

L1 PCST-S2

CHIMIE DES SOLUTIONS ET THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Lundi 13 mai 2019

(Durée 3h)

Les documents et calculatrices sont interdits.

Toute réponse non justifiée ne donnera lieu à aucun point.

Les gaz seront considérés comme parfaits. Constante des gaz parfait : $R = \frac{25}{3} \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Données :

Exercice 1 :

A 300 K:

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

Constantes d'acidité H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,0$ $pK_{a2} = 7,2$ $pK_{a3} = 12,4$.

Masse molaire H_3PO_4 : $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableau des \log_{10} :

x	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\log_{10} x$	0	0,30	0,50	0,60	0,70	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00

Exercice 2 :

Donnée numérique : $4400/1920 = 2,292$

Masses molaires en g.mol^{-1} : C : 12 et H : 1

Les tableaux ci-dessous donne l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$, la capacité thermique molaire (à pression constante) C_p et l'entropie molaire standard S^0 des espèces à 300 K (ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température).

composé	essence (liq)	O_2 (vap)	CO_2 (vap)	H_2O (vap)	N_2 (vap)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	- 250		- 390	- 240	
C_p ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	225	30	40	40	30
S^0 ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	330	200	210	190	192

Exercice 3 :

Données numériques : $\ln 2 = 0,7$; $\ln 50 = 3,9$

A $T = 300\text{K}$

	HCl (g)	O_2 (g)	Cl_2 (g)	H_2O (g)
S^0 ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	187	204	223	189
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	-92			-242
C_p ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	30	30	35	35

Exercice 1 : Titration de l'acide phosphorique dans une boisson au cola

L'acide phosphorique (H_3PO_4) utilisé comme acidifiant dans les boissons au cola peut être nocif pour la santé à haute dose. On se propose de le doser par titrage pH-métrique. Pour cela, la boisson est d'abord dégazée pour éliminer du dioxyde de carbone dissout. Un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ de boisson dégazée est titré par de l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On notera C_a la concentration de l'acide phosphorique dans cette boisson.

1. Proposer un schéma détaillé et légendé (la verrerie, les électrodes...) permettant d'effectuer le titrage pH-métrique.
2. Donner les équation-bilans des réactions de titrage qui ont lieu. Préciser les valeurs de chaque constante d'équilibre.
3. En déduire le nombre de points d'équivalence (PE) que l'on peut observer. Justifier.
4. Exprimer les relations à chaque point équivalent en fonction du volume V_1 , des volumes équivalents V_{e1} et V_{e2} , des concentrations C_a et C_b . En déduire la relation entre V_{e1} et V_{e2} .
5. Un volume $V_{e2} = 14 \text{ mL}$ d'hydroxyde de sodium a été versé à la deuxième équivalence. En déduire la concentration C_a de l'acide phosphorique.
6. Calculer le pH initial. Vérifier les hypothèses effectuées.
7. Calculer le pH à la première et à la deuxième équivalence.
8. Pour quel volume d'hydroxyde de sodium le pH est-il égal à $\text{p}K_{A2}$? Pourquoi le pH n'est-il pas égal à $\text{p}K_{A1}$ à la première demi équivalence ?
9. En déduire l'allure de la courbe de titrage pH-métrique, en tenant compte des différentes valeurs de pH et des volumes.
10. La teneur maximale autorisée de l'acide phosphorique dans les boissons est fixée à $0,7 \text{ g.L}^{-1}$. En déduire si la boisson analysée est aux normes.

Exercice 2 : Etude de la combustion complète de l'essence

La combustion en conditions réelles

S'agissant de la combustion des carburants dans le cadre du fonctionnement d'un moteur d'automobile, une stœchiométrie parfaite est toujours difficile à garantir.

En effet, non seulement le carburant peut présenter des différences de composition selon les pays et les distributeurs, mais en plus, la masse d'air introduite dans le moteur, jamais parfaitement pure, varie en permanence en fonction de la température ambiante et de la pression atmosphérique.

Les rejets polluants

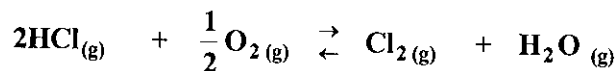
Lorsque les lois de la stœchiométrie sont respectées, les gaz d'échappement ne contiennent que de l'azote gazeux (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau à l'état de vapeur (H_2O).

- 1- Ecrire la réaction de combustion complète de l'essence C_7H_{16} (l'équation bilan sera écrite avec un coefficient de 1 pour l'essence). **L'eau sera formée à l'état vapeur.**
- 2- Calculer l'enthalpie standard de combustion ($\Delta_c H^\circ_{300\text{K}}$) et l'entropie standard de combustion ($\Delta_c S^\circ_{300\text{K}}$) à la température de 300 K. Que peut-on déduire du signe de ces deux grandeurs ?
- 3- En déduire l'enthalpie libre standard de combustion ($\Delta_c G^\circ_{300\text{K}}$) à 300 K. Justifier que cette réaction de combustion peut être considérée comme totale.

- 4- On souhaite déterminer la température de flamme (T_f) atteinte lors de la combustion isobare et adiabatique d'un litre d'essence. On utilisera une quantité d'air contenant la quantité de dioxygène **juste nécessaire** à la combustion d'un litre d'essence.
- La masse volumique moyenne de l'essence C_7H_{16} étant de 800 g.L^{-1} , calculer la variation d'enthalpie ΔH_1 correspondant à la combustion d'un litre d'essence à 300 K.
 - Déterminer la quantité de dioxygène nécessaire à la combustion d'un litre d'essence C_7H_{16} , en déduire la quantité de diazote N_2 correspondante contenue dans l'air. On considérera que l'air est constitué de 20% de dioxygène et 80% de diazote.
 - Faire un bilan de matière de toutes les espèces présentes à l'état initial ($T_i = 300 \text{ K}$) et à l'état final (T_f).
 - Décomposer en 2 étapes la transformation permettant la détermination de la température de flamme, sachant que la température initiale est $T_i = 300 \text{ K}$.
 - Donner les expressions littérales des variations d'enthalpie de ces deux étapes.
 - Que peut-on déduire d'une transformation adiabatique et isobare ?
 - En déduire l'expression littérale de la température de flamme T_f . La calculer.
 - La température de flamme réellement atteinte est en général plus faible. Proposer des explications.

Exercice 3 : Equilibre chimique

Le procédé DEACON fut le premier procédé industriel de production du dichlore (Cl_2). L'équation bilan de cette réaction s'écrit sous la forme suivante :



1- Calculer l'enthalpie ($\Delta_r H^\circ_{300K}$), l'entropie ($\Delta_r S^\circ_{300K}$) et l'enthalpie libre ($\Delta_r G^\circ_{300K}$) standard de réaction à 300 K.

Commenter les signes des résultats obtenus.

2- L'équilibre de Deacon est réalisé à $T_1 = 600 \text{ K}$:

a- Etant donné qu'aucun des constituants chimiques n'a changé d'état physique, donner les expressions littérales de l'enthalpie standard de réaction à 600 K ($\Delta_r H^\circ_{600K}$) en fonction de celle à 300 K ($\Delta_r H^\circ_{300K}$). La calculer. Que remarque-t-on ?

b- Faire de même pour l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^\circ_{600K}$) à 600 K.

Dans la suite on considérera que $\Delta_r H^\circ_{600K} = \Delta_r H^\circ_{300K}$ et $\Delta_r S^\circ_{600K} = \Delta_r S^\circ_{300K}$.

b- Exprimer l'enthalpie libre ($\Delta_r G^\circ_T$) standard de réaction en fonction de la température T.

c- En déduire l'expression de $\ln K$ en fonction de la température T.

d- Calculer $\Delta_r G^\circ_{600K}$, en déduire la valeur de la constante d'équilibre K à $T_1 = 600 \text{ K}$, elle sera notée K_1 . Dans la suite du problème, on prendra $K_1 = 50$.

3- a- Qu'appelle-t-on variance d'un système ?

b- Calculer la variance relative à l'équilibre de Deacon dans les deux cas suivants :

b₁- les constituants sont introduits en proportions quelconques.

b₂- les réactifs sont introduits seuls et en proportions quelconques.

4- Donner l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des pressions partielles des constituants. On notera P° la pression de référence ($P^\circ = 1 \text{ bar}$).

5- Dans un réacteur porté à la température $T_1 = 600 \text{ K}$, on introduit du chlorure d'hydrogène, du dioxygène, de la vapeur d'eau et du dichlore sous les pressions partielles initiales suivantes :

$$P_{\text{HCl}} = 3,0 \text{ bar} \quad P_{\text{O}_2} = 2,0 \text{ bar} \quad P_{\text{Cl}_2} = 3,0 \text{ bar} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \text{ bar}$$

a- Calculer le quotient de réaction Q dans ces conditions initiales. Le système initial est-il dans un état d'équilibre ? Sinon dans quel sens va-t-il évoluer ?

b- Les pressions partielles à l'équilibre sont 4,0 bar, 3,0 bar, 1,0 bar et 1,0 bar. Attribuer à chaque constituant sa pression partielle. Justifier.

6- Sous une pression de 1,0 bar et à une température T_2 , un mélange de 1,0 mol de dioxygène et de 4,0 mol de chlorure d'hydrogène conduit à un équilibre contenant 1,0 mol de dichlore. En déduire les quantités de matière de tous les constituants à l'état d'équilibre. Donner la valeur de la constante d'équilibre K_2 à cette température T_2 .

7- Comparer K_1 et K_2 . Énoncer la loi de Van't Hoff. Montrer que cette loi vous permet de prévoir si T_1 est supérieure ou inférieure à T_2 . Pour quelle raison cet équilibre est-il réalisé industriellement à haute température ?

8- a- Quelle est l'influence d'une augmentation isotherme de la pression totale sur cet équilibre ?

b- Quelle est l'influence de l'introduction d'un gaz inerte sur cet équilibre dans les deux cas suivants :
- à température et pression constantes.
- à température et volume constants.

On justifiera en utilisant le quotient de réaction Q et en le comparant à K .