

Mines Chimie MP 2005 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Astrid Tay (ESPCI) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Chaque année, l'épreuve de chimie du concours des Mines en filière MP propose l'étude d'un élément chimique du point de vue de la chimie générale. Cette année, l'élément étudié est l'hydrogène, à travers les propriétés du dihydrogène.

Le problème est divisé en trois parties indépendantes.

- La première partie étudie la production de dihydrogène d'un point de vue thermodynamique. Les premières questions sont des applications directes du cours : calcul de grandeur de réaction et de température de flamme.
- La deuxième partie concerne deux utilisations industrielles du dihydrogène : la réduction des oxydes de fer et la synthèse de l'ammoniac. Pour la première sous-partie, c'est la thermodynamique qui est étudiée. La technique utilisée ici est similaire à l'étude des diagrammes d'Ellingham mais le sujet peut dérouter car les questions ne sont pas classiques. Dans la seconde sous-partie, c'est l'aspect cinétique de la synthèse de l'ammoniac qui est abordé. Les questions sont ici classiques et peuvent être traitées rapidement.
- Enfin, la troisième partie, elle aussi divisée en deux sous-parties, s'intéresse aux piles à combustible. Dans un premier temps, on fait une étude cristallographique très classique de l'électrolyte solide utilisé. Puis, pour la fin du problème, on aborde les aspects d'oxydoréduction de la pile.

Il est bon de remarquer qu'une fois encore, cette épreuve comporte de la thermodynamique, de la cristallographie ainsi qu'une étude d'oxydoréduction. Les sujets étant toujours construits de manière analogue d'une année sur l'autre, celui-ci constitue un très bon entraînement.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Utiliser la loi de Hess.
- 3 L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut décomposer la transformation en deux étapes pour calculer la variation d'enthalpie.
- 4 Le résultat numérique trouvé est-il réaliste ?
- 5 Il faut comparer le quotient réactionnel à la constante d'équilibre pour trouver le signe de l'affinité chimique. Pour cela, exprimer Q à l'aide de la pression totale et des fractions molaires.

Partie II

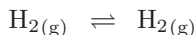
- 9 Utiliser la relation de Van't Hoff pour comparer les valeurs des pentes à l'aide des valeurs numériques de $\Delta_r H^\circ$. Pour cela, il faut se placer au point d'intersection où les trois constantes de réactions sont égales et utiliser le fait que les variations sont linéaires.
- 13 Quelle condition sur la molécularité a-t-on pour un acte élémentaire ?

Partie III

- 14 À l'anode, il se produit toujours une oxydation.

I. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE

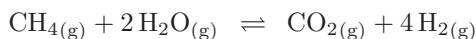
1 Le dihydrogène gazeux est l'**état standard de référence** de l'élément hydrogène à toute température. De ce fait, la réaction de formation du dihydrogène s'écrit :



donc

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$$

2 La réaction de vaporéformage est



D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est

$$\Delta_r H^\circ = 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(\text{g})}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = 165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pour considérer que l'enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température, il faut se placer dans le cadre de l'**approximation d'Ellingham**.

3 La réaction de vaporéformage augmente la quantité de constituants gazeux dans le système. Par conséquent, l'entropie standard de réaction est **positive**. En effet, l'entropie est une fonction d'état rattachée au désordre du système ; en augmentant la quantité de gaz au cours de la réaction, on augmente l'entropie. $\Delta_r S^\circ$ est la dérivée de S par rapport à l'avancement de la réaction donc

$$\Delta_r S^\circ > 0$$

En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température en dehors des changements d'état. L'enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

est donc une fonction affine décroissante de la température.

Pour connaître le sens d'évolution d'un système, il faut étudier le signe de l'affinité chimique \mathcal{A} de ce système. Si $\mathcal{A} > 0$, le système évolue spontanément vers la droite ; si $\mathcal{A} < 0$, il évolue vers la gauche ; et si $\mathcal{A} = 0$, le système est à l'équilibre. L'expression de \mathcal{A} est :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

où Q est le quotient réactionnel de la réaction de vaporéformage et K° la constante d'équilibre de cette réaction. Comme toutes les pressions partielles des constituants sont égales à 1 bar, on a

$$Q = 1$$

donc

$$\mathcal{A} = RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ$$

Pour que le système évolue dans le sens de la disparition du méthane, il faut que $\mathcal{A} > 0$ donc $\Delta_r G^\circ < 0$. L'enthalpie libre standard de réaction étant une fonction affine décroissante de T, il existe nécessairement une valeur limite de température au-dessus de laquelle $\Delta_r G^\circ < 0$.

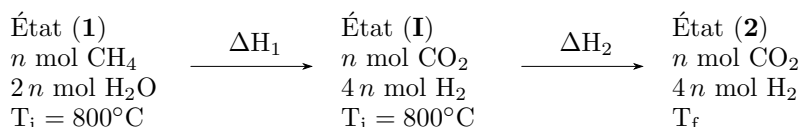
4 On a $\Delta_r H^\circ > 0$ donc la réaction est endothermique. Elle se produit dans une enceinte adiabatique, de sorte que la température diminue au cours de la réaction. La réaction se déroule à pression constante donc la variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur :

$$\Delta H = Q_p$$

Le système étant adiabatique, on a $Q_p = 0$

donc $\Delta H = 0$

Comme H est une grandeur d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc considérer le chemin suivant :



On a alors $\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Entre les états (1) et (I), il se produit une réaction à température et pression constante, donc

$$\Delta H_1 = n \Delta_r H^\circ$$

La réaction est réalisée à $800^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$, c'est donc à cette température qu'il faut prendre $\Delta_r H^\circ$ mais dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut utiliser la valeur numérique à 298 K .

Entre les états (I) et (2), seule la température varie donc

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \int_{T_i}^{T_f} C_{p,\text{total}} dT \\ &= n [C_{p,m}(\text{CO}_{2(g)}) + 4 C_{p,m}(\text{H}_{2(g)})] (T_f - T_i) \end{aligned}$$

Or, $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

donc $T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,m}(\text{CO}_{2(g)}) + 4 C_{p,m}(\text{H}_{2(g)})}$

Application numérique :

$$T_f \approx 0 \text{ K}$$

La température finale trouvée est nulle, ce qui est évidemment impossible. Pour réaliser cette transformation, il est nécessaire d'apporter de l'énergie. En effet, il n'est pas possible de la réaliser en conditions adiabatiques car la baisse de température des produits ne fournit pas assez d'énergie pour que la réaction, qui est endothermique, se fasse.