

DS n° 3

Sujet de préparation n° 5

Les perchlorates (Centrale)

En 2008, la mission Mars phœnix de la Nasa découvre dans les sols martiens la présence de sels de perchlorate ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, KClO_4, \dots), susceptibles de se décomposer sous l'effet de températures élevées ou d'une exposition aux rayons ultra-violetes solaires pour former des espèces chlorées capables de dégrader les acides aminés (constituants élémentaires des protéines) rendant l'habitabilité de Mars plus difficile que prévu. En 2015, la Nasa découvre également que ces sels de perchlorate mélangés à l'eau forment des saumures qui demeurent liquides lors des étés martiens et ravinent les terrains.

On étudie ici la réaction modélisée par l'équation suivante :



Q 1. Énoncer la loi de Hess.

Q 2. Calculer $\Delta_r H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température $T_1 = 298 \text{ K}$. La réaction est-elle endothermique? exothermique?

Q 3. Énoncer la relation de Van't Hoff.

Q 4. La constante d'équilibre de la réaction (1) à la température $T_1 = 298 \text{ K}$ vaut $K^\circ(T_1) = 6,43 \times 10^{-2}$. En faisant l'hypothèse que $\Delta_r H^\circ$ est indépendant de la température (approximation de Ellingham), exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des températures T et T_1 , de R , $K^\circ(T_1)$ et de $\Delta_r H^\circ$.

Q 5. Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(T_0)$ à la température $T_0 = 210 \text{ K}$.

Pour la suite, nous prendrons comme valeur $K^\circ(T_0) = 1,7 \times 10^{-4}$.

Q 6. Sur Terre, la pression atmosphérique au sol est de l'ordre de la pression standard P° tandis que sur Mars, elle vaut environ $8 \times 10^2 \text{ Pa}$. La valeur de la constante d'équilibre à $T_0 = 210 \text{ K}$ (température moyenne de surface sur Mars) est-elle influencée par les conditions de pression qui règnent sur Mars? Justifier la réponse.

Q 7. Exprimer le quotient de réaction Q_r de la réaction (1) en fonction des activités des constituants, puis en fonction de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} et de P° .

Q 8. Calculer la pression d'équilibre en dioxygène $P_{\text{O}_2, \text{éq}}$ associée à la réaction (1) à la température T_0 .

Q 9. En réalité, il existe sur Mars un ensemble de mécanismes fixant la pression partielle en dioxygène gazeux : à $T_0 = 210 \text{ K}$, cette dernière vaut $P'_{\text{O}_2} = 0,80 \text{ Pa}$. À $T_0 = 210 \text{ K}$ et pour une pression en dioxygène égale à $0,80 \text{ Pa}$, dans quel sens la réaction (1) est-elle thermodynamiquement possible? Justifier la réponse avec soin.

Données

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à $T_1 = 298 \text{ K}$

Perchlorate de potassium solide $\Delta_f H^\circ(\text{KClO}_4(\text{s})) = -432,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Chlorate de potassium solide $\Delta_f H^\circ(\text{KClO}_3(\text{s})) = -397,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$