

EVOLUTION D'UN SYSTEME (Concours général TS 2008)

1. Préliminaires : Réaction entre les ions argent et chlorure en solution aqueuse

On considère la réaction entre les ions argent et les ions chlorure, d'équation :

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$, et de constante d'équilibre $K = 5,6 \times 10^9$ à 298 K.

1.1. On mélange à 298 K 10^{-2} mol de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) et 10^{-2} mol de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans 1 L d'eau.

- Calculer le quotient de la réaction.
- Le système est-il à l'équilibre ?
- Dans quel sens évolue spontanément le système ? Justifier votre réponse.
- Calculer les concentrations des ions argent et chlorure à l'équilibre.

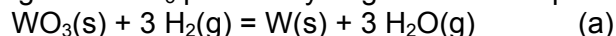
1.2. On mélange à 298 K $1,0 \times 10^{-6}$ mol de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) et $1,0 \times 10^{-6}$ mol de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans 1 L d'eau.

- Calculer le quotient de la réaction.
- L'équilibre chimique est-il réalisé ?
- Dans quel sens devrait évoluer le système ? Est-ce possible ? On dit qu'il y a rupture d'équilibre chimique.
- Donner les valeurs des concentrations des ions argent et chlorure dans l'état final.
- A-t-on le droit d'utiliser la constante d'équilibre pour déterminer les concentrations des ions argent et chlorure en solution dans l'état final ?

2. Elaboration de la poudre de tungstène

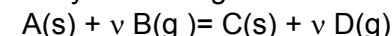
L'élément tungstène de symbole W est toujours combiné à l'élément oxygène dans ses minerais (la wolframite $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ et la scheelite CaWO_4).

La dernière étape d'obtention du tungstène conduit à réduire à 1173 K le trioxyde de tungstène WO_3 par le dihydrogène selon l'équation :



La constante d'équilibre vaut $K_a = 1,9$.

On admet que les critères permettant de déterminer le sens d'évolution et l'état d'équilibre d'un système chimique en phase aqueuse restent valables dans le cas d'un système siège de la réaction :



où A, B, C et D sont des entités chimiques, ν un coefficient stoechiométrique et pour laquelle le quotient de réaction Q_r s'écrit :

$$Q_r = \left(\frac{n_D}{n_B} \right)^\nu$$

avec n_D et n_B respectivement les quantités de matière des constituants gazeux D et B.

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

On utilisera le résultat très général démontré à la question précédente dans le cas particulier d'une réaction de précipitation : on ne peut utiliser la constante d'équilibre d'une réaction mettant en jeu des solides pour déterminer l'état final d'un système que si tous les solides présents dans son équation de réaction peuvent effectivement exister dans l'état final.

2.1. Une enceinte de volume $V = 1$ L portée à 1173 K, contient une masse de 0,93 g de trioxyde de tungstène et du dihydrogène à la pression initiale $P = 10^5$ Pa.

- Calculer les quantités de matière initiales (avant réaction) en dihydrogène et en trioxyde de tungstène.
- Calculer le quotient de la réaction. Dans quel sens évolue le système ?
- Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

2.2. La même enceinte, toujours à 1173 K, contient initialement une masse de 0,93 g de trioxyde de tungstène, $3,0 \times 10^{-3}$ mol d'eau et de $7,0 \times 10^{-3}$ mol de dihydrogène.

- Dans quel sens évolue spontanément le système ?
- Déterminer la composition du système à l'équilibre. Que remarquez vous ? Commenter.

2.3. Dans les mêmes conditions, on place 0,93 g de trioxyde de tungstène en présence de $7,0 \times 10^{-3}$ mol d'eau et de $3,0 \times 10^{-3}$ mol de dihydrogène.

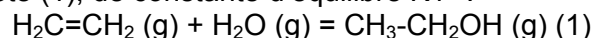
- Dans quel sens évolue spontanément le système ?
- Déterminer la composition du système dans l'état final.



Formation de l'éthanol

L'éthanol est un réactif mais aussi un solvant couramment utilisé en chimie organique.

Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (1), de constante d'équilibre K_1° :



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre.

1 Exprimer la constante d'équilibre K_1° en fonction de α .

2 On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S_m° :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	S_m° (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Éthylène gazeux	52,3	220
Éthanol gazeux	-235,1	283
Eau gazeuse	-241,8	189

2.1 Enoncer l'approximation d'Ellingham.

2.2 Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.

2.3 Calculer, à partir des données, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ de la réaction (1) à 400 K.

2.4 En déduire la valeur à 400 K de la constante d'équilibre K_1° ainsi que celle de α .

3 Influence de paramètres physico-chimiques sur l'équilibre de formation de l'éthanol

3.1 Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.

3.2 Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.

3.3 Calculer l'affinité chimique du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar.

Conclure sur l'évolution du système.

.4 Elévation maximale de température dans le réacteur

On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé **adiabatique**, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée dans cette question comme étant **totale**.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, (réacteur) C_p , vaut 500 J.K⁻¹, la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, C_p° (éthanol), étant prise égale à 65 J.K⁻¹.mol⁻¹.

4.1 Quelle fonction d'état, U, H, F, G, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.

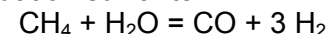
4.2 Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, ΔT_{max} , l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol.

4.3 Calculer la variation maximale de température ΔT_{max} .

DIHYDROGÈNE ET DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS

A. Synthèse du dihydrogène

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse, d'équation suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante, $P_{\text{tot}} = 10$ bar.

La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15.

L'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température, $\Delta_r H^\circ = 206$ kJ.mol⁻¹.

Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

A.1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $P^\circ = 1$ bar.

A.2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} et de P° . Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial.

A.3. Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.

A.4. Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.

Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.

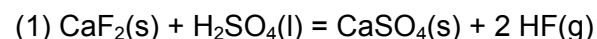
A.5. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.

A.6. Quelle est l'influence d'une élévation isobare de la température sur cet état d'équilibre. Une brève justification est demandée.

A.7. Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, (question **A.5.**) on ajoute, de façon isotherme et isobare, une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier la réponse.

B. Fluorure d'hydrogène

Une synthèse industrielle du fluorure d'hydrogène s'effectue selon le bilan :



Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard S° sont données à 25 °C.

	$\text{CaF}_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$\text{HF}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1219,6	- 814,0	- 1434,1	- 271,1
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	68,9	156,9	106,7	173,7

Masses molaires en g.mol⁻¹ : H : 1,01 O : 16,0 F : 19,0 air (masse molaire moyenne) : 29,0

Numéros atomiques : H : 1 O : 8 S : 16

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

B.8. Proposer une représentation de Lewis de l'acide sulfurique.

B.9. Définir et calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1). Commenter brièvement.

B.10. Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

B.11. Calculer la pression de fluorure d'hydrogène à l'équilibre à 25 °C.

B.12. A-t-on intérêt à pratiquer cette synthèse à faible pression ? Justifier très brièvement.

Structures cristallines

1. Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

1.a. Représenter la maille élémentaire (vue en perspective cavalière ou en projection) ; préciser le nombre d'atomes par maille.

1.b. A partir de la donnée de la masse volumique ($\rho(\text{Cu}) = 8960 \text{ kg.m}^{-3}$), déterminer (en picomètres) la valeur du paramètre de maille $a(\text{Cu})$, puis le rayon métallique du cuivre $R(\text{Cu})$, en adoptant le modèle de sphères dures indéformables.

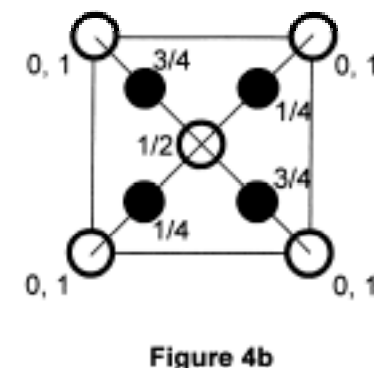
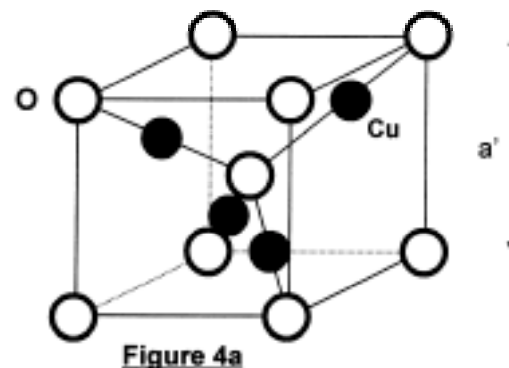
1.c. Repérer puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; évaluer (en pm) le rayon maximal $R(\text{M})$ d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.

2. Le bronze est un alliage dans lequel de l'étain est incorporé au cuivre ; parmi les compositions classiques, prenons l'alliage 95 % Cu et 5 % Sn (pourcentages massiques).

S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse. Évaluer les pourcentages atomiques en Cu et Sn.

Données pour Sn : masse atomique molaire : 118,7 g.mol⁻¹ ; rayon métallique : 151 pm.

3. L'oxyde cuivreux Cu_2O (cuprite) possède une maille cristallographique cubique, d'arête a' ; les figures 4a et 4b ci-dessous représentent cette maille en perspective cavalière (a) et en projection orthogonale (b), où figurent les cotes des différents atomes.



3.a. Déterminer le nombre d'atomes de cuivre et d'oxygène ainsi que les sous-réseaux formés par chaque espèce.

Quel est le polyèdre formé par les atomes de cuivre ? Est-il régulier ?

3.b. Exprimer puis calculer la masse volumique ρ' de cet oxyde, sachant que $a' = 427$ pm.

3.c. Les atomes de cuivre et d'oxygène étant en contact le long des demi-diagonales, calculer le rayon $R'(\text{Cu})$ de l'ion cuivre dans cet oxyde sachant que le rayon $R'(\text{O})$ de l'ion oxygène est évalué à 110 pm.