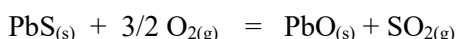


THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Vous ne traiterez pas les questions demandant un calcul de variance, cette notion étant sortie du programme en 2023.

TC 1 : Grillage du sulfure de plomb. (Centrale)

Le minerai de plomb contient essentiellement le sulfure de plomb PbS, encore appelé la galène. La première étape d'obtention d'un métal à partir d'un minerai sulfuré est d'éliminer le soufre pour former un oxyde qui sera ensuite réduit ; cette opération s'appelle le grillage du sulfure. Dans le cas du plomb, la réaction associée, qui est totale, s'écrit :



Afin de décomposer le produit parasite PbSO₄ qui se forme au cours du grillage et d'obtenir ce bilan, la température de réaction doit être au moins égale à 950°C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C, température de fusion de PbS.

- 1- Donner le numéro atomique du plomb Pb, sachant qu'il se trouve à la 6^e ligne et à la 14^e colonne du tableau périodique.
- 2- On admet que la galène PbS cristallise dans une structure du même type que NaCl. Déterminer alors la densité de la galène.
Note : l'examinateur a redonné au candidat la structure du NaCl.
- 3- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K. Que pouvez-vous en conclure ?
- 4- Cette enthalpie standard vaut - 421,1 kJ.mol⁻¹ à 1223 K. Commenter.

Les réactifs sont le minerai et l'air (80% de diazote et 20% de dioxygène) et seul x% du minerai est composé de galène PbS, le reste étant appelé la gangue. Le minerai et le dioxygène présent dans l'air sont introduits dans le réacteur en proportions stœchiométriques à la température de 298K et on souhaite que la réaction ait lieu à 1223 K.

- 5- En considérant schématiquement que l'énergie dégagée par la réaction sert à chauffer les réactifs entrants, calculer la valeur de x permettant aux réactifs d'atteindre 1223 K.

Données :

- Masse molaire de la galène : 239,3 g.mol⁻¹
- Rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$; $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$
- Constante d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	Capacité thermique molaire standard à pression constante C_{pm}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) (*)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)
PbS _(s)	49,5	-100,4
O _{2(g)}	29,4	0
N _{2(g)}	29,1	0
PbO _(s)	45,8	-217,4
SO _{2(g)}	39,9	-296,8

Capacité thermique molaire standard de la gangue : 48 J.K⁻¹.mol⁻¹

(*) supposées constantes dans l'intervalle de température considéré.

TC 2 : Synthèse du trioxyde de soufre (1). (Centrale)

Données :

Espèce	Capacité thermique molaire standard à pression constante C_{pm}^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298 K ($kJ.mol^{-1}$)	Entropie molaire standard S_m^0 à 298 K ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
O ₂ (g)	34,2	0	205,0
N ₂ (g)	31,2	0	191,5
SO ₂ (g)	51,1	-296,9	248,0
SO ₃ (g)	76,6	-395,7	256,6

On s'intéresse à l'obtention du trioxyde de soufre selon le bilan : $2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$

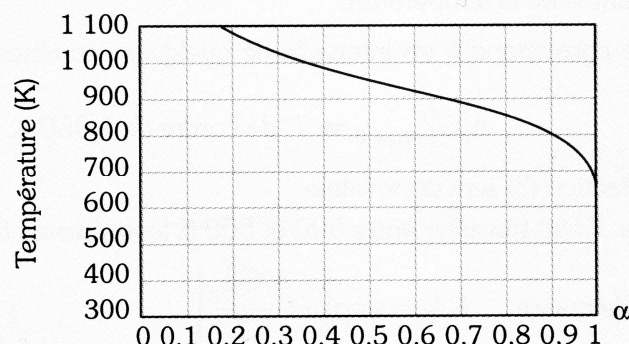
Industriellement, la réaction peut être réalisée aux alentours de 693 K et sous 1 bar, en présence du catalyseur V₂O₅ (oxydation catalytique). Elle se fait dans un réacteur alimenté par un mélange {6,5% de SO₂(g); 11,5% de O₂(g); 82% de N₂(g)} qui provient directement d'un four où a été réalisé le grillage d'un minerai de sulfure de plomb (PbS).

A- Optimisation des paramètres.

- 1- Calculer la variance de l'équilibre et en déduire quels paramètres peuvent a priori être optimisés.
- 2- A l'aide des données thermodynamiques et en utilisant l'approximation d'Ellingham, calculer la constante d'équilibre K^0 de la réaction à 693 K, puis discuter l'influence de la température sur l'équilibre ; on proposera une plage de température optimable pour réaliser la réaction et on expliquera le choix effectué industriellement.

Un calcul complet donne $K^0(693 K) = 2,11 \cdot 10^5$, valeur que l'on adoptera dans la suite.

- 3- Calculer le taux de conversion théorique α de SO₂(g) en SO₃(g) lors de cette synthèse industrielle. Confronter au relevé ci-contre.
- 4- Discuter l'influence de la pression totale, de la pression de O₂(g) et la pression de N₂(g) sur l'équilibre ; les choix industriels optimisent-ils la réaction de ce point de vue ?
- 5- Quelles devrait être la composition du mélange réactionnel entrant dans le réacteur pour optimiser la proportion de SO₃(g) dans le mélange obtenu en sortie ?



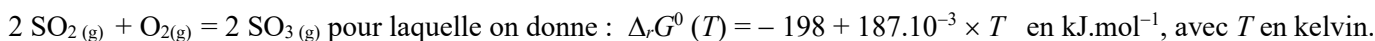
B- Aspects industriels.

En pratique, le mélange réactionnel passe successivement dans quatre compartiments catalytiques isobares et adiabatiques ; il entre dans le premier compartiment à 693 K et 1 bar et le taux de conversion obtenu en sortie de ce compartiment est de 65%.

- 1- Pourquoi n'obtient-on pas le taux de conversion calculé à la question 1.c) ?
- 2- En supposant que ce taux de conversion est le même pour chaque compartiment, déterminer le nombre de compartiments nécessaire pour obtenir un taux de conversion final supérieur à 99%.
- 3- Calculer la température du mélange gazeux en sortie du premier compartiment. Peut-on envoyer directement ce mélange dans le second compartiment ? Discuter.

TC 3 : Synthèse du trioxyde de soufre (2). (type Centrale)

On peut obtenir du trioxyde de soufre via la réaction :



On s'intéresse ici à une synthèse industrielle effectuée vers 430°C, sous une pression de 1,0 bar, avec du dioxygène apporté par l'air et en proportions stœchiométriques avec le dioxyde de soufre.

I- Choix de la composition initiale.

- 1- En raisonnant à partir d'un état initial constitué de λ mol de O_2 pur et de $1 - \lambda$ mol de SO_2 , déterminer la valeur de λ qui optimise l'avancement à l'équilibre à T et P fixés.
- 2- En supposant maintenant l'équilibre atteint à partir d'un mélange stœchiométrique de O_2 pur et SO_2 à l'état initial, discuter l'influence d'un ajout de diazote à T et P fixés.
- 3- Conclure sur la composition théoriquement optimale et discuter les choix industriels.

II- Choix de la température.

Du point de vue thermodynamique, a-t-on intérêt à élever ou à diminuer la température afin d'améliorer le taux de conversion de $\text{SO}_2(\text{g})$ en $\text{SO}_3(\text{g})$?

- 1- Du point de vue thermodynamique, a-t-on intérêt à élever ou à diminuer la température afin d'améliorer le taux de conversion de $\text{SO}_2(\text{g})$ en $\text{SO}_3(\text{g})$? Et du point de vue cinétique ? Comment interpréter le choix industriel d'une température de 430°C ?
- 2- Si la réaction se fait sous contrôle thermodynamique dans les conditions indiquées en préambule, calculer le taux de conversion de $\text{SO}_2(\text{g})$ en $\text{SO}_3(\text{g})$.

En pratique, le temps de séjour des gaz dans le réacteur ne peut dépasser une durée de l'ordre de quelques minutes. Le taux de conversion ne dépasse alors pas 1% en l'absence de catalyseur. En revanche, en présence d'un catalyseur bien choisi, on peut obtenir le taux de conversion calculé à la question précédente avec un temps de séjour d'environ 2 minutes.

- 3- Si l'on avait choisi de travailler à 300°C, le temps de séjour aurait-il dû être plus long ou plus court que 2 minutes ?

III- Choix de la Pression.

Discuter l'influence de la pression sur l'équilibre étudié puis interpréter le choix industriel d'un réacteur fonctionnant sous la pression atmosphérique.

TC 4 : Formation d'ammoniac. (Début d'un exercice de Centrale 1)

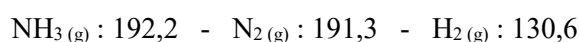
On s'intéresse à la synthèse de l'ammoniac selon la réaction : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

Une enceinte fermée et à la température constante de 400 K est séparée par une paroi en deux compartiments de volumes 1,0 L. Le premier compartiment contient $\text{H}_2(\text{g})$ pur à une pression de 3,0 bar, le deuxième $\text{N}_2(\text{g})$ pur à une pression de 1,0 bar.

- 1- Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction, puis déterminer l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre.
- 2- On enlève la séparation au sein de l'enceinte. Calculer le degré d'avancement à l'équilibre de la réaction, l'avancement à l'équilibre, puis les pressions partielles à l'équilibre.

Données à 298 K : Enthalpie standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$: $-46,19 \text{ kJ/mol}$

Entropies molaires standard en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:



TC 5 : Dissociation de la vapeur d'eau. (CCINP)

On chauffe de la vapeur d'eau pure sous une pression de 1 bar. Le seul équilibre qui intervient est : $2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ et ces trois gaz se comportent comme des gaz parfaits.

- 1- A 1500 K, la fraction molaire de H_2 à l'équilibre dans le mélange est de 0,192 % ; à 2000 K, cette fraction molaire vaut 6,0 %. Calculer les constantes d'équilibre à ces deux températures.
- 2- A partir des résultats précédents, déterminer l'enthalpie standard de réaction, en supposant que celle-ci dépend peu de la température. Confronter aux données thermodynamiques fournies.
- 3- Calculer l'entropie standard de réaction et commenter.
- 4- En réalité, à l'équilibre précédent se superpose l'équilibre de dissociation de l'eau en dioxygène et radical OH : $2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}_{(g)}$. Montrer que l'importance relative de cet équilibre est d'autant plus grande que la température est élevée.

Données à 298 K : Enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: $-241,6 \text{ kJ/mol}$
 Enthalpie standard de formation du radical $\text{OH}_{(g)}$: $42,0 \text{ kJ/mol}$
 Capacités thermiques molaires standard à pression constante :
 $\text{H}_2\text{O} : 30,5 \quad - \quad \text{O}_2 : 34,6 \quad - \quad \text{H}_2 : 27,7 \quad (\text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

TC 6 : Formation et dissociation du chlorure d'hydrogène. (X)**1- Formation.**

On s'intéresse à la formation du chlorure d'hydrogène dans un réacteur monobare, selon la réaction totale :
 $1/2 \text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{Cl}_{2(g)} = \text{HCl}_{(g)}$

Le réacteur est initialement rempli de $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$ dans les proportions (1/4 ; 3/4), avec une pression totale de 1 bar et une température de 298 K.

Déterminer la température maximale atteinte au cours de la réaction.

Données : Enthalpie standard de la réaction à 298 K : $-92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Les capacités thermiques molaires standard des gaz diatomiques s'écrivent, en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: $C_{p,m}^0(T) = a + 1,5 \cdot 10^{-3} T$
 avec T en kelvin et un coefficient a qui dépend du gaz :
 $\text{H}_2 : a = 29,2 \quad - \quad \text{Cl}_2 : a = 34,3 \quad - \quad \text{HCl} : a = 29,5 \quad (\text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

2- Dissociation.

On s'intéresse maintenant à la dissociation du chlorure d'hydrogène dans un réacteur monobare, selon la réaction totale : $\text{HCl}_{(g)} = 1/2 \text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{Cl}_{2(g)}$

On suppose que la constante de réaction vérifie la loi suivante : $\ln K^0(T) = -11,0 \cdot 10^3 / T - 3,09 + 0,271 \ln T$, avec T en kelvin

- a) Définir et calculer la variance du système.
- b) Calculer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$.
- c) Donner le taux de dissociation du chlorure d'hydrogène à 800 K, 1000 K, 1200 K.

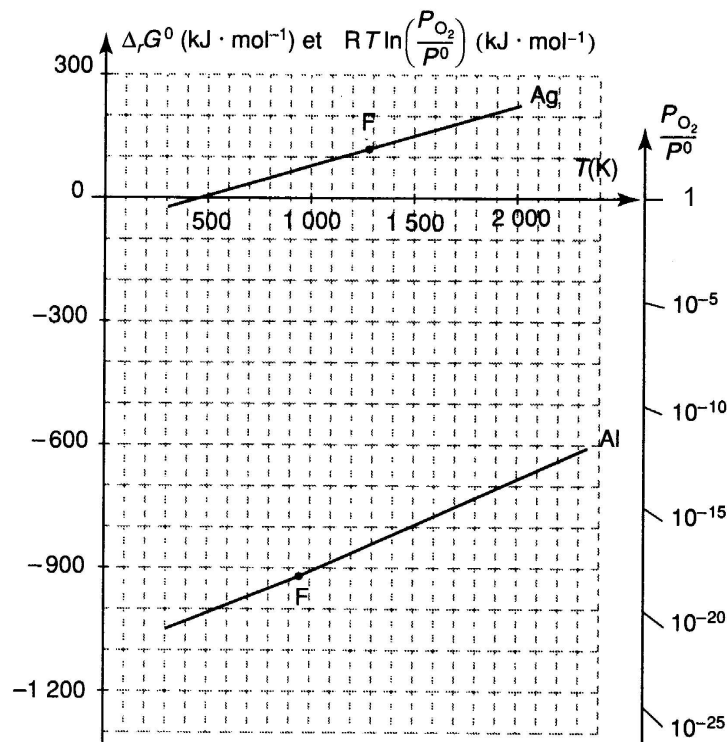
Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

TC 7 : Oxydation d'un métal en voie sèche.

On étudie ici sous quelles conditions de température et de pression, un métal peut être oxydé suivant la réaction
 Métal + O₂ = Oxyde [1]

Le tracé des diagramme d'Ellingham de l'argent et de l'aluminium (pour une mole de dioxygène) est reproduit sur la figure ci-contre.

Il s'agit d'un diagramme d'état du système où l'on porte la température T en abscisse et la quantité $RT \cdot \ln \left[\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} \right]$ en ordonnée. On y ajoute les courbes d'équation $\Delta_r G^\circ = f(T)$ associées aux équilibres d'oxydation des différents couples Métal / Oxyde, écrits pour une mol de O₂ (tel l'équilibre [1] ci-dessus) ; ces courbes sont appelées courbes d'Ellingham des couples Métal / Oxyde.

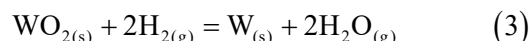


- 1- Rappeler les conditions de l' « approximation d'Ellingham ». Que représente sur ce diagramme l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ? Comment explique-t-on un changement de pente sur une courbe d'Ellingham ?
- 2- Justifier que la courbe d'Ellingham d'un couple joue le rôle de **frontière de stabilité** entre le métal et l'oxyde dans le diagramme d'Ellingham. Quel autre diagramme d'état de ce type connaissez-vous ?
- 3- A partir d'arguments qualitatifs, décrire les conséquences d'une augmentation de température à pression constante, puis d'une augmentation de pression à température constante, sur la stabilité d'un métal.
- 4- Sur le même graphique tracer le graphe de $RT \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes : $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ et $P_{\text{O}_2} = 10^{-10} \text{ bar}$
 Puis, en exploitant ces graphes et en utilisant les résultats de la question 2, discuter votre réponse à la question 3.
- 6- A partir du diagramme et en reportant les éventuels tracés nécessaires, répondre aux questions suivantes :
 - 6a- Dans quelle gamme de température peut-on trouver l'argent sous forme solide et non oxydée à l'air libre ?
 Même question pour l'aluminium.
 - 6b- A température fixée, on appelle pression de corrosion la pression partielle de dioxygène associée à l'équilibre du métal et de l'oxyde.
 Comment doit-on choisir la pression partielle en dioxygène pour que le métal ne soit pas oxydé ?
 Déterminer la pression de corrosion de l'argent et de l'aluminium à température ambiante puis à 1600K ; commenter.
 - 6c- Sachant que pour la plupart des métaux la réaction de formation de l'oxyde est fortement exothermique, expliquer pourquoi ces métaux s'oxydent spontanément à l'air libre.
 Comment protéger ces métaux de l'oxydation ?

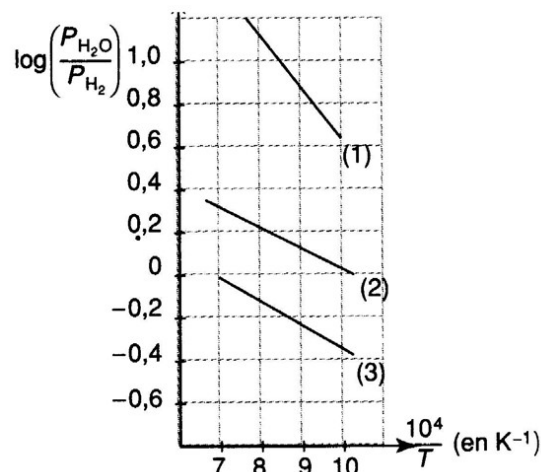
TC 8 : Elaboration de la poudre de tungstène métallique.

La réduction du trioxyde de tungstène WO_3 par H_2 est le procédé le plus utilisé pour élaborer de la poudre de tungstène métallique avec un haut degré de pureté.

La réduction du trioxyde de tungstène WO_3 en métal W se fait par l'intermédiaire de deux oxydes W_4O_{11} et WO_2 selon les trois équations de réaction :



Les opérations se produisent dans un four électrique dit « à passage » dans lequel on observe un double mouvement : le dihydrogène très pur et très sec à l'entrée, en large excès, passe à contre-courant sur la matière disposée dans des nacelles métalliques qui circulent en sens inverse. Les réactions se font sous la pression atmosphérique. Les contraintes thermodynamiques et cinétiques conduisent à mener les opérations entre 700 et 1200°C. Dans ce domaine de température, le métal et ses oxydes sont tous solides et non miscibles. Le dihydrogène et l'eau sont considérés comme des gaz parfaits. Le diagramme ci-contre est le diagramme d'équilibre de ce système dans le domaine de température cité. On appliquera l'approximation d'Ellingham.



$$(1) \log\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = -\frac{2468}{T} + 3,15$$

$$\text{avec } (2) \log\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = -\frac{817}{T} + 0,880$$

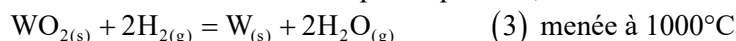
$$(3) \log\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = -\frac{1111}{T} + 0,845$$

1- Calculer les nombres (ou degrés) d'oxydation de l'élément tungstène dans le métal et ses oxydes. Justifier que chaque étape est une réduction par le dihydrogène.

2a- Dans le domaine de température proposé, les équilibres sont-ils successifs ou simultanés ? Justifier la réponse.

2b- Noter sur le diagramme les domaines d'existence des différents solides en justifiant l'attribution.

3- On s'intéresse à la dernière étape uniquement, s'est-à-dire la transformation d'équation de réaction



3a- Evaluer dans le domaine de température proposé, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^0(T)$,

l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^0$ de la réaction (3).

Commenter le signe de $\Delta_r H_3^0$ et la faible valeur de $\Delta_r S_3^0$.

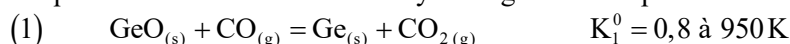
3b- Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K_3^0 à 1000°C. Commenter.

3c- Donner une condition sur le rapport des pressions partielles en eau et en dihydrogène pour que la réaction se produise dans le sens souhaité. Justifier alors l'intérêt de l'excès de dihydrogène et de la technique dite à contre-courant. Cette conduite opératoire convient-elle également aux deux autres transformations ? Quel traitement doit subir le dihydrogène en excès avant chaque passage dans le four et avant d'y être réinjecté ?

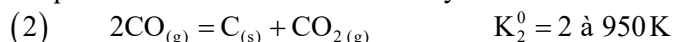
TC 9 : Réduction de l'oxyde de germanium par le monoxyde de carbone. (Centrale)

On considère :

- L'équilibre de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone :



- L'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone :



- 1- Dans une enceinte fermée de volume $V = 30 \text{ L}$, maintenue à 950 K , on introduit 10 mol de $\text{CO}_{(g)}$ après avoir éliminé l'air présent. Calculer la quantité des différents constituants, ainsi que la pression partielle des gaz, lorsque le système n'évolue plus.
- 2- Même question lorsqu'on ajoute 5 mol de $\text{GeO}_{(s)}$.
- 3- A partir de l'état précédent, on fait varier le volume de l'enceinte à température fixée. Pour quelle valeur du volume l'équilibre (1) est-il observé ?
- 4- Montrer qu'une augmentation du volume tend à faire disparaître le carbone solide et déterminer le volume conduisant à une disparition totale.

TC 10 : Autour du baryum. (X)

On s'intéresse tout d'abord à la dissociation du peroxyde de baryum qui a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air : $2 \text{BaO}_{2(s)} = 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

L'équilibre est réalisé dans une enceinte indilatable de $2,4 \text{ L}$ initialement vide, dans laquelle on introduit $8,45 \text{ g}$ de peroxyde de baryum et que l'on porte à 727°C .

Les masses molaires du baryum et de l'oxygène sont respectivement de 137 et 16 g.mol^{-1} .

- 1- Quelle est la variance du système ? Discuter alors la pertinence de la notion de pression d'équilibre en fonction de la température. Que se passe-t-il si, à partir d'un état d'équilibre, on ajoute un des constituant dans le réservoir ?

On donne ci-dessous la pression d'équilibre mesurée dans l'enceinte à différentes températures :

Température ($^\circ\text{C}$)	727	794	835	927
Pression (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

- 2- Donner la valeur de la constante d'équilibre à 727°C , ainsi que la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre.
- 3- Sans rien changer par ailleurs, on porte ce système à 927°C . Déterminer la quantité de matière de chaque constituant à l'état final.
- 4- La réaction semble-t-elle endothermique ou exothermique ?
- 5- Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction.

On s'intéresse maintenant à la barytine ou sulfate de baryum $\text{BaSO}_{4(s)}$, sel peu soluble caractérisé par un produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$.

- 6- Calculer solubilité du sulfate de baryum dans l'eau pure.

La réaction de précipitation de la barytine peut servir à doser les ions sulfate. On s'intéresse au titrage d'un volume test $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution inconnue contenant des ions sulfate, par une solution de chlorure de baryum BaCl_2 (sel totalement soluble) de concentration $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On effectue un suivi conductimétrique du titrage qui permet de repérer le point équivalent pour un volume titrant $V = 12,0 \text{ mL}$.

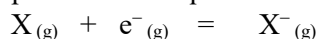
- 7- Quelle est la concentration en ions sulfate de la solution inconnue.
- 8- Donner le principe du suivi conductimétrique ainsi que l'allure de la courbe de titrage.

On donne ci-dessous les conductivité molaires ioniques en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

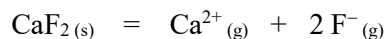
Na^+	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_3O^+	OH^-
5,0	13,0	7,5	16,0	35	20

TC 11 : Energies réticulaires.

- L'affinité électronique $A(X)$ d'un atome X est la valeur absolue de l'enthalpie standard de la réaction exothermique dite de « capture électronique » formant, en phase gazeuse, l'anion X^- à partir de l'atome X, soit :



- L'énergie réticulaire $\Delta_{\text{ret}}H^0$ d'un cristal ionique est l'enthalpie standard de dissociation du cristal sous forme d'ions à l'état gazeux, soit par exemple pour la fluorine CaF_2 :



- Données thermodynamiques à 298 K :

Affinité électronique du fluor F : $A(\text{F}) = 343,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de dissociation de la liaison F-F : $D(\text{F-F}) = 155,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation de la fluorine : $\Delta_f H^0(\text{CaF}_{2(s)}) = -1228,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de sublimation du calcium : $\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

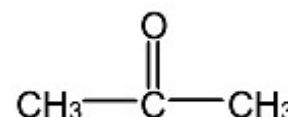
Enthalpies standard de 1^{ère} et 2^e ionisation du calcium en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $I_1 : 589,8$ $I_2 : 1145,0$

Energies réticulaires en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{CaCl}_2 : 2258$ $\text{CaBr}_2 : 2176$ $\text{CaI}_2 : 2074$

- Quels sont les corps purs simples les plus stables respectivement associés au calcium et au fluor à 298 K ? Donner la définition de l'enthalpie standard de formation de la fluorine $\text{CaF}_{2(s)}$ à 298 K.
- Donner la définition des énergies $I_1 > I_2$ de 1^{ère} et 2^e ionisation d'un atome et justifier que pour tout atome $I_2 > I_1$.
- Exprimer l'énergie réticulaire de CaF_2 en fonction des grandeurs thermodynamiques fournies dans les données, puis la calculer.
- Comparer la valeur obtenue à celles des autres halogénures de calcium et proposer une explication.

TC 12 : Autour de la liaison C=O.

On étudie la propanone de formule chimique $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, soit sous forme développée :



On étudiera ensuite la butanone de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$.

On donne à 298 K et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ les enthalpies standards de réaction suivantes :

- formation de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- formation de $\text{CO}_{2(g)}$: $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- sublimation du carbone graphique : $\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{C}) = 716,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- combustion de la propanone gazeuse (coefficient stoechiométrique algébrique relatif à la propanone égal à -1) : $\Delta_r H_p^0 = -1700,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- de dissociation des liaisons :

Liaison	C - C	C - H	O = O	H - H (dans H_2)
D ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	347,0	412,0	495,3	435,2

- Rappeler la définition d'une enthalpie standard de formation.
- Ecrire l'équation de la réaction de combustion de la propanone à l'état gazeux (réaction avec le dioxygène conduisant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau gazeuses)
- Exprimer et calculer l'enthalpie standard de formation de la propanone à 298 K, notée $\Delta_f H_p^0$
- Proposer une définition de l'enthalpie standard de dissociation de liaison. Pourquoi cette enthalpie est-elle toujours positive ?

- 5- Montrer que l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C = O dans la propanone, notée $D(\text{C}=\text{O})$ s'écrit : $D(\text{C}=\text{O}) = -\Delta_f H_p^0 - 2D(\text{C}-\text{C}) - 6D(\text{C}-\text{H}) + 3\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{C}) + \frac{1}{2}D(\text{O}=\text{O}) + 3D(\text{H}-\text{H})$
- 6- Calculer $D(\text{C}=\text{O})$
- 7- Par comparaison, la valeur à 298 K de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C – O est $D(\text{C}-\text{O}) = 460,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter.
- 8- En utilisant la valeur de $D(\text{C}=\text{O})$ précédente, calculer l'enthalpie standard de combustion de la butanone gazeuse, notée $\Delta_c H_b^0$
- 9- Comparer les enthalpies standard de combustion de la propanone et de la butanone.

Réponse à la question 4 si vous bloquez :

L'enthalpie standard de dissociation d'une liaison est l'enthalpie standard de la réaction, en phase gazeuse, au cours de laquelle on assiste à une rupture de la liaison de façon homolytique. Par exemple, la réaction $\text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{H}(\text{g})$ a pour enthalpie standard de réaction $D(\text{H}-\text{H})$.