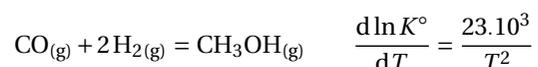


## TD DE RÉVISIONS

## Exercice Rev1.1 - Optimisation de la synthèse du méthanol

Thème(s) abordé(s) : quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre, évolution d'un système.

L'équilibre de synthèse du méthanol a pour équation :



1. Prévoir l'effet sur cet équilibre :

- (a) d'une élévation de la température à pression constante;
- (b) d'une augmentation de la pression à température constante.

2. Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre dans les cas suivants d'ajout d'un constituant chimique :

- (a) addition de diazote à  $T$  et  $V$  constants;
- (b) addition de diazote à  $T$  et  $p$  constantes;
- (c) addition de monoxyde de carbone à  $T$  et  $V$  constants;
- (d) addition de méthanol à  $T$  et  $p$  constantes.

## Exercice Rev1.2 - Pression de vapeur saturante de l'eau

Thème(s) abordé(s) : potentiel chimique, changement d'état.

La *pression de vapeur saturante* est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une espèce est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée, en système fermé.

On donne, à 298 K, le potentiel chimique standard de l'eau dans les états liquide et gazeux.

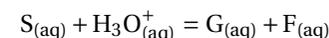
espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\mu^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-237,3	-228,7

- Montrer que sous une pression de 1 bar et à 25 °C la forme stable de l'eau est bien l'état liquide.
- En négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée, déterminer la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K.

## Exercice Rev1.3 - Hydrolyse du saccharose

Thème(s) abordé(s) : cinétique chimique, méthode intégrale, dégénérescence de l'ordre.

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'*inversion du saccharose* dans une solution tampon à pH = 5,0. Cette solution tampon permet à la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$t / \text{min}$	0	100	250	500	750	1000
$[\text{S}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

- En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  en précisant son unité.
- Définir le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  et déterminer sa valeur dans ces conditions.

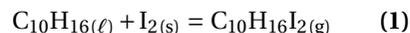
Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à pH = 3,8, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente  $k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse  $k$  de cette réaction, et préciser son unité.

### Exercice Rev1.4 - Obtention d'un antiseptique vétérinaire (CCINP MP 2024)

Thème(s) abordé(s) : calorimétrie.

Le pinène ( $C_{10}H_{16}$ ,  $M = 130,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), principal constituant de la térébenthine, réagit violemment avec le diiode ( $I_2$ ,  $M = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) selon la réaction d'équation suivante :



La réaction est fortement exothermique et provoque la sublimation du diiode en excès, d'où la formation d'un nuage violacé de diiode gazeux chaud. Cette réaction peut être utilisée pour désinfecter les plaies des ovins : on applique des cristaux de diiode sur la plaie, puis on badigeonne le tout avec de l'essence de térébenthine. Le diiode, une fois sublimé sous l'effet de la réaction, se recondense ensuite dans toutes les anfractuosités de la plaie, assurant ainsi une parfaite antiseptie.

Le but de cet exercice est d'estimer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction (1).

Pour cela, on introduit 20 g de diiode en cristaux dans un calorimètre de grand volume, puis on y ajoute 5 mL d'essence de térébenthine, supposée être du pinène pur.

Les réactifs sont introduits à  $\theta_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . À la fin de l'expérience, tout le diiode en excès est sous forme vapeur et la température du milieu réactionnel est  $\theta_f = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'évolution est supposée isobare.

1. Calculer la quantité de matière initiale en pinène  $n_p$  et la quantité de matière en diiode en excès  $n_{I_2,ex}$  une fois tout le pinène consommé.
2. En négligeant les capacités thermiques du calorimètre et du produit formé  $C_{10}H_{16}I_2$ , exprimer en fonction des données et calculer  $\Delta_r H^\circ$ . Commenter le signe de la valeur obtenue.

Données :

- Capacité thermique molaire à pression constante du diiode :  $c_{p,I_2(s)} \approx c_{p,I_2(g)} = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de réaction de sublimation du diiode à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $\Delta_{\text{sub}} H_{I_2}^\circ = 62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de la térébenthine :  $\rho = 860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

### Exercice Rev1.5 - Autoprotolyse de l'eau

Thème(s) abordé(s) : loi de VAN'T HOFF, enthalpie standard de réaction.

L'eau est une espèce amphotère : elle est impliquée dans deux couples acido-basiques, dans l'un en tant qu'acide et dans l'autre en tant que base. La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



Le tableau suivant regroupe les valeurs de la constante thermodynamique de cet équilibre d'autoprotolyse appelée aussi *produit ionique de l'eau* :

$T / ^\circ\text{C}$	0	15	20	25	50	100
$K^\circ$	$10^{-14,9}$	$10^{-14,3}$	$10^{-14,2}$	$10^{-14}$	$10^{-13,3}$	$10^{-12,3}$

Déduire de ces données la valeur de  $\Delta_r H^\circ$ , l'enthalpie standard de réaction de l'autoprotolyse de l'eau en précisant l'approximation effectuée.

### Exercice Rev1.6 - Mesure d'une enthalpie standard de dissolution (Banque PT 2024)

Thème(s) abordé(s) : premier principe, calorimétrie, dissolution.

Le chlorure d'ammonium a pour formule  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

On cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution de ce composé dans l'eau. Une masse  $m_e = 200 \text{ g}$  d'eau distillée est placée dans un calorimètre de capacité thermique  $C_{\text{cal}} = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . À l'équilibre thermique, on mesure  $\theta_1 = 21,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Une masse  $m = 20 \text{ g}$  de chlorure d'ammonium ( $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est ensuite ajoutée. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange atteint  $\theta_2 = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est  $c_e = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.
2. En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$  en fonction des paramètres du problème. Effectuer l'application numérique.