I Extrait PTB 2020

Le procédé *Haber* est un procédé chimique en phase gazeuse servant à la synthèse de l'ammoniac $NH_{3(g)}$ par hydrogénation du diazote $N_{2(g)}$ atmosphérique par le dihydrogène $H_{2(g)}$ en présence d'un catalyseur.

Q.1 Ecrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.

Q.2 Que valent les enthalpies standard de formation de $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$? Justifier.

Q.3 Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?

Q.4 Calculer l'entropie standard de la réaction (1). Justifier son signe.

Q.5 Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K. en fonction des grandeurs thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. On obtient : $K° = 6{,}03.10^5$

Q.6 Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue

Q.7 Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

A T = 298 K :

espèces	**$N_{2(g)}$**	**$H_{2(g)}$**	**$NH_{3(g)}$**
$\Delta_f H°$ (kJ. mol^{-1})	**?**	**?**	**-46**
$S_m°$ (J. mol^{-1}. K^{-1})	**190**	**130**	**192**

II Extrait PTB 2021

On propose de dissoudre le sulfure de zinc, $ZnS_{(s)}$, dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 contenant des ions CO_3^{2-} à la concentration de $10^{-1}\ mol.L^{-1}$ pour fixer le pH.

$$ZnS_{(s)} + 3OH^-_{(aq)} + H_2O = Zn(OH)^{2-}_{4\,aq} + HS^-_{aq} \qquad (1)$$

21. Indiquer si la solution est basique ou acide. Justifier. On ne cherchera pas à calculer le pH précisément.

22. On considère les grandeurs thermodynamiques de formation des espèces mises en jeu dans l'équilibre (1). Rappeler la définition de l'état standard de référence d'un constituant physicochimique. A quelle réaction correspond l'enthalpie standard de formation de $ZnS_{(s)}$?

23. En utilisant les données thermodynamiques, exprimer et calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). La réaction est-elle endo ou exothermique ? On justifiera la réponse.

24. Comment peut-on calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298K. $\Delta_r G^\circ = -321{,}5\ kJ.mol^{-1}$.

25. Donner l'expression de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction.

26. Du point de vue thermodynamique, cette réaction est-elle favorisée par une température plus élevée?

Données thermodynamiques à 298K :

	$\Delta_f H^\circ(kJ.mol^{-1})$	$S^\circ_m(J.K^{-1}.mol^{-1})$
$S_{(s)}$		$+32$
$Zn_{(s)}$		$+42$
$Zn(OH)^{2-}_{4,aq}$	-1500	-30
$ZnS_{(s)}$	-203	$+58$
$HS^-_{(aq)}$	-18	$+63$
$H_2O_{(l)}$	-285	$+70$
$OH^-_{(aq)}$	-230	-11

- Dioxyde de carbone CO_2 :

$pK_{a3}(CO_{2\,(aq)}/HCO_3^-) = 6{,}3$; $pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$

III Extrait PTB 2022

Le carbonate de baryum solide $BaCO_{3(s)}$ peut être formé à partir de l'oxyde de baryum solide $BaO_{(s)}$ et du dioxyde de carbone gazeux $CO_{2(g)}$.

Q23. Ecrire l'équation de la réaction de formation du carbonate de baryum à partir de $BaO_{(s)}$.

Q24. Combien de paramètres faut-il fixer pour déterminer totalement la composition du système à l'équilibre ? Justifier.

Q25. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction étudiée. Conclure.

Q26. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.

Q27. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction de carbonatation à 298 K en fonction des valeurs thermodynamiques obtenues précédemment. On obtient $K° = 2.10^{38}$.

Q28. Calculer la valeur de la pression partielle du CO_2 à l'équilibre, $P_{CO_2}eq$, à 298 K.

Q29. Sachant que la pression partielle du CO_2 dans l'air vaut $3{,}0.10^{-4}$ bar, est-il possible de conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K?

Q30. On enferme maintenant une mole de $BaCO_{3(s)}$ dans un récipient initialement vide de volume variable V. La température demeure constante et égale à 298 K.
Quel est l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur l'équilibre chimique précédemment étudié ?

Q31. En déduire l'évolution de la quantité de matière de CO_2 dans l'enceinte en fonction de la valeur de V (V évoluant de 0 à ∞). Si l'évolution n'est pas monotone, on précisera la valeur de la quantité de matière de CO_2 au point de changement de pente.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K : $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$) et $S°$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

	$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$	$S°(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$BaCO_{3(s)}$	-1216	112
$BaO_{(s)}$	-553	70
$CO_{2(g)}$	-393	213

IV Extrait PTB 2019

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $CaO_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

13. Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

14. Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standards S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$CaO_{(s)}$	- 600	105
$CaCO_{3(s)}$	- 1 100	225
$CO_{2(g)}$	- 350	270
$O_{2(g)}$	0	205

15. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

16. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1 000 K ?

A 1100 K, on introduit n = 0,10 mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V. Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K° = 0{,}20$$

17. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.

18. Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $\frac{1}{RT} \approx 1{,}1 \times 10^{-4} J^{-1}.mol.$

19. On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $RT \approx 9{,}1 \times 10^{3} J.mol^{-1}$.

20. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.