

Affinité chimique & Grandeurs de réaction

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-17

Question de cours :

Dosages acido-basique : méthodes de suivi et d'exploitation des courbes.

Exercice 1.A : Etude des minerais d'argent (inspiré de CCP PC 2011)

On rencontre aussi bien l'argent à l'état natif que dans des minéraux. Un minéral naturel important est l'argentite, Ag_2S . L'argent apparaît également dans les minerais dont on extrait l'or, le plomb, le cuivre et le zinc. Les questions qui suivent s'intéressent à l'oxyde d'argent Ag_2O et à l'argentite Ag_2S .

Dans toute la suite, on fera intervenir une mole de dioxygène dans l'écriture des équations-bilan.

- 1 Pour une température inférieure à 1235 K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation (1) de l'argent solide. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter cette valeur.
- 2 Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G_1^o$, en fonction de la température, dans l'intervalle de température [298K – 1235K]. On commentera le signe de la pente de la droite obtenue. L'oxyde d'argent est-il stable à 298 K ? Si oui, à partir de quelle température se décompose-t-il ?
- 3 Calculer la pression partielle de dioxygène nécessaire pour oxyder l'argent à 298 K. Conclure.
- 4 Par la même méthode que précédemment, on obtient pour trois autres métaux, à 298 K, les enthalpies libres standard de formation des oxydes suivants : Al_2O_3 , CuO et Au_2O_3 . Les enthalpies libres standard ci-dessous correspondent à la formation des oxydes à partir d'une mole de dioxygène.

$$\Delta_r G^o(Al_2O_3) = -1117,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^o(CuO) = -259,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^o(Au_2O_3) = 108,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calculer la pression partielle de corrosion pour ces trois métaux à 298 K. Classer alors les quatre métaux selon leur ordre de stabilité face à la corrosion.

- 5 Quels métaux sont corrodés à l'air à 298 K ? Que fait-on pour les protéger ? On supposera que la valeur de la pression totale de l'air à 298 K est égale à 1 bar.
- 6 Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^o$, en fonction de la température, dans l'intervalle de température [1235K – 2000K] de la réaction d'oxydation (2) de l'argent liquide. On commentera le signe de la pente de la droite obtenue.

- 7 Le sulfure d'argent est mis en présence de dioxygène. Dans ces conditions, écrire la réaction de formation de l'argent à partir du sulfure d'argent à 298 K pour une mole de $O_2(g)$ mise en jeu. Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorable ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

Données : La constante d'état des gaz parfaits vaut $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

On considère que l'oxyde d'argent est solide dans toute la gamme de température étudiée. Température de fusion de l'argent : 1235 K.

Enthalpie molaire standard de fusion de l'argent : $\Delta_{fus}H_{Ag}^o = 11.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des enthalpies molaires standard de formation et des entropies molaires standard des différentes espèces à 298 K :

Composé	$O_2(g)$	$Ag(s)$	$Ag_2O(s)$	$Ag_2S(s)$	$SO_2(g)$
$\Delta_f H^o \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$			-31.1	-32.6	-296.8
$S_m^o \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	205.0	42.5	121.0	144.0	248.0

Exercice 2.A : Température de flamme (inspiré de Mines-Ponts PSI 2011)

Le carbure de calcium CaC_2 est un solide à partir duquel on peut produire aisément de l'éthyne gazeux C_2H_2 .

- 1 Proposer un réactif simple, courant et facile à utiliser, et écrire la réaction correspondante.
- 2 Expliquer l'intérêt de cette réaction pour les lampes à "acétylène" (=éthyne) qui ont été utilisées par exemple en spéléologie.
- 3 Décrire la nature de la liaison chimique entre les atomes de carbone de l'éthyne. Préciser la géométrie de la molécule.
- 4 Ecrire la réaction de combustion complète de l'éthyne en posant le coefficient stoechiométrique de l'éthyne égal à -1 (tous les réactifs sont à l'état gazeux).

On étudie à présent la combustion d'un mélange stoechiométrique air-éthyne. Les gaz entrent à la température $T = 298 \text{ K}$ et à la pression $P = 1.0 \text{ bar}$ dans la flamme, on considèrera que le système évolue de manière adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 20 % de dioxygène et 80 % de diazote (proportions molaires).

- 5 Exprimer en fonction des données l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne à 298 K, $\Delta_r H_{comb}^o$.
- 6 A l'aide d'un chemin thermodynamique qu'on explicitera, calculer la température T_{flamme} après combustion complète sous pression constante de 1 bar (température de flamme).

Données :

Espèce	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^o$	-390	-240	230	0	0
Cp_m^o	40	40	40	30	30

Affinité chimique & Grandeurs de réaction

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

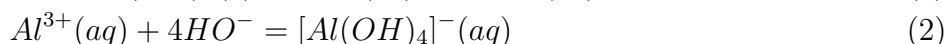
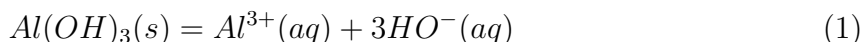
2018-10-17

Question de cours :

Grandeurs de réaction : origine et expression.

Exercice 1.B : Etude d'équilibres chimiques (inspiré de CCP PSI 2013)

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibre K_s et β :



1 Comment nomme-t-on ces deux constantes d'équilibre K_s et β ? Comment nomme-t-on le complexe $[Al(OH)_4]^-$?

2 On considère l'équilibre thermodynamique suivant : $Al(OH)_3(s) + HO^-(aq) = [Al(OH)_4]^-(aq)$, de constante d'équilibre K . Exprimer K en fonction de K_s et de β .

On réalise le dosage, suivi par pH-métrie, de 40 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 0.1 mol L^{-1} et de sulfate d'aluminium ($2Al^{3+}, 3SO_4^{2-}$) de concentration c inconnue, par de la soude à 1 mol L^{-1} .

3 Quelle grandeur physique, mesurée par le pH-mètre, est l'image du pH de la solution?

La figure ci-dessous donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé. On peut distinguer différentes étapes au cours de ce titrage.

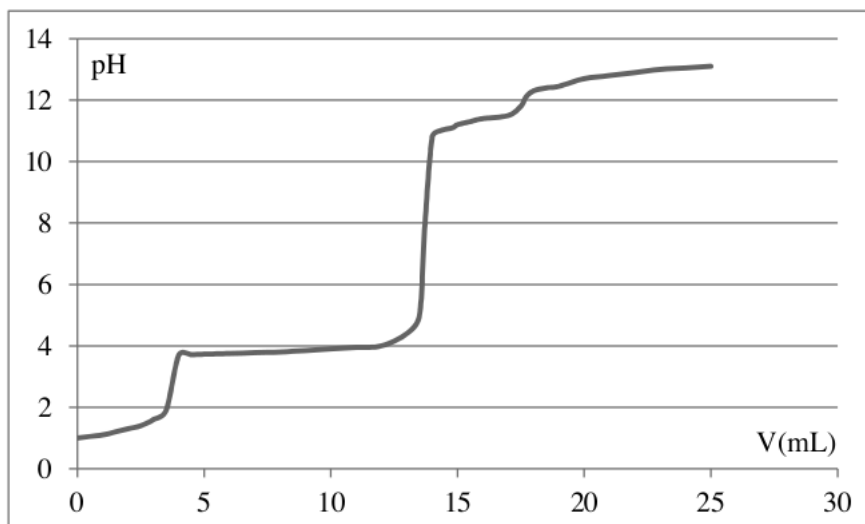
Pour $V = 3.7 \text{ mL}$, on a $pH = 3.7$ et pour $V = 13.8 \text{ mL}$, on a $pH = 11.2$.

Observations :

Etape 1 : $0 \text{ mL} < V < 3.7 \text{ mL}$, la solution est claire et limpide.

Etape 2 : $3.7 \text{ mL} < V < 13.8 \text{ mL}$, la solution devient de plus en plus trouble

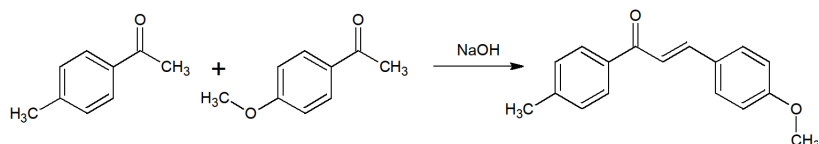
Etape 3 : $13.8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$, à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.



- 4 Associer à chacune de ces étapes une réaction prépondérante.
 - 5 Evaluer la concentration c en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.
 - 6 En déduire les valeurs des deux constantes d'équilibre K_s et β . On donnera aussi les valeurs de pK_s de $\log_{10}(\beta)$.
- Données : L'acide nitrique est un monoacide fort.

Exercice 2.B : Abaissement cryscopique (problème ouvert)

Vous réalisez la condensation aldolique suivante :



Vous introduisez 1 eq. de chacune des espèces et laissez la synthèse se faire pendant 5 minutes. Après avoir ajouté de l'eau distillé, essoré sur verre fritté puis rincer le dépôt solide avec de l'eau distillé froide, vous sèchez le produit à l'étuve.

Vous cherchez par la suite à caractériser la pureté de ce produit à l'aide d'un banc Köffler. Le brut que vous obtenez a une température de fusion $\theta_{fus} = 84 \pm 2$ °C alors que la valeur tabulée est : $\theta_{fus,tab} = 97 \pm 2$ °C.

- 1 Expliquer en prenant un point de vue thermodynamique l'origine de ce phénomène.
- 2 Proposer une méthode a expérimentale pour améliorer la pureté de l'échantillon. Pour expliquer cette méthode, vous vous appuyerez sur vos connaissances sur les diagrammes binaires solide-liquide.

Affinité chimique & Grandeurs de réaction

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-17

Question de cours :

Utilisation de la calorimétrie dans la détermination des grandeurs standard de réaction.

Exercice 1.C : Etude du diagramme de phase Al-Mg (inspiré de CCP 2012)

Le diagramme de phases aluminium-magnésium présente les points remarquables suivants (voir tableau ci-dessous). La fraction molaire en aluminium, x_{Al} ($0 \leq x_{Al} \leq 0,60$), ainsi que la température de fusion correspondante à cette composition sont indiquées pour une pression fixée à 1 bar :

	x_{Al}	θ_{fus} (en °C)
Magnésium	0.00	650
Eutectique E_1	0.30	440
Composé défini D_1	0.40	460
Eutectique E_2	0.55	455
Composé défini D_2	0.60	470

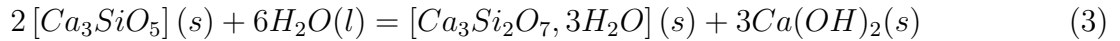
- 1 Quelles sont les formules des composés définis D_1 et D_2 ?
- 2 Représenter, pour $0 \leq x_{Al} \leq 0.60$, l'allure du diagramme de phases solide-liquide magnésium/aluminium en indiquant clairement la composition, la variance, la variance particulière et la température des points remarquables.
- 3 Qu'appelle-t-on eutectique ? Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide ayant la composition de l'eutectique E_1 . Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.
- 4 Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide de fraction molaire en aluminium, $x_{Al} = 0.35$. Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.

Exercice 2.C : Elaboration d'un ciment (inspiré de Mines-Ponts PSI 2016)

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80 % de calcaire ($CaCO_3(s)$) et de 20 % d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la " prise " une véritable roche artificielle. La " prise " est le

phénomène de durcissement en présence d'eau.

Le ciment est modélisé par la seule espèce $[Ca_3SiO_5](s)$. La réaction à l'origine de la "prise" est volontairement simplifiée sous la forme suivante :



On mélange rapidement $m_1 = 228$ g de ciment et $m_2 = 90$ g de eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : $\Delta\theta = 15.0$ °C

- 1 Calculer numériquement les quantités de matière en ciment et en eau (notées n_1 et n_2) initialement introduites.
- 2 En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin dévolution.
- 3 Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à l'équation-bilan (3). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

Données : Masse molaire : M (en g mol⁻¹)

Atome	H	O	Ca	Si
M (en g mol ⁻¹)	1.00	16.0	40.0	28.0

Capacités thermiques : $C_{p,m}^\circ$ (en J K⁻¹ mol⁻¹) :

$Ca(OH)_2(s)$	$Ca_3Si_2O_7, 3H_2O](s)$	$H_2O(l)$
80	340	75