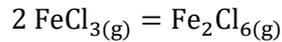


Problème 1 : Etude thermodynamique de l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 (inspiré de Vêto 2005)

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 :



On mesure à deux températures $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$ et sous la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$, la densité du mélange gazeux. On obtient respectivement $d_1 = 10,5$ et $d_2 = 9,6$.

On appelle α le taux de dimérisation (ou taux de conversion) de FeCl_3 à l'équilibre.

On donne $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Définir le taux de conversion α puis dresser un bilan de matière en fonction de α .
2. Montrer que la masse molaire de l'air vaut $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Exprimer la densité d du mélange gazeux et montrer que :

$$d = \frac{11,2}{2 - \alpha}$$

4. Calculer α_1 à $T_1 = 700 \text{ K}$ et α_2 à $T_2 = 800 \text{ K}$.
5. Calculer la constante $K^0(T)$ aux deux températures.
6. Rappeler la relation de Van't Hoff. Que peut-on en déduire ?
7. Calculer l'enthalpie standard de la réaction puis l'entropie standard de réaction dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

On part de $n_0 = 3,5 \text{ mol}$ de $\text{FeCl}_{3(g)}$.

8. Soit ΔH la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état final. Exprimer ΔH en fonction du taux de conversion α , de la quantité initiale n_0 et de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$. Calculer ΔH aux deux températures T_1 et T_2 .

On se propose maintenant de calculer l'entropie créée par cette même transformation à $T_1 = 700 \text{ K}$, toujours en partant de $n_0 \text{ mol}$ de $\text{FeCl}_{3(g)}$.

9. Dans les conditions de cette réaction, établir le lien entre la variation d'enthalpie libre ΔG et l'entropie créée S_C . Commenter.
10. Exprimer l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques adéquats puis exprimer la variation d'enthalpie libre $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$ en fonction de α_1 , n_0 , R , T_1 et $\Delta_r G^0$. Calculer $\Delta_r G^0$ puis ΔG à $T_1 = 700 \text{ K}$. Commenter.
11. Calculer l'entropie créée puis conclure.

Problème 2 : Le carbonate de calcium (*inspiré de G2E 2004*)

Le carbonate de calcium, présent en grande quantité dans les roches calcaires, est une matière industrielle de première importance. S'il est utilisé à l'état brut dans la construction (il entre dans la composition des ciments à hauteur de 80% en masse), la sidérurgie, l'industrie du verre ... Il permet aussi d'obtenir, après calcination, l'oxyde de calcium (chaux vive) qui est une base industrielle très intéressante.

Données à 298 K :

Espèce chimique	C_p^0 (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	$\Delta_f H^0$ (kJ. mol ⁻¹)	S^0 (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)
CaCO _{3(s)}	111	-1207	90
CaO _(s)	48	-634	40
CO _{2(g)}	46	-394	214

- Enthalpie standard de sublimation du calcium : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Ca}}^0 = 178,2 \text{ kJ. mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de double ionisation du calcium ($\text{Ca}_{(g)} = \text{Ca}_{(g)}^{2+} + 2 e^-$) : $\Delta_{\text{dion}} H_{\text{Ca}}^0 = 1157,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de dissociation du dioxygène gazeux : $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{O}_2}^0 = 498,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$
- Double attachement électronique de l'oxygène ($\text{O}_{(g)} + 2 e^- = \text{O}_{(g)}^{2-}$) : $\Delta_{\text{datt}} H_{\text{O}}^0 = 650,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$
- Produit de solubilité de CaCO_{3(s)} : $K_{s1} = 3,5.10^{-9}$
- Produit de solubilité de Ca(OH)_{2(s)} : $K_{s2} = 5,0.10^{-6}$
- Constante d'acidité du couple H₂CO₃/HCO₃⁻ : $K_{A1} = 5,0.10^{-7}$
- Constante d'acidité du couple HCO₃⁻/CO₃²⁻ : $K_{A2} = 5,0.10^{-11}$

➤ Cuisson du calcaire

Sous l'effet de la chaleur, le carbonate de calcium CaCO_{3(s)} se décompose en oxyde de calcium(II) CaO_(s) et dioxyde de carbone gazeux.

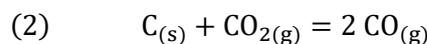
1. Ecrire l'équation de cette réaction notée (1).
2. A 298 K, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0(298 \text{ K})$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^0(298 \text{ K})$. Commenter le signe de ces deux grandeurs standard de réaction.
3. A 298 K, exprimer puis calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^0(298 \text{ K})$ et la constante d'équilibre thermodynamique $K_1^0(298 \text{ K})$.
4. Cette question est indépendante de toutes les autres. On considère que l'approximation d'Ellingham n'est pas vérifiée et on fournit les lois suivantes :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N v_i \cdot C_{p,i}^0 \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i \cdot C_{p,i}^0}{T}$$

Les v_i désignent les coefficients stoechiométriques algébriques.

Les capacités thermiques molaires standard $C_{p,i}^0$ sont considérées indépendantes de la température. Etablir les expressions numériques de $\Delta_r H_1^0$, $\Delta_r S_1^0$ et K_1^0 en fonction de la température.

5. Calculer la pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ à l'équilibre $P_{\text{CO}_2,\text{eq}}$ à $T = 1100 \text{ K}$. On donne $K^0(1100 \text{ K}) = 0,50$.
6. Etudier le sens d'évolution du système réactionnel si l'on maintient une pression en dioxyde de carbone constante et inférieure à la pression partielle à l'équilibre $P_{\text{CO}_2,\text{eq}}$. L'état final est-il un état d'équilibre ?
7. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ préalablement vidé d'air, on introduit n moles de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. La température est maintenue constante et égale à $T = 1100 \text{ K}$.
 - a. $n = 0,01 \text{ mol}$: déterminer la composition en moles et l'affinité chimique A du système chimique dans son état final.
 - b. $n = 0,1 \text{ mol}$: déterminer la composition en moles et l'affinité chimique A du système chimique dans son état final.
 - c. Lorsque l'état final précédent (question 6.b) est atteint, on ajoute $n' = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$. Quelle est alors la nouvelle affinité chimique du système avant évolution ? Que peut-on en déduire ? Quelle est l'affinité chimique à l'état final ?
8. A $T = 1100 \text{ K}$, $n = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ sont introduits dans un réacteur initialement vide de volume V variable. Calculer le volume V_1 à partir duquel l'état final n'est pas un état d'équilibre. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction du volume V .
9. On reprend les conditions de la question 6 ($V = 10 \text{ L}$, $T = 1100 \text{ K}$, n moles de $\text{CaCO}_3(\text{s})$) mais on introduit en plus $0,2 \text{ mol}$ de carbone solide. Simultanément à l'équilibre (1), on observe un deuxième équilibre :

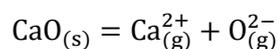


On constate qu'à l'état final, les trois solides $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{C}_{(\text{s})}$ sont présents et on mesure une pression totale de $2,25 \text{ bar}$.

- a. On peut considérer que l'état final est un état d'équilibre, expliquer en une phrase. Exprimer alors les constantes d'équilibre K_1^0 et K_2^0 en fonction des pressions partielles à l'équilibre.
- b. En déduire la valeur, à 1100 K , de la constante d'équilibre K_2^0 de l'équilibre (2).
- c. Dresser proprement un bilan de matière qui, dans le cas présent, fera intervenir deux avancements molaires ξ_1 et ξ_2 , un pour chaque réaction.
- d. Précédemment, nous avons admis que l'état final était un état d'équilibre. Quelle quantité minimale de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ fallait-il introduire pour que les deux équilibres (1) et (2) coexistent effectivement ?

➤ Chaux vive et lait de chaux

Il s'agit d'étudier une des principales propriétés de l'oxyde de calcium et de souligner quelques aspects de son utilisation. Le cristal $\text{CaO}(\text{s})$ est un cristal ionique. A une température T donnée, l'enthalpie réticulaire standard $\Delta_{\text{ret}} H^0(T)$ de l'oxyde de calcium correspond à la dissociation du cristal $\text{CaO}(\text{s})$ en ses ions à l'état gazeux :



10. Exprimer $\Delta_{\text{ret}} H^0(298 \text{ K})$ en fonction des données de l'énoncé puis réaliser l'application numérique.

11. L'anion oxyde O^{2-} se comporte comme une base forte en solution aqueuse. Ecrire la réaction entre l'anion O^{2-} et l'eau.

Par addition d'eau, et en respectant les conditions stœchiométriques, l'oxyde de calcium $CaO_{(s)}$ s'hydrate totalement en hydroxyde de calcium (II) solide $Ca(OH)_{2(s)}$ « chaux éteinte ».

12. Ecrire l'équation de cette réaction d'hydratation.

13. L'hydroxyde $Ca(OH)_{2(s)}$ est peu soluble. En négligeant tout caractère acide du cation Ca^{2+} , calculer la solubilité s puis le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium (aussi appelée « lait de chaux »).

14. La filtration d'une solution saturée en $Ca(OH)_{2(s)}$ permet d'obtenir un filtrat limpide appelé « eau de chaux ». Laisseée au contact de l'air ambiant, l'eau de chaux se trouble. Expliquer précisément ce phénomène et écrire les équations de réaction mises en jeux.

Problème : Chimie du nickel

Données :

Enthalpies standard de formation et entropies standard molaires à 298 K :

	Ni(s)	NiO(s)	NiCO ₃ (s)	Ni(CO) ₄ (l)	CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)		-240	-680	-632	-111	-393	-242	
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	38	118	320	198	214	189	130

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Obtention du nickel de Sabatier

Sabatier, en collaboration avec Senderens, a mis au point un important procédé d'hydrogénation catalytique, utilisant des températures relativement basses, et évitant les réactions d'isomérisation et de polymérisation. Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives.

Ce nickel de Sabatier est préparé en deux étapes :

- dissociation thermique du carbonate de nickel : (1) $\text{NiCO}_{3(s)} = \text{NiO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
- réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène : (2) $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Première étape : dissociation du carbonate de nickel

1. Calculer la variance du système physico-chimique constitué par les deux oxydes de nickel et le dioxyde de carbone à l'équilibre chimique. Commenter.
2. Que devient le nombre de degrés de liberté du système si l'on a uniquement du carbonate de nickel à l'état initial ?
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température (tous les autres paramètres restant constants) sur la dissociation de NiCO_{3(s)} ?
4. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression (tous les autres paramètres restant constants) sur cette dissociation ?
5. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dissociation de NiCO_{3(s)} à 298 K et commenter cette valeur. Calculer aussi la constante d'équilibre à cette température.

Dans une enceinte vide, de volume $V = 3 \text{ L}$, maintenue à 298 K, on introduit 0,02 mol de carbonate de nickel solide.

6. Calculer, à l'équilibre, la pression à l'intérieur de l'enceinte.
7. L'état final est-il un état d'équilibre. Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état final.

On s'intéresse maintenant à une variation du volume de l'enceinte, toujours à une température de 298 K.

8. Exprimer le quotient réactionnel en fonction du volume de l'enceinte. Dans quel sens est déplacé l'équilibre lorsqu'on augmente le volume de l'enceinte ? Quel devrait être le volume de l'enceinte pour que tout le carbonate de nickel disparaisse ?
9. Tracer $P = f(V)$ en justifiant.

Deuxième étape : réduction de l'oxyde de nickel

10. On réalise cette réaction (2) à la température $T = 700 \text{ K}$ et sous une pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Déterminer, à l'équilibre, les fractions molaires $x_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ et $x_{\text{H}_2(\text{g})}$.
11. Comment choisir la température et la pression pour favoriser thermodynamiquement cet équilibre ?