

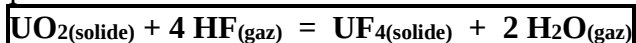
PC* 2025/ 2026

*Bellevue***TD 4 -Thermodynamique chimique -Chapitre 3 /Evolution****I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)****Q1.** Une réaction exothermique est elle forcément favorisée thermodynamiquement ?

On pourra raisonner sur un système où l'activité de chaque constituant est égal à l'unité .

Q2. L'équation bilan d'une réaction étant connue peut -on prévoir le signe de $\Delta_r H^\circ$? de $\Delta_r S^\circ$? De quelles variables dépendent ces 2 grandeurs ?**Q3.** Les données de solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température sous une pression de 1 bar sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous :

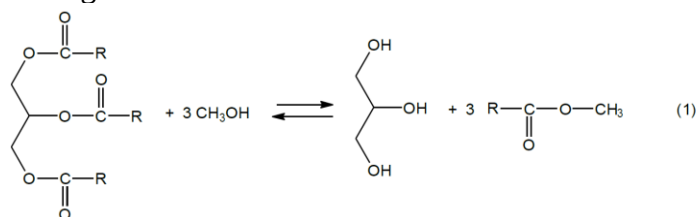
Température (°C)	0	10	20	30	40	50	60
Solubilité (g.L ⁻¹)	3,346	2,318	1,688	1,257	0,973	0,761	0,576

Tableau 2 : Solubilité du dioxyde de carbone sous une pression de 1 bar.La solubilisation du $\text{CO}_2(\text{g})$ est-elle une réaction exo ou endothermique ? Justifier qualitativement votre réponse.**Q4.** On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan : $2 \text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ **1.** Calculer la variance d'un système contenant $\text{HI}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{I}_2(\text{g})$ à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que $\text{HI}(\text{g})$? Conclure.**2.** Soit α , le coefficient de dissociation de $\text{HI}(\text{g})$ en $\text{I}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$.**2a.** On constate qu'à $T_1 = 600 \text{ K}$, $\alpha = 0,10$ et à $T = 1000 \text{ K}$, $\alpha = 0,17$; quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction précédente ? (On doit répondre à cette question sans effectuer de calculs.)**2b** Exprimer la constante de l'équilibre précédent, notée K° , en fonction du coefficient de dissociation α .**2c.** Expliquer comment on peut déterminer l'expression en fonction de T de l'enthalpie standard de réaction.**Q5.** On considère une réaction totale si 99% du réactif limitant est consommé.On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de HF et 1 mole de UO_2 , il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est : UO_2 et UF_4 constituent deux solides totalement non miscibles.**1.** Déterminer à $T = 1000 \text{ K}$, la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale .**2.** En réalité à $T = 1000 \text{ K}$, la constante de cet équilibre vaut $K^0 = 900$. Déterminer la composition finale du système .**3.** Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?**Données :** $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 1000 K:

espèce	$\text{UO}_2(\text{solide})$	$\text{UF}_4(\text{solide})$	$\text{HF}(\text{gaz})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-1085	-1921	-271	-242

Q6.Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (2019)

La formation du biodiesel consiste à former l'estér méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



G(OL)₃ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
 G(OH)₃ désigne le glycérol
 LOCH₃ désigne l'estér méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Equation bilan de la réaction de synthèse d'un ester méthylique

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène. On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal.

4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stoechiométrique.

5. Établir la relation de la constante d'équilibre K_1° en fonction du taux d'avancement α de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃.

6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée à 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

8. Justifier le choix de la température de travail.

9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

10. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1 kg d'oléate de méthyle.

Données :

Espèce chimique	G(OL) _{3(l)}	CH ₃ OH _(l)	G(OH) _{3(l)}	LOCH _{3(l)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

élément	H	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

Q7. On considère l'équilibre de sublimation du diiode $I_2(s) = I_2(g)$ (1)

Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. À l'équilibre la pression du diiode gazeux est:

$$P_{I_2}^1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar à } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_{I_2}^2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar à } T_2 = 373 \text{ K}$$

1. Calculer la variance de l'équilibre (1) et commenter le résultat obtenu.
2. Indiquer -sans calcul- si la réaction de sublimation est endo ou exothermique . Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.
3. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5$ litres préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à $T = 373\text{K}$. .
 - a L'équilibre (1) étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre (1) puisse s'établir.
 - b Si l'on introduit $n = 0,005$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.
 - c Si l'on introduit $n = 0,03$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.

Q8. Autour de la phase mobile chromatographique

Lors de l'optimisation de la séparation chromatographique, Boeye et coauteurs ont fait varier la composition de la phase mobile. La possibilité de cette variation s'obtient par l'étude du mélange binaire liquide méthanol-eau pouvant être vu comme un modèle simplifié de cette phase mobile. Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa de ce mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K.Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la **figure 6**.

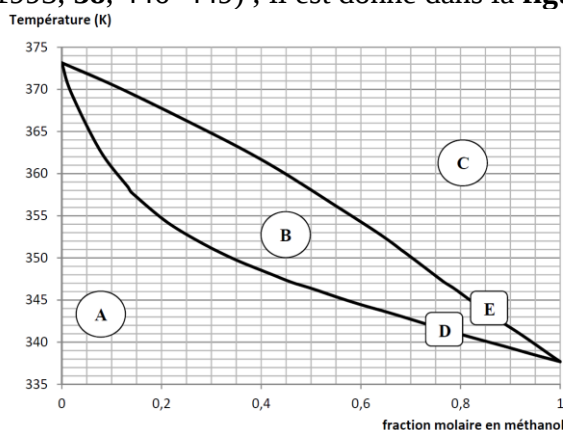


Figure 6 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3$ kPa) (source : Kurihara et al., 1993)

- Q38.** Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la **figure 6**, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.
- Q39.** Indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide. En déduire les conséquences pour l'optimisation de la séparation chromatographique de Boeye et coauteurs dans la partie précédente.
- Q40.** À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide **M** préparé à 20 °C à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée plus haut en HPLC.

Q41. Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange

Q42. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange **M** de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant sur un exemple le calcul permettant de l'obtenir.

Q43. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Q44. Indiquer si la distillation fractionnée du mélange M permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Donner le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de M un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**. À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à $p = 101,3 \text{ kPa}$. **Q45.** Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T , montrer que pour chaque constituant noté C_i , on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G p}{x_i^L p^\circ} = \ln K_i$$

avec x_i^G : fraction molaire de C_i en phase gazeuse, x_i^L : fraction molaire de C_i en phase liquide, p° : pression standard, K_i : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T .

Q46. Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K_i(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_i^\circ$.

Q47. Dédurre des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant C_i , on peut écrire :

$$\ln \left(\frac{x_i^G}{x_i^L} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i^{eb}} - \frac{1}{T} \right)$$

avec T_i^{eb} : température d'ébullition de C_i sous p ,

$\Delta_{vap} H_i^\circ$: enthalpie de vaporisation de C_i sous p ,

R : constante du gaz parfait.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal.

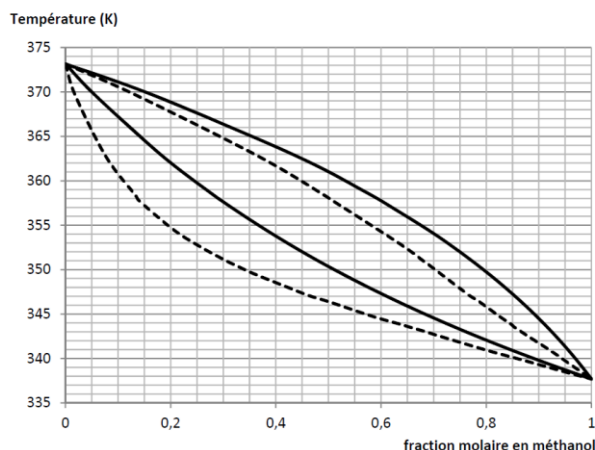


Figure 7 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3 \text{ kPa}$) : valeurs calculées en supposant le mélange idéal (traits pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

Q9. L'ammoniac NH_3 est actuellement produit à 150 millions de tonnes par an dans le monde, sa production présente donc un intérêt majeur. Il est principalement employé pour la fabrication des engrais azotes, mais présente aussi d'autres applications qui seront étudiées dans ce problème.

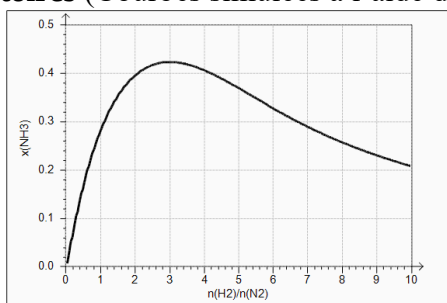
Document n°1 : Le procédé Haber-Bosch

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne.

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portés à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

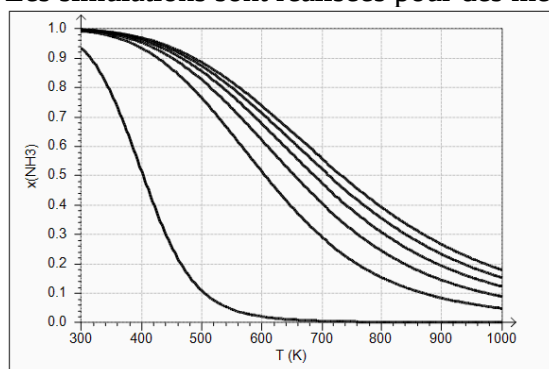
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGene 1.3.)

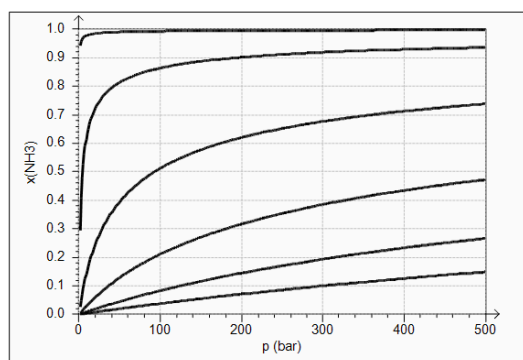


Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N_2/H_2 en proportion stoechiométrique.



Reseau d'isobares
Evolution de la fraction molaire
en ammoniac dans le mélange à l'équilibre
en fonction de la température à diverses pressions.



Reseau d'isothermes
Evolution de la fraction molaire
en ammoniac dans le mélange à l'équilibre
en fonction de la pression à diverses températures.

1. Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en faisant apparaître les plus petits coefficients stoechiométriques entiers possibles. Cette réaction sera notée (1) dans la suite du problème.
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. A l'aide du document n°1, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange N_2/H_2 la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle ($T = 450^\circ\text{C}$ et $P = 300$ bar).

4. Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide du document n°1. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.

5. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique K° de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de K° et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.

Données utiles à la partie A :

Espèce chimique	H ₂ (g)	N ₂ (g)	NH ₃ (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	0	0	-45,9
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	131	192	193

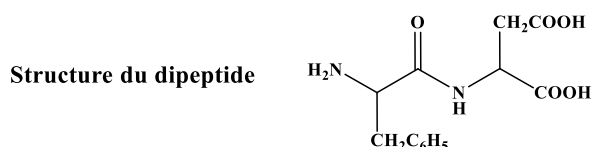
Numero atomique : Z(H) = 1 ; Z(N) = 7. Constante molaire des gaz parfaits : R : 8,31 JK⁻¹ · mol⁻¹

Masse molaire de l'ammoniac : M(NH₃) = 17 g·mol⁻¹

Rappel : 1 bar = 105 Pa et T(K) = t(°C) + 273.

II- Exercices .

Exercice 1 : Les protéines alimentaires sont des macro-nutriments indispensables car non seulement elles constituent une source d'acides aminés naturels essentiels (au nombre de 8) qui ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme, mais elles fournissent également de l'énergie au même titre que les lipides et les glucides. On se propose ici de déterminer l'apport calorifique moyen, par gramme de protéine, en prenant comme modèle le dipeptide phénylalanine - acide aspartique. Le **document 2 en annexe** présente la méthode employée en thermochimie alimentaire.



1. Exploitation du document 2

- Écrire l'équation de la réaction qui modélise la combustion du dipeptide dans la bombe calorimétrique, sachant qu'à l'issue de la combustion, l'élément azote se retrouve sous forme de diazote gazeux et l'eau produite est à l'état liquide.
- À l'aide des données thermodynamiques et des résultats expérimentaux présentés dans le **document 2**, évaluer le pouvoir calorifique PC du dipeptide exprimé en kJ·g⁻¹.
- Déduire de la question précédente l'enthalpie standard de combustion du dipeptide.

Les valeurs des apports calorifiques des aliments protéinés indiqués sur les emballages diffèrent de celles que l'on peut déterminer par calorimétrie. La raison en est que, lors de la combustion, l'azote contenu dans les protéines conduit à la formation de diazote alors que lors de leur métabolisme, l'azote des aliments est converti en urée (NH₂)₂C = O.

2. Modélisation de la métabolisation du dipeptide par l'organisme

- Écrire l'équation de la réaction qui modélise le métabolisme du dipeptide dans l'organisme.
- À l'aide des données thermodynamiques, déterminer la valeur du pouvoir calorifique PC du dipeptide exprimé en kJ·g⁻¹.

Données :**Enthalpies standard de formation (kJmol⁻¹)**

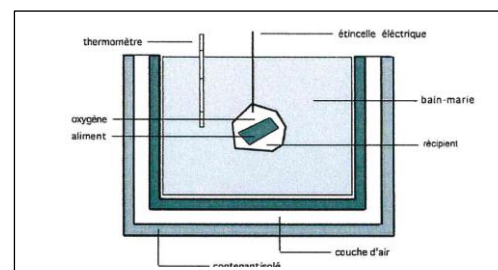
	Urée (s)	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)	- 333,1	- 393,5	-285,8

Capacité thermique de l'eau liquide : $C_{eau} = 4,18 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Document 2. Détermination de l'apport calorifique des aliments

Pour accéder à l'apport énergétique des aliments, il est possible d'utiliser la calorimétrie indirecte, laquelle repose sur la mesure du transfert thermique mis en jeu lors de la combustion des aliments (thermochimie alimentaire).

Pour cela, on réalise la combustion dans un récipient placé dans une enceinte calorifugée remplie d'eau. Un morceau d'aliment est introduit dans le récipient et celui-ci est ensuite rempli de dioxygène. Un courant électrique permet d'enflammer le mélange {aliment-dioxygène}. L'énergie libérée par la combustion de l'aliment est alors transmise à l'eau du bain entourant le récipient dont on mesure la température. Le transfert thermique libéré par l'oxydation représente la valeur énergétique totale de l'aliment. Ramené à un gramme d'aliment, ce transfert thermique définit son pouvoir calorifique PC exprimé en kJ.g⁻¹ qui est égal à l'opposé de l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse.



Volume d'eau : 2000 ml . La combustion de 2,00 du dipeptide phényl-acide aspartique conduit à une augmentation de la température de 4,10° C

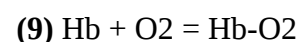
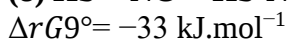
Exercice 2 : Un phénomène d'intoxication au monoxyde d'azote est observé par échange du dioxygène O₂ de l'hémoglobine Hb par le monoxyde d'azote NO selon la réaction (7) (figure 21). L'apport en dioxygène est restreint et peut alors entraîner de graves troubles physiologiques.



Figure 21

Le seuil d'intoxication au monoxyde d'azote est atteint, à 300 K, lorsque $[\text{Hb-NO}]/[\text{Hb-O}_2] = 7 \times 10^{-2}$.

On donne à 300 K :

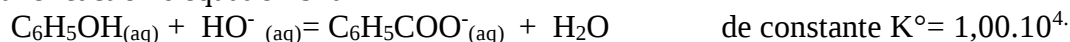


Calculer la valeur du rapport minimum $[\text{O}_2]/[\text{NO}]$ permettant la désintoxication au monoxyde d'azote.

Exercice 3 : Composition d'un système à l'équilibre.

•1^{er} cas : On mélange un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ à $C_1 = 0,0200 \text{ mol. L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à $C_2 = 0,0800 \text{ mol. L}^{-1}$.

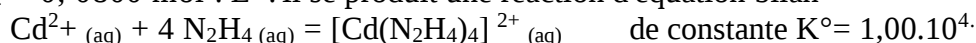
Il se produit une réaction d'équation bilan



a) Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre

b) Calculer le taux de transformation du réactif limitant ; conclure.

•2^{ème} cas : On mélange un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cadmium ($\text{Cd}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$), de concentration $C_1 = 0,0200 \text{ mol. L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'hydrazine N_2H_4 de concentration $C_2 = 0,0800 \text{ mol. L}^{-1}$. Il se produit une réaction d'équation bilan



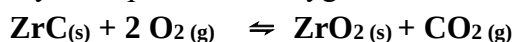
a) Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre

b) Calculer le taux de transformation du réactif limitant ; conclure.

Commenter l'énoncé suivant : « Une réaction dont la constante thermodynamique est supérieure à 10^4 peut être considérée comme totale. »

Exercice 4 : Oxydation du Carbure de zirconium

Le carbure de zirconium peut être oxydé en présence d'oxygène, selon la réaction suivante :



- 1- Indiquer, en le justifiant, le caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
- 2- Calculer l'entropie standard de réaction et justifier qualitativement son signe.
- 3- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 300 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
- 4- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre, K° , de la réaction à 300 K. La réaction peut-elle être considérée comme totale ?
- 5- Préciser, en justifiant la réponse, le sens de variation de la constante d'équilibre K° avec la température.
- 6- Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre d'oxydation du carbure de zirconium ? Justifier votre réponse.
- 7- Conclure quant aux conditions opératoires optimales pour cette réaction.

Annexe 5. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	ZrC _(s)	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	ZrO _{2(s)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-200	0	-400	-1100
S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	30	200	210	50

Exercice 5 .

Le phosphore existe sous différentes variétés allotropiques. La réduction des ions phosphate contenus dans l'apatite produit du phosphore blanc solide, dont la formule brute est P₄ et qui cristallise dans une structure cubique centrée. Cette forme constitue l'état standard de référence du phosphore à 300 K.

1. Énoncer les deux règles de construction des configurations électroniques. Donner la configuration électronique du phosphore à l'état fondamental et identifier ses électrons de valence.
2. Proposer une structure de Lewis pour l'ion phosphate PO₄³⁻. Quelle est la géométrie autour de l'atome de phosphore ?
3. Représenter une maille de phosphore blanc, en assimilant le motif à une sphère. Déterminer la compacité de ce cristal et donner une valeur numérique de cette compacité. Une autre variété allotropique est le phosphore rouge solide, de formule brute P.

4. Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction de changement d'état du phosphore blanc en phosphore rouge, supposées indépendantes de la température.
5. Montrer que la variété allotropique du phosphore la plus stable à 300 K et à pression standard est le phosphore rouge. Commenter le fait que la réduction de l'apatite forme du phosphore blanc dans les conditions normales de pression et température.

Le phosphore rouge est notamment utilisé sur le côté des boîtes d'allumettes. Par friction, la température s'élève et il se forme du phosphore blanc qui s'enflamme spontanément au contact de l'air. Cela initie la flamme, qui est ensuite maintenue pendant plusieurs secondes par combustion du bois de l'allumette et de la paraffine dont il est imbibé. Cela fonctionne si la flamme initiale est assez chaude pour déclencher la combustion de la paraffine, en sublimant les 10 mg ($2,8 \cdot 10^{-5}$ mol) de paraffine présents sur la tête de l'allumette.

5. Déterminer l'énergie thermique E_{sub} nécessaire pour sublimer totalement 10 mg de paraffine initialement à 300 K et à pression atmosphérique.

Numéro atomique du phosphore : $Z(\text{P}) = 15$.

Enthalpie standard de formation et entropies molaires standard (supposées indépendantes de la température)

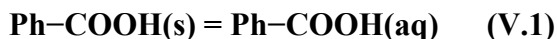
$$\Delta_f H^\circ(\text{P}(\text{rouge}, s)) = -17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{P}(\text{rouge}, s)) = 23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; S_m^\circ(\text{P}_4(\text{blanc}, s)) = 41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Données relatives à la paraffine (supposées indépendantes de la température)

- température de sublimation : $T_{\text{sub}} = 370^\circ\text{C} = 643 \text{ K}$;
- capacité thermique molaire pour la paraffine solide : $c_p = 880 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- enthalpie standard de sublimation : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 : L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire ayant pour code E210. Un conservateur empêche la multiplication et le développement de certaines bactéries. Grâce aux additifs de conservation, les aliments ont des dates de péremption plus longues. L'acide benzoïque est notamment utilisé dans les jus de fruit pour lesquels les industriels préconisent une concentration d'acide benzoïque d'environ $0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On s'intéresse dans cette partie à la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau :



1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des activités des différentes espèces. Que valent ces activités ?

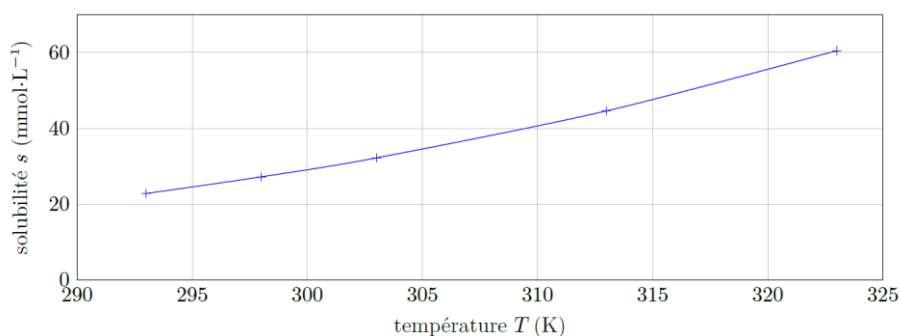
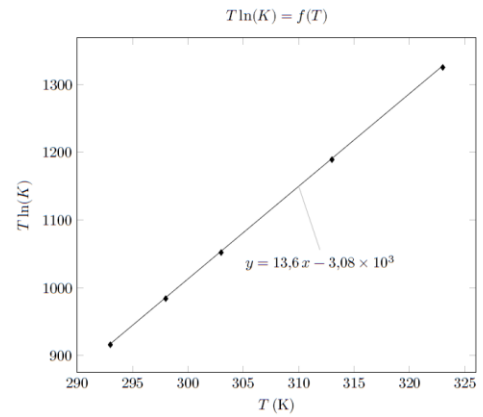
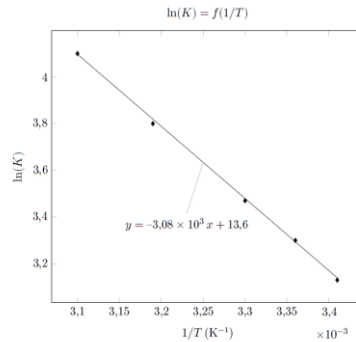
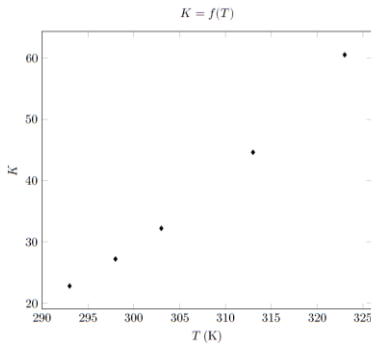


Figure 7 Influence de la température sur la solubilité de l'acide benzoïque

2. À 25°C , justifier que la préconisation d'une concentration en acide benzoïque de $0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ne pose aux industriels aucun problème de dissolution de l'acide benzoïque.
3. Déterminer en justifiant le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
4. À l'aide des différentes courbes ci-dessous et en supposant l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ constante, déterminer l'enthalpie standard de la réaction étudiée.

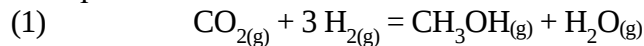
À 36°C , la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de l'acide benzoïque vaut $3,94 \times 10^{-2}$. On ajoute de l'acide benzoïque solide dans de l'eau. On verse ensuite quelques millilitres d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).

5. Comment varie la concentration de l'acide benzoïque en phase aqueuse lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium ? En déduire le sens de déplacement de l'équilibre (V.1).
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.



Exercice 7 : Afin de diminuer la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère, responsable de l'augmentation de la température moyenne à la surface de la terre, des programmes de transformation du CO_2 en méthanol sont développés, le méthanol étant un produit valorisable. Depuis 2011, l'usine Carbon Recycling International située à Svartsengi en Islande produit du méthanol à partir du dioxyde de carbone piégé dans des sources de vapeur (émissions géothermiques). Le document 3 présente le schéma général de fonctionnement de l'usine.

La réaction en jeu dans l'unité de production est



La réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs contenant des oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine.

On donne les enthalpies standard de formation des constituants à 298K et les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique :

Constituant	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ / [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-393,5	0	-201,5	-241,8
$T_{\text{eb}} / [\text{K}]$			338	373

La constante de l'équilibre (1) vaut $K^\circ = 5 \times 10^{-5}$ à 500 K.

1. Le sous-produit de la purification du CO_2 est du sulfure d'hydrogène, il ne doit pas être rejeté. Un autre sous-produit est obtenu lors de l'électrolyse de l'eau, donner sa formule.
2. On cherche à optimiser la synthèse du méthanol afin d'avoir le moins de perte possible en réactifs (CO_2 et H_2).

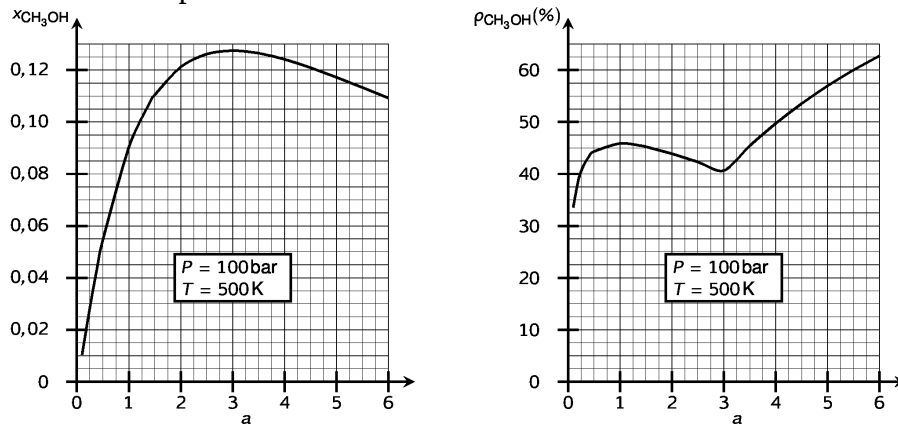
Le mélange initial contient du dioxyde de carbone et du dihydrogène en proportions variables, on appelle

a le rapport de la quantité initiale de H_2 sur la quantité initiale de CO_2 : $a = \frac{n_{\text{H}_2 i}}{n_{\text{CO}_2 i}}$

À partir des données thermodynamiques sur la réaction (1), on représente d'une part le rendement $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre en fonction de a , d'autre part, la fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ à l'équilibre. Les courbes obtenues sont données figure 3.

D'autre part, comme le montre le document 3, le dioxyde de carbone et le dihydrogène non transformés à l'issue de la synthèse sont renvoyés à l'unité de compression du gaz.

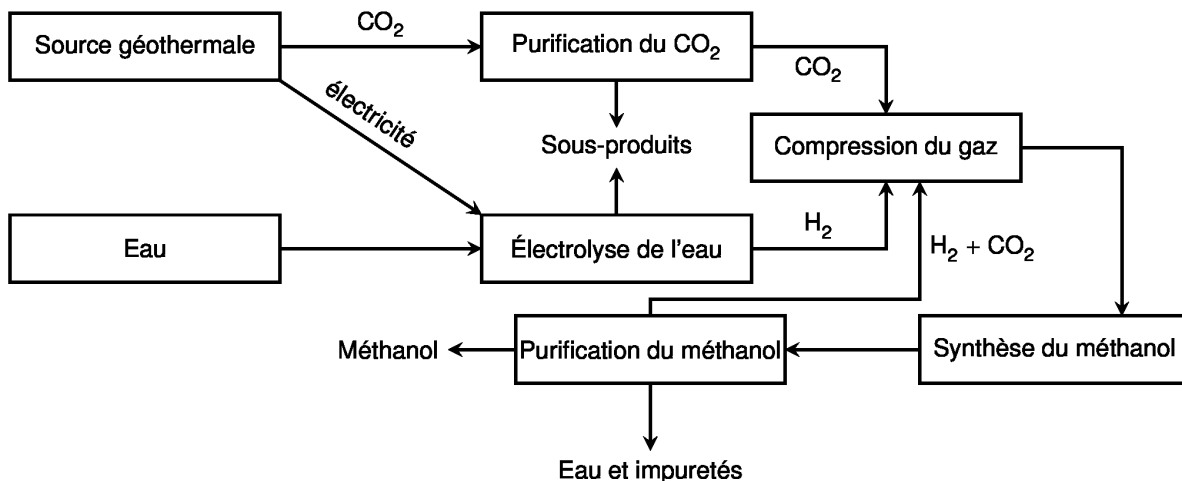
FIGURE 3 – Rendement $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (en %) et fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre, à une température $T = 500 \text{ K}$ et sous la pression $P = 100 \text{ bar}$



Analyser l'ensemble des données présentées afin de répondre aux questions suivantes.

3. Proposer une proportion optimale entre CO_2 et H_2 à l'état initial, c'est-à-dire choisir une valeur pour a . Ce choix devra être justifié, entre autres en s'interrogeant sur les proportions à l'équilibre entre CO_2 et H_2 permettant le recyclage des gaz non transformés le plus simple à mettre en œuvre.
4. Dénombrer les degrés de liberté du système. Indiquer sur quels paramètres intensifs il est possible d'agir, dans quel sens il faut le faire pour favoriser la synthèse du méthanol, analyser les conséquences qui peuvent découler de ces choix.
5. Pour la proportion choisie à la question 3 et à la température $T = 500 \text{ K}$, rechercher la pression requise pour avoir un rendement de 50 % pour la synthèse du méthanol sur un cycle de synthèse. Indiquer alors la valeur de la fraction molaire en méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre. Proposer une méthode de purification du méthanol

Document 3 – Schéma de fonctionnement de l'usine de production de méthanol



Exercice 8 (facultatif)

Dans le *Journal of Chemical Education* (vol. 48, mai 1971), G.V. Calder et T.J. Barton ont rassemblé quelques valeurs de grandeurs thermodynamiques relatives à la dissociation de certains acides dans l'eau.

Tableau 1 : valeurs relatives à $AH(aq) + H_2O = H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ (à 25 °C)					
acide AH	pK_a	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
CH_3COOH	4,76	27	- 0,4	- 28	- 94
$Cl\ CH_2COOH$	2,86	16	- 4,6	- 21	- 70
Cl_3CCOOH	0,65	à calculer	6,3	à calculer	à calculer

A.1) À l'aide des valeurs du tableau 1, donner avec deux chiffres significatifs les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $T\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C pour l'acide trichloroacétique.

A.2) Pour les acides acétique et 2-chloroacétique, comparer les contributions relatives de $\Delta_r H^\circ$ et $T\Delta_r S^\circ$ dans le calcul du pK_a à 25 °C.

B - Influence de la température

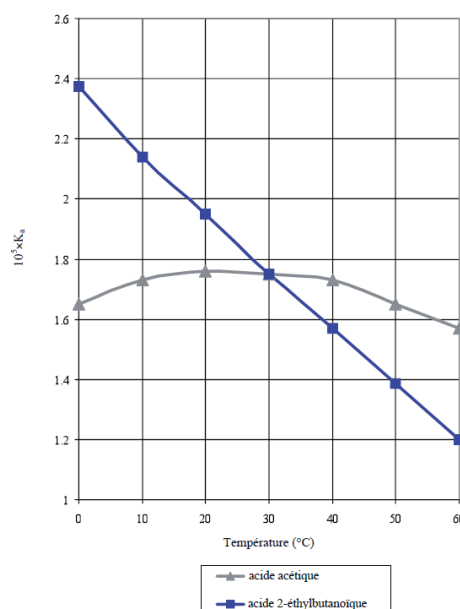
B.1) Parmi les trois valeurs de pK_a du tableau 1, laquelle dépend le plus de la température ? Calculer sa variation ΔpK_a pour une élévation de température de 1,0 °C, et en déduire le nombre de décimales que l'on peut afficher pour une valeur de pK_a lorsque la température est donnée au degré près.

La figure 4 ci-dessous présente l'évolution de la constante d'acidité en fonction de la température pour l'acide acétique et pour l'acide 2-éthylbutanoïque.

B.2) Chacune des courbes tracées sur la figure 4 délimite deux domaines du plan. Quelle nouvelle ordonnée peut-on placer sur le graphique pour que ces domaines correspondent à des domaines de prédominance ? En utilisant un raisonnement mettant en jeu l'affinité chimique, placer les espèces correspondantes dans les différents domaines du plan.

B.3) Montrer que les deux propositions « $\Delta_r C_p^\circ$ est nulle » et « $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température » sont équivalentes.

B.4) Montrer que l'étude en température, illustrée à la figure 4, ne suit pas en toute rigueur, l'approximation d'Ellingham.



C. Les oxoacides

Nous vous proposons de découvrir la spécificité des oxoacides par rapport aux autres acides, et de retrouver la relation entre leur structure et leur acidité (pK_A). Lorsque le pK_A d'un oxoacide HA sera mentionné, il est sous-entendu qu'il s'agira du pK_A du couple acide/base HA/A^- .

1. De l'exemple à la définition

1a. Donner la structure de Lewis des acides nitrique, carbonique et sulfurique. Indiquer leur géométrie par rapport à l'atome central en la justifiant.

1b. Donner la valeur du pK_A de l'acide éthanoïque (valeur approximative). Comparer ce pK_A à celui de l'alcool primaire le plus proche en structure, que l'on précisera, et justifier la différence d'acidité.

1c. Selon le même raisonnement, justifier l'évolution des pK_A dans la série suivante : $HClO$, $HClO_2$ et $HClO_3$ (Tableau (1)).

2. Pour la série de la question (1c), écrire chacun des acides en utilisant la formule générale des oxoacides suivante : $X(O)_n(OH)_p$, avec $X = Cl$.

2a. En déduire une équation linéaire approximative qui permet de retrouver leur pK_A . Déterminer le pK_A de $HClO_4$.

2b. Un écart entre la valeur estimée par la relation approximative établie en (2a) et la valeur expérimentale est observé car l'acidité est modulée par l'atome X. Proposer une explication à cette différence dans le cas des acides chlorique et iodique.

Acide	Nom	pK_{A1}	pK_{A2}	pK_{A3}
HNO_3	acide nitrique	-1,4		
HF	acide fluorhydrique	3,2		
HCl	acide chlorhydrique	-7		
HClO	acide hypochloreux	7,5		
$HClO_2$	acide chloreux	2,0		
$HClO_3$	acide chlorique	-2,7		
$HClO_4$	acide perchlorique	...		
HIO_3	acide iodique	0,8		
H_2CO_3	acide carbonique	3,9	10,3	
H_3BO_3	acide borique	9,2	12,7	13,8
H_2SO_3	acide sulfureux	1,8	7,2	
H_2SO_4	acide sulfurique	-2	2	
H_3PO_4	acide phosphorique	2,1	7,2	12,4
H_3PO_3	acide phosphoreux	2,0	6,7	
H_3AsO_4	acide arsénique	2,2	7,0	11,5
H_4SiO_4	acide orthosilicique	...	...	...

Tableau 1 : Valeurs de pK_A pour différents acides.

3. pK_A et structure

3a. Ecrire l'équation de la réaction (E1) de dissociation d'un oxoacide en solution aqueuse, traduisant la première acidité. Par souci de simplification, il sera noté HA_{aq} . Etablir l'expression de l'enthalpie de cette réaction en fonction des données thermodynamiques suivantes :

- enthalpies de solvation ΔH°_s de HA_{gaz} et des ions H^+ et A^- à l'état gazeux ;
- affinités électroniques A_E que l'on précisera ;
- énergies d'ionisation E_i que l'on précisera ;
- énergie de liaison D que l'on précisera.

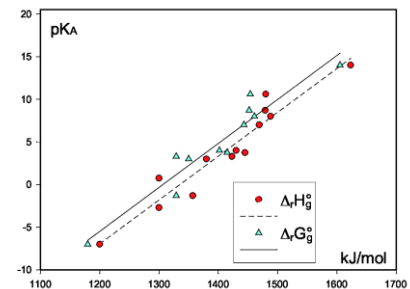
On dessinera le cycle thermodynamique utilisé pour cette étude en précisant la nature et l'état physique des espèces impliquées.

3b. Montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA peut s'écrire sous la forme : $pK_{A1} = a + b (D_{HA} - AE(A) - T\Delta_r S^{\circ})$

où a et b désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides et où $\Delta_r S^\circ$ désigne l'entropie standard de la réaction de dissociation de l'oxoacide HA et T la température absolue. Expliciter les approximations effectuées, et donner les expressions de a et b en fonction des données.

3c. Ecrire l'équation de la réaction (E2) qui traduit la première acidité de HA en phase gazeuse. Pour la famille des oxoacides, à T fixée, les représentations de pK_A en fonction des enthalpies libres standard $\Delta_r G_g^\circ$ et des enthalpies standard $\Delta_r H_g^\circ$ de cette réaction prennent la forme de deux droites parallèles (Figure (1)). Dédurre une propriété du terme entropique pour la réaction traduisant l'acidité de HA en phase gazeuse pour la famille des oxoacides représentés.

Figure 1 : pK_A en solution aqueuse en fonction de $\Delta_r H_g^\circ$ et $\Delta_r G_g^\circ$ de quelques oxoacides.



3d. On admet que cette propriété est encore conservée en phase aqueuse pour l'étude qui est conduite. En outre, en admettant que la rupture homolytique d'une liaison ne dépend quasiment que de la nature des atomes de la liaison et pas des voisins, montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA se met sous la forme : $pK_{A1} = a' + b'AE(A)$, où a' et b' désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides. Donner les expressions de a' et b' .