Équilibres chimiques

Donnée pour l'ensemble des exercices : $R = 8{,}314\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ (ajuster le cas échéant à la valeur $R = 8{,}31\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ en fonction des données de l'exercice étudié).

2.1 Réactions standard de formation (★)

Donner la réaction standard de formation à 25 °C des espèces chimiques suivantes : $H_2O(\ell)$, $H_2O(g)$, $CO_2(g)$, $NH_3(g)$, $HCl(g)$, $SO_2(g)$ et $CH_3COOH(\ell)$.
Données : température de transition de phase sous p° : $\theta_{\alpha\to\beta}(S) = 95{,}6\ °C$. La variété allotropique α du soufre est stable sous la pression standard pour des températures inférieures à $\theta_{\alpha\to\beta}(S)$.

2.2 Dissolution et refroidissement (d'après CCP) (★)

Pour fabriquer un fixateur photographique, on utilise du thiosulfate de sodium pentahydraté $[Na_2S_2O_3{,}5H_2O](s)$, que l'on dissout dans de l'eau. On constate lors de la dissolution de ce sel une diminution de la température de la solution.

1. Écrire la réaction de mise en solution du sel (coefficient stœchiométrique algébrique relatif au sel égal à -1).

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de ce processus.

3. Pour préparer une solution de fixation, on dissout à la pression standard p°, $m = 200\ \text{g}$ de thiosulfate de sodium pentahydraté dans $V = 1{,}00\ \text{dm}^3$ d'eau. Calculer le transfert thermique mis en jeu lors de ce processus. On notera que la dissolution est totale.

4. Quelle doit être la température θ_e (exprimée en °C) de l'eau avant dissolution pour que la température en fin de dissolution soit de $\theta_f = 25{,}0\ °C$? On considère qu'il n'y a pas d'échange thermique avec le milieu extérieur de la solution. La capacité thermique de la solution est approximée à celle de l'eau liquide.

Données :

- enthalpies standard de formation à 298 K :

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}
$S_2O_3^{2-}(aq)$	−644,3
$Na^+(aq)$	−239,7
$[Na_2S_2O_3{,}5H_2O](s)$	−2602
$H_2O(\ell)$	−285,9

- capacité thermique molaire à pression constante : $C^\circ_{p,m}(H_2O(\ell)) = 75{,}3\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.
- masses molaires atomiques (en g·mol^{-1}) :
  $M(Na) = 23{,}0$; $M(S) = 32{,}1$; $M(O) = 16{,}0$; $M(H) = 1{,}00$;
- masse volumique de l'eau, considérée comme constante sur le domaine de température envisagé : $\rho = 996\ \text{kg·m}^{-3}$.

2.3 Température de flamme (Mines de sup) (★)

On s'intéresse ici à la réaction de grillage du sulfure de plomb PbS(s). Il s'agit de la réaction de combustion de PbS(s) (réaction avec $O_2(g)$) qui fournit PbO(s) et $SO_2(g)$. La réaction est supposée totale.

1. Écrire l'équation bilan de cette réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique égal à -1 pour PbS(s).

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K pour la réaction écrite question **1**.

3. On part d'un mélange PbS(s)/$O_2(g)$ dans les proportions stœchiométriques, à la température initiale $T_i = 298$ K. La réaction est menée de façon isobare adiabatique, calculer la température de flamme (température finale atteinte).

4. Reprendre le calcul de la question **3.** en supposant que le mélange initial est constitué d'air (80 % de diazote et 20 % de dioxygène). La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de PbS(s).

Données à 298 K.

Espèce	PbS(s)	$O_2(g)$	$N_2(g)$	PbO(s)	$SO_2(g)$
$C_{p,m}^\circ$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	−100,4	0	0	−217,9	−296,9

Les capacités calorifiques sont supposées indépendantes de la température.

2.4 Élaboration d'un ciment (Mines-Ponts PSI) (★)

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le *clinker* est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80 % de calcaire ($CaCO_3(s)$) et de 20 % d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

Le ciment est modélisé par la seule espèce : $[Ca_3SiO_5](s)$. La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :

$$2\,[Ca_3SiO_5]\,(s) \quad + \quad 6\,H_2O\,(liq) = [Ca_3Si_2O_7, 3H_2O]\,(s) \quad + \quad 3\,Ca(OH)_2\,(s) \qquad (1)$$

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ est appelée *portlandite*. On mélange $m_1 = 228{,}0$ g de ciment et $m_2 = 90{,}0$ g rapidement dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : $\Delta\theta = 15{,}0$ °C.

1. Calculer numériquement les quantités de matière en ciment et en eau (notées n_1 et n_2) initialement introduites.

2. En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.

3. Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à l'équation-bilan (1). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

Données : Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$)

Atome	H	O	Ca	Si
M / $g \cdot mol^{-1}$	1,00	16,0	40,0	28,0

Capacités thermiques $C_{p,m}^\circ$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$: 80 ($Ca(OH)_2(s)$) ; 340 ($[Ca_3Si_2O_7, 3H_2O](s)$) ; 75 ($H_2O(liq)$).

2.5 Température de flamme (Mines-Ponts) (★)

On étudie la réaction de combustion de l'éthyne (ou acétylène) $C_2H_2(g)$. La combustion de l'éthyne est une réaction avec le dioxygène conduisant à la formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau gazeuse. Cet exercice est à traiter sans calculatrice (ce qui explique les données volontairement fournies de façon approchée).

1. Écrire la réaction de combustion de l'éthyne avec le coefficient stœchiométrique algébrique de l'éthyne égal à -1.

On étudie la combustion d'un mélange stœchiométrique air/éthyne. Les gaz entrent à la température $T = 298$ K à la pression $p^\circ = 1$ bar dans la flamme, on considérera que le système évolue de manière adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 80 % de diazote et à 20 % de dioxygène (proportions molaires).

2. Exprimer, en fonction des données, l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne à 298 K, $\Delta_r H^\circ_{comb}$.

3. À l'aide d'un chemin thermodynamique que l'on explicitera, calculer la température des gaz (T_{flamme}) après combustion complète sous pression constante de 1 bar (température de flamme).

Données à 298 K :

Espèce	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	−390	−240	230	0	0
$C_{p,m}^\circ$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	40	40	40	30	30

2.6 Température finale atteinte dans un réacteur (d'après CCP) (★)

On souhaite évaluer la variation de température maximale ΔT_{max} pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé adiabatique, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement à 400 K dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction d'hydratation de l'éthylène en éthanol gazeux est supposée totale. L'équation bilan s'écrit :

$$C_2H_4\ (g) \quad + \quad H_2O\ (g) \quad = \quad C_2H_5OH\ (g).$$

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_p^{\text{réacteur}}$, vaut $500\ \text{J·K}^{-1}$. La capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol gazeux $C_{p,\text{m}}^{\circ}$(éthanol) est prise égale à $65\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$. L'enthalpie standard de réaction associée à la formation de l'éthanol gazeux est égale à $\Delta_r H^\circ = -45{,}6\ \text{kJ·mol}^{-1}$ à $T = 400\ \text{K}$. Les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température.
Calculer la variation de température maximale $\Delta T_{\max}$.

2.7 Silicium et nitrure de silicium (E3A MP) (★★)

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium Si_3N_4. La plus simple est la formation de Si_3N_4 solide par adsorption de diazote gazeux sur le silicium solide. Dans cette partie, il s'agit de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est de 1,00 bar.

Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits. Les phases solides sont non-miscibles et considérées pures. Les enthalpies standard de formation, entropies molaires standard et capacités calorifiques standard sont données à 298 K.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de Si_3N_4, notée (1), avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possible, dans le domaine de température T telle que : $298\ \text{K} < T < 1687\ \text{K}$.

2. Que vaut l'enthalpie standard de formation de Si(s) et de N_2(g) ? En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298\ \text{K}$.

3. Calculer l'entropie standard de réaction (1) à $T_0 = 298\ \text{K}$.

4. En déduire la valeur de $\Delta_r G^\circ$ (298 K), enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K puis la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction (1) à 298 K.

5. Que peut-on déduire de ce dernier résultat quant à l'avancement de la réaction (1) à 298 K ? Comment qualifie-t-on alors la réaction (1) ?

6. On réalise la réaction (1) sous une pression $p = 1{,}00\ \text{bar}$, en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques. La température initiale des réactifs est 298 K. Calculer la température finale du système en considérant la réaction (1) totale et adiabatique. Cette température peut-elle être atteinte en pratique dans une enceinte ?

7. Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. En fin de réaction, il reste 90 % de la quantité de matière initiale de diazote. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.

Données :

Composé	Si(s)	N_2(g)	Si_3N_4(s)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}		−744	
S_m° / J·K^{-1}·mol^{-1}	18,8	191	107
$C_{p,\text{m}}^\circ$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	23,9	27,9	95,0

Température de fusion du silicium sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1687\ \text{K}$.
Température de fusion du nitrure de silicium sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(Si_3N_4) = 2173\ \text{K}$.
Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

2.8 Traitement et combustion du biogaz (analyse de documents) (★★)

Document (d'après www.airliquideadvancedtechnologies.com et concours Mines)

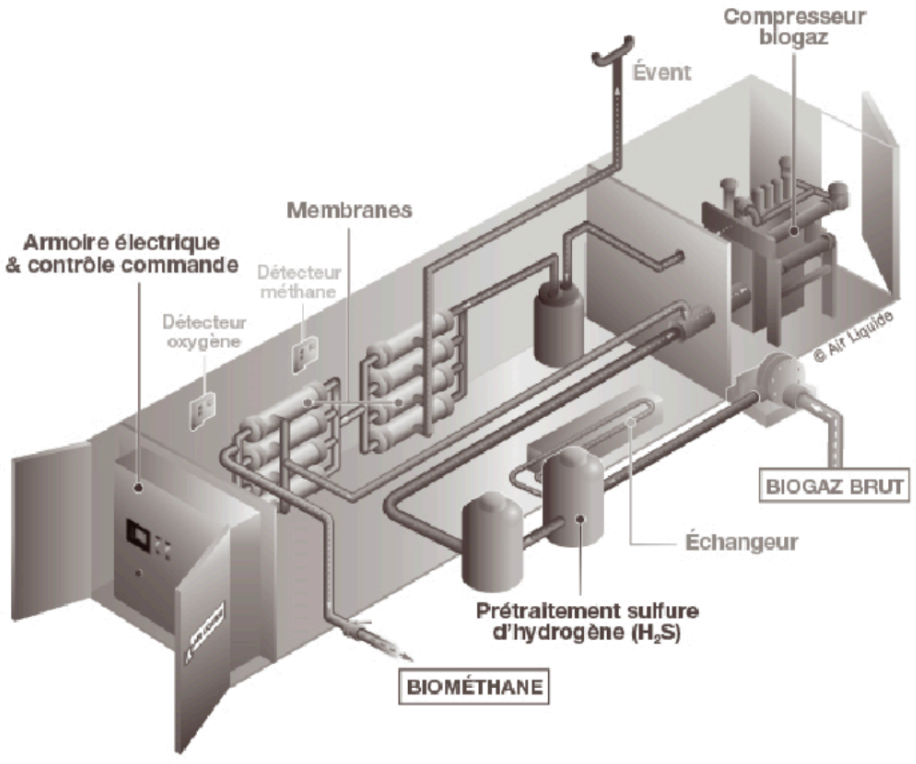
Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2, avec des quantités variables d'eau H_2O et de sulfure de dihydrogène H_2S (ou sulfure d'hydrogène).

Hormis quelques applications pour lesquelles le biogaz peut être utilisé directement, il est généralement purifié. L'épuration consiste à éliminer les éléments trace (H_2S, H_2O) mais également le dioxyde de carbone afin d'enrichir le biogaz en méthane. L'épuration se fait sous une pression égale à 10,0 bar et à la température de 300 K. La composition molaire du biogaz qui va être purifié est : 60 % de méthane, 39 % de dioxyde de carbone, 0,10 % de sulfure d'hydrogène et 0,90 % d'eau.

L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone. Elle est en général éliminée au final par condensation ou par passage dans un dessiccateur. La dissolution du dioxyde de carbone est telle que la concentration en CO_2 dissous (noté $CO_2(d)$) est proportionnelle à la pression partielle en dioxyde de carbone gazeux suivant la loi : $[CO_2(d)] = K_{CO_2} \dfrac{p(CO_2)}{p^\circ} c^\circ$, avec $p^\circ = 1$ bar et $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}. Au cours du trajet du biogaz et compte tenu des éventuelles variations de température, l'eau peut se condenser en gouttelettes. On donne la valeur numérique de la constante à 300 K : $K_{CO_2} = 2,5.10^{-2}$.

La technologie utilisée pour séparer les deux principaux composants du biogaz, le méthane et le dioxyde de carbone, peut faire intervenir l'utilisation de membranes polymères fabriquées par Air Liquide. Ce système performant génère un biométhane avec une teneur en CH_4 de l'ordre de 95 % (et 5 % de dioxyde de carbone). Air Liquide prend en charge, à travers sa proposition technique d'épuration du biogaz, toutes les étapes depuis la sortie du digesteur jusqu'à l'injection dans le réseau de gaz.

Schéma de principe d'une installation de traitement



Afin d'éliminer le sulfure d'hydrogène, on peut laver le gaz avec une solution contenant des amines. On utilise une solution de concentration $c = 0{,}10\ \text{mol·L}^{-1}$ en diéthanolamine (DEA) de formule $HN(CH_2CH_2OH)_2$. La dissolution du sulfure d'hydrogène est similaire à celle du dioxyde de carbone. La constante vaut $K_{H_2S} = 1{,}0.10^{-1}$.

1. Exprimer puis calculer la concentration $[CO_2(d)]$ des gouttelettes d'eau en contact avec le dioxyde de carbone dans le biogaz initial.

2. Écrire la réaction acido-basique dans laquelle $CO_2(d)$ est engagé. En déduire la valeur de la concentration des ions $H^+(aq)$ et en déduire le pH de cette solution. On négligera les propriétés acido-basiques des constituants chimiques autres que le dioxyde de carbone.

3. Écrire l'équation de la réaction entre le sulfure d'hydrogène et la DEA. Calculer sa constante d'équilibre. Déduire en quoi cette réaction permet d'éliminer H_2S du biogaz.

4. Écrire l'équation de la réaction de combustion du méthane et calculer son enthalpie standard de réaction à $T_0 = 300\ \text{K}$ (réaction entre le méthane et le dioxygène conduisant à du dioxyde de carbone et à de l'eau sous forme gaz dans les conditions évoquées).

5. Pour une quantité n_0 de biogaz purifié, dresser un bilan des quantités de matière avant et après la combustion.

6. En déduire l'expression littérale de la température finale atteinte T_f. En donner une valeur numérique approchée.

Données :

Constantes d'acidité à 298 K

$CO_2(d)/HCO_3^-$: $pK_{A1} = 6{,}4$ et HCO_3^-/CO_3^{2-} : $pK_{A2} = 10{,}3$. $DEAH^+/DEA$: $pK_A = 9{,}0$.

H_2S/HS^- : $pK'_{A1} = 7{,}0$ et HS^-/S^{2-} : $pK'_{A2} = 13{,}0$.

Enthalpies standard de formation à 300 K :

Composé	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-1{,}1.10^2$	$-3{,}9.10^2$	$-2{,}4.10^2$

Capacités thermiques molaires à pression constante à 300 K considérées comme constantes dans l'intervalle de température étudié :

Composé	$CH_4(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
$C^\circ_{p,m}$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	30	30	30	30	45

2.9 Synthèse de l'ammoniac (E3A PC) (★★★)

La synthèse de l'ammoniac NH_3, au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, HABER découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote et le dihydrogène :

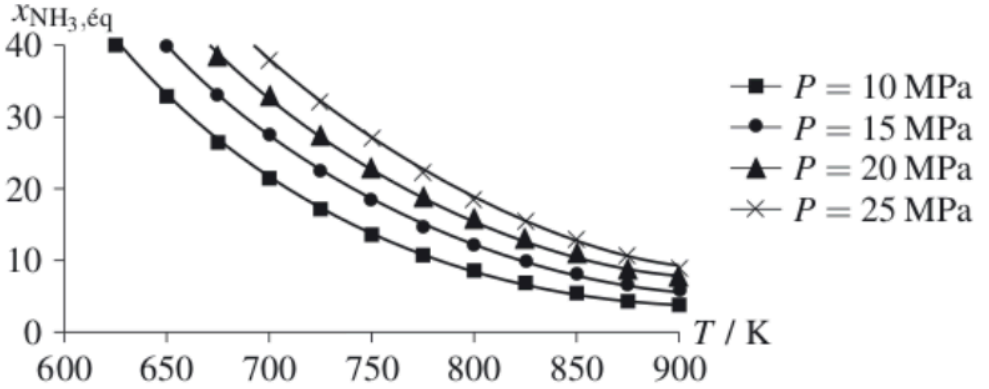
$$N_2\ (g) \quad + \quad 3\ H_2\ (g) \quad = \quad 2\ NH_3\ (g) \qquad (1)$$

Très vite, sous l'impulsion de BOSCH, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 000 tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre 8.10^6 Pa et 3.10^7 Pa.

Influence de la température et de la pression sur la composition à l'équilibre

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} à la sortie du réacteur. On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

Document 1 : Fraction molaire d'ammoniac à la sortie du réacteur



1. Indiquer à partir des courbes comment semble évoluer la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ lorsque la température augmente. Rappeler la relation de VAN'T HOFF et en déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

2. Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température T, à la pression p, contenant du diazote $N_2(g)$, du dihydrogène $H_2(g)$ et de l'ammoniac $NH_3(g)$. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

3. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot}, de la pression p et de la pression standard p°.

4. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.

5. Indiquer, en justifiant la réponse, comment évolue le quotient de réaction après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **2**.

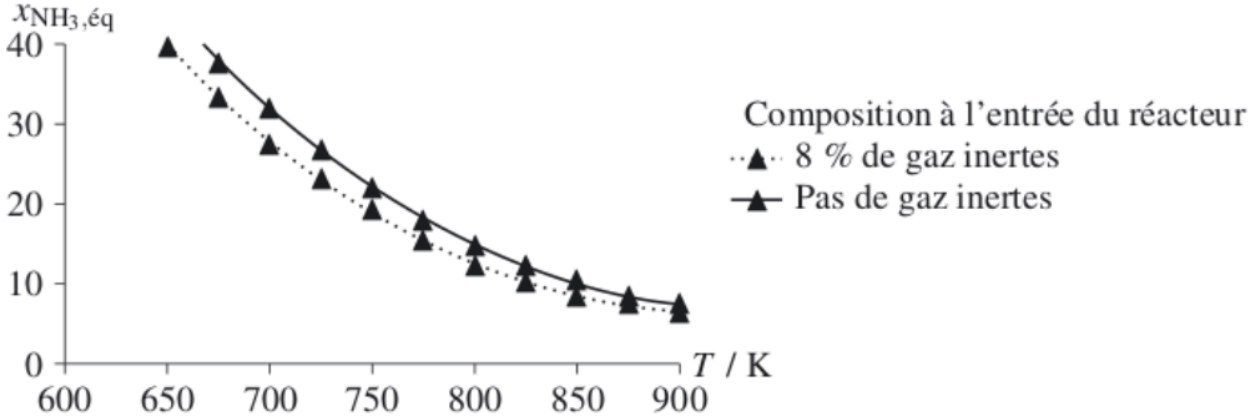
Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisé lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

Document 2 : Composition typique du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur

Dihydrogène $H_2(g)$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_2(g)$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon Ar(g)	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_4(g)$	$x_{CH_4} = 0,06$

Document 3 : Fraction molaire d'ammoniac à la sortie du réacteur à $P = 20$ MPa.



6. Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

7. Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

2.10 Synthèse de l'urée (Mines-Ponts PC) (★★)

L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C. L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol·L^{-1} en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

1. Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'exercice et en expliquant la méthode.

2. Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide vaut $-333{,}2$ kJ·mol^{-1}. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

La réaction de formation de l'urée s'écrit :

$$2\,NH_3\,(g) \quad + \quad CO_2\,(g) \quad = \quad OC(NH_2)_2\,(s) \quad + \quad H_2O\,(liq).$$

3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

4. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280 K; 350 K].

5. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50 °C. Déterminer la température d'inversion T_i, c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$.

6. Comment varie la constante de réaction en fonction de la température ? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

7. Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale ? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 mol d'ammoniac et 2 mol de dioxyde de carbone à 323 K.

8. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction ξ_e et de la pression totale p à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90 % (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

Données (arrondies, calculs à opérer sans calculatrice dans le sujet d'origine)
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.
Enthalpies standard de sublimation à 298 K :

Composé	C(s)	urée(s)
$\Delta_{sub}H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	720	110

Énergies de liaison à 298 K :

Liaison	H–H	C–N	N–H	C=O	O=O	N≡N
D / kJ·mol^{-1}	431	293	389	735	494	946

Composé	NH_3(g)	CO_2(g)	H_2O(liq)	urée(s)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	−46,1	−393,5	−285,8	−333,2
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	192,3	213,6	69,9	104,6

2.11 Énergies réticulaires (d'après E3A) (★★)

1. Préciser l'état standard de référence du calcium et celui du fluor à 298 K. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation de la fluorine CaF_2(s) à 298 K.
L'énergie réticulaire de CaF_2 notée $\Delta_{rét}H^\circ$ correspond à l'enthalpie standard de réaction associée au bilan :

$$CaF_2\ (s) \quad = \quad Ca^{2+}\ (g) \quad + \quad 2\ F^-\ (g).$$

2. Déterminer l'énergie réticulaire $\Delta_{rét}H^\circ$ en fonction de A, $\Delta_{sub}H^\circ(Ca)$, $\Delta_f H^\circ(CaF_2, s)$, I_1, I_2, D, puis calculer $\Delta_{rét}H^\circ$. A désigne l'affinité électronique du fluor, $\Delta_{sub}H^\circ(Ca)$, l'enthalpie standard de sublimation du calcium ; l'énergie de dissociation de la liaison F-F est notée D. I_1 et I_2 désignent les enthalpies standard de première et de deuxième ionisation du calcium.
L'affinité électronique de X exprimée en kJ·mol^{-1} correspond à l'enthalpie standard associée à la réaction :

$$X^-\ (g) \quad = \quad X\ (g) \quad + \quad e^-\ (g)$$

les enthalpies standard de première/deuxième ionisation de X sont associées aux réactions :

$$X\ (g) \quad = \quad X^+\ (g) \quad + \quad e^-\ (g)$$

et :

$$X^+\ (g) \quad = \quad X^{2+}\ (g) \quad + \quad e^-\ (g).$$

3. Comparer la valeur obtenue à celle de $CaCl_2$, $CaBr_2$ et CaI_2. Proposer une explication.

Données à 298 K :
$I_1 = 589{,}8\ \text{kJ·mol}^{-1}$, $I_2 = 1\,145{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$, $A = 343{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$, $D = 155{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$,
$\Delta_{sub}H^\circ(Ca) = 177{,}8\ \text{kJ·mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(CaF_2(s)) = -1228{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$.
Énergies réticulaires en kJ·mol^{-1} : 2258 ($CaCl_2$) ; 2176 ($CaBr_2$) ; 2074 (CaI_2).

2.12 Énergie de liaison (Mines de sup) (★)

La réaction de synthèse de l'ammoniac s'effectue à partir de dihydrogène et de diazote selon la réaction suivante :

$$N_2\ (g) \quad + \quad 3\ H_2\ (g) \quad = \quad 2\ NH_3\ (g).$$

1. Exprimer l'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H^\circ$ (298 K) en fonction des énergies de liaison $E(N \equiv N)$, $E(N-H)$ et $E(H-H)$. Calculer ensuite *numériquement* $\Delta_r H^\circ$ (298 K). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2. Déduire de la question précédente la valeur de l'enthalpie de formation de l'ammoniac $\Delta_f H^\circ$ (NH_3) à 298 K. Justifier la réponse.

Données : énergies de liaison à 298 K :
$E(N \equiv N) = 940\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $E(N-H) = 380\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $E(H-H) = 430\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

2.13 Énergie de liaison (banque PT) (★★)

1. Exprimer l'enthalpie standard de la réaction suivante, à 298 K, en fonction de l'énergie de liaison O-H et des énergies de liaison H-H et O=O.

$$H_2O\ (g) \quad = \quad H_2\ (g) \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g).$$

Calculer numériquement l'énergie de liaison O-H.

2. En admettant que le résultat trouvé précédemment pour l'énergie de liaison O-H est encore valable dans le cas du peroxyde d'hydrogène H-O-O-H, en déduire à 298 K l'énergie de liaison O-O.

3. Comparer les énergies de liaisons O-H et O-O. Qu'en déduire quant à la réactivité du peroxyde d'hydrogène ?

Données à 298 K.
Enthalpies standard de formation :
$\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(H_2O_2(g)) = -140{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.
Énergies de liaisons (enthalpies standard de dissociation de liaison) :
$D(H-H) = 432{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $D(O=O) = 494{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ (liaison double O=O).

2.14 Température finale atteinte (d'après Mines-Ponts) (★★)

On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces Al, Al_2O_3, Cr et Cr_2O_3 sont non miscibles.

1. Écrire l'équation bilan de la réduction de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3(s)$ par l'aluminium Al(s) à 300 K, avec un coefficient stœchiométrique algébrique relatif à $Cr_2O_3(s)$ égal à -1. Tous les constituants sont pris à l'état solide.

2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome $Cr_2O_3(s)$ et 1,80 mol d'aluminium Al(s) à 300 K. La réaction de réduction est totale et instantanée, calculer la quantité de chrome obtenue.

On suppose que la chaleur dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine Al_2O_3 se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction, pour un système isolé.

3. Calculer la température finale atteinte T_f. L'hypothèse de calcul était-elle correcte ? On prendra pour capacités calorifiques molaires moyennes sur l'intervalle de température utile : 40 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ pour le chrome (liquide ou solide) et 120 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ pour l'alumine (liquide ou solide).

4. Sachant que la densité de l'alumine liquide est nettement inférieure à celle du chrome liquide, pourquoi est-il intéressant industriellement d'obtenir le chrome et l'alumine à l'état liquide ?

Données :

Formule	Al(s)	$Al_2O_3(s)$	Cr(s)	$Cr_2O_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	0	−1700	0	−1140
$\Delta_{fus} H^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	10	110	20	

Températures de fusion : 933 K pour Al, 2323 K pour Al_2O_3, 2183 K pour Cr et 2713 K pour Cr_2O_3. On indique que l'enthalpie standard de fusion de X, notée $\Delta_{fus} H^\circ(X)$, correspond à l'enthalpie standard de réaction :

$$X\ (s) \quad = \quad X\ (\ell).$$

2.15 Hydroxylamine et ion hydroxylaminium (★)

En milieu aqueux et à pH acide, l'hydroxylamine NH_2OH est susceptible de fixer un proton pour donner l'ion hydroxylaminium NH_3OH^+ selon un équilibre instantané (réaction de protonation) :

$$NH_2OH\ (aq) \quad + \quad H^+\ (aq) \quad = \quad NH_3OH^+\ (aq).$$

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

2. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.

3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de protonation de l'hydroxylamine à 298 K.

4. Dans un ouvrage de Chimie Analytique, on a noté que le pK_A en milieu aqueux à 298 K du couple NH_3OH^+/NH_2OH est égal à 6,0. Y a-t-il compatibilité entre les deux types d'informations ? Justifier.

Données : Les espèces sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	NH_2OH	NH_3OH^+	H^+
$\Delta_f H^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	−90,71	−128,30	0
$\Delta_f G^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	−23,35	−57,61	0

2.16 Le soufre à l'état gazeux (★★)

L'élément soufre à l'état gazeux est sous forme S_m. Pour déterminer la valeur de m, on considère l'équilibre de dissociation de la molécule de sulfure de dihydrogène H_2S en S_m et H_2, en phase gazeuse. À la température $T = 1362$ K, l'équilibre est atteint sous une pression totale de 1,00 bar à partir de H_2S pur, la pression partielle de dihydrogène est alors de 0,235 bar, le taux de dissociation du sulfure d'hydrogène est de 26,5 %.

1. Écrire l'équilibre relatif à la dissociation du sulfure de dihydrogène avec $\nu_{H_2S} = -1$.

2. Déterminer la valeur numérique de m.

3. Déterminer la constante d'équilibre K° à la température considérée.

2.17 Solubilité de la calcite (★)

Soit la réaction :

$$\mathrm{CaCO_3\ (s)} \quad = \quad \mathrm{Ca^{2+}\ (aq)} \quad + \quad \mathrm{CO_3^{2-}\ (aq)}.$$

1. À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à 298 K.

2. En déduire le produit de solubilité de la calcite.

Données à $T = 298$ K : Les espèces sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	$\mathrm{CaCO_3(solide)}$	$\mathrm{Ca^{2+}}$	$\mathrm{CO_3^{2-}}$
$\Delta_f G^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-1128,8$	$-553,5$	$-527,9$

2.18 Les chlorures de phosphore (d'après concours véto) (★★)

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dissociation :

$$\mathrm{PCl_5\ (g)} \quad = \quad \mathrm{PCl_3\ (g)} \quad + \quad \mathrm{Cl_2\ (g)}.$$

À 250 °C (523 K), sous une pression de $p_T = 1,0$ bar, la densité du mélange gazeux obtenu par chauffage du pentachlorure de phosphore pur est $d = 3,90$.

1. Calculer la valeur de α, coefficient de dissociation de $\mathrm{PCl_5}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K°.

2. Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression $p_T = 4,0$ bar ? Le résultat sera fourni en pourcentage molaire de chacune des espèces gazeuses.

3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction considérée, ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température.

4. Établir l'expression $\ln K^\circ = f(T)$ pour l'équilibre considéré.

5. À quelle température faut-il opérer, sous $p_T = 1,0$ bar, pour que le coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore à l'équilibre soit de 99 % ?

Données :

Espèces chimiques	$\mathrm{PCl_5(g)}$	$\mathrm{PCl_3(g)}$	$\mathrm{Cl_2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	$-374,9$	$-287,0$	0

Masses molaires (en g·mol^{-1}) : 35,5 (Cl) ; 31,0 (P) ; 29,0 (air).

2.19 Procédé de contact (d'après Centrale-Supélec) (★★)

L'oxyde $V_2O_5(s)$ est utilisé comme catalyseur dans la synthèse du trioxyde de soufre (procédé de contact). L'équilibre est noté :

$$2\ SO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ SO_3\ (g)$$

et l'enthalpie standard de réaction vaut à 298 K $\Delta_r H^\circ = -198\ \text{kJ·mol}^{-1}$.
On mélange à la température $\theta_1 = 767\ °C$ (1040 K) et sous la pression de 1,0 bar, maintenue constante, 3,0 mol de trioxyde de soufre SO_3, 2,0 mol de dioxyde de soufre SO_2 et de l'air (1,0 mol de dioxygène O_2 et 4,0 mol de diazote N_2) dans une enceinte adiabatique. À la température $\theta_1 = 767\ °C$, l'affinité chimique standard $\mathscr{A}^\circ$ vaut $0{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

1. Que représente la température $\theta_1 = 767\ °C$? Indiquer la valeur de la constante d'équilibre K_1°. Dans quel sens évolue le système initialement mélangé ?

2. On considère maintenant le système à la température θ_2 et sous $p = 1{,}0$ bar constante. Le mélange est constitué initialement par 1,0 mol de dioxyde de soufre SO_2, 1,0 mol de dioxygène O_2, 4,0 mol de diazote N_2. Après réaction, l'équilibre étant réalisé, la constante d'équilibre est $K_2^\circ = 264$. Calculer la valeur de la température θ_2.

3. Montrer que la valeur α du taux de conversion du dioxyde de soufre SO_2 est donnée par $\alpha = 0{,}84$. On indique que le taux de conversion est défini par le rapport entre la quantité de matière en trioxyde de soufre à l'équilibre et la quantité de matière initiale en dioxyde de soufre.

4. Préciser l'intérêt d'utiliser le catalyseur $V_2O_5(s)$ dans cette synthèse.

2.20 Variation d'enthalpie libre au cours d'une réaction (★★★)

On considère l'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène (réaction de DEACON) selon :

$$2\ HCl\ (g) \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \qquad = \qquad H_2O\ (g) \quad + \quad Cl_2\ (g).$$

Cette réaction présente un intérêt industriel important dans le cas d'un couplage avec des réactions de chloration de produits organiques. Le dichlore est le réactif des processus de chloration et le chlorure d'hydrogène est le produit obtenu. La réaction de DEACON permet de recycler le chlorure d'hydrogène en dichlore.

1. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K et à 600 K.

2. À pression constante $p = 1$ bar et à la température $T = 600$ K, $n_0 = 1$ mol de dioxygène et $n_0 = 1$ mol de chlorure d'hydrogène réagissent pour conduire à un état d'équilibre. Vérifier que les valeurs suivantes des pressions partielles à l'équilibre sont effectivement solutions (approchées) du problème :
$p_{H_2O} = 0{,}258$ bar ; $p_{Cl_2} = 0{,}258$ bar ; $p_{O_2} = 0{,}436$ bar ; $p_{HCl} = 0{,}048$ bar.

3. On souhaite calculer la variation d'enthalpie libre ΔG pour l'étude précédente entre l'état initial et l'état final d'équilibre. Montrer que :

$$\Delta G = n_0 RT \ln\left(\frac{p_{HCl}\, p_{O_2}}{p_{HCl,0}\, p_{O_2,0}}\right)$$

avec p_{HCl} et p_{O_2}, pressions à l'équilibre et $p_{HCl,0}$ et $p_{O_2,0}$, pressions initiales.

4. Calculer la valeur de ΔG pour l'étude précédente.

5. Calculer la valeur de ΔH et ΔS pour l'étude précédente

Données à 298 K *:*

Espèces chimiques	HCl(g)	O_2(g)	H_2O(g)	Cl_2(g)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ·mol^{-1}	−92,3	0	−241,8	0
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	186,8	205,0	188,7	223,0

2.21 Dépôt de nickel (banque PT) (★★)

En aéronautique, on envisage de fabriquer des ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute détérioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation :

$$Ni(CO)_4\ (g) \quad = \quad Ni\ (s) \quad + \quad 4\ CO\ (g).$$

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_1$ à 298 K.

2. En déduire, dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_1$ exprimée en J·mol^{-1}, à la température T, exprimée en kelvin.

3. On appelle α le coefficient de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre ; α est aussi le taux d'avancement de la réaction de décomposition de $Ni(CO)_4$(g) à l'équilibre si, dans l'état initial, on part uniquement de $Ni(CO)_4$(g). Montrer que α dépend de la pression totale p à l'équilibre et de la température T à laquelle on travaille ; expliciter la relation entre α, p et la constante d'équilibre K° de la réaction étudiée.

4. À quelle température T_1, $\alpha = 0,05$ sous la pression totale $p = 1$ bar ? À quelle température T_2, $\alpha = 0,95$ sous la pression totale $p = 1$ bar ? En déduire le domaine de température dans lequel doit s'effectuer la décomposition du nickel carbonyle sous $p = 1$ bar.

Données à 298 K *:*

Espèces chimiques	$Ni(CO)_4$(g)	Ni(s)	CO(g)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ / kJ·mol^{-1}	−602	0	−111
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	409	30	198