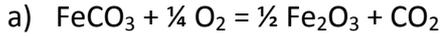


**PARTIE 1 : Mesure de l'enthalpie de formation de la sidérite, FeCO<sub>3</sub>**



b) 
$$\Delta H_{cal} = \Delta_R H_{978} + \int_{298}^{978} C_{p_{siderite}} dT$$

$$\Delta_R H_{978} = \Delta_R H_{298} + \sum_i \gamma_i \int_{298}^{978} C_{p_i} dT - \int_{298}^{978} C_{p_{siderite}} dT$$

D'où 
$$\Delta_R H_{298} = \Delta H_{cal} - \sum_i \gamma_i \int_{298}^{978} C_{p_i} dT$$

A.N.  $\Delta_R H_{298} = 19.31 - 32.20 - 1/2 (95.92) + 1/4 (21.91) = -55.37 \text{ kJ/mole}$

c) 
$$\Delta_R H_{298} = \sum_i \gamma_i \Delta_f H^\circ_i - \Delta_f H^\circ_{sider}$$

D'où 
$$\Delta_f H^\circ_{sider} = -(-55.37) + \frac{1}{2} \cdot (-824.64) + (-393.51) - \frac{1}{4} \cdot (0.0) = -750.46 \text{ kJ/mol}$$

**PARTIE 2 : Dissolution de la sidérite, FeCO<sub>3</sub>, en système fermé et production de gaz**

a) Dissolution de la sidérite avec production de magnétite, de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> dans les deux dispositifs. Dans le dispositif 2, les gaz sont dissous jusqu'à leur saturation où ils vont pouvoir former une phase gazeuse exprimée ; dans le dispositif 1, le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub> produits se partagent entre phase gazeuse et eau liquide selon leur coefficient de Henry.

b)  $K_1 \approx [\text{CO}_2]^3 \cdot [\text{H}_2]$

De plus d'après la stoechiométrie de la réaction :  $[\text{CO}_2] = 3[\text{H}_2]$

D'où  $[\text{H}_2] \approx \left(\frac{K_1}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$  et  $[\text{CO}_2] \approx (3K_1)^{\frac{1}{4}}$  soit  $[\text{H}_2] = 0.035 \text{ mole/l}$  et  $[\text{CO}_2] = 0.105 \text{ mole/l}$

c) La masse de siderite dissoute (par litre de solvant) est donc égale à

$$[\text{CO}_2] \cdot M_{siderite} = 0.105 \cdot 115.83 = 12.1 \text{ g/l}$$

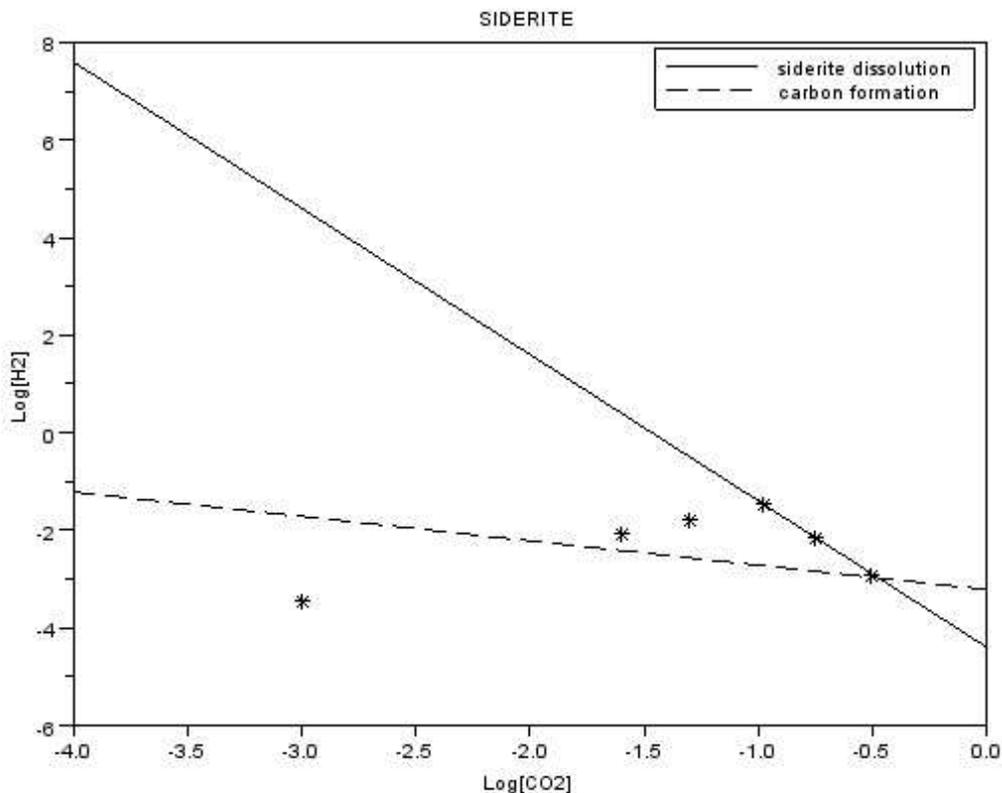
d)  $\text{CO}_{2,aq} = \text{CO}_{2,gaz} (K_2)$

$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{[CO_2]}$  à saturation  $P_{CO_2} = 500$  bars d'où  $[CO_2]_{sat} = \frac{500}{K_2}$  De même,

$[H_2]_{sat} = \frac{500}{K_3}$ , ces valeurs sont élevées par rapport aux concentrations mesurées (l'identité activité – concentration ne s'applique même plus). La saturation en ces gaz ne sera donc pas atteinte.

e) Le  $CH_4$  est très stable par rapport au mélange  $H_2 + CO_2$  étant donnée la valeur très élevée de  $K_5$

f) Nous avons vu pour l'équilibre (1) que  $K_1 \approx [CO_2]^3 \cdot [H_2]$  d'où  $\log K_1 = 3 \log [CO_2] + \log [H_2]$  et  $\log [H_2] = \log K_1 - 3 \log [CO_2]$ . De même pour l'équilibre (5),  $\log [H_2] = -\frac{1}{2} (\log K_5 + \log [CO_2])$



g) On voit que la cinétique de dissolution de la sidérite est rapide par rapport à celle de formation du carbone solide (C), si bien que la courbe d'équilibre C –  $CO_2$  est franchie lors de la dissolution de la sidérite. Le carbone se forme lentement, la solution atteint finalement le point d'intersection des deux courbes d'équilibres. Sur le plus long terme,  $CO_2$  et  $H_2$  devraient réagir pour former du méthane mais cette réaction est extrêmement lente lorsqu'elle n'est pas catalysée.