

Devoir maison 6

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les divers problèmes sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les résultats numériques peuvent être donnés sous forme approchée.

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'épreuve comporte trois parties A, B, C indépendantes.

A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

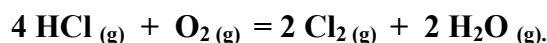
Un composé A en solution aqueuse est noté A, en phase solide est noté $A_{(s)}$ et en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

OBTENTION DU DICHLORE

Le dichlore est obtenu essentiellement par électrolyse du chlorure de sodium. Cependant, on en obtient aussi (~5 % de la production totale) à partir du chlorure d'hydrogène récupéré comme sous-produit des réactions de chloration organique. Industriellement, on effectue alors cette conversion par l'équilibre de Deacon. Enfin, pour produire des petites quantités de dichlore au laboratoire, on peut également oxyder l'acide chlorhydrique par le permanganate de potassium.

A- Etude de l'équilibre de Deacon

Une partie du chlorure d'hydrogène, HCl, sous-produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de Deacon :



Données :

- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : **$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$**
- **$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$**
- Enthalpie standard de la réaction : **$\Delta_r H^{\circ} = -120 \text{ kJ.mol}^{-1}$** supposée indépendante de la température.

- Capacités thermiques molaires standard isobares, supposées indépendantes de la température :

Composé (i)	HCl (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)
$C_{P,i}^{\circ}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,1	29,4	29,1

- Constante d'équilibre de la réaction de Deacon à 500K : $K^{\circ} = 14,4.10^4$

- HCl acide fort dans l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Données à 25°C :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Constante d'acidité du couple BH^+ / B , B étant le 2-aminoéthanol : $K_A = 10^{-9,5}$

1) Pour optimiser le rendement de cet équilibre, on peut étudier l'influence de différents facteurs du point de vue thermodynamique.

a) Calculer à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^{\circ}$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^{\circ}$.

b) Prévoir l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

c) Prévoir l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

d) On envisage d'opérer en faisant réagir de l'air (mélange idéal de gaz parfaits contenant 20 % de O_{2(g)} et 80 % de N_{2(g)}) sur le chlorure d'hydrogène, la température et la pression étant maintenues constantes.

i) Exprimer le quotient Q de la réaction en fonction du nombre de moles des constituants, du nombre de moles total, de la pression totale et de la pression standard.

ii) A partir d'un état d'équilibre on ajoute du diazote N_{2(g)}, gaz qui ne réagit pas, appelé gaz inerte. Dans quel sens varie alors le quotient Q ?

iii) En déduire le signe de l'affinité chimique A et conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre de Deacon.

2) On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les composés suivants :

0,4 mol de HCl (g)

0,1 mol de O₂ (g)

0,4 mol de N₂ (g), gaz inerte dans cet équilibre

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante $P = P^{\circ} = 1\text{bar}$. La température varie pendant la réaction. On note T_i la température initiale des réactifs, T_f la température finale du système à l'équilibre et $\Delta T = T_f - T_i$ la variation de température. On cherche la valeur qu'il faut choisir pour la température initiale T_i afin que le rendement de la réaction à l'équilibre final soit de 60%.

- a) Déterminer, dans l'état d'équilibre final à la température T_f , le nombre de moles de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore doit être de 60 %.
- b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à la température finale T_f .
- c) On note $K^\circ(T_0)$ la valeur de la constante d'équilibre K° à $T_0 = 500 \text{ K}$ et $K^\circ(T_f)$ la valeur de la constante d'équilibre à T_f . Donner la relation entre $K^\circ(T_0)$, $K^\circ(T_f)$, $\Delta_r H^\circ$, R , T_0 et T_f .
En déduire la valeur de T_f .
- d) Que vaut la variation d'enthalpie ΔH du mélange entre l'état initial et l'état final ? Justifier.
- e) On peut décomposer la transformation en deux étapes fictives :
 (α) variation de température du système de la température initiale T_i jusqu'à la température finale T_f , la composition restant celle de l'état initial ;
 (β) réaction chimique à la température constante T_f jusqu'à un rendement de 60%.
- i) Exprimer les variations d'enthalpie $\Delta H_{(\alpha)}$ et $\Delta H_{(\beta)}$ correspondant à ces deux étapes.
 ii) En déduire la variation de température ΔT et la valeur de la température initiale.
 iii) Pourquoi peut-on décomposer la transformation réelle en étapes fictives ?
- 3) On envisage le traitement de la quantité de chlorure d'hydrogène rejeté par les industries organiques qui n'est pas convertie en dichlore. Le chlorure d'hydrogène présent dans les gaz s'échappant des réacteurs est un gaz acide neutralisé dans des solutions de lavage basiques. On étudie la neutralisation du chlorure d'hydrogène contenu dans l'effluent gazeux d'un réacteur par une solution de lavage contenant du 2-aminoéthanol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, base faible notée B, de concentration initiale $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- a) Calculer le pH de la solution de lavage au départ.
- b) Ecrire la réaction entre l'acide chlorhydrique dissous ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) et la base B. Calculer sa constante d'équilibre.
- c) Calculer le nombre de moles noté n_1 et le volume noté V_1 de chlorure d'hydrogène HCl gazeux (volume mesuré à **25°C** sous **1bar**) qui peut être neutralisé avec 1 m^3 de la solution de lavage.
- d) Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution de ce volume V_1 de HCl dans 1 m^3 de la solution de base, sans variation notable du volume de la solution.

B – Préparation du dichlore au laboratoire

Une préparation classique du dichlore en petites quantités dans un laboratoire consiste à oxyder les ions chlorure de l'acide chlorhydrique concentré par le permanganate de potassium KMnO_4 .

Données :

- Numéro atomique : **Mn : Z = 25**

- Masses molaires atomiques : **O : 16 g.mol^{-1} ; K : 39 g.mol^{-1} ; Mn : 55 g.mol^{-1}**