

Examen de thermochimie (2,5 heures / F. Brunet)
Janvier 2014 – L3 ENS

PARTIE 1 : Mesure de l'enthalpie de formation de la sidérite, FeCO₃

Chai et Navrotsky (1994) ont déterminé l'enthalpie de formation de la sidérite à partir de mesures par calorimétrie de chute. Pour cela, une pastille de sidérite de masse déterminée, équilibrée à la température ambiante (298 K), est introduite rapidement dans un réacteur à haute température (978 K) où FeCO₃ va se décomposer à la faveur d'une réaction dont on mesure la chaleur latente (ΔH_{cal}).

Ils ont mesuré la valeur ΔH_{cal} de la décomposition de la sidérite qui produit un oxyde de fer et du dioxyde de carbone. Cette décomposition a été réalisée sous un flux d'oxygène si bien que l'oxyde de fer formé est un oxyde de Fe³⁺, l'hématite.

a) Ecrire la réaction de décomposition d'une mole de sidérite en présence d'oxygène (O₂)

b) Connaissant $\Delta H_i = \int_{298}^{978} Cp_i dT$, (i = 1 pour l'hématite ; i = 2 pour CO₂ ; i = 3 pour O₂),

déterminer l'enthalpie de décomposition de la sidérite à 298 K ($\Delta_R H_{298}$). Détailler le cycle thermodynamique suivi et utiliser les valeurs du Tableau 1 pour effectuer l'application numérique.

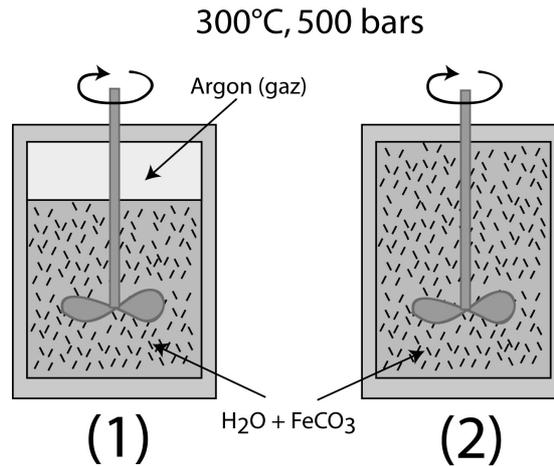
c) A l'exception de celle de la sidérite, les enthalpies de formation à partir des éléments (pris dans leur état standard aux conditions de référence 298 K, 1 bar) de tous les composés impliqués ($\Delta_f H_{i, \text{éléments}}^\circ$) sont connues (Tableau 1). En déduire, l'enthalpie de formation de la sidérite, $\Delta_f H_{\text{sidérite, éléments}}^\circ$.

	sidérite + O ₂	Fe ₂ O ₃ (i = 1)	CO ₂ (i = 2)	O ₂ (i = 3)
ΔH_{cal}	19.31			
ΔH_i		95.92	32.20	21.91
$\Delta_f H_{i, \text{éléments}}^\circ$		-824.64	-393.51	0.0

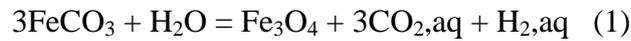
Tableau 1 : Enthalpies des composés intervenant dans la décomposition de la sidérite en présence d'O₂, exprimées en kJ/mole (voir texte pour définition exacte de ces enthalpies).

PARTIE 2 : Dissolution de la sidérite, FeCO₃, en système fermé et production de gaz

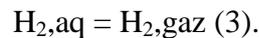
Afin de comprendre la production de gaz (CO₂, H₂, CH₄ etc ...) associée aux interactions sidérite – eau dans le milieu naturel, nous avons conçu deux dispositifs expérimentaux (1 & 2 sur la Figure ci-dessous) fonctionnant à 300°C et 500 bars.



En milieu aqueux, la dissolution de la sidérite peut s'écrire :



Du fait de la présence d'une phase gazeuse dans le *Dispositif 1*, deux autres équilibres doivent être considérés :



Ils sont chacun caractérisés par une constante d'équilibre, respectivement K_2 et K_3 .

NB : ces constantes d'équilibre sont déterminées en prenant comme état de référence pour les gaz, le gaz pur idéal à T , 1 bar ; pour les solutions, la solution idéale de concentration 1 mole/l à T et P . On fera l'approximation que les activités sont égales aux concentrations pour les espèces aqueuses considérées et, de même, que les fugacités sont égales aux pressions partielles pour les gaz.

a) Décrire qualitativement ce qui va se passer dans les deux dispositifs une fois que la sidérite est introduite dans le réacteur et qu'elle réagit avec l'eau à 300°C, 500 bars. Insister surtout sur les différences entre les deux dispositifs.

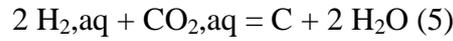
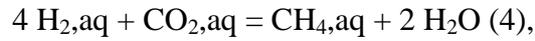
- *A partir d'ici, on ne s'intéressera qu'au Dispositif 2 (c-a-d sans phase gazeuse initiale)*

b) A partir de la constante, K_1 , de l'équilibre (1), déterminer les concentrations en H_2 et CO_2 dissous ($\text{H}_{2,\text{aq}}$ et $\text{CO}_{2,\text{aq}}$) à 300°C, 500 bars (on supposera que la sidérite est en excès dans cette expérience et que le $\text{CO}_{2,\text{aq}}$ est l'espèce aqueuse dominante du CO_2 en solution).

c) La saturation en ces deux gaz est-elle atteinte en solution dans cette expérience ? On utilisera les équilibres 2 et 3 pour répondre à cette question.

d) Quelle est la masse de sidérite dissoute par litre de solution à 300°C et 500 bars ?

La présence d'H₂ dans le système peut conduire à la réduction du CO₂ en carbone solide (C) voire produire du méthane (CH₄) selon les réactions:



On négligera la production de monoxyde de carbone (CO) pour faciliter l'exercice.

- e) D'après la valeur de la constante (K₄) de l'équilibre (4), que pensez vous de la stabilité du méthane vis-à-vis du mélange CO_{2, aq} / H_{2, aq} à 300°C, 500 bars ?
- f) Les concentrations en CO₂, H₂ et méthane sont mesurées au cours de l'expérience et reportées dans le Tableau 2. Reporter ces concentrations dans un diagramme $\log[H_{2,\text{aq}}] = f(\log[CO_{2,\text{aq}}])$ où vous aurez tracé les courbes des équilibres (1) et (5).
- g) Commenter ces résultats en terme d'évolution chimique de la solution (équilibre / déséquilibre) et de cinétique réactionnelle.

Durée expérience	[CO _{2, aq}] mmole/l	[H _{2, aq}] mmole/l	[CH _{4, aq}] mmole/l
10 mn	1.05	0.33	<i>n.d.</i>
150 mn	25.21	8.44	<i>n.d.</i>
5 heures	50.10	16.03	<i>n.d.</i>
11 heures	105.12	35.58	<i>n.d.</i>
360 heures	178.39	7.12	0.05
41 jours	311.98	1.23	0.11
150 jours	310.53	1.25	0.32

Tableau 2 : Données de concentration en solution à 300°C/500 bars. *n.d.*: non détecté.

Application numérique :

$M_{\text{FeCO}_3} = 115.83 \text{ g/mole.}$

Toutes les constantes d'équilibre sont calculées à 300°C, 500 bars : K₁ (sidérite) = 10^{-4,4} ; K₂ (CO₂) = 10^{1,95} ; K₃ (H₂) = 10^{2,53} ; K₄ (CO₂/CH₄) = 10^{11,39} ; K₅ (CO₂/C) = 10^{6,43}