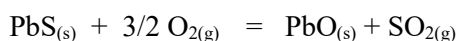


THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

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'examineur 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 : $6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	Capacité thermique molaire standard à pression constante $C_{pm}^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ (*)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1})$
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 : $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$

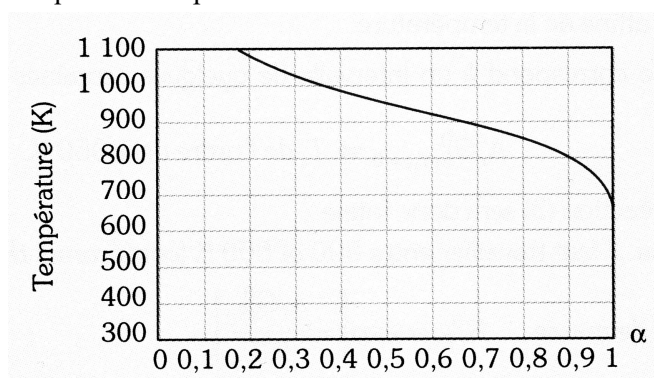
Industriellement, la réaction peut être réalisée aux alentours de 693 K et sous 1 bar, en présence du catalyseur V₂O₅ (oxydation catalytique). Elle se fait dans un réacteur alimenté par un mélange {6,5% de SO₂ (g) ; 11,5% de O₂ (g) ; 82% de N₂(g) } qui provient directement d'un four où a été réalisé 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 $K^0(693 \text{ K}) = 2,11 \cdot 10^5$, 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 :

$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$ pour laquelle on donne : $\Delta_r G^0(T) = -198 + 187.10^{-3} \times T$ en kJ.mol^{-1} , avec T en kelvin.

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 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:

$\text{NH}_3(\text{g})$: 192,2 - $\text{N}_2(\text{g})$: 191,3 - $\text{H}_2(\text{g})$: 130,6

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 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: $C_{p,m}^0(T) = a + 1,5.10^{-3} T$
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 : $\ln K^0(T) = -11,0.10^3 / T - 3,09 + 0,271 \ln T$, avec T en kelvin

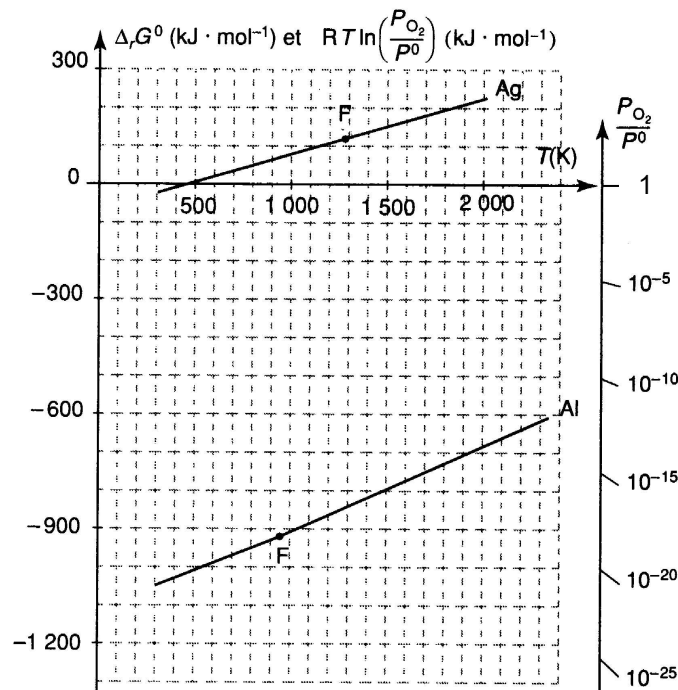
- a) Définir et calculer la variance du système.
- b) Calculer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$.
- c) Donner le taux de dissociation du chlorure d'hydrogène à 800 K, 1000 K, 1200 K.

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 des 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).



- 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 $RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes : $P_{O_2} = 0,2$ bar et $P_{O_2} = 10^{-10}$ 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 : 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 :
 - (1) $GeO_{(s)} + CO_{(g)} = Ge_{(s)} + CO_{2(g)}$ $K_1^0 = 0,8$ à 950K
- L'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone :
 - (2) $2CO_{(g)} = C_{(s)} + CO_{2(g)}$ $K_2^0 = 2$ à 950K

- 1- Dans une enceinte fermée de volume $V = 30 \text{ L}$, maintenue à 950 K , on introduit 10 mol de $\text{CO}_{(\text{g})}$ 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 $\text{GeO}_{(\text{s})}$.
- 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 9 : 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 : $2 \text{BaO}_{2(\text{s})} = 2 \text{BaO}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$

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 $\text{BaSO}_{4(\text{s})}$, 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 $V = 12,0 \text{ mL}$.

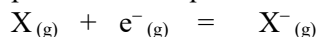
- 7- Quelle est la concentration en ions sulfate de la solution inconnue.
- 8- Donner le principe du suivi conductimétrique ainsi que l'allure de la courbe de titrage.

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

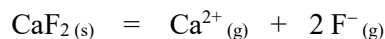
Na^+	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_3O^+	OH^-
5,0	13,0	7,5	16,0	35	20

TC 10 : 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 : $A(\text{F}) = 343,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

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

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

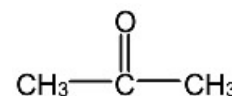
Enthalpies standard de 1^{ère} et 2^e ionisation du calcium en kJ.mol^{-1} : $I_1 : 589,8$ $I_2 : 1145,0$

Energies réticulaires en kJ.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 11 : 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 kJ.mol^{-1} les enthalpies standards de réaction suivantes :

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

Liaison	C – C	C - H	O = O	H – H (dans H_2)
D (kJ.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 $D(C=O)$ s'écrit : $D(C=O) = -\Delta_f H_p^0 - 2D(C-C) - 6D(C-H) + 3\Delta_{\text{sub}} H^0(C) + \frac{1}{2}D(O=O) + 3D(H-H)$
- 6- Calculer $D(C=O)$
- 7- Par comparaison, la valeur à 298 K de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C – O est $D(C-O) = 460,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Commenter.
- 8- En utilisant la valeur de $D(C=O)$ 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 $H_2(g) = 2 H(g)$ a pour enthalpie standard de réaction $D(H-H)$.

TC 12 : Etude cristallographique liée au silicium (Centrale 1 Côte)

- Déterminer le nombre d'électrons de valence du silicium ; quelle est sa position dans la classification périodique ?
Le silicium (pur) cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec un site tétraédrique occupé sur 2 (par un atome de Silicium). Représentez cette maille.
- Calculer la densité du silicium
- On propose pour la résistivité du cristal de silicium une loi de la forme $\rho(T) = A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$
Justifier cette loi et donner les valeurs numériques de A et E.
- Evaluer la résistivité du silicium à 300K. La comparer à celle du cuivre qui est de l'ordre de $\rho_{Cu} = 10^{-8} \Omega.m$
- D'après vos connaissances, quand on augmente (ou que l'on diminue) la température d'un métal comme le cuivre, comment varie la résistivité ? En est-il de même pour le silicium ?

Données :

Silicium : numéro atomique $Z = 14$
 rayon atomique $r = 111 \text{ pm}$

Evolution de la résistivité du silicium en fonction de la température :

T(K)	4,2	4,6	5,0	5,4	6,2	7,0	8,0	10,0	12,0
$\rho (\Omega m)$	$5,9.10^5$	$6,0.10^4$	9000	1750	125	16,5	2,35	0,15	0,024

TC 13 : Thermodynamique d'une pile

On considère la pile $\boxed{-} \text{Zn}_s | \text{ZnCl}_2 \text{ } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} || \text{AgCl} | \text{Ag} \boxed{+}$

Données : $e = 1,015 \text{ V}$

$$\alpha = \frac{\partial e}{\partial T} = -4,9.10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$$

ZnCl_2 est très soluble dans l'eau

- Modéliser la pile et écrire l'équation de fonctionnement
- Calculer dans l'ordre que vous voulez $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$
- Calculer $\Delta_r G^\circ$
- Déterminer l'énergie volumique (par litre de solution contenant ZnCl_2) maximale que peut délivrer cette pile.

CHIMIE DES SOLUTIONS

CS 1 : Purification d'un précipité. (Centrale)

Un précipité obtenu par filtration puis séché contient 3,03 g de sulfate de plomb et 2,72 g de sulfate de calcium. On désire en éliminer le calcium. Expliquer pourquoi cela est possible par simple dissolution du précipité dans l'eau et déterminer le volume d'eau à utiliser. Quelle masse de sulfate de plomb perd-on lors de cette purification ?

Produits de solubilité : $pK_s(\text{CaSO}_4) = 4,6$; $pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$.

Masses molaires en grammes : $M(\text{Ca}) = 40$; $M(\text{S}) = 32$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Pb}) = 207$.

CS 2 : Précipitation des sulfures. (Centrale)

On s'intéresse à une solution contenant les cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} à la même concentration totale $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution contient également des ions sulfure S^{2-} , susceptibles de précipiter avec chacun de ces cations.

Les produits de solubilité des sulfures métalliques correspondants sont les suivants :

$$pK_s(\text{CuS}) = 35 - pK_s(\text{ZnS}) = 21 - pK_s(\text{FeS}) = 17 - pK_s(\text{MnS}) = 10.$$

Au-dessus de cette solution règne une atmosphère gazeuse contenant du sulfure d'hydrogène H_2S , diacide conjugué de l'anion S^{2-} , à une pression maintenue constante ; on admet que ce dispositif expérimental permet de **maintenir une concentration constante en H_2S aqueux, égale à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$** . Les constantes d'acidité du sulfure d'hydrogène sont : $pK_{a1} = 7$ - $pK_{a2} = 13$.

Le pH de la solution est fixé grâce à des solutions tampon appropriées et peut être modifié à volonté. On note $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- 1- Exprimer la concentration en anions sulfure dans la solution étudiée, en fonction de h , de C_0 et des constantes d'acidité de H_2S .
- 2- On s'intéresse au précipité de sulfure de Manganèse MnS . Expliquer qualitativement s'il faut se placer à un pH faible ou élevé pour voir ce précipité apparaître. Déterminer le pH de début de précipitation de MnS , d'abord littéralement en fonction des données puis numériquement. Faire de même pour les sulfures de Cuivre, de Zinc et de Fer.
- 3- On considère que la précipitation est « terminée » lorsqu'on a atteint un pH pour lequel 99,9% du cation métallique est sous forme solide. Déterminer les pH de fin de précipitation des quatre sulfures métalliques étudiés.
- 4- Dédire des calculs précédents une méthode de séparation des cations métalliques contenus dans la solution de travail.

CS 3 : Autour du chrome. (X)

Le trioxyde de chrome CrO_3 est un oxyde très soluble dans l'eau. Il donne le diacide H_2CrO_4 caractérisé par les pK_a valent 0,75 et 6,45. Par ailleurs, en solution, les ions chromates CrO_4^{2-} (jaunes) peuvent former un dimère, l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orangé), selon la réaction : $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ de constante K_1 telle que $\log(K_1) = 14,5$.

- 1- Donner l'équation de formation de la réaction de l'ion dichromate à partir de l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- . Déterminer l'expression et la valeur numérique de la constante K_2 de cet équilibre.
- 2- On considère une solution aqueuse d'hydrogénochromate de potassium de concentration totale en élément chrome égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer qu'en milieu acide et sur une large gamme de pH que l'on précisera, les concentrations en ions hydrogénochromate et dichromate sont indépendantes du pH . Calculer ces concentrations.

- 3- Quel est le pH d'une solution obtenue en introduisant $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de trioxyde de chrome dans 100 mL d'eau pure ? Même question si on introduit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.
- 4- On s'intéresse maintenant à des pigments utilisés en peinture, et en particulier au pigment jaune $PbCrO_4$ appelé « jaune de chrome », obtenu par action de l'ion chromate sur un sel de plomb ; on néglige désormais la dimérisation de CrO_4^{2-} . On donne :
- $PbCrO_4(s) = Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$ Constante $K_{s1} = 10^{-13}$
(jaune)
- $MnS(s) = Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ Constante $K_{s2} = 10^{-9,6}$
(rose)
- $PbS(s) = Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ Constante $K_{s3} = 10^{-27,8}$
(bleu-noir)
- 4a- Pour étudier les risques liés à l'utilisation du jaune de chrome en peinture, on réalise ce précipité, on le récupère par filtration puis on le lave dans de l'eau pure de $pH = 7$. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage ? Dépasse-t-elle la norme de $50 \mu g.L^{-1}$ en plomb ? La masse molaire du plomb vaut $207 g/mol$.
- 4b- Même question si on lave le précipité avec de l'eau de pluie de $pH = 5,5$.
- 4c- Un mélange de jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose permet d'obtenir un rose couleur chair, très utile pour peindre les visages. Toutefois, dans les ouvrages de peinture, on déconseille ce mélange. Pourquoi ?

CS 4 : Autour du cadmium. (Première tiers d'un oral de l'X)

Données : Numéro atomique du cadmium : 48 $E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 V$
 $pK_a(Cd^{2+}/Cd(OH)^+) = 9$ $pK_s(Cd(OH)_2) = 14,4$

- 1- Donner la structure électronique de Cd. En déduire ses degrés d'oxydation stables.
- 2- Cd^{2+} a des propriétés acidobasiques : il réagit avec l'eau pour donner $Cd(OH)^+$. Déterminer le pH d'une solution obtenue en introduisant $10^{-2} mol.L^{-1}$ d'ions Cd^{2+} dans l'eau pure.
- 3- On ajoute des ions OH^- dans la solution précédente. Déterminer le pH d'apparition du solide $Cd(OH)_2$.
- 4- Ecrire les couples redox $Cd(II)/Cd(0)$ mis en jeu en-deçà et au-delà de ce pH puis déterminer les équations des droites associées sur un diagramme E-pH.

CS 5 : Propriétés du cyanure. (X)

On précise que le nitrate d'argent et le cyanure de sodium sont des sels totalement solubles.

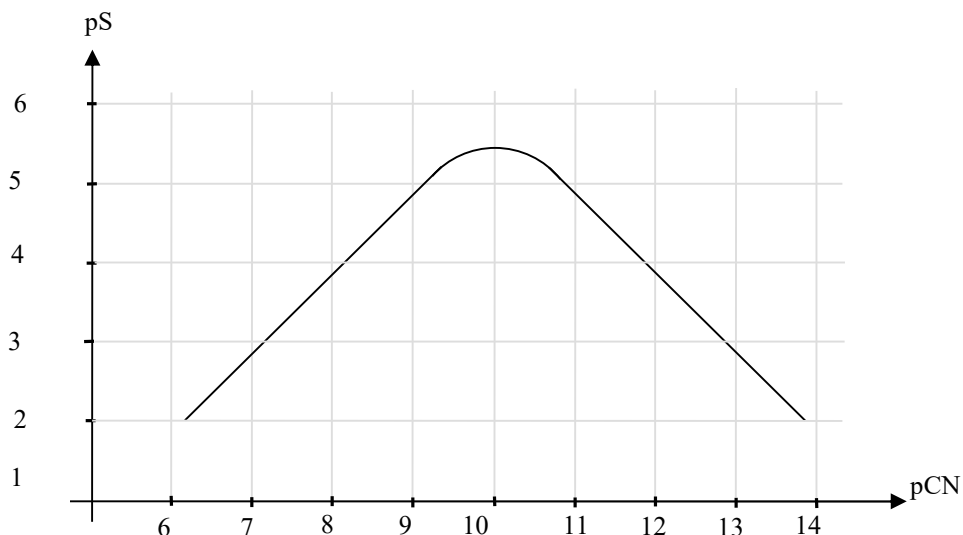
- 1- Donner la configuration électronique du carbone ($Z = 6$). Expliquer lequel du carbone ou de l'azote ($Z = 7$) est le plus électro-négatif.
- 2- Proposer une formule de Lewis pour l'anion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique HCN . Existe-t-il différentes formes mésomères ?
- 3- Justifier le caractère basique au sens de Brønsted de CN^- puis calculer le pH d'une solution de cyanure de sodium à $0,01 mol/L$ sachant que : $pK_a(HCN / CN^-) = 9,3$.

On s'intéresse maintenant aux équilibres chimiques mis en jeu dans les solutions aqueuses contenant du cyanure d'argent $AgCN$, sel peu soluble de couleur blanche que l'ion argent (I) forme avec l'anion cyanure, dont le produit de solubilité vaut : $pK_s = 15,9$. On considère une solution de nitrate d'argent de concentration $C_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$ dans laquelle on verse lentement une solution de cyanure de sodium (concentration non précisée). Dans cette partie, on ne prend pas en compte le caractère basique de l'anion cyanure.

- 4- En négligeant tout autre équilibre que celui de précipitation de AgCN, tracer un diagramme d'existence du cyanure d'argent sur un axe pCN . Commenter.
- 5- En réalité, on constate que lorsqu'on ajoute suffisamment de cyanure de sodium à la solution de nitrate d'argent, le précipité de cyanure d'argent qui apparaît d'abord se redissout. Une recherche des propriétés des ions mis en jeu nous apprend que l'argent peut former avec le cyanure un ion complexe : $Ag(CN)_2^-$ dont la réaction de formation a une constante notée β_2 telle que $\log \beta_2 = 20$.
- 5a- Tracer un diagramme de prédominance entre Ag^+ et $Ag(CN)_2^-$ sur un axe pCN .
- 5b- Expliquer pourquoi la concentration en cyanure dans la solution de nitrate d'argent lors de l'apparition du précipité AgCN est bien celle calculée à la question 4.
- 5c- Quelle réaction observe-t-on lorsqu'on continue à ajouter le cyanure de sodium après apparition du précipité, qui explique sa redissolution ?
- 5d- En exploitant le résultat de la question 5.a, calculer la concentration en cyanure au moment de la redissolution puis corriger le diagramme d'existence de la question 4.
- 6- On se limite maintenant au domaine d'existence de AgCN et on s'intéresse à sa solubilité S .
- 6a- Rappeler la définition de la solubilité d'un solide et expliquer pourquoi, dans le cas étudié ici, S s'écrit : $S = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-]$.

Le graphe ci-après représente l'évolution de $pS = -\log(S)$ en fonction de pCN . Les questions suivantes ont pour but de retrouver les résultats figurant sur ce graphe.

- 6b- En utilisant les résultats précédents et en effectuant les approximations nécessaires, exprimer pS en fonction de pCN pour $pCN < 9,5$ puis $pCN > 10,5$.
- 6c- Pour l'intervalle $[9,5 ; 10,5]$, exprimer S en fonction de $[CN^-]$ et des constantes d'équilibre ; en déduire la valeur de pCN pour laquelle la solubilité est minimum ainsi que les valeurs S_{min} et pS_{min} associées.
- 6d- Montrer qu'on peut très simplement, à partir de l'expression de S obtenue à la question c), retrouver les bornes du domaine d'existence de AgCN.
- 6e- Montrer que si C_0 est inférieure à une limite C_{min} que l'on calculera, on ne verra jamais le précipité de cyanure d'argent apparaître.
- 7- On prend maintenant en compte la basicité des anions cyanure. Calculer le pH mesuré aux limites d'apparition et de disparition du précipité de cyanure d'argent en négligeant l'autoprotolyse de l'eau. Commenter.



CS 6 : Mesure du pK_a du BBT.

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré de couleur jaune en milieu acide et de couleur bleue en milieu basique.

- 1- On dispose d'une solution mère de BBT de concentration $C = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 7$ qui correspond à la zone dite de teinte sensible, de couleur verte. On remplit 3 cuves du spectrophotomètre et par ajout d'une goutte d'acide fort dans l'une et d'une goutte de base forte dans une autre, on obtient 3 solutions de pH respectivement égaux à 1 (jaune), 7 (vert) et 13 (bleue sombre).
- 2- On trace alors les spectres d'absorption de ces 3 solutions en faisant varier la longueur d'onde entre 400 et 750 nm et en refaisant le blanc à chaque fois.
- 3- Rappeler la loi de Beer-Lambert et tracer qualitativement l'allure de ces spectres.
- 4- Les 2 spectres associés aux solutions de pH 1 et 13 se coupent en un point dit isobestique. Quelle est la propriété du point isobestique du point de vue spectrophotométrique ? justifier que le spectre associé à la solution de pH 7 passe également par ce point.
- 5- En se plaçant à une longueur d'onde fixée, différente de celle du point isobestique, montrer que la comparaison des 3 absorbances, notées A_1 , A_7 et A_{13} , permet d'obtenir le pK_a associé au BBT. On montrera que :
$$\text{p}K_a = 7 - \log \left(\frac{A_1 - A_7}{A_7 - A_{13}} \right)$$
- 6- Proposer une méthode permettant d'obtenir le pK_a avec un maximum de précision, à partir de ces 3 solutions.
- 7- Proposer une autre méthode basée sur la mesure de l'absorbance de la solution en fonction du pH.

Bonus : Extrait d'un exercice posé à l'X.

On considère les éléments situés sur la colonne de l'azote dans la classification périodique : N ($Z=7$), P ($Z=15$), As ($Z=33$), Sb ($Z=51$).

- 1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental. Déterminer la configuration électronique des éléments considérés dans leur état stable.
- 2- Attribuer à chaque élément son énergie de première ionisation (EI), son électro-négativité (EN) et son rayon de covalence (r). On donne dans un ordre quelconque les valeurs EI , EN et r pour chacune des espèces :
 EI (eV) : 9,79 ; 14,53 ; 8,61 ; 10,49
 EN : 2,19 ; 3,04 ; 2,18 ; 2,05
 r (Å) : 0,71 ; 1,19 ; 1,07 ; 1,40