans la maille
- VI La masse volumique
- VII L'environnement des atomes de chlores (polyèdres de coordination)
- VIII Le rayon ionique des atomes de chlores, sachant celui de O^{2-} est de 1.40 \AA
- IX La compacité de l'environnement des chlores.
- X S'il existe un centre de symétrie dans la maille du composé (A) situé en $(0, \frac{1}{2}, 0)$.

Remarque :

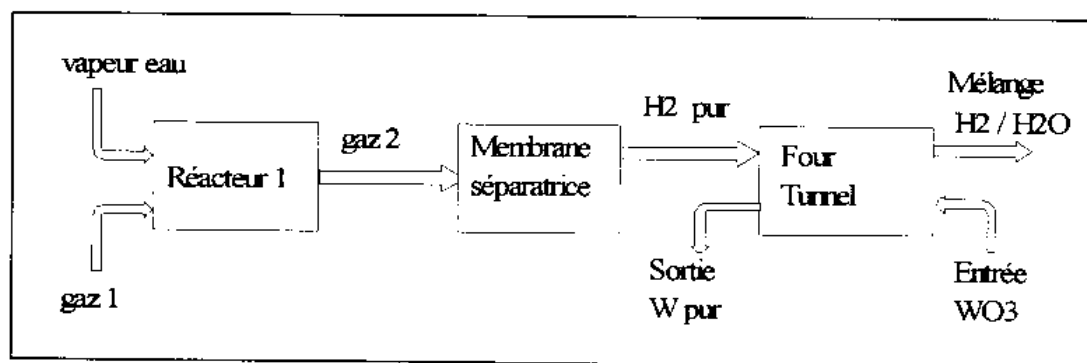
Les diverses questions sont posées dans un ordre de difficultés croissantes, cependant beaucoup d'entre elles sont indépendantes et peuvent ainsi être traitées dans un ordre indifférent.

Les 5 premières questions seront notées approximativement sur 5 points, les 5 autres de même.

PARTIE B (10 points)

Le tungstène pur est fabriqué par réduction de l'oxyde WO_3 par de l'hydrogène.

Une unité de production du métal comprend un réacteur 1 de production de l'hydrogène et un four tunnel où s'effectue la réduction de WO_3 proprement dite.



La première partie du problème proposé a pour objet le fonctionnement de la production d'hydrogène dans le réacteur 1, la seconde le fonctionnement du four tunnel, la troisième le bilan de cette production. (chaque partie peut être traitée indépendamment des autres, du moins littéralement)

PREMIERE PARTIE : (approximativement 4 points).

production de l'hydrogène dans le réacteur 1

Le réacteur 1 utilise la réaction dite de conversion permettant de produire de l'hydrogène à partir de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau.

- ♦ Ecrire la réaction mise en jeu

Ce réacteur fonctionne à la pression de 1 bar et à une température de 600K, il est alimenté par un mélange contenant 50% en volume de vapeur d'eau et 50% en volume d'un gaz 1 dont la composition volumique est 44% de CO , 8% de CO_2 , 48% de H_2 .

- ♦ En admettant que l'équilibre est établi et à l'aide des tables fournies en annexe, calculer la composition du gaz 2 à la sortie du réacteur 1.

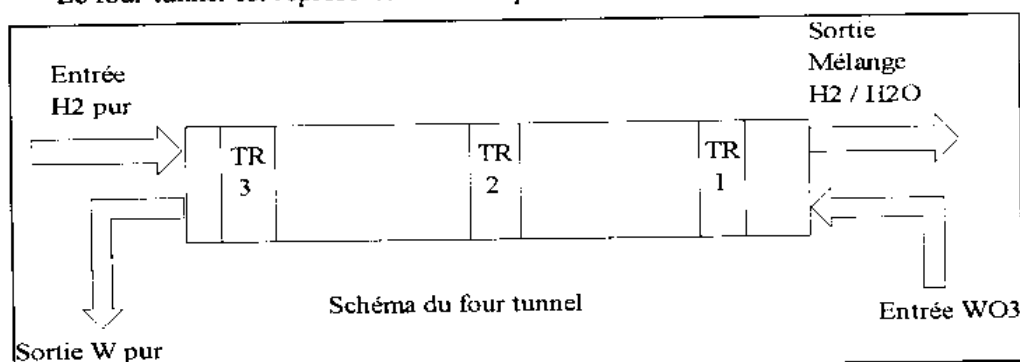
L'hydrogène contenu dans le gaz 2 est séparé des autres constituants par diffusion à travers une membrane. Le four tunnel est donc alimenté en hydrogène pur.

8317

DEUXIEME PARTIE : (approximativement 4 points).

réduction de WO_3 dans le four tunnel

Le four tunnel est représenté schématiquement ci dessous :



L'oxyde WO_3 est introduit à droite et le métal récupéré à gauche. Les gaz, à la pression de 1 bar, circulent à contre courant : l'hydrogène pur est introduit à gauche et le mélange hydrogène plus vapeur d'eau récupéré en sortie à droite. On sait qu'il se forme un oxyde intermédiaire WO_2 .

- ◆ Ecrire les 2 réactions chimiques mises en jeu dans cette réduction de WO_3 en W pur.
- ◆ En admettant que les équilibres sont établis et à l'aide des tables fournies en annexe, calculer la composition de la phase gazeuse des systèmes ainsi définis aux températures de 900 et 1100K

Le four fonctionne avec un gradient de composition du mélange gazeux et sa température n'est pas uniforme. Comme il est indiqué sur le schéma ci dessus, on considère 3 tranches du four respectivement repérées par TR1, TR2, TR3. Chaque tranche est supposée assez étroite pour qu'on puisse considérer que la température et la composition du mélange gazeux y sont constantes. On admet de plus que l'équilibre thermodynamique est établi.

La mesure de la température et de la composition du mélange gazeux dans chaque tranche donnent les résultats suivants :

Zone	TR1	TR2	TR3
Température en K	900	1100	1100
% volumique de H_2	18.5	70.3	80.2

- ◆ Déterminer la nature du ou des solides présents dans chaque tranche du four.

TROISIEME PARTIE : (approximativement 2 points).

bilan de la production

Le gaz qui sort du four tunnel contient 16% d'hydrogène en volume.

- ◆ En vous servant des résultats de la première partie, calculer le volume de gaz l à 20°C sous 1 bar nécessaire à la production de 1kg de tungstène.
(Masse atomique du tungstène : 183.85)

H2[g]

HYDROGEN (GAS)

2 015

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S [J / (K mol)]	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _i	ΔG _i	log K _i
[kJ / mol]										
GAS	298.15	28.836	130.680	130.680	0.000	0.000	-38.962	0.000	0.000	0.000
	300.00	28.849	130.858	130.681	0.053	0.053	-39.204	0.000	0.000	0.000
	400.00	29.182	139.216	131.818	2.959	2.959	-52.727	0.000	0.000	0.000
	500.00	29.260	145.737	133.974	5.882	5.882	-66.987	0.000	0.000	0.000
	600.00	29.326	151.077	136.393	8.811	8.811	-81.836	0.000	0.000	0.000
	700.00	29.442	155.606	138.822	11.749	11.749	-97.175	0.000	0.000	0.000
	800.00	29.625	159.549	141.172	14.702	14.702	-112.937	0.000	0.000	0.000
	900.00	29.880	163.052	143.412	17.676	17.676	-129.070	0.000	0.000	0.000
	1000.00	30.205	166.216	145.536	20.680	20.680	-145.536	0.000	0.000	0.000
	1100.00	30.579	169.112	147.550	23.719	23.719	-162.305	0.000	0.000	0.000
	1200.00	30.992	171.790	149.460	26.797	26.797	-179.352	0.000	0.000	0.000

H2O[g]

WATER (GAS)

18 015

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S [J / (K mol)]	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _i	ΔG _i	log K _i
[kJ / mol]										
GAS	298.15	33.590	188.959	188.959	-241.826	0.000	-241.826	-241.826	-228.620	40.053
	300.00	33.596	189.167	188.960	-241.764	0.062	-248.514	-241.844	-228.538	39.792
	400.00	34.261	198.910	190.284	-238.375	3.451	-317.939	-242.847	-223.951	29.243
	500.00	35.230	206.656	192.809	-234.902	6.924	-338.230	-243.826	-219.113	22.891
	600.00	36.322	213.174	195.673	-231.326	10.600	-359.230	-244.758	-214.081	18.631
	700.00	37.494	218.860	198.588	-227.635	14.191	-380.836	-245.633	-208.898	15.586
	800.00	38.723	223.947	201.445	-223.825	18.001	-402.982	-246.444	-203.595	13.293
	900.00	39.988	228.580	204.207	-219.889	21.937	-425.612	-247.186	-198.193	11.502
	1000.00	41.267	232.860	206.861	-215.827	25.999	-448.687	-247.858	-192.713	10.056
	1100.00	42.535	236.853	209.408	-211.636	30.190	-472.174	-248.461	-187.168	8.885
	1200.00	43.769	240.607	211.853	-207.321	34.505	-496.049	-248.998	-181.572	7.904

28.010

CARBON MONOXIDE (GAS)

CO[g]

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S [J / (K mol)]	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _i	ΔG _i	log K _i
[kJ / mol]										
GAS	298.15	29.140	197.661	197.661	-110.541	0.000	-169.474	-110.541	-137.180	24.033
	300.00	29.144	197.841	197.662	-110.487	0.054	-169.840	-110.530	-137.345	23.914
	400.00	29.342	206.250	198.807	-107.564	2.977	-190.064	-110.129	-146.354	19.112
	500.00	29.794	212.841	200.977	-104.609	5.932	-211.030	-110.035	-155.426	16.237
	600.00	30.444	218.328	203.424	-101.599	8.942	-232.596	-110.185	-164.494	14.320
	700.00	31.171	223.075	205.900	-98.518	12.023	-254.671	-110.510	-173.522	12.948
	800.00	31.898	227.285	208.315	-95.384	15.177	-277.193	-110.949	-182.494	11.916
	900.00	32.578	231.082	210.637	-92.140	18.401	-300.114	-111.480	-191.408	11.109
	1000.00	33.183	234.547	212.857	-88.851	21.680	-323.398	-112.021	-200.261	10.461
	1100.00	33.710	237.735	214.976	-85.506	25.035	-347.014	-112.619	-208.056	9.927
	1200.00	34.172	240.688	216.997	-82.111	28.430	-370.937	-113.245	-217.796	9.480

CO2[g]

CARBON DIOXIDE (GAS)

44 010

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S [J / (K mol)]	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _i	ΔG _i	log K _i
[kJ / mol]										
GAS	298.15	37.132	213.770	213.770	-393.505	0.000	-457.240	-393.505	-394.364	69.091
	300.00	37.217	214.000	213.770	-393.436	0.069	-457.636	-393.506	-394.370	68.666
	400.00	41.326	225.291	216.282	-389.501	4.004	-479.618	-393.580	-394.646	51.535
	500.00	44.625	234.880	218.266	-385.198	8.307	-502.638	-393.666	-394.903	41.255
	600.00	47.323	243.262	221.748	-380.596	12.909	-526.554	-393.805	-395.139	34.400
	700.00	49.563	250.731	225.364	-375.749	17.756	-551.260	-393.990	-395.347	29.501
	800.00	51.434	257.475	228.963	-370.696	22.809	-576.676	-394.198	-395.527	25.825
	900.00	52.999	263.626	232.478	-365.472	28.033	-602.735	-394.412	-395.680	22.965
	1000.00	54.308	269.280	235.879	-360.105	33.400	-629.384	-394.626	-395.810	20.675
	1100.00	55.412	274.508	239.156	-354.617	38.888	-656.577	-394.837	-395.918	18.801
	1200.00	56.342	279.371	242.307	-349.028	44.477	-684.274	-395.042	-396.007	17.238

WO3

TUNGSTEN TRIOXIDE

231.848

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [J / (K mol)]	H [kJ / mol]	H-H298 [kJ / mol]	G [kJ / mol]	ΔH _f [kJ / mol]	ΔG _f [kJ / mol]	log K _f [-]
SOL-1	298.15	72.791	75.898	75.898	-842.909	0.000	-865.538	-842.909	-764.053	13.859
	300.00	73.063	76.349	75.899	-842.774	0.135	-865.679	-842.901	-763.564	13.948
	400.00	83.186	98.929	78.909	-834.901	8.008	-874.473	-841.949	-737.239	96.274
	500.00	88.739	118.137	84.885	-826.283	16.626	-885.351	-840.434	-711.229	74.302
	600.00	92.495	134.666	91.837	-817.211	25.698	-898.011	-838.660	-685.552	59.681
	700.00	95.401	149.150	99.011	-807.812	35.097	-912.217	-836.743	-660.184	49.264
	800.00	97.854	162.053	106.099	-798.146	44.763	-927.788	-834.727	-635.096	41.468
	900.00	100.045	173.707	112.974	-788.249	54.660	-944.586	-832.628	-610.269	35.419
	1000.00	102.072	184.354	119.587	-778.142	64.767	-962.496	-830.448	-585.679	30.593
	1050.00	103.043	189.358	122.791	-773.015	69.894	-971.840	-829.327	-573.468	28.525
SOL-2			1.414		1.485					
	1050.00	98.143	190.772	122.791	-771.530	71.379	-971.840	-827.842	-573.468	28.528
	1100.00	98.961	195.356	125.986	-766.602	76.307	-981.494	-826.950	-561.376	26.658
	1200.00	100.598	204.037	132.133	-756.624	86.285	-1001.469	-825.120	-537.313	20.389

215.849

TUNGSTEN DIOXIDE

WO2

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [J / (K mol)]	H [kJ / mol]	H-H298 [kJ / mol]	G [kJ / mol]	ΔH _f [kJ / mol]	ΔG _f [kJ / mol]	log K _f [-]
SOL	298.15	55.730	50.543	50.543	-589.693	0.000	-604.762	-589.693	-533.860	93.530
	300.00	55.907	50.868	50.544	-589.590	0.103	-604.856	-589.689	-533.514	92.893
	400.00	63.438	68.091	52.838	-583.592	6.101	-610.828	-589.127	-514.856	67.233
	500.00	68.139	82.790	57.396	-576.986	12.697	-618.391	-588.105	-496.400	51.859
	600.00	71.311	95.511	62.712	-570.014	18.679	-627.320	-586.841	-478.175	41.629
	700.00	73.636	106.686	68.212	-562.762	26.931	-637.442	-585.444	-460.173	34.338
	800.00	75.463	116.642	73.655	-555.303	34.390	-648.617	-583.967	-442.377	28.884
	900.00	76.980	125.620	78.938	-547.679	42.014	-660.738	-582.437	-424.769	24.653
	1000.00	78.236	133.801	84.022	-539.914	49.779	-673.715	-580.867	-407.335	21.277
	1100.00	79.020	141.296	88.893	-532.049	57.644	-687.475	-579.291	-390.058	18.522
	1200.00	79.860	148.206	93.551	-524.107	65.586	-701.854	-577.723	-372.924	16.233

W

TUNGSTEN

183.850

Phase	T [K]	C _p [J / (K mol)]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [J / (K mol)]	H [kJ / mol]	H-H298 [kJ / mol]	G [kJ / mol]	ΔH _f [kJ / mol]	ΔG _f [kJ / mol]	log K _f [-]
SOL	298.15	24.297	32.660	32.660	0.000	0.000	-9.738	0.000	0.000	0.000
	300.00	24.313	32.811	32.661	0.045	0.045	-9.798	0.000	0.000	0.000
	400.00	24.925	39.898	33.623	2.510	2.510	-13.449	0.000	0.000	0.000
	500.00	25.365	45.506	35.458	5.025	5.025	-17.729	0.000	0.000	0.000
	600.00	25.791	50.170	37.532	7.583	7.583	-22.519	0.000	0.000	0.000
	700.00	26.225	54.179	39.631	10.183	10.183	-27.742	0.000	0.000	0.000
	800.00	26.667	57.709	41.674	12.828	12.828	-33.339	0.000	0.000	0.000
	900.00	27.114	60.876	43.635	15.517	15.517	-39.271	0.000	0.000	0.000
	1000.00	27.564	63.756	45.505	18.251	18.251	-45.505	0.000	0.000	0.000
	1100.00	28.017	66.404	47.286	21.030	21.030	-52.075	0.000	0.000	0.000
	1200.00	28.473	68.862	48.983	23.854	23.854	-58.779	0.000	0.000	0.000
	1300.00	28.931	71.159	50.601	26.725	26.725	-65.782	0.000	0.000	0.000