DS n°2
SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE

Problème n°1 : Le calcium et quelques éléments de la même période (Agro-Véto BCPST 2011)

Les éléments de la quatrième période sont parmi les plus fréquents et les plus importants tant d'un point de vue biologique que du point de vue utilisation. On étudie quelques dérivés de certains de ces éléments calcium, cuivre, fer. Quelques propriétés du carbonate de calcium sont étudiées dans les parties I et II (indépendantes). Un mélange fer-cuivre est étudié en partie III.

Partie I

1- Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, du calcium Ca et celle de l'ion Ca^{2+}.

2- On considère l'équilibre hétérogène suivant (noté (1)), entre le carbonate de calcium, l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone :
$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ (1)
À 1093 K, la constante d'équilibre vaut 0,2 ; à 1373 K, elle vaut 10,2.

2.1- Définir la variance d'un système siège d'un équilibre.

2.2- Calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1).

3- On admet que les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle de température choisi.
Calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction de (1).

4- En partant d'un état d'équilibre établi à 820°C, indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre (1) dans le cas d'une augmentation de température.

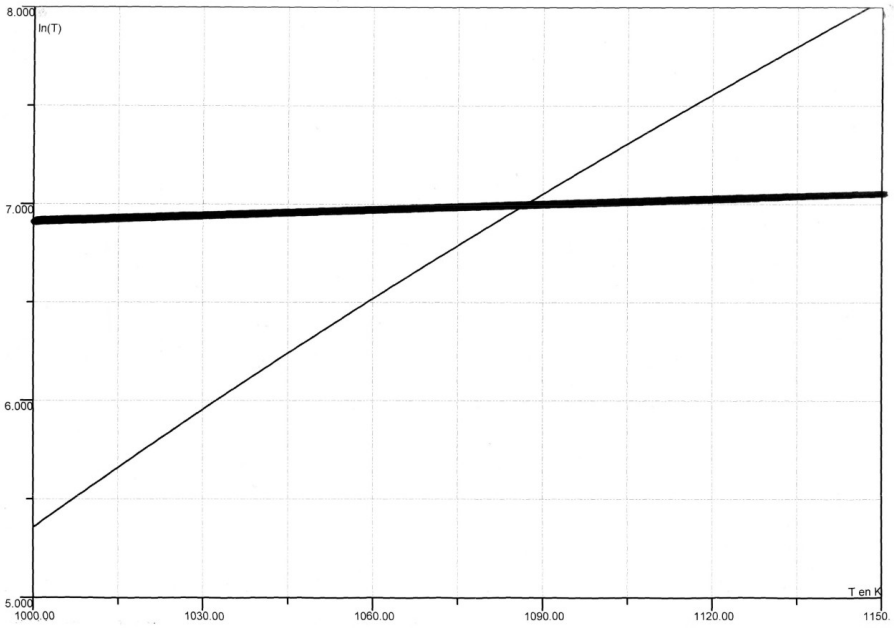
5- Calculer la température pour laquelle la pression en dioxyde de carbone vaut 1,0 bar à l'équilibre.

6- Dans un récipient initialement vide de volume V_1 = 41,5 L, maintenu à 820°C, on introduit 0,25 g de carbonate de calcium solide. Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état final.

7- On considère maintenant l'équilibre (noté (2)) entre le dioxyde de carbone, le carbone et le monoxyde de carbone :
$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}$

La constante d'équilibre de (2) est liée à la température par la relation :
$\ln K_2 = -20544/T + 21{,}0$

Dans un récipient initialement vide de volume V_2 = 22,4 L, on introduit 1 mol de dioxyde de carbone et un excès de carbone solide.
L'objectif est de déterminer graphiquement la température pour laquelle on obtient un mélange à l'équilibre contenant, en quantité de matière, deux fois plus de monoxyde de carbone que de dioxyde de carbone. Sur le graphe suivant, en épais est tracée la courbe représentant les variations de ln (T) en fonction de T.
Donner l'équation de l'autre courbe, tracée en trait fin, telle que l'abscisse de leur point d'intersection soit la température cherchée.



8- On considère maintenant les deux équilibres (1) et (2) réalisés simultanément. Dans un récipient initialement vide, à 820°C, de volume V_2 = 22,4 L on introduit, au même instant, 1 mol de carbonate de calcium solide et 1 mol de carbone solide.
Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.

Partie II

9- Le carbonate de calcium est un composé peu soluble dans l'eau. Le pH d'une solution saturée en carbonate de calcium vaut 9,95. Calculer le produit de solubilité K_s du carbonate de calcium.

10- Dans une solution saturée en carbonate de calcium avec un gros excès de ce composé, on envoie un courant de dioxyde de carbone gazeux. On admettra que la concentration en dioxyde de carbone dissous reste constante et égale à $C(CO_2) = 0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}$.

10.1- Expliquer pourquoi le carbonate de calcium va se dissoudre. Écrire l'équation chimique correspondante.

10.2- Calculer la solubilité du carbonate de calcium dans une telle solution en admettant que tout le carbonate de calcium dissous se retrouve sous forme d'hydrogénocarbonate de calcium.

Partie III

On cherche à déterminer les concentrations en ions Fe (III) et Cu (II) d'une solution (S) provenant du traitement d'un minerai. On utilise le fait que le fer (III) et le cuivre (II) peuvent participer à des complexes.

11- Le cuivre se situe dans la même période que le calcium et dans la colonne 11 de la classification périodique des éléments. Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, du cuivre et celle de l'ion Cu^{2+}.

On dispose d'une solution de concentrations C_{Cu} en cuivre (II) et C_{Fe} en fer (III).

12- Dosage des ions cuivre (II)
Dans V = 20,0 mL de la solution (S), on ajoute 0,0178 mol de fluorure de potassium ($K^+ + F^-$), une solution tampon qui maintient le pH à 4,5, puis, un excès d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$). Le volume total est de 40,0 mL. On observe la formation d'un précipité et de diiode. Le diiode est en réalité complexé par les ions iodure en excès. Par souci de simplification, on écrira I_2 pour le diiode.

12.1- Pour préparer la solution tampon de pH = 4,5, on dispose d'une solution (A) d'acide éthanoïque de concentration C_a = 0,10 mol·L^{-1} et d'une solution (B) d'éthanoate de sodium de concentration C_b = 0,20 mol·L^{-1}. Calculer les volumes V_a et V_b des solutions (A) et (B) et le volume V_e d'eau à utiliser pour préparer un volume V = 100 mL d'une solution tampon de pH = 4,5 dont la concentration totale en espèces acide éthanoïque et éthanoate vaut 0,050 mol·L^{-1}.

12.2- On ne tient compte que de la complexation, considérée comme quantitative, des ions Fe^{3+}. Calculer le potentiel standard du couple (FeF_3/FeF^+). Montrer que seuls les ions Cu^{2+} peuvent oxyder les anions iodure I^-.

12.3- Écrire l'équation chimique de la réaction où se forment du diiode et le précipité. Calculer la constante de réaction à 25°C. Conclure.

On dose la totalité du diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration C_1= 0,100 mol·L^{-1}. Le volume équivalent est V_1 = 10,0 mL.

12.4- Déterminer la concentration C_{Cu} de S.

12.5- Pour mieux déterminer le volume équivalent, on peut rajouter un composé qui complexe le diiode. Quel est ce composé ?

13- Dosage des ions Fe (III).
On ajoute à la solution précédente sans variation de volume 0,040 mol d'ions Al^{3+}, ions qui sont alors en excès par rapport aux ions Fe^{3+}. On dose le diiode formé par la même solution de thiosulfate de sodium que précédemment.
Le volume versé pour ce second dosage est V_2 = 6,0 mL.

13.1- Montrer que les ions Al^{3+} complexent quantitativement les ions fluorure.

13.2- Donner le nom du complexe formé.

13.3- Calculer la concentration C_{Fe} de S.

14- Montrer quantitativement que l'hypothèse de la question **12.2** de la complexation quantitative des ions fer (III) est bien vérifiée.

15- Montrer qualitativement qu'en réalité, dans la question **12.2**, une partie des ions cuivre (II) est aussi complexée. Est-ce gênant pour le dosage étudié ? Justifier clairement la réponse.

Données :

$R = 8,31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Masses molaires atomiques (en $g \cdot mol^{-1}$) :
Ca : 40,1 ; C : 12 ; O : 16 ; H : 1

Numéros atomiques :
H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; Ca : 20

$pK_{a1}(H_2O,CO_2/HCO_3^-) = 6,4$
$pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$
$pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$

$pK_e = 14$

à 298 K : $RT/F \cdot \ln(x) = 0,06 \cdot \log(x)$

Potentiel standard à 298 K et à pH = 0
$E°(Cu^{2+}/CuI_{(s)}) = 0,88$ V
$E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V
$E°(I_2/I^-) = 0,54$ V
$E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09$ V

Constante de formation globale de complexe à 298 K

AlF_6^{3-}	$\log \beta = 20$
CuF^+	$\log \beta = 1,2$
FeF_3	$\log \beta = 12$
FeF^+	$\log \beta = 1,5$

Problème n°2 : Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse (Agro-Véto A TB 2020 Partie A)

De nos jours, la production d'eau potable est un réel enjeu. De nombreux états utilisent l'eau de mer comme ressource primaire. Il existe deux techniques de dessalement de l'eau mer : l'osmose inverse et la distillation.

L'osmose est un phénomène de diffusion de la matière mis en évidence lorsque des molécules de solvant traversent une membrane semi-perméable séparant deux solutions dont les concentrations en soluté sont différentes. Le transfert de solvant se fait alors de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée jusqu'à l'équilibre.

Dans l'état initial schématisé sur la figure 1, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable, le compartiment n°1 contient de l'eau et un soluté et le compartiment n°2 contient de l'eau pure.
L'eau est capable de traverser la membrane, contrairement au soluté.

$x_{H_2O_{(1)}}$ représente la fraction molaire de l'eau dans le compartiment 1.

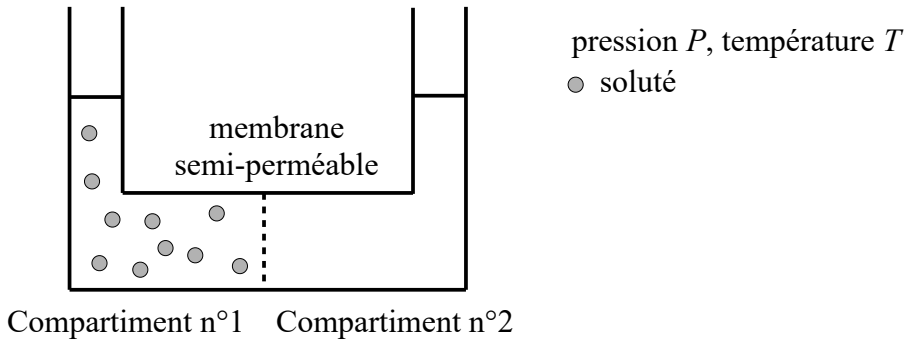


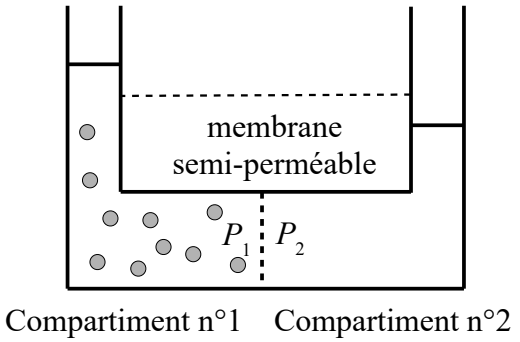
Figure 1 : Système à l'état initial

A1. À l'aide du document 1, exprimer le potentiel chimique de l'eau du compartiment 1 noté $\mu_{H_2O_{(1)}}$ et celui de l'eau du compartiment 2 noté $\mu_{H_2O_{(2)}}$ en fonction entre autres de $\mu^*_{H_2O}(T, P°)$, V_m et $x_{H_2O_{(1)}}$.

A2. En déduire pour la transformation $H_2O_{(1)} = H_2O_{(2)}$, l'expression de l'enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = -RT.\ln(x_{H_2O_{(1)}})$.

A3. Par application de la condition d'évolution spontanée d'un système chimique, prévoir dans quel sens l'eau va passer au travers de la membrane. La réflexion peut s'appuyer sur l'analyse thermodynamique de la transformation $H_2O_{(1)} = H_2O_{(2)}$ à température T et pression P fixées.

De l'eau traverse la membrane semi-perméable jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre osmotique, schématisé sur la figure 2.



● soluté

La ligne en pointillé repère le niveau initial de l'eau.

Figure 2 : Système à l'état d'équilibre

La pression osmotique Π est définie comme la différence de pression de part et d'autre de la membrane lorsque le système est à l'équilibre : $\Pi = P_1 - P_2$.

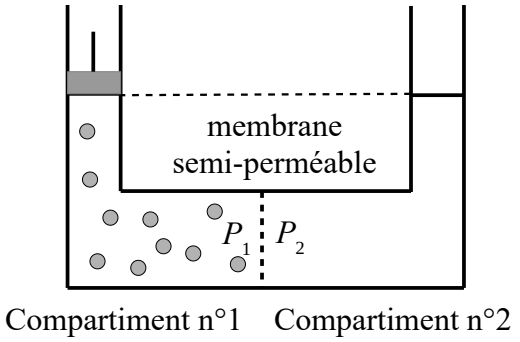
A4. Montrer qu'à l'équilibre peut être établie la relation : $V_m\Pi = -RT.\ln(x_{H_2O_{(l)},eq})$.

A5. Dans le cas d'une solution diluée en soluté, montrer, en réalisant un développement limité à l'ordre 1 de la fonction logarithme népérien, que la pression osmotique Π en Pa s'exprime selon la relation : $\Pi = cRT$. Dans cette relation c est la concentration molaire du soluté en mol·m^{-3}, R la constante des gaz parfaits et T la température en K.

Cette expression peut être généralisée au cas où la solution contient plusieurs solutés à la concentration molaire c_i, la pression osmotique se mettant alors sous la forme : $\Pi = \sum_i c_i RT$.

A6. Calculer la pression osmotique dans le cas de l'eau de mer assimilée à une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration massique égale à 35 g·L^{-1} pour une température de 25°C.

Partant de l'état d'équilibre, on impose désormais à l'aide d'un dispositif externe une pression P' sur le compartiment 1 telle que $P_1 = P_2 + P'$. Cet état est schématisé sur la figure 3.



● soluté

La ligne en pointillé repère le niveau initial de l'eau.

Figure 3 : Système avec surpression imposée au compartiment 1

A7. Exprimer les potentiels chimiques $\mu_{H_2O_{(1)}}$ et $\mu_{H_2O_{(2)}}$ de l'eau dans les deux compartiments quand la surpression est appliquée mais avant tout transfert de matière.

A8. En déduire la relation : $\mu_{H_2O_{(1)}} - \mu_{H_2O_{(2)}} = V_m(P' - \Pi)$.

A9. Indiquer le sens du transfert de matière qui doit s'effectuer pour permettre le dessalement de l'eau de mer.

A10. Exprimer la condition sur P' afin de pouvoir réaliser ce transfert de matière.

Document 1 : Potentiel chimique d'une phase condensée

Le potentiel chimique d'une espèce A en phase condensée s'exprime selon la relation :
$\mu_A(T,P,x_A) = \mu_A^*(T,P) + RT.\ln(x_A)$
$\mu_A^*(T,P)$: potentiel chimique du constituant A pur à T et P
x_A : fraction molaire de l'espèce A dans la phase condensée

Le potentiel chimique d'une espèce A en phase condensée dépend de la pression selon la relation :
$\mu_A^*(T,P) = \mu_A^*(T,P°) + V_m(P-P°)$
$\mu_A^*(T,P)$: le potentiel chimique du constituant A pur à T et P
$\mu_A^*(T,P°)$: potentiel chimique du constituant A pur à T et $P° = 1$ bar
V_m : volume molaire du constituant A

Données utiles à la partie A :

Masse molaire : $M(\text{Na}) = 23{,}0\ \text{g·mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g·mol}^{-1}$

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

Développement limité au voisinage de 0 : $\ln(1 + x) \approx x$

Pression standard : $P° = 1$ bar $= 10^5$ Pa

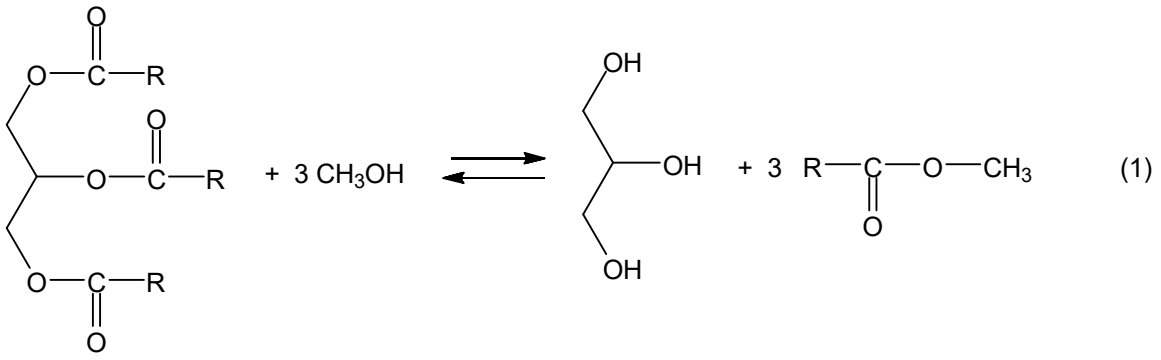
Conversion de température °C / K : T (K) = t (°C) + 273

Problème n°3 : Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (Agro-Véto A TB 2019 Partie B)

Le biodiesel suscite un certain engouement grâce à sa capacité à diminuer la production et l'utilisation des combustibles fossiles. Le biodiesel, qui présente l'avantage d'être une énergie renouvelable, biodégradable et non-toxique, est un mélange d'esters méthyliques d'acides carboxyliques obtenus par la réaction de transestérification d'une huile végétale ou animale.

Dans cette partie, on ne considère que le triglycéride dérivant de l'acide oléique.

La formation du biodiesel consiste à former l'ester 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.



noté $G(OL)_3$ noté $G(OH)_3$ noté $LOCH_3$

$G(OL)_3$ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
$G(OH)_3$ désigne le glycérol
$LOCH_3$ désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

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

B1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.

B2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.

B3. 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. Dans ce cas, l'activité d'une espèce en phase liquide est égale à sa fraction molaire.

B4. 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 stœchiométrique.

B5. Établir la relation $K°_1 = C\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^p$ où α représente le taux d'avancement de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de $G(OL)_3$. C et p sont deux entiers dont on donnera les valeurs.

B6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

B7. 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, CH_3ONa.

B8. Justifier le choix de la température de travail.

B9. Justifier l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

~~**B10.** Par analogie avec le mécanisme d'hydrolyse des dérivés d'acides carboxyliques en milieu basique, proposer un mécanisme pour cette réaction. On se limitera à une seule fonction ester et on notera le triglycéride : R—C(=O)—O—R'.~~

B11. Préciser le rôle du méthanolate de sodium.

B12. 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 utiles à la partie B :

Espèce chimique	$G(OL)_{3(\ell)}$	$CH_3OH_{(\ell)}$	$G(OH)_{3(\ell)}$	$LOCH_{3(\ell)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard $S_m°$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

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