

TD Préparation DS2 THERMOCHIMIE
--

Problème n°1 : L'urée (Mines-Ponts PC 2016)

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.

L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol/L en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

A) Structure

A1. Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.

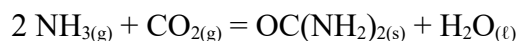
A2. Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

A3. Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.

A4. Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H^\circ(\text{urée}_{(s)}) = -333,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

B) Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement. La réaction de formation de l'urée s'écrit:



B1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

B2. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K].

B3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50°C. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

B4. Comment varie la constante de réaction en fonction de la température ? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

B5. Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale ? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K.

B6. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction x_e et de la pression totale P_{Tot} à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90% (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

Données :

Numéros atomiques : C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$)

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

enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_s H^\circ(\text{C}_{(\text{gr})}) = 720 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_s H^\circ(\text{urée}_{(\text{s})}) = 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

enthalpies de dissociation de liaison

liaison	H-H	C-N	N-H	C=O	O=O	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	431	293	389	735	494	946

	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{OC}(\text{NH}_2)_{2(\text{s})}$
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-46,1	-393,5	-285,8	-333,2
$S^\circ_{298\text{K}}$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	192,3	213,6	69,9	104,6

Problème n°2 : Élaboration d'un béton routier (CCINP MP 2020)

Données :

Constante du gaz parfait $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Atome	H	C	O	Si	Ca
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	12	16	28	40

Constituant	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	$\text{SiO}_{2(\text{s})}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$
Enthalpie molaire standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	-1206	-910	-2930
Entropie molaire standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	213,6	92,29	41,28	130,5

Les valeurs sont données à 298 K.

Constituant	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
Capacité thermique molaire isobare standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

Consignes : on supposera l'enthalpie et l'entropie standard de réaction comme des grandeurs indépendantes de la température.

Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du « clinker » qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son « clinker » est fabriqué dans un four à 1700 K par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Il y a formation de gaz carbonique CO_2 .

Q1. Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .

Q2. Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{\text{r1}}$ pour une mole de silicate formée.

Q3a. Calculer, à partir des données, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_{\text{r1}}$ pour une mole de silicate formé.

Q3b. Commenter son signe.

Q4a. En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_{\text{r1}}(T)$ peut s'écrire :

$$\Delta_r G^\circ_{\text{r1}}(T) = 419.10^3 \times (1 - T/T_i)$$

Q4b. Quelle est la valeur de T_i ?

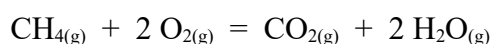
Q4c. Commenter le choix industriel.

Q4d. Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700 K.

Q5. Calculer l'énergie thermique nécessaire Q_p pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur (à 1700 K, 1 bar).



Q6. Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ_{r2} = -830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

Elle est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stœchiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2 .

Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standard sont indépendantes de la température.

On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2).

Q7a. Quelle est la quantité n de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ?

Q7b. Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (on pourra calculer le volume de CO_2 produit).