

**DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE**

Année : 1998

2<sup>ème</sup> année de 1<sup>er</sup> cycle.

Date du D.S. : Mardi 10 Novembre 1998

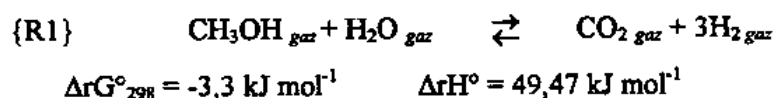
Durée : 4 heures de 8h. à 12h.

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

**PARTIE A : Thermodynamique (10 points)****Exercice I : Thermodynamique des systèmes parfaits****I - Production d'hydrogène**

La méthode la plus économique pour produire des quantités moyennes d'hydrogène est le cracking du méthanol. Cette méthode consiste à faire passer un mélange de méthanol et de vapeur d'eau sur un catalyseur approprié (qui ne sera pas étudié ici).

Ce procédé met en œuvre la réaction suivante :



On utilise comme réactifs un mélange de gaz dont la composition volumique est de 1 volume de méthanol pour 3 volumes d'eau.

- 1°) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur le déplacement de cet équilibre.

On opère à la pression de 1 bar et à la température de 300°C.

- 2°) Dans l'hypothèse d'une réaction totale, quelle serait la composition du mélange gazeux à l'équilibre.
- 3°) Montrer que pour un rendement de réaction de 99% l'équilibre n'est toujours pas atteint et que la réaction progresse encore.
- 4°) En déduire, avec au moins 2 chiffres significatifs, la teneur résiduelle en méthanol du mélange gazeux à l'équilibre.

**II - Elaboration de catalyseurs à partir de cet hydrogène.**

Le mélange gazeux obtenu précédemment {R1} est refroidi. La vapeur d'eau se condense et le dioxyde de carbone est éliminé. La température de l'eau condensée est de 40°C, sa pression de vapeur saturante est de  $7,4 \cdot 10^{-2}$  bar.

L'hydrogène ainsi obtenu est utilisé sans dessiccation préalable pour l'élaboration de catalyseurs à partir d'oxydes métalliques. Cette élaboration met en jeu des réactions de réduction par l'hydrogène des oxydes de départ qui peuvent aller jusqu'à l'obtention du métal ou s'arrêter à un oxyde intermédiaire voire ne pas se faire du tout.

On opère à 600K à la pression de 1 bar.

Déterminer, à l'aide des tables fournies ci dessous, la nature chimique des catalyseurs obtenus à partir des oxydes métalliques suivants :

5°) Catalyseur A obtenu à partir de CuO.

6°) Ce catalyseur A est obtenu sur un support d'oxyde de zinc ZnO. Montrer que ce support n'est pas réduit dans ces conditions.

7°) Catalyseur B obtenu à partir de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

T=600K	H <sub>2</sub> <sub>gaz</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>gaz</sub>	Fe <sub>cr</sub>	FeO <sub>cr</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sub>cr</sub>	Cu <sub>cr</sub>	CuO <sub>cr</sub>	Zn <sub>cr</sub>	ZnO <sub>cr</sub>
g° (kJ mol <sup>-1</sup> )	-81,836	-359,230	-19,559	-314,563	-1226,324	-22,862	-187,029	-28,061	-381,826
ΔfG°(kJ mol <sup>-1</sup> )	0	-214,081	0	-231,691	-914,396	0	-100,853	0	-290,452

### III - Réaction parasite.

Le mélange à l'équilibre de la réaction {R1} contient, entre autres, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Il s'y produit une autre réaction pouvant perturber {R1} par formation, en faible proportion, de monoxyde de carbone :



$$\Delta_r G^\circ_{298} = 28,64 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r H^\circ = 41,17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8°) Calculer la fraction molaire de CO dans le mélange.

### Exercice II : Grandeurs molaires partielles

L'électrolyte d'un accumulateur au plomb est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 43,74% en masse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A 20°C, le volume v (exprimé en cm<sup>3</sup>) d'une mole d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est donnée en fonction de la fraction molaire x de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par l'expression :

$$v = 11,935 x^2 + 23,841 x + 17,986$$

On vous demande de calculer :

- 1°) Le volume d'une mole de la solution d'électrolyte
- 2°) La masse volumique de l'électrolyte
- 3°) Les volumes molaires partiels de l'eau et de l'acide sulfurique dans l'électrolyte.

On vous donne :

- Masse molaire de H<sub>2</sub>O = 18,015 g mol<sup>-1</sup>
- Masse molaire de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98,080 g mol<sup>-1</sup>

**PARTIE B : Etude de l'état solide cristallisé (10 points)**

L'étude de l'oxydation de l'étain (Sn) par l'oxygène conduit, suivant la température à trois composés distincts appartenant à des structures types  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  :

à haute température :	L'ANATASE
à moyenne température :	LA BROOKITE
à basse température :	LA CASSITERITE.

Il vous est proposé une étude comparative des deux structures les plus extrêmes : l'anatase et la cassiterite.

**I - Etude de la CASSITERITE**

**Données expérimentales**

Système cristallin : quadratique

Paramètres de sa maille :

$$a = 4,737 \text{ \AA}, c = 3,186 \text{ \AA}$$

Position des atomes dans la maille (hors translations de maille)

atome	x	x	z
Sn <sub>1</sub>	0	0	0
Sn <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O <sub>1</sub>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
O <sub>2</sub>	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
O <sub>3</sub>	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
O <sub>4</sub>	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$

- Déterminer le réseau de BRAVAIS de cette maille
- Déterminer la composition de la maille de la cassiterite
  - nombre de motifs et formule chimique de ce motif.
- Déterminer la masse volumique de ce solide.  $\rightarrow 9 \text{ g cm}^{-3}$
- Déterminer l'environnement des atomes d'étain dans cette structure.
  - une projection suivant l'axe c peut vous simplifier le travail.

**II - Etude de l'ANATASE**

Système cristallin : quadratique

Paramètres de la maille :

$$a = 3,785 \text{ \AA}, c = 9,514 \text{ \AA}$$

Position générale de ce groupe spatial :

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

32	x, y, z;	-x, -y, z;	x, $\frac{1}{2} + y$ , $\frac{1}{4} - z$ ;	-x, $\frac{1}{2} - y$ , $\frac{1}{4} - z$
	-x, y, z;	x, -y, z;	-x, $\frac{1}{2} + y$ , $\frac{1}{4} - z$ ;	x, $\frac{1}{2} - y$ , $\frac{1}{4} - z$
	y, x, -z;	-y, -x, -z;	y, $\frac{1}{2} + x$ , $\frac{1}{4} + z$ ;	-y, $\frac{1}{2} - x$ , $\frac{1}{4} + z$
	-y, x, -z;	y, -x, -z;	-y, $\frac{1}{2} + x$ , $\frac{1}{4} + z$ ;	y, $\frac{1}{2} - x$ , $\frac{1}{4} + z$

- e) Déterminer le réseau de BRAVAIS de ce groupe
- f) Déterminer analytiquement si le groupe admet :
- un axe d'ordre 2 suivant l'axe  $a$ ,  $b$ ,  $c$
  - un centre de symétrie situé à l'origine
  - un centre de symétrie situé en  $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$
  - un plan de symétrie suivant  $xoy$ ,  $yozy$ ,  $xoz$ .

Sachant que les atomes indépendants de cette structure sont les suivants :

atome	x	x	z
Sn	0	0	0
O	0	0	$\frac{1}{4}$

- g) Déterminer la composition de la maille de l'anatase
- nombre de motifs et formule chimique de ce motif.
- h) Dessiner sur la feuille jointe, une vue tridimensionnelle de la maille.
- i) Que peut on dire du réseau de Bravais formé par les oxygènes
- j) Quelles places occupent les atomes d'Étain dans ce réseau?
- k) Déterminer les polyèdres de coordination de l'étain dans cette structure
- nature et dimensions

### III - Généralisation

- l) Comparer cristallographiquement ces 2 variétés d'oxyde d'étain.
- m) En vous reportant à l'exemple développé en TD, comment est il possible que des composés de stoechiométries fort différentes du genre  $\text{CrSbO}_4$  et  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  appartiennent aussi à cette famille.

\* \* \* \* \*