

TD DE RÉVISIONS

Exercice Rev1.1 - Optimisation de la synthèse du méthanol

Dans tous les cas, on part d'un état d'équilibre où $K^\circ(T) = Q$.

1. $\ln K^\circ$ est une fonction croissante de T . Ainsi, quand T augmente, K° aussi, si bien que $Q < K^\circ$. L'équilibre se déplace dans le sens direct.

2.

$$Q = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}(p^\circ)^2}{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}^2} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \frac{\text{cste}}{p^2}$$

Ainsi, quand p augmente, Q diminue si bien que $Q < K^\circ$. L'équilibre se déplace dans le sens direct.

3.

$$Q = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ V}{RT}\right)^2$$

Q est indépendant de la quantité de diazote présente dans le système. L'équilibre n'est pas modifié.

4.

$$Q = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \text{cste} \times n_{\text{tot}}^2$$

Ainsi, quand du diazote est introduit dans le système n_{tot} augmente donc Q augmente si bien que $Q > K^\circ$. L'équilibre se déplace dans le sens indirect.

5.

$$Q = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ V}{RT}\right)^2 = \frac{\text{cste}}{n_{\text{CO}}}$$

Ainsi, quand n_{CO} augmente, Q diminue si bien que $Q < K^\circ$. L'équilibre se déplace dans le sens direct.

6.

$$Q = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{CO}}n_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \text{cste} \times n_{\text{CH}_3\text{OH}}n_{\text{tot}}^2$$

Ainsi, quand du méthanol est introduit dans le système $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et donc n_{tot} augmentent donc Q augmente si bien que $Q > K^\circ$. L'équilibre se déplace dans le sens indirect.

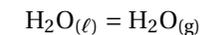
Exercice Rev1.2 - Pression de vapeur saturante de l'eau

1. L'eau est pure dans chaque phase, à la pression $p = p^\circ = 1$ bar. Les potentiels chimiques sont égaux aux potentiels chimiques standard :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T)$$

À même température, on a alors $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^* < \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^*$ ce qui montre que l'eau est plus stable dans l'état liquide que dans l'état gazeux.

2. L'équilibre liquide-vapeur de l'eau se traduit par l'équation de réaction suivante :



Lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité des potentiels chimiques de l'eau entre les deux phases. On note $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ la pression de vapeur saturante de l'eau recherchée.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \quad \text{donc} \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p^\circ}\right)$$

Finalement, la pression de vapeur saturante s'écrit :

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = p^\circ \exp\left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(T)}{RT}\right)$$

Application numérique :

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 1,0 \exp\left(\frac{-237,3 \cdot 10^3 - (-228,7 \cdot 10^3)}{8,314 \times 298}\right) = 0,0310 \text{ bar} = 3,10 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Exercice Rev1.3 - Hydrolyse du saccharose

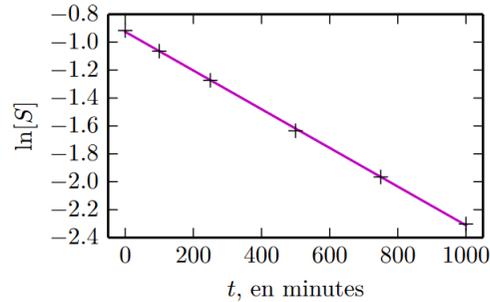
1. Vérifions l'ordre 1 par la méthode intégrale. En effet, en milieu tamponné, le pH est constant.

$$v(t) = -\frac{d[S]}{dt}(t) = k_{\text{app}}[S](t)$$

$$\frac{d[S]}{[S]} = -k_{app} dt \quad \text{soit} \quad \int_{[S](t)}^{[S]_0} \frac{d[S]}{[S]} = -k_{app} \int_0^t dt$$

$$\boxed{\ln [S](t) = \ln [S]_0 - k_{app} t}$$

Il faut tracer $\ln [S]$ en fonction de t et effectuer une régression linéaire :



La régression linéaire donne $y = -1,39 \cdot 10^{-3} x - 0,925$.

2. La constante de vitesse apparente se déduit directement de la pente de la droite tracée en question précédente :

$$\boxed{k_{app} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}$$

3. Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. Sans aller plus loin dans la résolution, on peut estimer à partir des données de l'énoncé qu'il est de l'ordre de 500 min.
4. En supposant que la réaction admet un ordre partiel α par rapport aux ions H_3O^+ , la loi de vitesse s'écrit sous la forme :

$$v(t) = k [\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha [S]$$

Ainsi, la constante de vitesse apparente vaut :

$$k_{app} = k [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\alpha \text{pH}} k$$

Ainsi :

$$\frac{k_{app}}{k'_{app}} = 10^{-\alpha(\text{pH} - \text{pH}')}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{\text{pH}' - \text{pH}} \log \left(\frac{k_{app}}{k'_{app}} \right) = 1}$$

5. En utilisant l'expression de la constante de vitesse apparente :

$$k = k_{app} 10^{+\alpha \text{pH}} = 1,45 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice Rev1.4 - Autoprotolyse de l'eau

Méthode :

Pour **déterminer la valeur d'une enthalpie standard de réaction** à partir de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à plusieurs températures, deux cas peuvent être envisagés dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM :

- Si la valeur de $K^\circ(T)$ est donnée à deux températures différentes seulement dans l'énoncé, il faut :
 - * **intégrer** la relation de VAN'T HOFF ;
 - * isoler $\Delta_r H^\circ$ et la calculer.
- Si la valeur de $K^\circ(T)$ est donnée pour plusieurs température (au moins trois), il faut :
 - * **intégrer** la relation de VAN'T HOFF ;
 - * tracer $\ln(K^\circ) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à l'aide de la calculatrice ou de Python ;
 - * Déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$ de la pente de la droite ainsi obtenue.

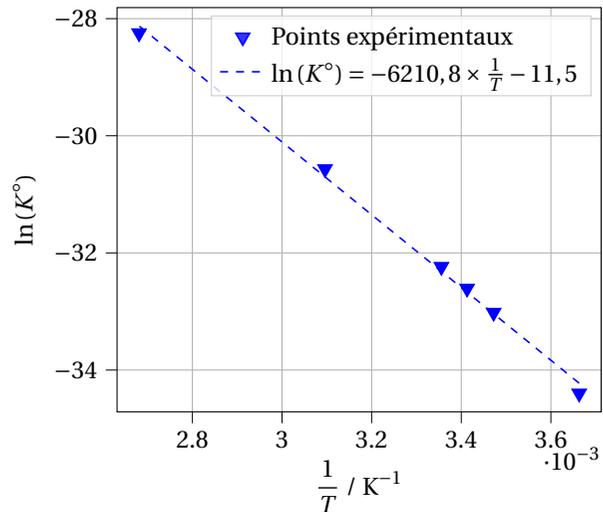
La relation de VAN'T HOFF s'écrit :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{donc} \quad \ln(K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

En primitivant cette relation dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, il vient :

$$\boxed{\ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante}}$$

Dans le cas de l'autoprotolyse de l'eau, le tracé obtenu est représenté ci-après :



La pente de cette droite permet d'obtenir l'enthalpie standard de réaction :

$$-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = -6211 \text{ K} \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta_r H^\circ = 51,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Exercice Rev1.5 - Obtention d'un antiseptique vétérinaire (CCINP MP 2024)

1. La quantité de matière initiale en pinène se calcule grâce à sa masse volumique :

$$\boxed{n_p = \frac{m_p}{M_p} = \frac{\rho V_p}{M_p}}$$

Application numérique : $n_p = \frac{860 \times 5 \cdot 10^{-3}}{130,2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ Initialement, la quantité de matière de diiode s'écrit :

$$n_{I_2, \text{ini}} = \frac{m_{I_2}}{M_{I_2}} = \frac{20}{253,8} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le diiode est donc bien en excès.

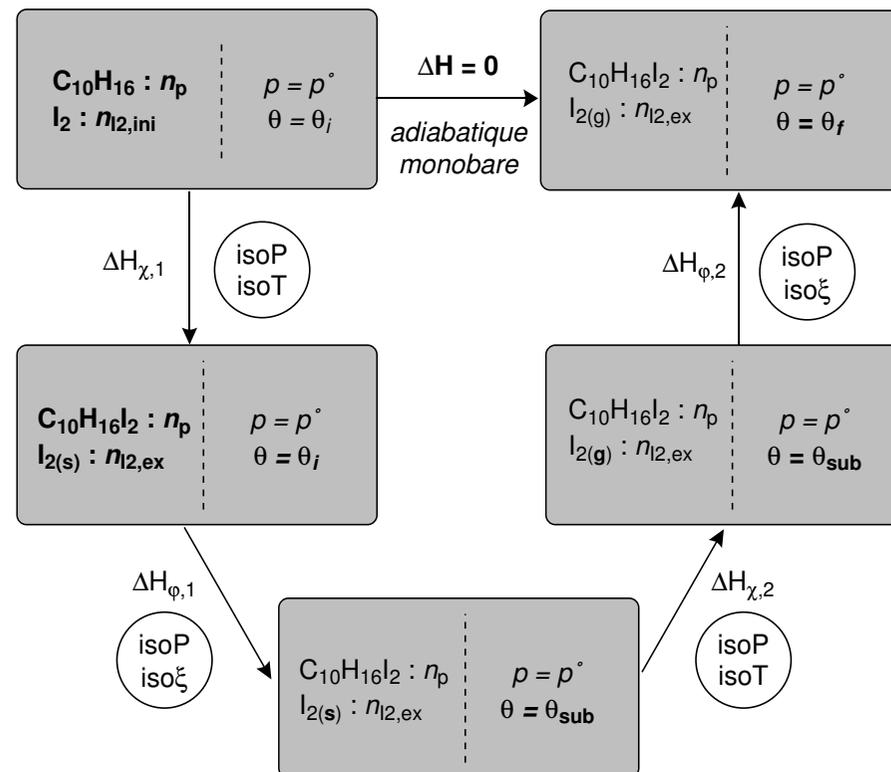
mol	$C_{10}H_{16}(\ell)$	+	$I_2(s)$	=	$C_{10}H_{16}I_2(g)$
E. Ini.	n_p		$n_{I_2, \text{ini}}$		0
E. F.	$n_p - \xi_f$		$n_{I_2, \text{ini}} - \xi_f$		ξ_f
	≈ 0		$\approx n_{I_2, \text{ini}} - n_p$		n_p

La réaction étant supposée quantitative, les quantités de matières initiales en pinène et d'excès en diiode sont reliées :

$$\boxed{n_{I_2, \text{ex}} = n_{I_2, \text{ini}} - n_p}$$

Application numérique : $n_{I_2, \text{ex}} = 7,9 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-2} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

2. L'enthalpie est une fonction d'état : sa variation ne dépend donc pas du chemin suivi, d'où la décomposition de son évolution selon le cycle suivant.



D'après le premier principe en évolution monobare et adiabatique, en supposant que seuls les travaux de pression sont pris en compte :

$$\Delta H = \cancel{Q} + \cancel{W_{\text{autres}}} = 0$$

$$\Delta H_{\chi_1} + \Delta H_{\varphi_1} + \Delta H_{\chi_2} + \Delta H_{\varphi_2} = 0$$

$$n_p \Delta_r H^\circ + \left[n_{I_2, \text{ex}} c_{p, I_2(s)}^\circ + \underbrace{n_p c_{p, C_{10}H_{16}I_2(g)}^\circ}_{\text{négligé}} \right] (\theta_{\text{sub}} - \theta_i) + n_{I_2, \text{ex}} \Delta_{\text{sub}} H_{I_2}^\circ + \left[n_{I_2, \text{ex}} c_{p, I_2(g)}^\circ + \underbrace{n_p c_{p, C_{10}H_{16}I_2(g)}^\circ}_{\text{négligé}} \right] (\theta_f - \theta_{\text{sub}}) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{n_{I_2, \text{ex}}}{n_p} \left(\Delta_{\text{sub}} H_{I_2}^\circ + c_{p, I_2(g)}^\circ (\theta_f - \theta_i) \right)$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{3,3 \cdot 10^{-2}} (62,4 \cdot 10^3 + 37 \times (185 - 20)) = -95,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

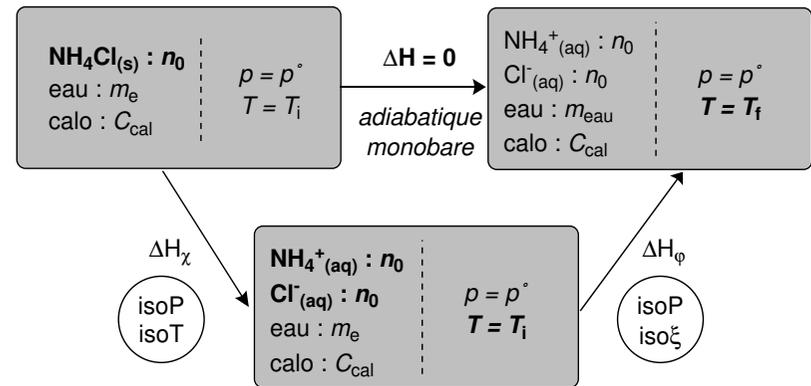
L'enthalpie standard de réaction est négative : il s'agit d'une réaction **exothermique** comme annoncée par le texte de l'énoncé.

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

- $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
- D'après le premier principe de la thermodynamique en évolution monobare, en évolution adiabatique et sans travaux autres que ceux des forces de pression :

$$\Delta H = \cancel{Q} + \cancel{W_{\text{autres}}} = 0$$

Par ailleurs, l'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Cela se traduit par la possible décomposition de la transformation selon le cycle thermodynamique suivant :



Il vient donc :

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0 \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} C_p \Delta T + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \xi_f = 0$$

La réaction de dissolution est supposée totale (autrement dit, l'état final est supposé être atteint du fait de la disparition du solide $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$) d'où $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n_0 = \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$:

$$(C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 0$$

Finalement :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m} (C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i)$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{53,5}{20} (80 + 200 \times 4,2) (15 - 21) = -14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$