BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Préparation à l'oral

Chimie

Correction

Architecture de la matière

Exercice 1 : Trioxyde de tungstène

2 | 1

▷ *Étude d'une maille complexe ;*
▷ *Sites interstitiels.*

1 Voir figure 1. Cette maille compte $8 \times 1/8 = 1$ cation W^{6+} et $12 \times 1/4 = 3$ anions O^{2-}. On retrouve bien la stoëchiométrie WO_3.

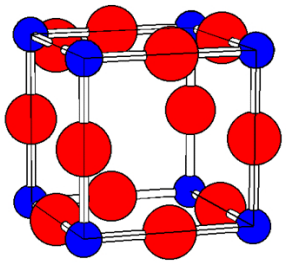


Figure 1 – Maille élémentaire du trioxyde de tungstène. Les anions O^{2-} sont représentés en rouge, les cations W^{6+} en bleu. Version couleur sur le site de la classe.

2 Le contact anion–cation se fait selon l'arête du cube, donc $a = 2R_W + 2R_O = 388\,\text{pm}$. On en déduit alors la compacité,

$$\boxed{C = \frac{\frac{4}{3}\pi R_W^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi R_O^3}{(2R_W + 2R_O)^3} = 0{,}51\,.}$$

3 Les anions O^{2-} ont un rayon ionique supérieur aux cations W^{6+}, ce sont donc eux qui contraignent l'habitabilité des sites. Pour loger un hétéroélément au centre d'une face, il faut que son rayon R soit tel que

$$2R_O + 2R \leq a \qquad \text{soit} \qquad \boxed{R \leq \frac{a}{2} - R_O = 62\,\text{pm}\,.}$$

Pour loger un hétéroélément au centre du cube, la contrainte est imposée par les anions au centre de deux arêtes opposées le long de la « diagonale » du cube. On en déduit

$$2R_O + 2R \leq a\sqrt{2} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{R \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} - R_O = 142\,\text{pm}\,.}$$

4 H^+ pourrait s'insérer dans les deux types de sites, mais les autres cations alcalins ne peuvent s'insérer qu'**au centre du cube**.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Cinétique chimique

Exercice 2 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 3 | 2

▷ *Détermination d'ordre par méthode intégrale ;*
▷ *Temps de demi-réaction.*

1 CH_4 est le **méthane**, CO le **monoxyde de carbone**. L'équation de réaction est

$$\boxed{CH_3CHO_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO\,.}$$

2

	CH_3CHO	$\rightarrow$	CH_4	+	CO
$t=0$	n_0		0		0
t qcq	$n_0-\xi$		ξ		ξ

3 La quantité totale de gaz n_{gaz} dans le milieu réactionnel vaut

$$n_{\text{gaz}} = n_{CH_3CHO} + n_{CH_4} + n_{CO} = n_0 + \xi\,.$$

Elle varie donc au cours de la transformation, ce qui permet d'envisager un suivi par mesure de pression. D'après la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V} = \frac{(n_0+\xi)RT}{V} = p_0 + \frac{RT}{V}\xi\,.$$

Comme toutes les grandeurs sont connues hormis ξ, mesurer la pression p dans l'enceinte permet de suivre l'avancement de la réaction.

4 Supposons la réaction d'ordre 2 :

$$v \underset{\text{BM}}{=} -\frac{\mathrm{d}[CH_3CHO]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{=} k[CH_3CHO]^2\,.$$

Séparons les variables,

$$\frac{\mathrm{d}[CH_3CHO]}{[CH_3CHO]^2} = -k\,\mathrm{d}t\,,$$

puis intégrons entre $t=0$, où $[CH_3CHO] = n_0/V$, et t, où $[CH_3CHO] = (n_0-\xi)/V$,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{\mathrm{d}[CH_3CHO]}{[CH_3CHO]^2} = -k\int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{donc} \qquad -\frac{V}{n_0-\xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

$$\frac{V(-n_0+n_0-\xi)}{n_0(n_0-\xi)} = -kt \qquad \text{soit} \qquad \frac{-\xi}{n_0-\xi} = -\frac{n_0kt}{V}\,.$$

Or à l'instant intial

$$n_0 = \frac{p_0V}{RT}$$

et la pression à l'instant t s'écrit

$$p = p_0 + \frac{\xi RT}{V} \qquad \text{donc} \qquad \xi = \frac{V}{RT}(p-p_0)\,.$$

ce qui permet de remplacer

$$-\frac{p-p_0}{-p+2p_0} = -\frac{n_0kt}{V}$$

ou encore

$$-\frac{p-p_0}{p-2p_0} = \frac{n_0kt}{V}\,.$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

On y reconnaît l'expression de la fonction F, qui est bien proportionnelle au temps : **l'hypothèse d'ordre 2 est compatible** avec les résultats expérimentaux.

5 L'éthanal est évidemment limitant donc $\xi_{\max} = n_0/2$. Ainsi,

$$n_{\text{gaz}}(t_{1/2}) = n_0 + \frac{n_0}{2} = \frac{3}{2}n_0 \qquad \text{d'où} \qquad p(t_{1/2}) = \frac{3}{2}p_0\,.$$

On en déduit

$$t_{1/2} = -\frac{V}{n_0 k}\frac{\frac{3}{2}p_0 - p_0}{\frac{3}{2}p_0 - 2p_0} = -\frac{V}{n_0 k}\frac{\frac{1}{2}p_0}{-\frac{1}{2}p_0} \qquad \text{et} \qquad \boxed{t_{1/2} = \frac{V}{n_0 k}\,.}$$

Exercice 3 : Décomposition de l'eau oxygénée

oral banque PT | 3 | 2 |

▷ *Dosage direct ;*
▷ *Suivi cinétique par méthode intégrale.*

> *La grosse difficulté de l'exercice vient du fait qu'il y a deux réactions à considérer, d'une part la réaction de titrage, qui est rapide, et d'autre part la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, dont on étudie la cinétique de décomposition ... ce que l'énoncé ne dit pas clairement !*

1 Deux électrodes dans le bécher, une électrode de travail et une électrode de référence, avec un voltmètre entre elles pour mesurer la différence de potentiel redox.

2 La réaction de titrage s'écrit

$$\begin{aligned} \mathrm{H_2O_2} &= \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e^- && (\times 5)\\ \mathrm{MnO_4^-} + 8\,\mathrm{H^+} + 5\,e^- &= \mathrm{Mn^{2+}} + 4\,\mathrm{H_2O} && (\times 2)\\ \hline 5\,\mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{MnO_4^-} + 16\,\mathrm{H^+} &= 5\,\mathrm{O_2} + 10\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{Mn^{2+}} + 8\,\mathrm{H_2O} &&\\ \hline 5\,\mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{MnO_4^-} + 6\,\mathrm{H^+} &= 5\,\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{Mn^{2+}} + 8\,\mathrm{H_2O} && \end{aligned}$$

Notons C_{per} la concentration de la solution de permanganate de potassium, dont un volume $V_{\text{éq}}$ est versé à l'équivalence, et C la concentration de la solution d'eau oxygénée dont on dose un volume $V = 25\,\text{mL}$. Le bilan de matière à l'équivalence donne donc

$$\begin{cases} CV - 5\xi_{\text{éq}} = 0 \\ C_{\text{per}}V_{\text{éq}} - 2\xi_{\text{éq}} = 0 \end{cases} \qquad \text{d'où} \qquad \xi_{\text{éq}} = \frac{CV}{5} = \frac{C_{\text{per}}V_{\text{éq}}}{2}\,.$$

En se plaçant à l'instant initial où $C(t{=}0) = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on en déduit

$$\boxed{C_{\text{per}} = \frac{2\,C(t{=}0)\,V}{5V_{\text{éq}}(t{=}0)} = 4\cdot 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

3 On s'intéresse maintenant à la décomposition de l'eau oxygénée, par dismutation. L'équation de la réaction s'écrit

$$\begin{aligned} \mathrm{H_2O_2} &= \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e^-\\ \mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e^- &= 2\,\mathrm{H_2O}\\ \hline 2\,\mathrm{H_2O_2} + \cancel{2\,\mathrm{H^+}} &= \mathrm{O_2} + \cancel{2\,\mathrm{H^+}} + 2\,\mathrm{H_2O} \end{aligned}$$

En notant toujours $C = [\mathrm{H_2O_2}]$ et avec k la constante de vitesse, la vitesse en supposant la réaction d'ordre 1 s'écrit donc

$$v \underset{\text{BM}}{\uparrow} = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{\uparrow} = kC^1$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

> ***Rappel :*** *la vitesse de réaction est reliée à la concentration C d'un réactif ou d'un produit par*
>
> $$v = \frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$$
>
> *avec ν le nombre stoëchiométrique algébrique de cette espèce. Ici, $\nu = -2 < 0$ car l'eau oxygénée est un réactif.*

La relation précédente s'écrit en séparant les variables

$$\frac{\mathrm{d}C}{C} = -2k\,\mathrm{d}t$$

ce qui s'intègre en

$$\ln\frac{C(t)}{C(t=0)} = -2kt\,.$$

Compte tenu de la proportionnalité entre $C(t)$ et $V_{\text{éq}}(t)$, tracer

$$\boxed{y = \ln\frac{V_{\text{éq}}(t)}{V_{\text{éq}}(t=0)} = f(t)\,.}$$

donne une droite de pente $-2k$ si la réaction est bien d'ordre 1.

4 On lit graphiquement une pente

$$-2k = \frac{-2{,}6 - 0}{45 - 0} \simeq -0{,}058\,\mathrm{min}^{-1} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{k = 0{,}03\,\mathrm{min}^{-1}\,.}$$

La vitesse initiale vaut simplement

$$\boxed{v(t=0) = k\,C(t=0) = 3\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}\,.}$$

Chimie des solutions aqueuses

Exercice 4 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

oral CCINP PSI | 2 | 1

- ▷ *Équilibre chimique ;*
- ▷ *pH-métrie ;*
- ▷ *Conductimétrie.*

> *Pour information, cet exercice est en fait un exercice ... de bac, session 2004.*

1.a Par définition,

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}} = 1{,}3\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\,.$$

1.b La réaction a pour équation

$$\mathrm{AH} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+}\,.$$

En négligeant la concentration initiale en $\mathrm{H^+}$, de l'ordre de $1\cdot 10^{-7}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ pour de l'eau pure, on en déduit

$$\boxed{x_{\mathrm{f}} = [\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}3\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\,.}$$

1.c Si la transformation était totale, on aurait

$$\boxed{x_{\max} = C = 5{,}55\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}.}$$

La réaction est donc non-totale.

2.a D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \Lambda_1[\mathrm{H_3O^+}] + \Lambda_2[\mathrm{A^-}] = (\Lambda_1 + \Lambda_2)x_{\mathrm{f}}$$

d'où on déduit

$$\boxed{x_{\mathrm{f}} = \frac{\sigma}{\Lambda_1 + \Lambda_2} = 1{,}1\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

> *Attention, l'utilisation des valeurs tabulées de Λ° dans la loi de Kohlrausch utilise l'unité SI des concentrations, c'est-à-dire $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.*

2.b D'après un bilan de matière évident,

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x_\text{f} = 1{,}1\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [\text{AH}] = C - x_\text{f} = 4{,}4\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

Comme le système est à l'équilibre (hypothèse implicite), on en déduit

$$\boxed{K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 2{,}9\cdot10^{-4} \qquad \text{d'où} \qquad \text{p}K_\text{a} = -\log K_\text{a} = 3{,}5\,.}$$

3 La méthode pH-métrique fait intervenir un logarithme, qui écrase toutes les différences, alors que la méthode conductimétrique est linéaire. C'est donc **la méthode conductimétrique** qui est la plus précise.

Exercice 5 : Précipitation et redissolution

3 | 2

▷ *Critère de précipitation ;*
▷ *Facteurs d'influence sur la solubilité.*

1 $\text{Ag}_2\text{SO}_{3(\text{s})} = 2\,\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}^{2-}_{3(\text{aq})}$, d'où $[\text{Ag}^+]^2_\text{éq}\,[\text{SO}_3^{2-}]_\text{éq} = K_\text{s}$ à l'équilibre.

2 $\text{Ag}_2\text{SO}_{3(\text{s})} + 3\,\text{SO}^{2-}_{3(\text{aq})} = 2\,\text{Ag}(\text{SO}_3)^{3-}_{2(\text{aq})}$ d'où $\dfrac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2_\text{éq}}{[\text{SO}_3^{2-}]^3_\text{éq}} = K'$ à l'équilibre.

3 Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement, le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée), puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.

> *Il est possible d'interpréter cette courbe de façon plus quantitative ... et même de retrouver son équation analytique, ce que je ne ferai pas ici.*
>
> *À la première goutte de solution contenant les sulfites versée, $[\text{SO}_3^{2-}]$ est trop faible pour atteindre la condition de précipitation : il n'y a pas de précipité en solution, donc $[\text{Ag}^+] = c$ et $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] = 0$, si bien que $s = c/2 = 5\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce que l'on retrouve sur la partie gauche de la figure* **??**.
>
> *Lorsque davantage de solution a été versée, mais pas trop encore, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque seulement sous forme Ag^+ et presque pas sous forme $Ag(SO_3)_2^{3-}$, et on a alors $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$. Comme le précipité est présent, le système est dans état d'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'applique et donc*
>
> $$[\text{Ag}^+]^2\,[\text{SO}_3^{2-}] = K_s$$
>
> *d'où, en passant au logarithme,*
>
> $$2\log 2s + \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K_s \qquad \textit{soit} \qquad \log s = -\frac{1}{2}\log[\text{SO}_3^{2-}] - \frac{1}{2}pK_s - \log 2$$
>
> *La courbe de solubilité doit donc avoir l'allure d'une droite de pente $-1/2$, ce que l'on retrouve bien sur la figure* **??**, *portion « au milieu à gauche ».*
>
> *Ensuite, lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande, le précipité est en grande partie repassé en solution sous forme de l'ion $Ag(SO_3)_2^{3-}$. En supposant cette fois $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \gg [\text{Ag}^+]$, on a $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$. Comme le précipité est toujours présent, le système est dans un état d'équilibre chimique, et d'après la loi d'action des masses,*
>
> $$\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} = K'$$
>
> *d'où, en passant au logarithme,*
>
> $$2\log 2s - 3\,\log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \qquad \textit{soit} \qquad \log s = \frac{3}{2}\log[\text{SO}_3^{2-}] + \frac{1}{2}\log K' - \log 2$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

> *La courbe de solubilité est donc une droite de pente 3/2, ce qui se retrouve sur la figure* **??** *dans sa partie « au milieu à droite ».*
>
> *Enfin, lorsque* $[SO_3^{2-}]$ *est grand, on a rupture de l'équilibre de redissolution : il n'y a plus du tout de précipité en solution, et la totalité de l'argent se trouve en solution sous forme de* $Ag(SO_3)_2^{3-}$ *à la concentration c. On a alors* $s = c/2$ *qui prend une valeur constante, ce qui se retrouve sur la partie de droite de la figure* **??**.

4 Comme la quantité de matière n_0 apportée en ions sulfite est connue, le calcul de concentration initiale est simple,

$$[SO_3^{2-}]_\text{i} = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.$$

> *Comme seules quelques gouttes de solution A sont ajoutées, on néglige bien sûr la dilution de la solution B.*

Ainsi, le quotient réactionnel de la réaction de dissolution à l'instant initial vaut

$$Q_{\text{r,i}} = C_B^{\,2} \times [SO_3^{2-}]_\text{i} = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_\text{s} = 10^{-\text{p}K_\text{s}} = 10^{-13{,}8}\,.$$

Il y a donc évolution spontanée en sens inverse de la réaction, donc **formation de précipité**.

Pour déterminer complètement l'état final, procédons à un bilan de matière.

	$2\ Ag^+$	+	SO_3^{2-}	=	Ag_2SO_3
état initial	$n_\text{i}(Ag^+) = 1 \cdot 10^{-3}\,\text{mol}$		$n_\text{i}(SO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7}\,\text{mol}$		0
état d'équilibre	$n_\text{i}(Ag^+) - 2\,\xi_\text{f}$		$n_\text{i}(SO_3^{2-}) - \xi_\text{f}$		ξ_f

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1/K_\text{s} = 10^{13{,}8}$: on peut donc la considérer comme quasi-totale, avec $\xi_\text{f} \simeq \xi_\text{max} = 1 \cdot 10^{-7}\,\text{mol}$.

$$\boxed{n_\text{f}(Ag^+) \simeq n_\text{i}(Ag^+) = 1 \cdot 10^{-3}\,\text{mol} \qquad \text{et} \qquad n_\text{f}(Ag_2SO_3) \simeq n_\text{i}(SO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7}\,\text{mol}\,.}$$

Enfin, la quantité de matière du réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$[Ag^+]_\text{f}^{\,2}\,[SO_3^{2-}]_\text{f} = K_\text{s} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{[SO_3^{2-}]_\text{f} = \frac{K_\text{s}}{[Ag^+]_\text{f}^{\,2}} = \frac{K_\text{s}}{C_B^{\,2}} = 1{,}6 \cdot 10^{-12}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.}$$

On constate $[SO_3^{2-}]_\text{f} \ll [SO_3^{2-}]_\text{i}$, ce qui légitime l'hypothèse de transformation totale.

5 Comme le précipité est présent en solution, alors les deux équilibres sont atteints simultanément. D'après les deux lois d'action des masses, on a donc

$$[Ag(SO_3)_2^{3-}]_\text{f}^{\,2} = K'\,[SO_3^{2-}]_\text{f}^{\,3} \simeq \frac{K' K_\text{s}^{\,3}}{C_B^{\,6}}$$

ce qui donne

$$\boxed{[Ag(SO_3)_2^{3-}]_\text{f} = \sqrt{\frac{K' K_\text{s}^{\,3}}{C_B^{\,6}}} = 1{,}3 \cdot 10^{-16}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.}$$

On constate que $[Ag(SO_3)_2^{3-}]_\text{f} \ll [Ag^+]_\text{f}$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

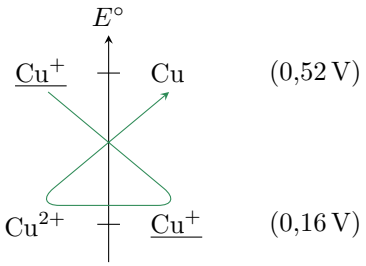
Exercice 6 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

2 | 2

▷ *Loi de Nernst ;*
▷ *Produit de solubilité.*

1 On le constate à partir de la règle du gamma : on a dismutation de Cu^+ selon la réaction

$$2\,Cu^+ \;=\; Cu^{2+} + Cu\,.$$



2 L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit $CuI = Cu^+ + I^-$. Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion I^-, et s'écrivent

$$CuI + e^- = Cu + I^- \qquad \text{et} \qquad Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI\,.$$

3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$\boxed{E = E_3^\circ + 0{,}059 \log \frac{1}{[I^-]} \qquad \text{et} \qquad E = E_4^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]\,[I^-]}{1}\,.}$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens !), la concentration $[I^-]$ peut être reliée au produit de solubilité,

$$[Cu^+][I^-] = K_s \qquad \text{donc} \qquad [I^-] = \frac{K_s}{[Cu^+]}\,.$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel à l'équilibre. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0{,}059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0{,}059 \log \frac{1}{[I^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0{,}059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Cu^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$\boxed{E_3^\circ = E_1^\circ - 0{,}059\,\mathrm{p}K_s = -0{,}14\,\mathrm{V}\,.}$$

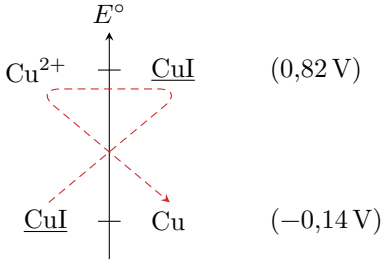
De même,

$$E_2^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_4^\circ + 0{,}059 \log\left([Cu^{2+}]\,[I^-]\right) = E_4^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Cu^{2+}]K_s}{[Cu^+]}$$

d'où par identification

$$\boxed{E_4^\circ = E_2^\circ + 0{,}059\mathrm{p}K_s = 0{,}82\,\mathrm{V}\,.}$$

4 Plaçons sur un axe des potentiels standard les couples impliquant le précipité :



On constate que la dismutation de CuI ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 7 : Titrage d'un sérum physiologique

exemple officiel banque PT | 2 | 2 |

▷ *Titrage direct ;*
▷ *Suivi potentiométrique ;*
▷ *Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.*

1 En approximant la masse volumique de la solution à celle de l'eau distillée, 1 L de solution a une masse de 1 kg. Ainsi, le sérum physiologique à 9 pour 1000 contient 9 g de NaCl par litre de solution, ce qui correspond à une concentration

$$c_{\text{annoncée}} = \frac{9}{23+35{,}5} = 0{,}15\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.$$

2 La réaction de titrage est

$$\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Ag}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}\,.$$

Comme toute réaction de titrage, elle est quantitative. Les nombres stoëchiométriques des réactifs sont égaux, donc à l'équivalence ils ont été apportés en quantité de matière identiques,

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} \qquad \text{donc} \qquad c_f V_f = c_0 V_\text{E}$$

avec $c_0 = 0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration de la solution titrante et $V_f = 5\,\text{mL}$ le volume titré. Comme la solution commerciale a été diluée cinq fois avant d'être dosée, on en déduit sa concentration

$$c = 5c_f = \frac{5c_0 V_\text{E}}{V_f}\,.$$

Le volume équivalent correspond au maximum de la dérivée $\text{d}U/\text{d}V$, soit $V_\text{E} = 16\,\text{mL}$, et ainsi

$$\boxed{c = 0{,}16\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,,}$$

ce qui est parfaitement compatible avec la valeur attendue compte tenu de l'incertitude sur l'estimation du volume équivalent.

3 La tension mesurée correspond à la différence du potentiel de Nernst entre les deux électrodes,

$$U = E_\text{Ag} - E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}\,.$$

Le potentiel de l'électrode de référence est constant (sinon ce ne serait pas une électrode de référence !!) et celui de l'électrode d'argent est donné par la loi de Nernst, soit

$$\boxed{U = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0{,}06\log[\text{Ag}^+] - E(\text{Hg}_{(\text{l})}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})}) = 0{,}18 + 0{,}06\log[\text{Ag}^+]\,.}$$

4 À la demi-équivalence, la moitié des ions chlorure ont été consommés et les ions argent sont présents en concentration infinitésimale. La concentration en chlorure vaut alors

$$[\text{Cl}^-]_{\text{E}/2} = \frac{c_f V_f/2}{V_0 + V_\text{E}/2} = 7{,}4\cdot10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.$$

Comme le précipité est présent, la concentration en Ag^+ se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+]\,[\text{Cl}^-] = K_\text{s} \qquad \text{d'où} \qquad [\text{Ag}^+] = \frac{K_\text{s}}{[\text{Cl}^-]}\,.$$

En combinant ce résultat avec celui de la question précédente,

$$U_{\text{E}/2} = 0{,}18 + 0{,}06\log\frac{K_\text{s}}{[\text{Cl}^-]_{\text{E}/2}} = 0{,}18 - 0{,}06\text{p}K_\text{s} - 0{,}06\log[\text{Cl}^-]_{\text{E}/2}$$

et finalement

$$\boxed{\text{p}K_\text{s} = \frac{1}{0{,}06}\left(0{,}18 - 0{,}06\log[\text{Cl}^-]_{\text{E}/2} - U_{\text{E}/2}\right) = 9{,}8\,,}$$

ce qui est tout à fait compatible avec la valeur tabulée compte tenu des imprécisions de lecture.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 8 : Dosage conductimétrique

oral banque PT | 2 | 2

▷ *Titrage direct ;*
▷ *Suivi conductimétrique.*

1 La loi de Kohlrausch s'écrit

$$\boxed{\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i \, C_i \, .}$$

Pour mesurer la conductivité, il faut plonger une sonde de conductimétrie (= deux plaques entre lesquelles on impose une tension afin de mesurer la résistance de la portion de solution) dans la solution, puis l'étalonner à l'aide de solutions étalon de conductivité connue.

> *L'énoncé me semble franchement limite par rapport au programme : le montage de conductimétrie est à connaître, en revanche il n'est écrit nulle part que la loi de Kohlrausch est exigible. Sachant qu'elle est déterminante pour faire l'exercice, il me semble que l'énoncé aurait dû la rappeler et simplement interroger sur le principe de fonctionnement d'un conductimètre.*

2 L'acide chlorhydrique est un acide fort, totalement dissocié dans l'eau en Cl^- et H_3O^+. La réaction de titrage s'écrit donc

$$NH_3 + H_3O^+ \;=\; NH_4^+ + H_2O \, .$$

On reconnaît l'inverse de la réaction définissant la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3. La constante d'équilibre de la réaction est donc

$$\boxed{K = \frac{1}{K_a} = 10^{+pK_a} = 10^{9,2} \gg 10^4 \, .}$$

Elle peut sans problème être considérée totale.

3 Travailler avec la conductivité corrigée permet de tenir compte de l'effet de la dilution induit par l'ajout de solution titrante dans le milieu réactionnel, et de rendre la courbe de conductivité linéaire. En effet, la conductivité est une fonction non linéaire du volume,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \frac{n_i(v)}{V_{\text{tot}}} = \sum_i \lambda_i \frac{n_i(v)}{V_0 + v} \, ,$$

alors que la conductivité corrigée l'est, puisque les quantités de matière au cours d'un titrage dépendent linéairement du volume versée (cf. tableau d'avancement ci-dessous).

4 • **Bilan de matière :** pour un volume v d'acide chlorhydrique versé,

	NH_3	+	H_3O^+	=	NH_4^+	+	H_2O
initial	C_0V_0		cv		« 0 »		solvant
final	$C_0V_0 - \xi$		$cv - \xi$		ξ		solvant
si $v < v_E$	$C_0V_0 - cv$		0		cv		solvant
si $v = v_E$	0		0		$c\,v_E = C_0V_0$		solvant
si $v > v_E$	0		$cv - C_0V_0$		$c\,v_E = C_0V_0$		solvant

En outre, il ne faut pas oublier l'apport d'ions chlorure tout au long du dosage :

$$n_{Cl^-} = cv \, .$$

• **Allure de la courbe de dosage :**

▷ Avant l'équivalence,

$$\sigma'_{v<v_E} = \lambda_{NH_4^+} \, cv + \lambda_{Cl^-} \, cv = (\lambda_{NH_4^+} \, c + \lambda_{Cl^-} \, c) \, v$$

ce qui donne une droite de pente $\lambda_{NH_4^+} \, c + \lambda_{Cl^-} \, c$ passant par l'origine, conformément à la courbe représentée.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

▷ Après l'équivalence,

$$\sigma'_{v>v_E} = \lambda_{NH_4^+}\, C_0V_0 + \lambda_{Cl^-}\, cv + \lambda_{H_3O^+}(cv - C_0V_0) = (\lambda_{Cl^-}\, c + \lambda_{H_3O^+}\, c)\, v + (\lambda_{NH_4^+} - \lambda_{H_3O^+})\, C_0V_0\,,$$

ce qui donne une droite affine, de pente supérieure à la précédente car $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{NH_4^+}$, et d'ordonnée à l'origine négative. On retrouve bien les caractéristiques de la courbe donnée dans l'énoncé.

- **Exploitation de l'équivalence :** on lit $v_E = 12{,}5\,\text{mL}$, d'où

$$\boxed{C_0 = \frac{c\,v_E}{V_0} = 25\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

Électrochimie

Exercice 9 : Étamage

2 | 2 |

▷ *Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;*
▷ *Tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel ;*
▷ *Bilan de matière d'une électrolyse.*

1 Il y a dépôt d'étain sur l'échantillon de fer, selon la réduction

$$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn\,,$$

il s'agit donc de la **cathode**. Par conséquent, l'électrode d'étain est l'**anode**. Le dipositif est schématisé figure 2 : le sens du courant, opposé au sens des électrons, est imposé par le générateur et va du pôle $\oplus$ vers le pôle $\ominus$.

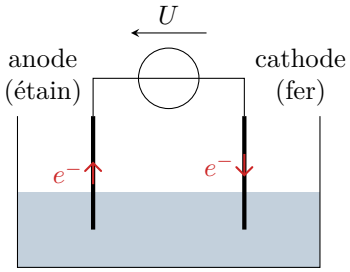


Figure 2 – Schéma de principe de l'électrolyseur.

2 L'électrode de fer est le lieu d'une réduction, or le fer étant lui-même un réducteur, il ne peut pas réagir. Les espèces électroactives sont donc l'eau, l'étain Sn et les ions étain Sn^{2+}.
▷ Comme $[Sn^{2+}] = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors $E_N(Sn^{2+}/Sn) = E°(Sn^{2+}/Sn) + 0{,}03\log[Sn^{2+}] = -0{,}14\,\text{V}$;
▷ Comme $\text{pH} = 0$, alors $E_N(H_2O/H_2) = E°(H_2O/H_2) - 0{,}06\,\text{pH} = 0\,\text{V}$ ... auquel il faut retrancher la surtension.
On en déduit les courbes représentées figure 3.

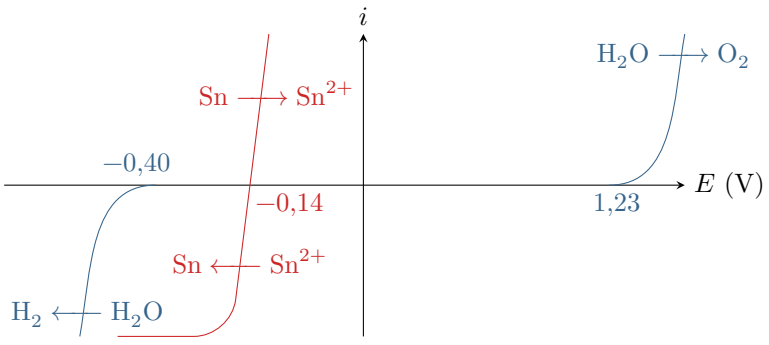


Figure 3 – Courbes intensité potentiel qualitatives. L'échelle horizontale n'est pas du tout respectée pour la lisibilité de la figure.

3 La réduction qui a effectivement lieu de manière majoritaire est celle qui démarre pour le potentiel le plus grand : ici, il s'agit bien de la réduction des ions Sn^{2+} présents dans le bain d'électrolyse. L'oxydation majoritaire est celle

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

qui démarre pour le potentiel le plus bas, soit ici l'oxydation de l'électrode d'étain en Sn^{2+}. Le dégagement gazeux observé sur la pièce de fer peut s'expliquer par le fait qu'à la cathode et pour la tension d'électrolyse retenue il y a principalement réduction de Sn^{2+}, mais aussi une faible réduction de l'eau en H_2.

4 Exprimons la charge Q transférée d'une électrode à l'autre pendant la durée Δt, sachant qu'il faut transférer 2 mol d'électrons pour déposer 1 mol d'étain. Ainsi,

$$Q \underset{\text{chimie}}{\uparrow} = 2\frac{m}{M_{\text{Sn}}}\mathcal{F} \underset{\text{élec}}{\uparrow} = I\,\Delta t \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{m = \frac{I\,\Delta t\,M_{\text{Sn}}}{2\mathcal{F}} = 0{,}185\,\text{g}\,.}$$

5 L'énergie consommée vaut

$$\boxed{\mathcal{E} = I\,U\,\Delta t = 2{,}7\cdot 10^3\,\text{J}\,.}$$

Exercice 10 : Nickelage du fer

adapté oral banque PT | 2 | 2

▷ *Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;*
▷ *Rendement d'une électrolyse.*

1 La solution de sulfate de nickel contient des ions Ni^{2+}, dont on constate par la règle du gamma qu'ils sont en mesure d'oxyder le fer métallique, conduisant à le remplacer par du nickel métallique. La règle du gamma montre à l'inverse que les ions Fe^{2+} ne peuvent pas oxyder le nickel métallique. Plonger une pièce de nickel dans une solution contenant Fe^{2+} n'entraînera aucune réaction, et donc aucun dépôt de fer par dessus le nickel.

2 Une fois que le dépôt de nickel devient suffisamment épais pour être imperméable, les ions Ni^{2+} ne peuvent plus réagir avec le fer car ils ne sont plus en contact. De ce fait, la réaction s'arrête.

3 La pièce en fer est la cathode, sur laquelle il y a réduction des ions Ni^{2+} en Ni. Contrairement au nickelage par déplacement, le fer n'est pas du tout oxydé lors du processus.

4 Comme le fer n'est pas oxydé, la variation de masse Δm de la pièce de la pièce est intégralement due au dépôt de nickel. La surface recouverte de nickel vaut $S = 2\times\pi d^2/4$, d'où on déduit l'épaisseur h du dépôt :

$$\Delta m = S\,h\,\rho(\text{Ni}) = \frac{\pi d^2}{2}\,e\,\rho(\text{Ni}) \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{h = \frac{2\,\Delta m}{\pi d^2\,\rho(\text{Ni})} = 8{,}5\,\mu\text{m}\,.}$$

5 La charge totale échangée pendant la durée de l'électrolyse vaut

$$Q_{\text{éch}} = I\,\Delta t\,,$$

ce qui correspond à une quantité de matière d'électrons $n_{\text{éch}} = Q_{\text{éch}}/\mathcal{F}$ avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}_{\text{A}}e$ la constante de Faraday. Déposer une mole de nickel demande d'échanger deux moles d'électrons, on en déduit donc la masse théorique du dépôt

$$m_{\text{th}} = \frac{n_{\text{éch}}}{2}M(\text{Ni}) \qquad \text{soit} \qquad m_{\text{th}} = \frac{I\,\Delta t\,M(\text{Ni})}{2\mathcal{F}} = 2{,}8\,\text{g}\,.$$

6 En reprenant les calculs précédents, la masse réelle du dépôt est reliée à la quantité de matière d'électrons utiles à la réaction d'électrolyse souhaitée,

$$m_{\text{réelle}} = \frac{n_{\text{u}}}{2}M(\text{Ni})\,.$$

Par définition le rendement faradique de l'électrolyse vaut

$$\eta = \frac{n_{\text{u}}}{n_{\text{éch}}} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\eta = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{th}}} = 41\,\%\,.}$$

Si le rendement est diminué, c'est qu'une autre réduction a lieu à la cathode en plus de celle de Ni^{2+}. Le plus probable est qu'il s'agisse de la réduction de l'eau H_2O en dihydrogène H_2.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Thermochimie

Exercice 11 : Chalumeau oxyacétylénique

1 | 1

▷ *Température de flamme.*

1 La réaction de combustion de l'acétylène en phase gazeuse s'écrit

$$\boxed{\mathrm{C_2H_2} + \frac{5}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}\,.}$$

2 Le dioxygène et le diazote gazeux sont deux corps simples (un seul type d'atomes) dans leur état standard de référence. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_\mathrm{r}H^\circ = 2\times(-393{,}5) - 241{,}8 - 226{,}7 = -1255\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\,.$$

3 Supposons partir de n mol d'acétylène. Comme le mélange est stoëchiométrique, la quantité de matière initiale de dioxygène est $5n/2$. Le tableau d'avancement de la réaction et le suivant :

	$\mathrm{C_2H_2}$	+	$\frac{5}{2}\,\mathrm{O_2}$	$\longrightarrow$	$2\,\mathrm{CO_2}$	+	$\mathrm{H_2O}$
état initial	n		$\frac{5}{2}n$		0		0
état final	$n-\xi_\mathrm{max}=0$		$\frac{5}{2}n-\frac{5}{2}\xi_\mathrm{max}$		$2n$		n

On raisonne sur une transformation fictive en deux étapes :
- ▷ d'abord, la transformation chimique isotherme ;
- ▷ ensuite, l'échauffement des produits (et aussi excès de réactif et constituants inertes, négligés ici).

La transformation étant adiabatique, le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H \underset{\text{transf}}{\overset{\uparrow}{=}} n\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ + (2n\,C_P^\circ(\mathrm{CO_2}) + n\,C_P^\circ(\mathrm{H_2O}))\,(T_F - T_I) \underset{\text{1er P}}{\overset{\uparrow}{=}} 0\,,$$

d'où on déduit

$$\boxed{T_F = T_I - \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{2\,C_P^\circ(\mathrm{CO_2}) + C_P^\circ(\mathrm{H_2O})} \simeq 11\,700\,^\circ\mathrm{C}\,,}$$

en supposant $T_I = 25\,^\circ\mathrm{C}$.

4 Le résultat précédent est très fortement surestimé par rapport à la valeur annoncée dans le texte, car le dioxygène n'est pas pur mais issu de l'air, qui contient également du diazote. Qualitativement, le diazote va également se réchauffer et donc absorber une partie de l'énergie libérée par la réaction, ce qui va diminuer la température de flamme. Quantitativement, les $5n/2$ mol de dioxygène s'accompagnent de $4\times 5n/2 = 10n$ mol de diazote, qui ne réagissent pas et sont donc présentes dans l'état final. La relation issue du bilan d'enthalpie devient alors

$$\Delta H \underset{\text{transf}}{\overset{\uparrow}{=}} n\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ + (2n\,C_P^\circ(\mathrm{CO_2}) + n\,C_P^\circ(\mathrm{H_2O}) + 10n\,C_P^\circ(\mathrm{N_2}))\,(T'_F - T_I) \underset{\text{1er P}}{\overset{\uparrow}{=}} 0\,,$$

d'où on déduit

$$\boxed{T'_F = T_I - \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{2\,C_P^\circ(\mathrm{CO_2}) + C_P^\circ(\mathrm{H_2O}) + 10\,C_P^\circ(\mathrm{N_2})} \simeq 3170\,^\circ\mathrm{C}\,,}$$

ce qui est désormais conforme à la valeur annoncée dans l'énoncé.

> *En pratique, pour augmenter la température de flamme, il est possible d'utiliser du dioxygène pur issu d'une deuxième bouteille, comme c'est probablement le cas pour le chalumeau de la photo de l'énoncé.*

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 12 : Chauffage par combustion de l'éthanol

2 | 2 |

▷ *Énergie libérée par une réaction ;*
▷ *Bilans d'enthalpie divers et variés.*

1 L'équation de la réaction s'écrit

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3\,O_{2(g)} = 2\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(g)}\,.$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ(CO_2) + 3\,\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH) \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\Delta_r H^\circ = -1{,}2\cdot 10^3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\,.}$$

2 Procédons au bilan d'enthalpie de la combustion isotherme d'une masse m d'éthanol, afin d'exprimer le transfert thermique libéré :

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} -Q_{\text{lib}} \underset{\substack{\uparrow\\ \text{transf}}}{=} \frac{m}{M}\Delta_r H^\circ\,.$$

Par définition, $\text{PCI} = Q_{\text{lib}}/m$, d'où

$$\boxed{\text{PCI} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{M} = 27\cdot 10^3\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\,,}$$

avec le masse molaire de l'éthanol $M = 46\cdot 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

> *Lorsque l'on cherche à déterminer une grandeur massique, il est souvent utile de raisonner sur un bilan pour une masse m et de diviser le résultat obtenu par la masse pour se ramener à la grandeur massique cherchée.*

3 On suppose la réaction totale. Les quantités de matière initiales valent

$$n_{C_2H_5OH,I} = \frac{m_I}{M} = 4{,}3\,\text{mol} \qquad \text{et} \qquad n_{O_2,I} = 0{,}2\,\frac{V}{V_m} = 20{,}8\,\text{mol}\,,$$

en supposant que le volume V du brûleur est entièrement rempli d'air (on néglige le volume de l'éthanol liquide) et en tenant compte que cet air ne contient que 20 % de dioxygène. On en déduit que l'éthanol est limitant : $\xi_F = \xi_{\max} = n_{C_2H_5OH,I}$. Ainsi, en fin de réaction,

$$\begin{cases} n_{C_2H_5OH,F} = 0 \\ n_{O_2,F} = 20{,}8 - 3\times 4{,}3 = 7{,}9\,\text{mol} \\ n_{CO_2,F} = 8{,}6\,\text{mol} \\ n_{H_2O,F} = 12{,}9\,\text{mol} \end{cases}$$

La pression partielle en dioxygène vaut

$$\boxed{p_{O_2} = \frac{n_{O_2,F}}{n_{O_2,F} + n_{CO_2,F} + n_{H_2O,F}}\,p^\circ = 0{,}28\,\text{bar}\,.}$$

La capacité thermique totale des gaz vaut

$$C_{\text{gaz}} = n_{O_2,F}\,C^\circ_{P,O_2} + n_{CO_2,F}\,C^\circ_{P,CO_2} + n_{H_2O,F}\,C^\circ_{P,H_2O} + 4n_{O_2,I}\,C^\circ_{P,N_2} = 3{,}4\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\,.$$

Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow\\ \text{transf}}}{=} \xi_F\,\Delta_r H^\circ + C_{\text{gaz}}(T_1 - T_0) = 0$$

et ainsi

$$\boxed{T_1 = T_0 - \frac{n_{C_2H_5OH,I}\,\Delta_r H^\circ}{C_{\text{gaz}}} = 1588\,^\circ\text{C}\,.}$$

4 Dans l'échangeur, les gaz passent de T_1 à T_2, l'eau de T_1' à T_2', et on néglige les autres pertes thermiques. Le bilan d'enthalpie du système constitué des produits de combustion et de l'eau chauffée s'écrit donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow\\ \text{transf}}}{=} m_{\text{eau}}\,c_{\text{eau}}(T_2' - T_1') + C_{\text{gaz}}(T_2 - T_1) \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} 0$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

d'où on déduit

$$\boxed{m_{\text{eau}} = -\frac{C_{\text{gaz}}\,(T_2 - T_1)}{c_{\text{eau}}(T_2' - T_1')} = 15\,\text{kg}\,,}$$

ce qui correspond à un **volume d'eau chaude produite de $15\,\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$**.

5 Le rendement peut être défini comme le rapport entre le transfert thermique réellement reçu par l'eau et celui qu'elle recevrait si toute la chaleur libérée par la réaction de combustion lui était transmise :

$$\boxed{\eta = \frac{m_{\text{eau}}\,c_{\text{eau}}(T_2' - T_1')}{-\xi_{\max}\,\Delta_{\text{r}}H^\circ} = 97\,\%\,.}$$

Il n'est pas de 1, car les gaz sortent de l'échangeur plus chaud que l'eau, et qu'il y a certainement des pertes thermiques en cours de route.

Exercice 13 : Vaporeformage du méthane

oral banque PT | 1 | 2

▷ *Grandeurs standard de réaction ;*
▷ *Optimisation d'un équilibre ;*
▷ *Composition d'un système à l'équilibre.*

1 Par définition,

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = \Delta_{\text{r}}H^\circ - T\,\Delta_{\text{r}}S^\circ \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\begin{cases}\Delta_{\text{r}}H^\circ = 227\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ \Delta_{\text{r}}S^\circ = 216\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{cases}.}$$

La réaction de vaporeformage est donc **endothermique** puisque $\Delta_{\text{r}}H^\circ < 0$, et il est cohérent de trouver $\Delta_{\text{r}}S^\circ > 0$ car il y a production de gaz ($\Delta\nu_{\text{gaz}} = 4 - 2 > 0$).

2 D'après la loi de van't Hoff, une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction : il vaut donc mieux réaliser la transformation **à température élevée**.

3 D'après le principe de le Châtelier, une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui diminue la quantité de matière de gaz : il s'agit ici du sens inverse, il vaut donc mieux réaliser la réaction **sous faible pression**. Le choix d'une pression de 30 bar semble donc étonnant !

> *Il semblerait que ce choix vienne d'impératifs industriels non pris en compte dans cet exercice : la purification du dihydrogène est plus simple sous forte pression.*

4 Supposons le mélange initial stoëchiométrique, et posons $\xi_{\text{éq}} = \alpha n_0$. Le bilan de matière donne

	CH_4	+	H_2O	=	$3\,H_2$	+	CO	n_{gaz}
état initial	n_0		n_0		0		0	$2n_0$
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$3\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$	$2n_0 + 2\xi_{\text{éq}}$
	$= (1-\alpha)n_0$		$= (1-\alpha)n_0$		$= 3\alpha n_0$		$= \alpha n_0$	$= 2(1+\alpha)n_0$

D'après la loi d'action des masses, à l'équilibre,

$$\frac{\left(x_{\text{H}_2}\dfrac{P}{p^\circ}\right)^3 \times x_{\text{CO}}\dfrac{P}{p^\circ}}{x_{\text{CH}_4}\dfrac{P}{p^\circ} \times x_{\text{H}_2\text{O}}\dfrac{P}{p^\circ}} = \frac{x_{\text{H}_2}^3 \times x_{\text{CO}}}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}}\left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = K$$

ce qui donne en remplaçant les fractions molaires

$$\frac{\dfrac{27\alpha^3}{8(1+\alpha)^3} \times \dfrac{\alpha}{2(1+\alpha)}}{\dfrac{1-\alpha}{2(1+\alpha)} \times \dfrac{1-\alpha}{2(1+\alpha)}}\left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = \frac{27\alpha^4}{4(1+\alpha)^2(1-\alpha)^2}\left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha^2)^2}\left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

et finalement

$$\boxed{K = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha^2)^2}\left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 .}$$

5 Numériquement, pour $\alpha = 0{,}5$ et $P = 30\,\text{bar}$ alors $K = 675$. On en déduit

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K = a - bT\,,$$

les valeurs de a et b étant données par l'énoncé. En regroupant, il vient

$$(b - R\ln K)T = a \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{T = \frac{a}{b - R\ln K} = 1400\,\text{K} = 1130\,^\circ\text{C}\,.}$$

À la température à laquelle le vaporeformage est réalisé, le taux d'avancement est donc inférieur à 50 %. On peut néanmoins s'interroger sur l'hypothèse de mélange stoëchiométrique : un excès de réactif tend à déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits, il paraîtrait donc judicieux de travailler avec un excès de vapeur d'eau qui est un réactif gratuit. C'est d'ailleurs ce que sous-entend l'énoncé qui évoque une seconde réaction entre CO et H_2O.

Exercice 14 : Grillage du sulfure de plomb

oral banque PT | 2 | 2 |

- *Grandeurs standard de réaction ;*
- *Déplacement d'équilibre ;*
- *Température de flamme.*

Attention ! Corrigé à reprendre car ne correspond pas exactement à l'énoncé.

1 La température de 1161 K correspond à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO, ce qui modifie légèrement ses grandeurs standard de formation. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \Delta_{fus} H^\circ(\text{PbO})\,.$$

Finalement,

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -383{,}7\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\,.}$$

De même,

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2}S^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = S^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \frac{\Delta_{fus}H(\text{PbO})}{T_{fus}(\text{PbO})}\,.$$

Finalement,

$$\boxed{\Delta_r S^\circ = -74{,}2\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\,.}$$

2 On a $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la transformation est **exothermique.** Par ailleurs, il y a **consommation de gaz** au cours de la transformation ($\Delta\nu_{gaz} = -1/2$), il est donc logique d'obtenir $\Delta_r S^\circ < 0$.

3 • **Version rapide et qualitative :** D'après le principe de modération de Le Châtelier, le système réagit en évoluant dans le sens endothermique, qui est ici **le sens inverse**, conduisant à la formation de PbS et à la consommation de PbO.

• **Version longue et plus précise :** D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{\text{d}}{\text{d}T}(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

donc K° est une fonction décroissante de la température. Ainsi, partant d'un état d'équilibre, et juste après l'élévation de température, le quotient de réaction est inchangé alors que la constante d'équilibre a diminué. Le système évolue donc en sens inverse pour retrouver l'équilibre.

4 Par définition, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$ soit dans l'approximation d'Ellingham

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = -383 \cdot 10^3 - 74{,}2 \times T \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})\,.}$$

5 Par définition,

$$\boxed{K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7{,}5 \cdot 10^{11} \gg 1\,.}$$

La transformation est donc quasi-totale, ce qui est favorable.

6 L'activité d'un gaz s'exprime par

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{n_i P}{N p^\circ}$$

où $p_i = x_i P$ est sa pression partielle, et $x_i = n_i/N$ sa fraction molaire. Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q = \frac{1 \times \dfrac{n' P}{N p^\circ}}{1 \times \left(\dfrac{nP}{N p^\circ}\right)^{3/2}} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{Q = \frac{n'}{n^{3/2}} \sqrt{\frac{N p^\circ}{P}}\,.}$$

7 On raisonne à température fixée, donc K° n'est pas modifiée. D'après la question précédente, Q diminue si P augmente, donc pour retrouver l'équilibre Q doit réaugmenter : **le système évolue en sens direct**.

8 La présence du diazote augmente N sans autre impact : elle tend donc à augmenter Q et ainsi à favoriser un déplacement de l'équilibre en sens inverse, **ce qui est défavorable à la réaction**. On utilise de l'air **pour des raisons économiques** : purifier du dioxygène coûte cher.

9 On décompose la transformation thermodynamique réelle en une suite de deux transformations : d'abord la transformation chimique isotherme puis l'échauffement des produits. Comme l'enthalpie est une fonction d'état,

$$\Delta H = n_0 \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{prod}}(T_\text{fin} - T_\text{init}) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{adiab}}}{=} 0$$

Exprimons maintenant la capacité thermique des produits $C_{p,\text{prod}}$, en s'appuyant sur un bilan de matière.

	PbS	+	$\frac{3}{2}$ O_2	=	PbO	+	SO_2	N_2
EI	n_0		$\frac{3}{2}n_0$		0		0	$4 \times \frac{3}{2}n_0 = 6n_0$
EF	0		0		n_0		n_0	$6n_0$

Ainsi,

$$C_{p,\text{prod}} = \sum_{\text{produits}} n_i C^\circ_{p,i} = n_0 \left[C^\circ_p(\text{PbO}) + C^\circ_p(\text{SO}_2) + 6C^\circ_p(\text{N}_2)\right] = n_0 \times 260{,}3\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\,.$$

Finalement,

$$\boxed{T_\text{fin} = T_\text{init} - \frac{n_0\,\Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{prod}}} = 2747\,\text{K}\,.}$$

Il s'agit d'une température très élevée, donc **très défavorable à la réaction** d'après la question 3.

10 Même argument que précédemment : on ne veut pas que la température augmente trop car c'est défavorable, on a donc tout intérêt à partir d'une température initiale elle-même déjà basse.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 15 : Décomposition de l'oxyde d'argent

oral banque PT | 3 | 2

▷ *Grandeurs standard de réaction ;*
▷ *Composition à l'équilibre.*

1 Le quotient de réaction s'écrit simplement

$$Q = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} \qquad \text{donc} \qquad P_{éq} = K^\circ \,,$$

en sous-entendant $p^\circ = 1\,\text{bar}$. Ainsi,

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln P_{éq}\,.}$$

2 D'après la relation de van't Hoff,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}\,.$$

En considérant la pente de la tangente, on peut approximer graphiquement

$$\left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln K^\circ)\right|_{T=100\,°C} \simeq 0{,}055\,\text{K}^{-1}$$

et ainsi

$$\Delta_r H^\circ = RT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln K^\circ) \simeq 64\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\,.$$

Avec la loi de Hess, on en déduit

$$\boxed{\Delta_f H^\circ(Ag_2O) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2} \simeq -32\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\,.}$$

> *La valeur tabulée est de $-31{,}1\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $298\,\text{K}$.*

3 Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Alors, d'après la courbe donnée, on a $P_{éq} = \mathrm{e}^{-4} = 1{,}8\cdot10^{-2}\,\text{bar}$. Le seul gaz présent est le dioxygène, dont la quantité de matière est égale à l'avancement final ξ_F, d'où

$$\xi_F = \frac{PV}{RT} = 1{,}2\cdot10^{-3}\,\text{mol}\,.$$

On en déduit la quantité de matière finale d'oxyde d'argent,

$$\boxed{n_F = n_0 - 2\xi_F = 7{,}6\cdot10^{-3}\,\text{mol}\,.}$$

4 Lorsque le volume augmente, on constate sur l'expression précédente que ξ_F augmente : de plus en plus d'oxyde d'argent se décompose ... jusqu'à ce qu'il disparaisse complètement. Dans ce cas, l'état final n'est plus un état d'équilibre : $\xi_F = \xi_{max} = n_0/2$, et la pression n'est plus donnée par la courbe de l'énoncé. Elle vaut alors

$$P = \frac{n_0 RT}{2V}\,.$$

On en déduit l'allure de la figure 4.

5 Le dioxygène présent dans le système provient pour partie de la décomposition de l'oxyde d'argent, et pour partie de l'ajout volontaire d'une quantité de matière n'. La pression finale vaut donc

$$P_F \underset{\text{GP}}{\overset{\uparrow}{=}} \frac{(\xi_F + n')RT}{V} \underset{\text{LAM}}{\overset{\uparrow}{=}} K^\circ p^\circ\,.$$

On impose

$$\xi_F < 0{,}02\,n_0 \qquad \text{soit} \qquad \frac{Vp^\circ}{RT}K^\circ - n' < 0{,}02\,n_0 \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{n' > \frac{Vp^\circ}{RT}K^\circ - 0{,}02\,n_0 = 9{,}8\cdot10^{-4}\,\text{mol}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

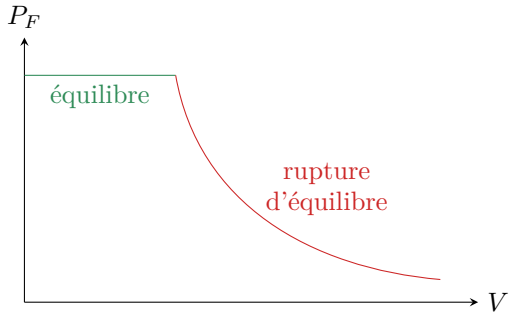


Figure 4 – Pression finale en fonction du volume de l'enceinte.

Exercice 16 : Oxydation du monoxyde de cobalt

oral banque PT | 2 | 2 |

- ▷ *Grandeurs standard de réaction ;*
- ▷ *Composition d'un système à l'équilibre ;*
- ▷ *Sens d'évolution d'un système chimique.*

1 L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que ni l'enthalpie standard de réaction, ni l'entropie standard de réaction, ne dépendent de la température. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-891{,}0) - 6 \times (-237{,}9) = -354\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 102{,}5 - 6 \times 53{,}0 - 205{,}2 = -318\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ = \begin{cases} -124\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{à } 450\,^\circ\text{C} \\ 2{,}73\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{à } 850\,^\circ\text{C} \end{cases}$$

2 La constante d'équilibre de la réaction à 450 °C vaut

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1 \cdot 10^9\,.$$

Lorsque l'équilibre est atteint, d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{1^2}{1^6 \times p_{O_2,\text{éq}}/p^\circ} = K^\circ \qquad \text{d'où} \qquad p_{O_2,\text{éq}} = \frac{p^\circ}{K^\circ} = 1 \cdot 10^{-9}\,\text{bar}\,.$$

À l'air libre, la pression partielle en dioxygène est constamment maintenue à 0,2 bar. Le quotient de réaction est donc constamment inférieur à K°, ce qui permet de réaliser la réaction en sens direct jusqu'à épuisement complet du monoxyde de cobalt CoO.

3 La constante d'équilibre à 850 °C vaut désormais

$$K^\circ = 0{,}75\,.$$

La pression partielle initiale en dioxygène dans l'enceinte vaut

$$p_{O_2,i} = \frac{n_{O_2} RT}{V_0} = 2{,}8 \cdot 10^5\,\text{Pa} = 2{,}8\,\text{bar}\,.$$

Le quotient de réaction dans l'état initial vaut donc

$$Q_{r,i} = \frac{p^\circ}{p_{O_2,i}} = 0{,}36\,.$$

On trouve $Q_{r,i} < K^\circ$, le système évolue donc en sens direct : le monoxyde de cobalt est oxydé.

4 Il y a oxydation du monoxyde de cobalt dès lors que les conditions initiales sont telles que

$$Q_{r,i} < K^\circ \qquad \text{soit} \qquad \frac{p^\circ}{p_{O_2,i}} < K^\circ \qquad \text{donc} \qquad \frac{V_0 p^\circ}{n_{O_2} RT} < K^\circ\,.$$

Le volume de l'enceinte doit donc être tel que

$$\boxed{V_0 < \frac{n_{O_2} RT}{p^\circ} K^\circ = 20\,\text{L}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr