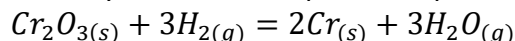


Supplément TDC1-C2 – Thermochimie

1 Obtention du Chrome (*type résolution de problème*)

On étudie la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par le couple dihydrogène-vapeur d'eau :



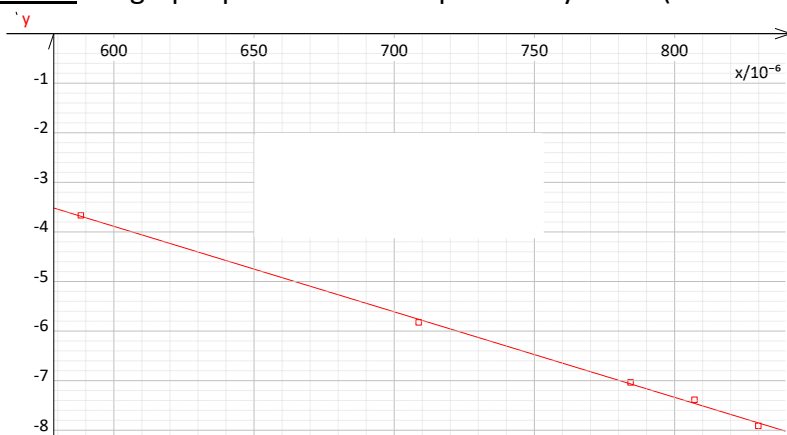
en mesurant à différentes températures la pression partielle P de la vapeur d'eau à l'équilibre pour une pression partielle en dihydrogène égale à 1 bar :

Température (°C)	932	966	1002	1138	1427
P (mbar)	0,366	0,620	0,880	2,95	25,6

On donne l'enthalpie de formation de la vapeur d'eau : $-249,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

➡ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction et l'enthalpie de formation de l'oxyde de chrome.

Donnée : le graphique ci-dessous représente $y = \ln P$ (avec P en bar) en fonction de $x = T^{-1}$ (avec T en K).



Modélisation affine : $y = a \cdot x + b$

$$a = (-17,30 \pm 1,10) 10^3$$

$$b = (6,46 \pm 0,84)$$

2 Bioéthanol (d'après CCMP MP 2018)

L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants.

Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). On extrait de ces végétaux la cellulose, polymère de glucose, qui est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute $C_6H_{12}O_{6(s)}$) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

- 1- Représenter la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ?
- 2- Ecrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ($C_6H_{12}O_{6(s)}$), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.
- 3- Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. Dans un calorimètre, on brûle complètement, de manière isobare, 3g d'éthanol à partir de la température $T_i=298,0$ K. A la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température $T_f= 318,0$ K. Le volume d'eau final est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

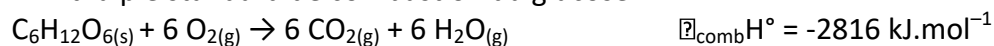
- 4- Ecrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?
- 5- Calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.
- 6- Calculer grâce aux données fournies en annexe l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K. Conclure.
- 7- On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en kJ.kg^{-1} d'éthanol consommé.

Données :

- ♦ Masses molaires : $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- ♦ Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- ♦ Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- ♦ Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités thermiques molaires standard à 298 K

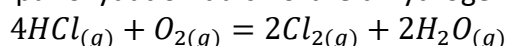
	$C_2H_5OH(g)$	$C_2H_5OH(l)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-235	-277	0	-	-394	-242	-286
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	283	161	205	-	214	189	70
$C_{Pm}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	-	112	29	29	37	34	75

- ♦ Enthalpie standard de combustion du glucose :



3 Etude du procédé Deacon (d'après PT 2016)

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpies standard de formation vers 900 K : $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-92	-242

A. Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ ($n_{HCl}^i = 4,0 \text{ mol}$) et de dioxygène $O_{2(g)}$ ($n_{O_2}^i = 1,0 \text{ mol}$).

- Q1. En tenant compte du fait que les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques et que les produits sont formés dans les mêmes proportions, calculer la variance du système (nombre de degrés de liberté à l'équilibre).
- Q2. Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ pour le dioxygène $O_{2(g)}$ et pour le dichlore $Cl_{2(g)}$. Justifier la réponse.
- Q3. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.
- Q4. Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

B. Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression $P = 1,0 \text{ bar}$ est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale T_f au-dessus de laquelle le taux d'avancement final τ est inférieur à 0,50.

- Q5. Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,50$.
- Q6. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T_f)$ à la température T_f . Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.

On obtient $K^\circ(T_f) \approx 5,6 \cdot 10^{-1}$.

A la température $T' = 450 \text{ K}$, la constante d'équilibre $K^\circ(T')$ est égale à $3,2 \cdot 10^6$. On note R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

- Q7. Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer T_f en fonction de $K^\circ(T_f)$, $K^\circ(T')$, $\Delta_r H^\circ$, R et T' .

On obtient $T_f = 9,0 \cdot 10^2 \text{ K}$.

C. Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale T_i pour que le système précédent – siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé – atteigne la température T_f une fois l'équilibre thermodynamique établi.

- Q8. Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares – pour lesquelles on néglige l'influence de la température.

	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$
$C_{p,m}^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	29	29

- Q9.** En détaillant la réponse, exprimer T_i en fonction de T_f , $\Delta_r H^\circ$, $C_{P,m}^\circ(\text{HCl}_{(g)})$, $C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)})$ et τ . Déterminer la valeur numérique de T_i (rappel : $\frac{116}{29} = 4$).

D. Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$;
- une quantité n_2 de dioxygène $\text{O}_{2(g)}$;
- une quantité n_3 de dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$;
- une quantité n_4 d'eau $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$;
- une quantité n_5 de diazote $\text{N}_{2(g)}$.

On désigne par n_{tot} la quantité de matière totale.

Q10. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_{tot} , P et P° .

Q11. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

Q12. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q13. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

Q14. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q15. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

4 Obtention du lithium (d'après CCS1 MP 2022)

Le lithium peut être extrait à partir de différentes espèces minérales. L'une d'elles, le spodumène, est broyée dans un broyeur à boulets dans lequel est ajouté de l'acide sulfurique en excès. Cette lixiviation avec de l'eau permet de libérer le lithium en solution. Les impuretés sont précipitées par neutralisation à la chaux, puis le lithium est précipité par du carbonate de sodium Na_2CO_3 à l'état de carbonate de lithium. Le sodium appartient à la même famille que le lithium.

Le carbonate de lithium Li_2CO_3 est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est égale à $13,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C et vaut $7,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100°C .

Le composé purifié est alors transformé en chlorure par réaction avec l'acide chlorhydrique, puis le lithium métal est obtenu par électrolyse.

Q 33. Écrire l'équation de la réaction (R) de dissolution du carbonate de lithium.

Q 34. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction (R). Commenter son signe.

Données :

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire atomique du lithium	$M_{\text{Li}} = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire atomique du carbone	$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire atomique de l'azote	$M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire atomique de l'oxygène	$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5 Etude d'une étape de la synthèse de l'acide sulfurique (d'après CCS2 MP 2017)

L'acide sulfurique est très souvent utilisé dans l'étape de décapage (parfois en combinaison avec de l'acide nitrique, du sulfate ferrique...). Il est obtenu industriellement par hydratation du trioxyde de soufre SO_3 obtenu par oxydation de SO_2 , lui-même issu du traitement du soufre.

On considère la réaction, à l'équilibre thermodynamique, d'équation :



Le taux de conversion α de cette réaction est défini par :

$$\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2}}$$

La composition du système est systématiquement donnée en fraction molaire.

II.B.1) Optimisation des conditions expérimentales

Les figures 4, 5 et 6 présentent l'évolution du taux de conversion en fonction de la température pour différentes conditions opératoires. En analysant chacune de ces figures, proposer un ensemble de conditions opératoires permettant d'optimiser le taux de conversion de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre.

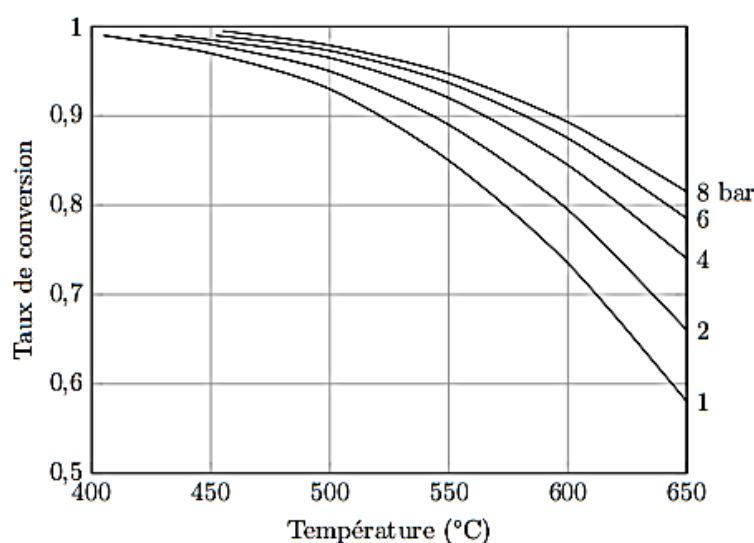


Figure 4 Influence de la pression

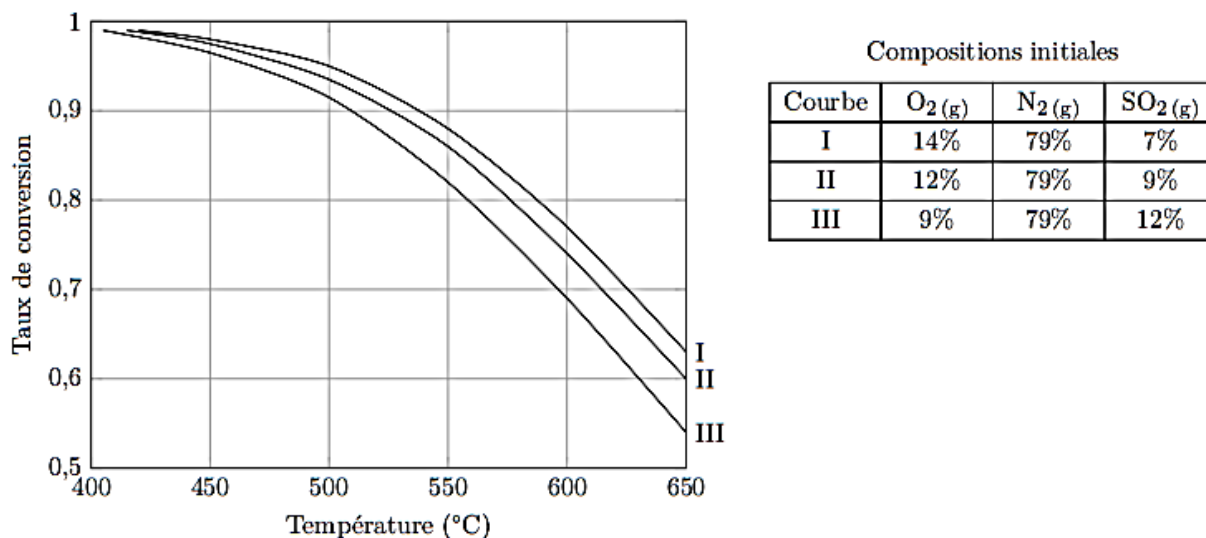
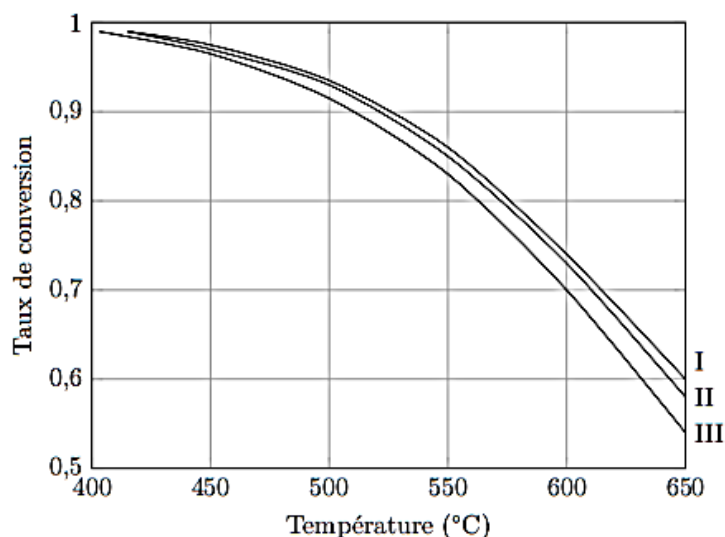


Figure 5 Proportion initiale de $\text{N}_2(g)$ et pression fixées



Compositions initiales

Courbe	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SO ₂ (g)
I	12%	79%	9%
II	10,5%	80,5%	9%
III	8,5%	82,5%	9%

Figure 6 Proportion initiale de SO_{2(g)} et pression fixées

II.B.2) Choix de la température – Approche théorique

Dans la suite de cette partie, on se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que les variations de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction avec la température sont supposées négligeables.

- Montrer que la constante d'équilibre K de la réaction (II.1) vérifie la loi $\ln K = k_1 + \frac{k_2}{T}$ où T est la température du milieu exprimée en kelvin.
- Préciser les valeurs numériques de k_1 et k_2 .
- Confronter l'expression de $\ln K$ au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.

II.B.3) Choix de la composition du système – Approche théorique

- Exprimer le taux de conversion α en fonction de la pression partielle en dioxygène du milieu P_{O_2} , de la constante d'équilibre de la réaction K et de la pression standard P° .
- Confronter l'expression obtenue au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.

II.B.4) Pour déterminer s'il est préférable de travailler en présence de dioxygène pur ou d'air, on considère un système à l'équilibre auquel on ajoute une quantité dn_{N_2} de diazote, tous les autres paramètres étant inchangés. Le système se retrouve alors dans un état hors équilibre caractérisé par un quotient de réaction Q .

- Exprimer Q en fonction de la pression totale P , de P° , des quantités de matière à l'équilibre et de dn_{N_2} .
- En déduire le sens d'évolution du système hors équilibre suite à l'ajout de diazote à T et P fixés. Confronter ce résultat au choix des paramètres d'optimisation du processus discuté précédemment.
- Dans la pratique, le dioxygène pur n'est jamais utilisé. Proposer une explication.

Données :

Divers

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- L'air est considéré comme un mélange gazeux dont les fractions molaires sont 20% de O₂ et 80% de N₂
- Masse volumique de l'eau liquide : $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	8	16	17
Symbole	H	C	O	S	Cl
Masse molaire atomique (g·mol ⁻¹)	1	12	16	32,1	35,5

Grandeurs thermodynamiques à 298 K

	S _(α)	O _{2(g)}	N _{2(g)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	0	0	-297	-396
S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	31,8	205	192	248	257