



BLAISE PASCAL
PT 2020-2021

Préparation à l'oral

Chimie

Correction

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 stœchiométrie WO_3 .

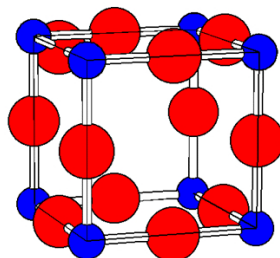


Figure 1 – Maille élémentaire du trioxyde de tungstène. Les anions O^{2-} sont représentés en rouge, les cations W^{6+} en bleu. Version couleur sur le site de la classe.

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

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

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

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

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

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

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.

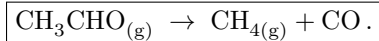
Exercice 2 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂️ 2



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

1 CH₄ est le **méthane**, CO le **monoxyde de carbone**. L'équation de réaction est



2

	CH ₃ CHO	→	CH ₄	+	CO
t = 0	n ₀		0		0
t qcq	n ₀ - ξ		ξ		ξ

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

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} = n_0 + \xi.$$

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 :

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2.$$

Séparons les variables,

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k dt,$$

puis intégrons entre t = 0, où [CH₃CHO] = n₀/V, et t, où [CH₃CHO] = (n₀ - ξ)/V,

$$\int_{n_0/V}^{(n_0-\xi)/V} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{donc} \quad -\frac{V}{n_0-\xi} + \frac{V}{n_0} = -kt$$

Cette relation peut se réécrire

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

Or à l'instant initial

$$n_0 = \frac{p_0 V}{RT}$$

et la pression à l'instant t s'écrit

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

ce qui permet de remplacer

$$-\frac{p - p_0}{-p + 2p_0} = -\frac{n_0 kt}{V}$$

ou encore

$$-\frac{p - p_0}{p - 2p_0} = \frac{n_0 kt}{V}.$$

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,

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

On en déduit


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

6 Si la transformation est réalisée dans un volume $V' = 2V$, alors

$$\boxed{t'_{1/2} = 2t_{1/2}}.$$

Exercice 3 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

oral CCINP PSI | 💡 2 | ✂ 1

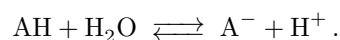
-  ▷ Équilibre chimique ;
▷ pH-métrie ;
▷ Conductimétrie.

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

1.a Par définition,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1.b La réaction a pour équation



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

$$\boxed{x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

1.c Si la transformation était totale, on aurait

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

La réaction est donc non-totale.

2.a D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \Lambda_1[\text{H}_3\text{O}^+] + \Lambda_2[\text{A}^-] = (\Lambda_1 + \Lambda_2)x_f$$

d'où on déduit

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

└ 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,

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x_f = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{AH}] = C - x_f = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

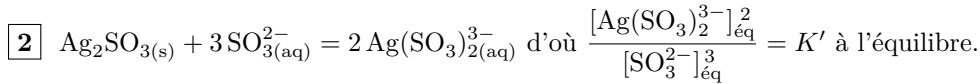
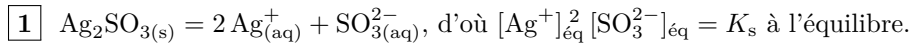
Comme le système est à l'équilibre (hypothèse implicite), on en déduit

$$\boxed{K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 2,9 \cdot 10^{-4} \quad \text{d'où} \quad \text{p}K_a = -\log K_a = 3,5}.$$

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 4 : Précipitation et redissolution

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



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 $s = c/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, 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,

$$2 \log 2s + \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K_s \quad \text{soit} \quad \log s = -\frac{1}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] - \frac{1}{2} \log K_s - \log 2$$

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 $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. 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,

$$2 \log 2s - 3 \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \quad \text{soit} \quad \log s = \frac{3}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} \log K' - \log 2$$

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 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 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 $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ 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,

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-13,8}.$$

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 ₂ SO ₃
état initial	$n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$		0
état d'équilibre	$n_i(\text{Ag}^+) - 2\xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		ξ_f

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

$$n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3) \simeq n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

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

$$[\text{Ag}^+]_f^2 [\text{SO}_3^{2-}]_f = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{K_s}{C_B^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate $[\text{SO}_3^{2-}]_f \ll [\text{SO}_3^{2-}]_i$, 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

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 \simeq \frac{K' K_s^3}{C_B^6}$$

ce qui donne

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate que $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \ll [\text{Ag}^+]_f$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

Exercice 5 : Titrage d'un sérum physiologique

exemple officiel banque PT | 💡 2 | ✂ 2

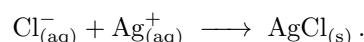


- ▷ Titrage direct ;
- ▷ Suivi potentiométrique ;
- ▷ Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.

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



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

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} \quad \text{donc} \quad c_f V_f = c_0 V_E$$

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

$$c = 5c_f = \frac{5c_0 V_E}{V_f}.$$

Le volume équivalent correspond au maximum de la dérivée dU/dV , soit $V_E = 16 \text{ mL}$, et ainsi

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

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

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

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

$$[\text{Cl}^-]_{E/2} = \frac{c_f V_f / 2}{V_0 + V_E / 2} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}.$$

En combinant ce résultat avec celui de la question précédente,

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

et finalement

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

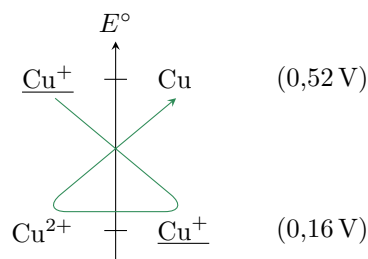
ce qui est tout à fait compatible avec la valeur tabulée compte tenu des imprécisions de lecture.

Exercice 6 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation



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



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

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

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,

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

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

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 pK_s = -0,14 \text{ V}.$$

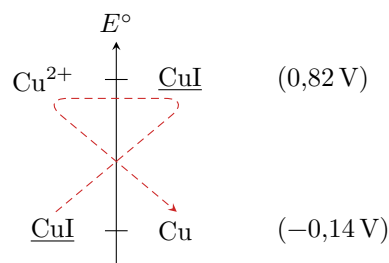
De même,

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

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 pK_s = 0,82 \text{ V}.$$

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



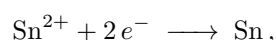
On constate que la dismutation de CuI ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

Exercice 7 : Étamage



- ▷ 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



il s'agit donc de la **cathode**. Par conséquent, l'électrode d'étain est l'**anode**. Le dispositif 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 .

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 $[Sn^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, alors $E_N(Sn^{2+}/Sn) = E^\circ(Sn^{2+}/Sn) + 0,03 \log[Sn^{2+}] = -0,14 \text{ V}$;

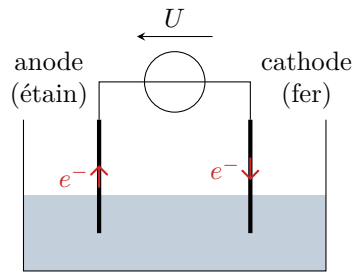


Figure 2 – Schéma de principe de l'électrolyseur.

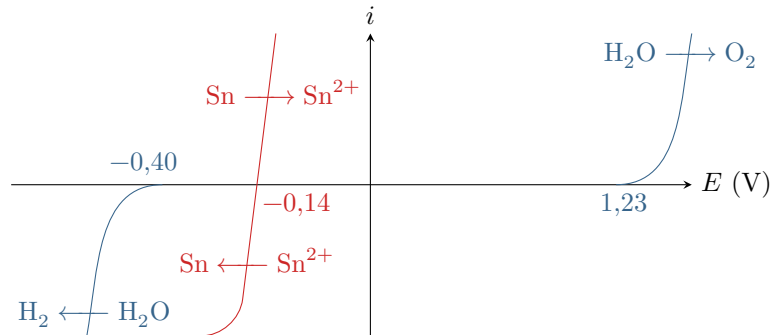


Figure 3 – Courbes intensité-potential qualitatives. L'échelle horizontale n'est pas du tout respectée pour la lisibilité de la figure.

▷ Comme $\text{pH} = 0$, alors $E_N(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} = 0 \text{ V}$... auquel il faut retrancher la surtension. On en déduit les courbes représentées figure 3.

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 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,

$$Q = 2 \frac{m}{M_{\text{Sn}}} \mathcal{F} = I \Delta t \quad \text{d'où} \quad m = \frac{I \Delta t M_{\text{Sn}}}{2 \mathcal{F}} = 0,185 \text{ g.}$$

5 L'énergie consommée vaut

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

Exercice 8 : Vaporeformage du méthane

oral banque PT | 💡 1 | ✂ 1



- ▷ Enthalpie libre de réaction ;
- ▷ Optimisation d'équilibre.

1 Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{d'où} \quad \Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction de vaporeformage est donc **endothermique**, contrairement à la réaction de combustion. La combustion du méthane libère davantage d'énergie que le vaporeformage n'en consomme.

Question bizarre ... difficile de voir ce qu'apporte la comparaison des réactions.

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 stœchiométrique, et posons $\xi_{\text{éq}} = \alpha n_0$. Le bilan de matière donne

	CH ₄	+	H ₂ O	=	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,

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

ce qui donne en remplaçant les fractions molaires

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

et finalement

$$K = \frac{(1 - \alpha^4)}{6\alpha^2(1 + \alpha^2)} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2.$$

5] Numériquement, pour $\alpha = 0,9$ et $P = 30$ bar alors $K = 35$. 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

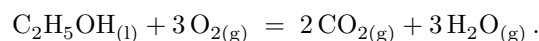
$$(b - R \ln K)T = a \quad \text{d'où} \quad T = \frac{a}{b - R \ln K} = 1217 \text{ K} = 944^\circ \text{C}.$$

Exercice 9 : Chauffage par combustion de l'éthanol



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

1] L'équation de la réaction s'écrit



D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \quad \text{d'où} \quad \Delta_r H^\circ = -1,2 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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

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

avec la 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.

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

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},I} = \frac{m_I}{M} = 4,3 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{O}_2,I} = 0,2 \frac{V}{V_m} = 20,8 \text{ mol},$$

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 : $\xi_F = \xi_{\max} = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},I}$. Ainsi, en fin de réaction,

$$\begin{cases} n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},F} = 0 \\ n_{\text{O}_2,F} = 20,8 - 3 \times 4,3 = 7,9 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}_2,F} = 8,6 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2\text{O},F} = 12,9 \text{ mol} \end{cases}$$

La pression partielle en dioxygène vaut

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2,F}}{n_{\text{O}_2,F} + n_{\text{CO}_2,F} + n_{\text{H}_2\text{O},F}} p^\circ = 0,28 \text{ bar}.$$

La combustion est rapide, donc adiabatique : le transfert thermique libéré par la réaction est entièrement reçu par les gaz, sans oublier le diazote inerte. La capacité thermique totale des gaz vaut

$$C_{\text{gaz}} = n_{\text{O}_2,F} C_{P,\text{O}_2}^\circ + n_{\text{CO}_2,F} C_{P,\text{CO}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{O},F} C_{P,\text{H}_2\text{O}}^\circ + 4n_{\text{O}_2,I} C_{P,\text{N}_2}^\circ = 3,4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le bilan d'enthalpie s'écrit

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

et ainsi

$$T_1 = T_0 - \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},I} \Delta_r H^\circ}{C_{\text{gaz}}} = 1588 \text{ }^\circ\text{C}.$$

3 Dans l'échangeur, les gaz passent de T_1 à T_2 , l'eau de T'_1 à T'_2 , et il n'y a aucune perte thermique car l'échangeur est globalement calorifugé. Le bilan d'enthalpie du système constitué des produits de combustion et de l'eau chauffée s'écrit donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}(T'_2 - T'_1) + C_{\text{gaz}}(T_2 - T_1) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0$$

d'où on déduit

$$m_{\text{eau}} = - \frac{C_{\text{gaz}}(T_2 - T_1)}{c_{\text{eau}}(T'_2 - T'_1)} = 48 \text{ kg},$$

ce qui correspond à un **volume d'eau chaude produite de 48 L · s⁻¹**.

4 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 :

$$\eta = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}(T'_2 - T'_1)}{-\xi_{\max} \Delta_r H^\circ} = 94 \%$$

Il n'est pas de 1, car les gaz sortent de l'échangeur plus chaud que l'eau ... et cette valeur est (très) optimiste, car aucune fuite thermique n'a été prise en compte.

Exercice 10 : 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

$$Q = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \quad \text{donc} \quad P_{\text{éq}} = K^\circ,$$

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

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

2 D'après la relation de van't Hoff,

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

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

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

et ainsi

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

D'après la loi de Hess, on en déduit

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2} \simeq -32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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

3 Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Alors, d'après la courbe donnée, on a $P_{\text{éq}} = e^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$. Le seul gaz présent est le dioxygène, dont la quantité de matière est égale à l'avancement final ξ_F , d'où

$$\xi_F = \frac{PV}{RT} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

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

$$n_F = n_0 - 2\xi_F = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

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 : $\xi_F = \xi_{\text{max}} = n_0$, et la pression n'est plus donnée par la courbe de l'énoncé. Elle vaut alors

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

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

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

On impose

$$\xi_F < 0,02 n_0 \quad \text{soit} \quad \frac{V p^\circ}{RT} K^\circ - n' < 0,02 n_0 \quad \text{d'où} \quad n' > \frac{V p^\circ}{RT} K^\circ - 0,02 n_0 = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

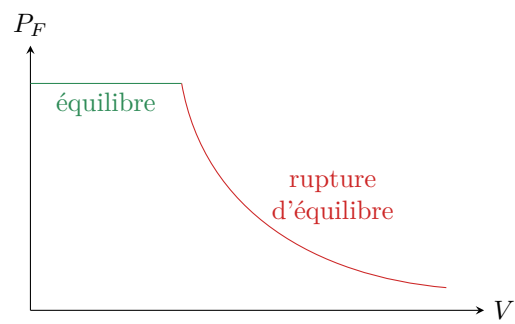


Figure 4 – Pression finale en fonction du volume de l'enceinte.