

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
Module de Chimie 2, DEUG SCM
Sections SCM 11-12-13 et 14
Examen du 13 juin 2002

Aucun document n'est autorisé
L'usage des calculatrices est interdit
Durée : 3 heures

1. Dissociation thermique du carbonate de calcium

On considère la dissociation thermique du carbonate de calcium :



Dans le tableau suivant sont rassemblées les valeurs des enthalpies et enthalpies libres standard de formation des composés participant à l'équilibre ci-dessus.

Composés :	$\frac{\Delta_f H^\circ(298)}{\text{kJmol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\circ(298)}{\text{kJmol}^{-1}}$
CO ₂ (g)	-393	394
CaO(s)	-635	-603
CaCO ₃ (s)	-1208	-1128

- 1.1) Comment désigne-t-on en pratique le composé CaO : nom industriel, nom correspondant à la nomenclature chimique.
- 1.2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de dissociation du carbonate de calcium. S'agit-il d'une réaction endo- ou exothermique ? La dissociation est-elle favorisée par une élévation ou une diminution de la température ?
- 1.3) Donner une expression littérale permettant le calcul de la constante de l'équilibre de dissociation à 25°C. Peut-on prévoir si l'équilibre est favorisé dans le sens (1) ou dans le sens (2) à 25°C ?
(R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)
- 1.4) L'équilibre précédent étant atteint dans un réacteur de volume constant, on appelle n₀(CaCO₃), n₀(CaO) et n₀(CO₂) le nombre de mol à l'équilibre. Comment évolue le système si :
 - i) on ajoute n' mol de dioxyde de carbone ? L'équilibre peut-il être rompu ?
 - ii) on ajoute n'' mol de CaO (une masse dont le volume est bien inférieur à celui du réacteur), l'équilibre peut-il être rompu ?
 - iii) qu'en est-il si on ajoute n''' mol d'argon (gaz inerte) ?

Justifier brièvement dans chaque cas votre réponse.

2. Dioxyde de carbone en équilibre avec une solution aqueuse

- 2.1) Ecrire la constante d'équilibre relative à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau :
 $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{dissous})$
- 2.2) En négligeant les réactions acido-basiques du dioxyde de carbone dans l'eau, quelle relation existe-t-il entre la solubilité S de CO_2 et l'un des termes de la constante d'équilibre ci-dessus ? S dépend de deux paramètres, lesquels ?
- 2.3) Ecrire la loi de Van't Hoff ; établir la relation qui existe entre la solubilité S , la température T et l'enthalpie standard correspondant au processus de dissolution $\Delta_r H^\circ$ qui sera considérée comme invariante dans l'intervalle de température envisagé. Donnée : $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$
- 2.4) Quelle sera l'allure du graphique représentant $\ln S$ en fonction de $1/T$?
- 2.5) Une régression linéaire du logarithme népérien de la solubilité en fonction de l'inverse de la température donne les résultats suivants :

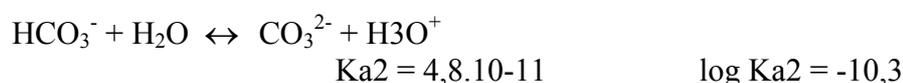
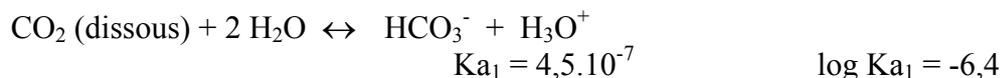
Pente	: $2,63 \cdot 10^3$
Ordonnée à l'origine	: $-12,22$
coefficient de corrélation	: $0,99936$

Précisez les unités pour ces valeurs s'il y a lieu.

Donner les formules qui permettraient le calcul de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ considérés comme constants dans l'intervalle de température étudié (par exemple 273-323 K).

- 2.6) Déterminer comment calculer la solubilité du CO_2 dans l'eau à 25°C sous une pression de 1 bar (pour la suite du problème, ce résultat est $S = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

3. Réactions acido-basiques du dioxyde de carbone dans l'eau



L'eau distillée en contact avec l'air contient du dioxyde de carbone. Quand l'équilibre est atteint, la solution est saturée.

Dans ce qui suit, nous supposons que la pression de l'air est de 1 bar, que la fraction molaire en CO_2 est $3 \cdot 10^{-4}$ et la température est égale à 25°C .

- 3.1) En faisant appel aux résultats de la partie 2, calculer la concentration en CO_2 dissous dans l'eau distillée contenant du CO_2 selon les proportions indiquées ci-dessus.
- 3.2) Calculer une valeur approchée du pH de la solution aqueuse en équilibre.

4. Conditions de précipitation du carbonate de calcium

Pour mettre en évidence la formation de CO_2 on peut utiliser une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de calcium.

Données :

- Produit de solubilité :
 $\text{CaCO}_3 (\text{solide}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{aq.}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq.})$
 $\text{pK}_{\text{S1}} = -\log K_{\text{S1}} = 8,4$
- Constantes d'acidité :
 $\text{CO}_2 (\text{dissous})/\text{HCO}_3^-$ $\text{pK}_{\text{a1}} = -\log K_{\text{a1}} = 6,4$
 $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2^-$ $\text{pK}_{\text{a2}} = 10,3$
Autoprotolyse de l'eau $\text{pK}_e = 14$
- Produit de solubilité :
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{solide}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{aq.}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq.})$
 $\text{pK}_{\text{S2}} = -\log K_{\text{S2}} = 5,3$

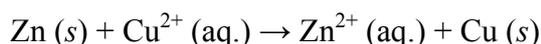
- 4.1) Ecrire les expressions de K_{S1} et K_{S2}
- 4.2) A partir des données fournies, calculer la constante K de l'équilibre :
 $\text{CO}_2 (\text{dissous}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq.}) + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
- 4.3) Justifier le caractère total de la précipitation de CaCO_3 si on utilise une solution saturée en hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5. Oxydo-réduction

- 5.1) Donner le nombre d'oxydation du carbone dans les composés suivants :

CO	(monoxyde de carbone)
CO ₂	(dioxyde de carbone)
CH ₃ OH	(méthanol)
H ₂ C=O	(formaldéhyde)
HCOOH	(acide formique)
HOOC—COOH	(acide oxalique)

- 5.2) Les réactions d'OXYDOREDUCTION impliquent le transfert d'électrons d'un réactif ou groupe de réactifs à un autre. Par exemple, lorsque le zinc métal réagirait sur les ions $\text{Cu}(\text{II})$ de la solution.



Chaque ion Cu^{2+} gagne 2 électrons et chaque atome de zinc en perd deux.

A partir de cet exemple, définir les termes :
OXYDATION, REDUCTION, OXYDANT, REDUCTEUR

- 5.3) Enoncer la règle qui permet pour un grand nombre de cas de prévoir si une réaction impliquant deux couples « rédox » est thermodynamiquement possible.

Y-a-t-il des limitations à cet énoncé ? Les préciser s'il y a lieu.
Connaissant les potentiels standards :

$$E^{\circ}_{\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,47 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.51 \text{ V}$$

Écrire les demi-réactions correspondantes et la réaction bilan permettant le dosage de l'acide oxalique par le permanganate en milieu acide (H_2SO_4). Calculer la constante de l'équilibre correspondant.

Cette réaction peut-elle être considérée comme totale à la température de 298 K ?

Pourquoi ? Pourquoi ne peut-on pas remplacer l'acide sulfurique, H_2SO_4 , par de l'acide chlorhydrique HCl en milieu aqueux ?

$$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$$