

DS n°2
SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE
Calculatrice autorisée

Problème n°1 : Étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique (Centrale-Sup'Elec PC 2012)

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Cette partie est consacrée à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques. Les données numériques utiles sont regroupées à la fin du sujet.

A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

A.1. Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

A.2. Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représentée figure 7.

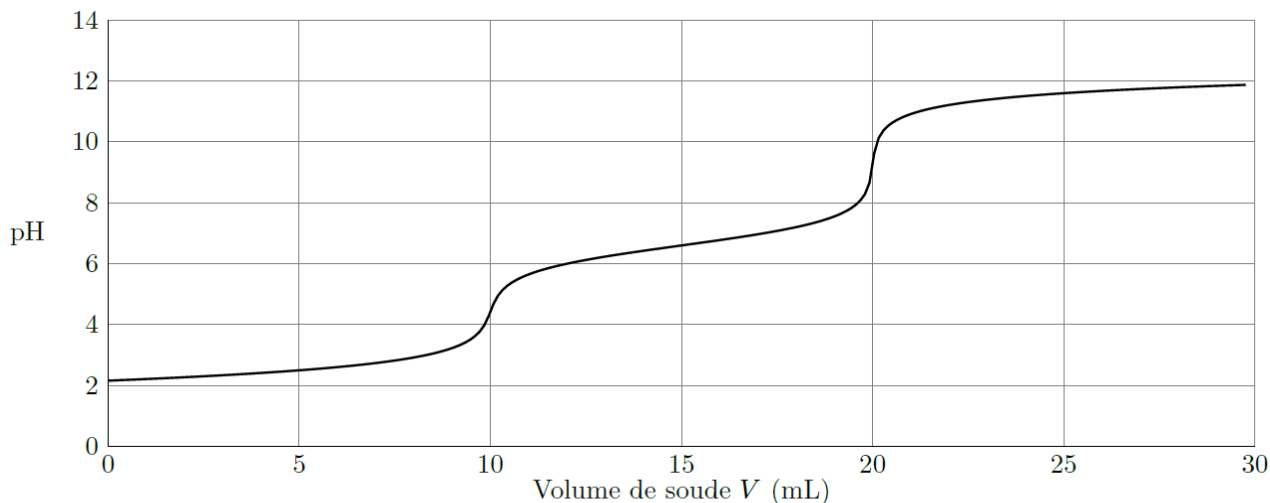


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

A.2.1. Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .

A.2.2. Évaluer très simplement $pK_{A2}(\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-})$ à l'aide de cette courbe.

A.2.3. On donne $pK_{A1}(\text{MalH}_2/\text{MalH}^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A2}(\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-})$? Justifier.

A.3. Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique FumH_2 est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée figure 8.

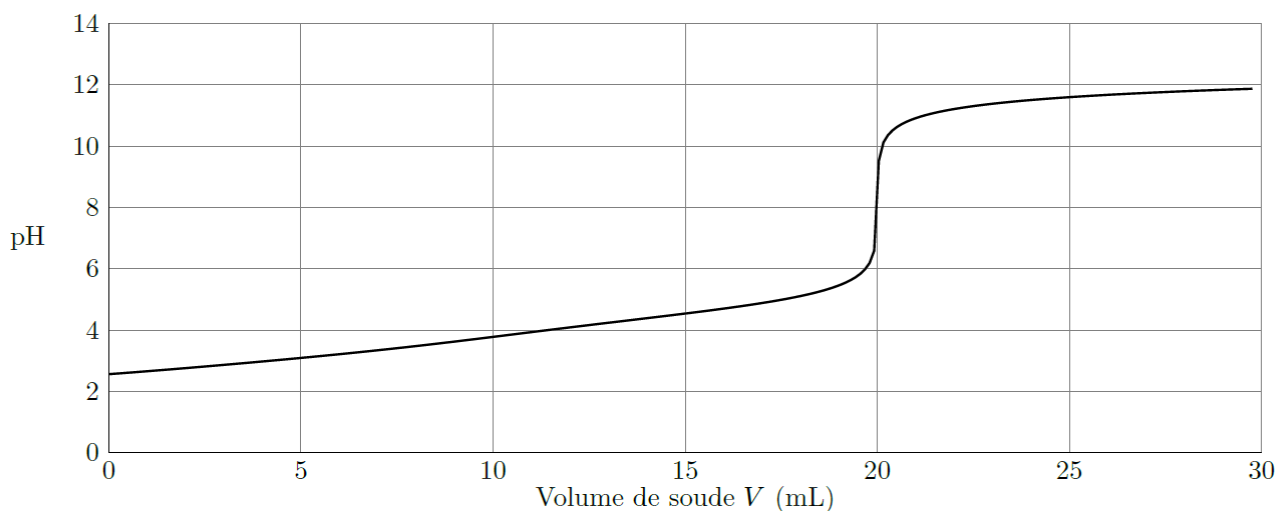


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivie par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont :

$pK_{A1}(\text{FumH}_2/\text{FumH}^-) = 3,0$ et $pK_{A2}(\text{FumH}^-/\text{Fum}^{2-}) = 4,5$.

A.4. Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée figure 9. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A.4.1. Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.

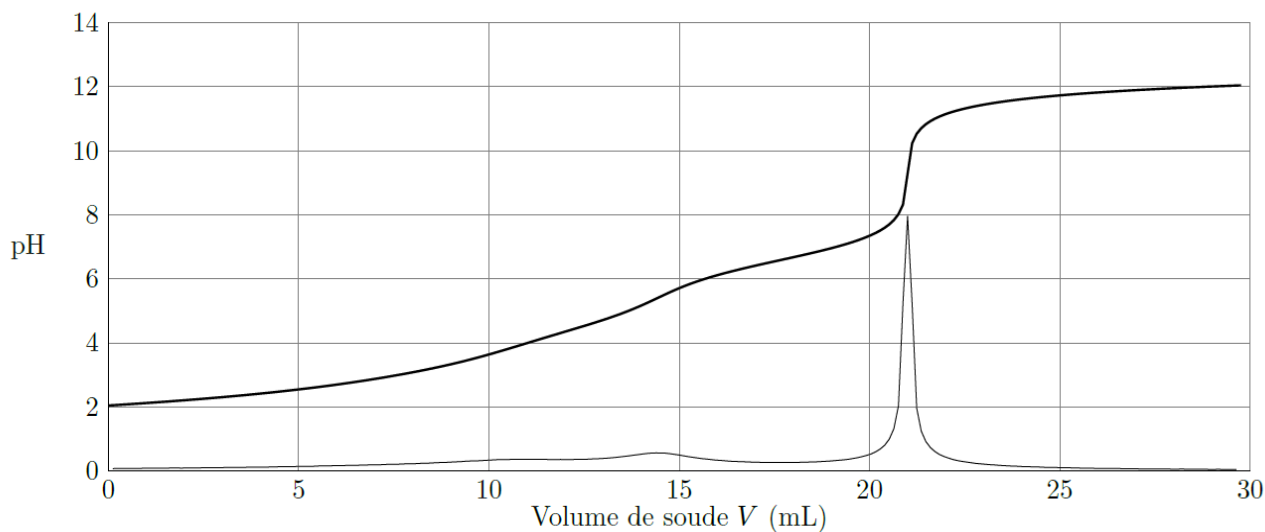


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

A.4.2. Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

B – Solubilité des deux diastéréoisomères

L'objectif de cette partie est de purifier un échantillon d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau.

B.1. Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant.

Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies dans les données à la fin de l'énoncé. Ces solubilités seront considérées comme indépendantes de la présence éventuelles d'autres espèces dissoutes.

B.2. La dissolution de ces acides dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier brièvement.

B.3. Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble ?

B.4. On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique.

B.4.1. Calculer V_{\min} , le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C.

B.4.2. Avec ce volume V_{\min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C. Cet acide obtenu est-il pur ?

B.4.3. Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{\min} ?

B.5. On envisage à présent la recristallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique.

À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume V_{\min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

Données numériques :

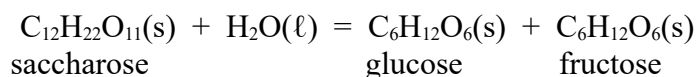
Solubilités, exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

| | Acide maléique | Acide fumarique | Acide benzoïque |
|--------|----------------|-----------------|-----------------|
| 25 °C | 790 | 7,0 | 2,4 |
| 100 °C | 4000 | 100 | 75 |

Problème n°2 : Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable (E3A PSI 2022)

Document – La composition du sirop d'érable

Le principal sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose. Dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel à l'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis.

Source : *Technique pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

Q1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'inversion du saccharose à 298 K.

Q2. En déduire la valeur de sa constante d'équilibre K° à 298 K. Qu'en conclure ?

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse m_{sucres} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{sucres} . On suppose que :

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On note respectivement $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée. À pression fixée, on donne l'expression du potentiel chimique d'un constituant i en phase condensée en fonction de son activité a_i :

$$\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i$$

Q3. Écrire, en la justifiant brièvement, une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$.

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} .

Q4. Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{sucres} , M_{eau} et M_{sucres} . Écrire ensuite une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$, $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$, R , T'_{fus} et x_{eau} .

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} dT \text{ et } d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} dT$$

où $S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}$ et $S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

Q5. Dédurre de ces relations différentielles et des questions précédentes l'équation :

$$(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) \Delta_{\text{fus}} H = RT_{\text{fus}} T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

où $\Delta_{\text{fus}} H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

Q6. On note $x_{\text{sucré}} = 1 - x_{\text{eau}}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{\text{sucré}} \ll 1$, démontrer que :

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = K x_{\text{sucré}}$$

avec K la constante cryoscopique, à exprimer en fonction de R , T_{fus} et de $\Delta_{\text{fus}} H$.

On prépare une solution à 15 % en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,5 °C.

Q7. En déduire la valeur numérique de $x_{\text{sucré}}$, puis celle de $M_{\text{sucré}}$.

Q8. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire en saccharose du sirop d'érable, puis la proportion massique.

Données :

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

Changement d'état solide-liquide de l'eau pure à $P = 1 \text{ bar} = P^\circ$:

- Température : $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$

- Enthalpie de fusion molaire : $\Delta_{\text{fus}} H = 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

| | eau | saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ |
|--|-----|---|--|---|
| $M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ | 18 | 342 | 180 | 180 |

Données thermodynamiques à 298 K :

| | eau | saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ |
|--|------|---|--|---|
| $\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ | -286 | -2226 | -1273 | -1266 |
| $S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ | 70 | 360 | 212 | 223 |

Problème n°3 : Décomposition thermique du carbonate de calcium (CCP Concours National Deug 2014)

On considère la réaction de décomposition thermique du carbonate de calcium selon l'équation bilan :
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

On chauffe du carbonate de calcium dans un récipient fermé, vide d'air et donc on peut mesurer la pression intérieure. Lorsque l'équilibre est atteint, on relève les valeurs de pression suivantes pour deux températures :

| | | |
|-------------|--|--------------------------|
| Température | $T_1 = 1000 \text{ K}$ | $T_2 = 1200 \text{ K}$ |
| Pression | $P_1 = 8,96 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ | $P_2 = 3,26 \text{ bar}$ |

Q1a. Établir les expressions de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ en fonction de R , T_1 , T_2 , P_1 et P_2 .

Q1b. Calculer numériquement $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Q2. À la température de 1008 K, la pression d'équilibre est de 0,106 bar. Vérifier ce résultat par le calcul en utilisant les valeurs numériques obtenues en **Q1b**.

Dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit 0,10 mol de CaO. On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à 1008 K. On introduit alors lentement du dioxyde de carbone, soit n le nombre de moles de ce gaz introduit.

Q3a. Montrer que si la pression P dans l'enceinte est inférieure à la pression d'équilibre, il n'y a pas de réaction entre CaO et CO_2 .

Q3b. Calculer la valeur de n pour que la pression dans l'enceinte soit égale à la pression d'équilibre.

Q3c. Étudier alors la variation de la pression P en fonction de n , nombre de moles de dioxyde de carbone introduites.

Q3d. Établir et tracer le graphe représentatif de la variation de P en fonction de n .

Toujours dans la même enceinte, préalablement vidée du système précédent, on introduit cette fois 0,10 mol de CaCO_3 . On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à 1008 K. CaCO_3 se dissocie.

Q4a. Montrer que cette dissociation n'est pas totale.

Q4b. À l'état final, quelle est la pression dans l'enceinte ?

Q4c. Déterminer le nombre de moles de chaque constituant alors présent dans le système à l'état final.

Au système final précédent, on ajoute 0,10 mol de CO_2 .

Q5a. Dans quel sens va évoluer le système ?

Q5b. Déterminer la composition du système lorsque la réaction sera terminée.

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

Problème n°4 : Composés électrochromiques dérivés du molybdène (E3A MP 2011)

Les véhicules automobiles actuellement commercialisés sont pratiquement tous équipés d'une climatisation de l'habitacle. Cet élément de confort induit un surcoût énergétique en termes de consommation en carburant. Les concepteurs de véhicules sont donc amenés à innover, en réalisant des vitrages qui participent à l'abaissement de température dans l'habitacle.

Les dispositifs électrochromiques capables de moduler la réflexion ou la transmission de la lumière peuvent équiper les pare-brise et toits d'automobile. Ils utilisent le changement réversible de couleur obtenu par oxydoréduction d'un matériau d'électrode dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes. À côté du trioxyde de tungstène WO_3 , se développe actuellement le trioxyde de molybdène MoO_3 , notamment pour les applications dans le secteur de l'habitacle automobile. La partie active des vitrages est un film mince (épaisseur $0,3 \mu\text{m}$) réalisé par dépôt en phase vapeur sur la plaque de verre.

D. Élaboration de MoO_3

1. Grillage du sulfure de molybdène

Le molybdène et ses dérivés sont extraits de la molybdénite MoS_2 . Après concassage, broyage puis enrichissement par flottation (pour éliminer les concentrés de cuivre et de tungstène), le minerai est grillé à l'air dans un réacteur (l'eau est évaporée et le soufre est éliminé sous forme de SO_2), selon la réaction :
$$\text{MoS}_{2(s)} + 7/2 \text{O}_{2(g)} = \text{MoO}_{3(s)} + 2 \text{SO}_{2(g)} \quad [1]$$

D1a. À l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard de la réaction [1] à 298 K puis à 700 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

D1b. Quelle est la caractéristique de cette réaction de grillage ?

L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stœchiométrique de MoS_2 et de dioxygène contenu dans l'air (renfermant 20 % de dioxygène et 80 % de diazote), initialement à 298 K.

D1c. Quelle est la température maximale finale T_F atteinte par le mélange, compte tenu de la chaleur dégagée par le grillage isobare de MoS_2 à 700 K ?

L'oxyde MoO_3 est ensuite purifié par voie humide à l'aide de NH_4OH afin d'éliminer Cu, Ni et W sous forme de sulfures. Comme le procédé de dépôt électrochimique ultérieur, à partir d'une phase vapeur, nécessite l'utilisation de poudre métallique pure de molybdène, il convient au préalable de réduire l'oxyde.

2. Réduction du trioxyde de molybdène

La réduction de l'oxyde MoO_3 en métal Mo est réalisée grâce au dihydrogène dans un four : H_2 (très pur et très sec) circule à contre-courant sur des nacelles recouvertes de poudres de MoO_3 . L'ensemble est à la pression atmosphérique $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Les opérations de réduction sont réalisées entre 700 et 1300 K (domaine de températures pour lequel le métal et l'oxyde sont solides, non miscibles) en deux étapes successives.

Autour de 800 K, le dihydrogène réduit tout d'abord MoO_3 en MoO_2 et est lui même réduit en H_2O .

D2a. Écrire cette réaction de réduction, notée [2], pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de la température selon : $\Delta_r G^\circ_2(T) = -85600 - 26,7 \times T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$, puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction K°_2 à 800 K.

D2b. Préciser, en se servant de l'enthalpie libre de réaction, si la réduction démarre instantanément ou non. Sachant qu'au départ N moles de MoO_3 ont été introduites dans les nacelles, déterminer le nombre de moles n_1 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_3 .

La deuxième étape est réalisée à plus haute température, vers 1000 K.

D2c. Écrire la réaction de réduction, notée [3], de MoO_2 en Mo , pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de T selon : $\Delta_r G^\circ_3(T) = 105300 - 98,6 \times T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$, puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction K°_3 à 1000 K.

D2d. Montrer, en exprimant l'enthalpie libre de réaction de la réaction [3], que cette seconde étape ne peut démarrer dès la fin de la réduction de MoO_3 en MoO_2 . En déduire le nombre de moles n_2 de dihydrogène nécessaires pour assurer le démarrage de cette seconde réduction. (Toute considération cinétique sera négligée).

D2e. Déterminer, en utilisant le tableau d'avancement de la réaction, le nombre de moles n_3 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_2 en Mo .

D2f. En déduire le nombre total de moles de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ nécessaires à la réduction de MoO_3 , sachant qu'une masse de 3 tonnes de MoO_3 a été déposée sur les nacelles.

D2g. Quel traitement le dihydrogène excédentaire doit-il subir avant d'être réinjecté dans le réacteur ?

Données :

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O : 16,0 ; Mo : 95,9

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

Données thermodynamiques à 298 K :

| Élément ou composé | Enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Entropie molaire standard (S_m°) en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Capacité thermique molaire à pression constante (C_p°) en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----------------------------|---|---|---|
| $\text{Mo}_{(s)}$ | 0 | 28,7 | 24,1 |
| $\text{MoS}_{2(s)}$ | -235,1 | 62,6 | 63,5 |
| $\text{MoO}_{2(s)}$ | -588,9 | 46,3 | 56,0 |
| $\text{MoO}_{3(s)}$ | -745,1 | 77,7 | 75,0 |
| $\text{H}_{2(g)}$ | 0 | 130,6 | 28,8 |
| $\text{O}_{2(g)}$ | 0 | 250,0 | 29,4 |
| $\text{N}_{2(g)}$ | 0 | 191,5 | 29,1 |
| $\text{SO}_{2(g)}$ | -296,8 | 248,1 | 39,9 |
| $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | -241,8 | 188,8 | 33,6 |