

Exercices sur les atmosphères de cémentation

On rappelle la relation de Gunnarson : $a_c = 1,07 \frac{X\%}{100 - 19,5 X\%} e^{4798,6/T}$ avec T en K

Exercice n°1

On considère l'équilibre de Boudouard. $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C_{gr}$ avec $\Delta G_T^0 = 174,5 T - 170700$

On rappelle que $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$.

1. Calculer la valeur de la constante de l'équilibre à la température de 900 °C.
2. La pression $p_{CO} = 0,2$ bar, la pression $p_{CO_2} = 0,14 \cdot 10^{-2}$ bar.
Calculer la valeur de l'activité a_c .
3. On donne la relation de Gunnarson. Définir le potentiel carbone X% puis calculer sa valeur.
4. Comment varie a_c quand la température augmente.

Exercice n°2

1. Ecrire la formule semi-développée du propane C_3H_8 .
2. Ecrire la réaction de combustion complète du propane C_3H_8 dans l'oxygène.
3. Ecrire la réaction de combustion catalytique idéale du propane dans l'oxygène.
4. On considère la réaction intermédiaire de combustion dans l'air :
$$C_3H_8 + x (O_2 + 3,76 N_2) \rightarrow 3 y CO + 3 (1 - y) CO_2 + a H_2 + b H_2O + x 3,76 N_2$$
 - a. Ecrire a et b en fonction de y.
 - b. A partir de la conservation de l'élément O, quelle est la relation entre x et y.
5. On considère une atmosphère à 20 % de CO à 900 °C
 - a. Calculer la valeur de x correspondant à une atmosphère endothermique à 20 % de CO.
 - b. Calculer le facteur d'air de l'atmosphère n_a . On rappelle que n_a est le rapport entre le volume d'air utilisé pour la réaction sur le volume d'air utilisé pour la réaction de combustion complète.
 - c. Pourquoi est-ce une atmosphère endothermique permettant la cémentation ?
6. L'activité du carbone est $a_c = 0,75$.
 - a. Donner la définition du potentiel carbone X% d'une atmosphère.
 - b. Calculer le potentiel carbone de l'atmosphère à 950 °C.

Exercice n° 3

On souhaite réaliser une atmosphère cémentante à partir des gaz suivants : CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ et N₂.

Elle contiendra en volume 20 % de monoxyde de carbone CO, 40 % de dihydrogène H₂

La pression totale à la température totale T du four sera de 1 atm soit 101.325 Pa.

On impose une pression partielle de CO₂ de $0,10 \cdot 10^{-2}$ atm.

On admettra que les pressions partielles de CO, CO₂, d H₂ seront maintenues constantes.

On donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. On donne la réaction $[C_r] + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$
 - a. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre K.
 - b. La variation d'enthalpie libre de la réaction est dans les conditions standard :
 $\Delta G_T^0 = -174,5 T + 170700$ où ΔG_T^0 est exprimé en Joules et T représente la température absolue. En déduire l'expression de lnK en fonction de la température absolue T.
 - c. Sachant que le potentiel carbone de l'atmosphère précédente est 1,2 donner l'expression de ln a_c en fonction de T.
 - d. En utilisant les résultats précédents, calculer la température du système à l'équilibre.

2. Sachant que la variation d'enthalpie libre standard de la réaction suivante :
 $[C_\gamma] + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$ est $\Delta G_T^0 = 109,4 T - 89980$ en J, montrer que l'on a :

$$\ln \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = 17,248 - \frac{15621}{T}$$
 En déduire la pression partielle de méthane à la température d'équilibre calculée au 1.
3. On impose une pression partielle de méthane égale à $0,265 \cdot 10^{-2}$ atm. Quel phénomène va se produire ? Déterminer la limite de pression partielle de méthane pour obtenir un dépôt de suie. Obtiendra-t-on ce dépôt ?

Exercice n°4 - Sujet 2008 - Extrait de la 2nde partie

Une atmosphère de cémentation contient les gaz CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 et N_2 .

Les proportions en volume sont : 22,5 % de CO et 31,5 % de H_2 .

La pression totale est de 1 atmosphère, soit 1,013 bar, et la température de 920 °C.

L'un des principaux équilibres qui s'établissent dans l'atmosphère s'écrit :



Pour cet équilibre, on donne : $\Delta_r G^\circ = 170\,700 - 174,5 T$ ($\Delta_r G^\circ$ en $J \cdot mol^{-1}$) avec T en K.

- Calculer la valeur de la constante K de cet équilibre dans les conditions indiquées.
- Calculer l'activité a_c du carbone dans un acier non allié en équilibre avec une atmosphère de potentiel carbone $X = 0,9$.
- Exprimer la constante K en fonction des pressions partielles et de a_c .
 - Déterminer la valeur de $p(CO)$, puis en déduire la valeur de $p(CO_2)$ [en bar].
 - Déterminer la quantité de matière totale de gaz dans $1 m^3$ de l'atmosphère (mesurée dans les CNTP).
 - En déduire la quantité de matière de CO_2 présente dans $1 m^3$ de l'atmosphère, dans les CNTP.

Exercice n°5 - Sujet 2004 - Extrait de la 2nde partie

On veut cémenter par le méthane CH_4 une pièce en acier non allié. Le but de cette partie est de déterminer le rendement de la carburation.

La réaction s'écrit : $CH_4 = C_\gamma + 2 H_2$ réaction (1)

On admettra que seule cette réaction intervient par la suite.

- L'enthalpie libre standard de la réaction (1) s'exprime en fonction de la température absolue T par $\Delta_r G^\circ = 89\,980 - 109,4 \cdot T$ (Exprimée en $J \cdot mol^{-1}$. Donner la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction (1) à 920 °C. (On donne $R = 8,314 J^{-1} \cdot mol^{-1}$)
- Le potentiel carbone X de l'atmosphère utilisée est $X \% = 0,9$. Calculer l'activité a_c du carbone dans la zone superficielle de l'acier en équilibre avec l'atmosphère.
 La composition de l'atmosphère est telle que $p(CH_4) + p(H_2) = 0,4$ bar.
- Cette relation reste vraie, quelles que soient les réactions qui ont lieu dans le milieu de cémentation. On pose : $\beta = p(H_2) / p(CH_4)$
 - Donner l'expression de K en fonction des pressions partielles et de a_c .
 - Exprimer $p(H_2)$ et $p(CH_4)$ en fonction de β
 - En déduire l'expression de K en fonction de β et de a_c .
 - Montrer que $\beta = 229$.