

Exercice I : Thermodynamique

(9 points)

1. Corrosion du cuivre en présence de dichlore :

L'oxydation du cuivre par le dichlore peut conduire à la formation des chlorures de cuivre (I) CuCl et de cuivre (II) CuCl_2 . Dans l'intervalle de température considéré dans cette partie; Cu , CuCl et CuCl_2 sont solides et Cl_2 est gazeux.

1.1. Oxydation du cuivre par le dichlore en chlorure de cuivre (I) :



1.1.1. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G_1^\circ$ en fonction de la température T. (Expression littérale puis numérique).

1.1.2. A 298 K, calculer la constante thermodynamique de l'équilibre K° et la pression de dichlore à l'équilibre (appelée pression de corrosion).

1.2. On cherche maintenant à savoir si Cu et CuCl_2 peuvent coexister. On envisage pour cela la réaction:



1.2.1. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G_2^\circ$ en fonction de la température T. (Expression littérale puis numérique).

1.2.2. Exprimer l'affinité chimique A_2 du système en fonction de l'affinité chimique standard A_2° . En déduire une expression numérique de l'affinité chimique A_2 du système en fonction de la température T. A quelle condition sur A_2 Cu et CuCl_2 peuvent-ils coexister ? En déduire la condition que T doit vérifier. Conclusion ?

2. Etude d'un équilibre hétérogène :

On étudie l'équilibre hétérogène suivant : $2 \text{CuCl}_{2(s)} = 2 \text{CuCl}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$ (réaction (3))

La constante d'équilibre à la température T_1 est notée K_1° .

2.1. Est-ce une réaction d'oxydo-réduction ? Si oui quel est l'élément oxydé, quel est l'élément réduit ? Si non, quel est le type de réaction ? Justifier vos réponses.

2.2. On souhaite déterminer la constante d'équilibre K_1° à la température $T_1 = 700 \text{ K}$:

Pour cela, on introduit dans un récipient initialement vide, maintenu à 700 K, de volume $V = 50 \text{ L}$, une masse $m_1 = 1 \text{ g}$ de $\text{CuCl}_{2(s)}$. Sachant qu'à l'équilibre, la masse totale *des solides* présents a diminué de $\Delta m = 60 \text{ mg}$:

2.2.1. Après avoir donné le tableau d'avancement de la réaction, exprimer littéralement Δm , variation de masse *de solide* entre l'état *initial* et l'état *d'équilibre* en fonction des masses molaires et de l'avancement de la réaction.

2.2.2. En déduire l'avancement de la réaction ξ à l'équilibre, à cette température. Calculer K_1° à 700 K.

2.3. A $T_2 = 298 \text{ K}$, $K_2 = 1,9.10^{-20}$, et à $T_3 = 500 \text{ K}$, $K_3 = 1,1.10^{-8}$.

2.3.1. En déduire qualitativement le signe de $\Delta_r H_3^\circ$. Justifier votre réponse.

La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

2.3.2. En déduire la valeur de $\Delta_r H_3^\circ$ en négligeant sa variation avec la température.

2.3.3. Est-ce en accord avec la valeur que l'on peut calculer à partir des données thermodynamiques ?

Données : Les gaz sont considérés comme des gaz parfaits.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

On supposera ces grandeurs indépendantes de la température.

	$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuCl}_{(s)}$	$\text{CuCl}_{2(s)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-137,2	-220,1	0
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	33,1	86,2	108,1	223,0

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{Cl}) : 35,5$; $M(\text{Cu}) : 63,5$