DS n°2 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE

Correction Problème n°1 : Le calcium et quelques éléments de la même période (Agro-Véto BCPST 2011)

1.
Ca (Z = 20) : $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2}$
Les électrons de la couche de valence sont enlevés en premier.
Ca^{2+} : $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6}$

2.1.
La variance est **le nombre minimal de paramètres intensifs indépendants** que l'opérateur doit **fixer** pour que **l'état d'équilibre du système soit connu**.

2.2.
v = X – Y
nombre de paramètres intensifs :
X = 5 T, P, $x(CaCO_3)$, $x(CaO)$, $x(CO_2)$
nombre de relations entre ces paramètres :
Y = 4 3 phases : $x(CaCO_3) = 1$; $x(CaO) = 1$; $x(CO_2) = 1$
1 équilibre qui donne 1 loi d'action des masses

La variance du système vaut 1.

Rem :
L'opérateur peut fixer la température.

3.
K°(1093 K) = 0,2
K°(1373 K) = 10,2

$\Delta_rG° = -RT.\ln K°$
$\Delta_rG°(1093\ K) = 14,6\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_rG°(1373\ K) = -26,5\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T.\Delta_rS°$
$\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$ sont supposés indépendants de la température.
On résout le système :
$\Delta_rH° - 1093.\Delta_rS° = 14,6.10^3$
$\Delta_rH° - 1373.\Delta_rS° = -26,5.10^3$
En sommant les deux expressions : $(-1093 + 1373).\Delta_rS° = 14,6.10^3 + 26,5.10^3$
soit $\mathbf{\Delta_rS° = 147\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

puis en réinjectant dans une des deux expressions, on obtient :
$\mathbf{\Delta_rH° = 175\ kJ.mol^{-1}}$

4.
On part d'un état d'équilibre : Q = K°.
Loi de Van t'Hoff : $d(\ln K°)/dT = \Delta_rH°/(RT^2)$
$d(\ln K°) = \Delta_rH°/(RT^2) \times dT$
Si T augmente alors dT >0, comme $\Delta_rH° > 0$, $d(\ln K°) > 0$.
donc ln K° augmente soit K° augmente.
On a donc Q < K°, la réaction se déroule dans le sens direct.
Une augmentation de T, déplace l'équilibre dans le sens direct.

5.
$K° = P(CO_2)/P°$
$P(CO_2) = 1$ bar
K° = 1
soit $\Delta_rG° = 0$
$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T.\Delta_rS° = 0$
$T = \Delta_rH° / \Delta_rS°$
T = 1193 K

6.
$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
Supposons que l'état final soit un état d'équilibre.
$K° = P(CO_2)_{eq}/P°$
à 820°C = 1093 K, K° = 0,2
donc $P(CO_2)_{eq} = 0,2$ bar
$n(CO_2)_{eq} = (P(CO_2)_{eq}V)/(RT) = (0,2.10^5 \times 41,5.10^{-3}) / (8,31 \times 1093)$
$n(CO_2)_{eq} = 0,0914$ mol

Initialement, on introduit 0,25 g de $CaCO_3$ ($M = 100,1$ g.mol^{-1}), soit $n(CaCO_3) = 2,5.10^{-3}$ mol.
$Q_{EI} = 0 < K°$, le système évolue dans le sens direct.

On constate que l'état initial ne permet pas d'atteindre l'état d'équilibre car il n'y a pas assez de $CaCO_3$ au départ.
$CaCO_3$ va donc être entièrement consommé.

État final :
$n(CO_2) = n(CaO) = 2,5.10^{-3}$ mol
$n(CaCO_3) = 0$ mol

7.

mol	$C_{(s)}$ +	$CO_{2(g)}$ =	$2\ CO_{(g)}$	n_{gaz}
EI	n	1	0	
EF	n-ξ	1-ξ	2ξ	1+ξ

on souhaite $n(CO) = 2.n(CO_2)$
soit $2\xi = 2.(1-\xi)$
ξ = 0,5 mol
$P(CO) = n(CO)/n_{gaz} . P = 1/1,5 . P = 2P/3$
$P(CO_2) = n(CO_2)/n_{gaz} . P = 0,5/1,5 . P = P/3$
$K_2 = P(CO)^2/(P(CO_2).P°) = (4P)/(3P°)$
$PV = n_{gaz}RT = (1+\xi)RT = 3RT/2$

K_2 = (2RT)/(P°V)
ln K_2 = ln T + ln(2R/P°V)
ln(2R/P°V) = ln ((2×8,31)/(10^5×22,4.10^{-3})) = -4,9
-20544/T +21,0 = ln T – 4,9

ln T = -20544/T +25,9
Pour résoudre graphiquement, on trace ln T en fonction de T (courbe en gras) et -20544/T + 25,9 en fonction de T (courbe en trait fin).
L'intersection donne la température recherchée, T = 1085 K.

8.

mol	$CaCO_{3(s)}$	=	$CaO_{(s)}$	+	$CO_{2(g)}$	(1)
EI	1		0		0	
Einter	$1-\xi_1$		ξ_1		ξ_1	

mol	$C_{(s)}$	+	$CO_{2(g)}$	=	$2\ CO_{(g)}$	(2)
Einter	1		ξ_1		0	
EF	$1-\xi_2$		$\xi_1-\xi_2$		$2\xi_2$	

T = 820°C = 1093 K
$K°_1$ = 0,20
$K°_2$ = 9,06 avec l'expression de la question 7.
n_{gaz} = n(CO_2) + n(CO) = $\xi_1-\xi_2 + 2\xi_2 = \xi_1+\xi_2$
$K°_1$ = P(CO_2)/P°
$K°_2$ = $P(CO)^2/(P(CO_2).P°)$

$$K°_1=\frac{(\xi_1-\xi_2)RT}{P°V}$$

$$K°_2=\frac{4\xi_2^2}{\xi_1-\xi_2}\frac{RT}{P°V}$$

le produit donne : $K°_1K°_2=4\xi_2^2\frac{RT}{P°V}$ soit $\xi_2=(K°_1K°_2)^{1/2}\frac{P°V}{2RT}$

ξ_2 = 0,166 mol

la 1ère expression donne : $\xi_1=\xi_2+\frac{K°_1P°V}{RT}$

ξ_1 = 0,215 mol

À l'état final :
n($CaCO_3$) = $1-\xi_1$ = 0,785 mol
n(CaO) = ξ_1 = 0,215 mol
n(C) = $1-\xi_2$ = 0,834 mol
n(CO_2) = $\xi_1-\xi_2$ = 0,049 mol
n(CO) = $2\xi_2$ = 0,332 mol

9.

$CaCO_{3(s)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

CO_3^{2-}, dibase, peut ensuite réagir sur l'eau pour donner HCO_3^- et CO_2.

à pH = 9,95, les deux espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} sont présentes (car $pK_{a2} = 10,3$), CO_2 est négligeable.

mol.L^{-1}	$CaCO_{3(s)}$ =	Ca^{2+} +	CO_3^{2-}
EI	excès	0	0
Einter	excès	x_1	x_1

mol.L^{-1}	CO_3^{2-} +	H_2O =	HCO_3^- +	OH^-
Einter	x_1		0	0
EF	x_1-x_2		x_2	x_2

$K_s = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] = x_1.(x_1-x_2)$

Il faut donc calculer x_1 et x_2.

$K_e = [H_3O^+].[OH^-]$

$K_e = 10^{-pH}.x_2$

$K_{a2} = [H_3O^+].[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$

$K_{a2} = 10^{-pH}.(x_1-x_2)/x_2$

$K_e = 10^{-pH}.x_2$ donne $x_2 = K_e/10^{-pH} = 10^{-14} / 10^{-9,95}$

$x_2 = 8,91.10^{-5}$ mol.L^{-1}

puis $K_{a2} = 10^{-pH}.(x_1-x_2)/x_2$ donne $x_1 = x_2 + K_{a2}.x_2/10^{-pH}$

$x_1 = 1,29.10^{-4}$ mol.L^{-1}

$K_s = x_1.(x_1-x_2)$

$K_s = 5,1.10^{-9}$ soit $pK_s = 8,3$

10.1.

Le CO_2 dissous, acide, va réagir avec les ions carbonate CO_3^{2-} provenant de la dissolution du carbonate de calcium. Cette réaction quantitative va déplacer l'équilibre de dissolution du $CaCO_3$ et donc augmenter sa solubilité.

$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O = 2\ HCO_3^-$ (1)

$CaCO_{3(s)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ (2)

(1) + (2) donne :

$CaCO_{3(s)} + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$

10.2.

$s = [Ca^{2+}]$

$s = [HCO_3^-]/2$ la dissolution de s mol de $CaCO_3$ entraîne la formation de 2s mol de HCO_3^-

$[CO_2]$ reste constant à 0,040 mol·L^{-1}.

$K_s = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$

$K_{a1} = [H_3O^+].[HCO_3^-]/[CO_2]$ $K_{a2} = [H_3O^+].[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$

$K_{a1}/K_{a2} = [HCO_3^-]^2/([CO_3^{2-}].[CO_2]) = (2s)^2/([CO_3^{2-}].[CO_2])$

$[CO_3^{2-}] = (4s^2.K_{a2})/(K_{a1}.[CO_2])$

$K_s = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] = (4s^3.K_{a2})/(K_{a1}.[CO_2])$

soit $\mathbf{s = \left(\frac{K_s K_{a1}[CO_2]}{4 K_{a2}}\right)^{\frac{1}{3}}}$

$s = 7{,}4.10^{-3}$ mol·L^{-1}

11.

Cu est dans la même période que Ca donc n = 4, la colonne 11 correspond à $4s^2\ 3d^9$.

Cu : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$

En réalité il y a une exception Cu : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$ (mais ce n'est pas à connaître).

Les électrons de la couche de valence sont enlevés en premier.

Cu^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$

12.1.

$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0{,}050$

$K_a = [H_3O^+].[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$

$[CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = K_a/[H_3O^+] = 10^{-4,8} / 10^{-4,5} = 10^{-0,3} = 0{,}50$

$[CH_3COOH] = 2.[CH_3COO^-]$

on a donc **$[CH_3COOH] = 0{,}0333$ mol·L^{-1} et $[CH_3COO^-] = 0{,}0167$ mol·L^{-1}**

On forme la solution tampon par dilution des solutions (A) et (B).

$[CH_3COOH] = C_a.V_a/V$ soit **$V_a = 33{,}3$ mL**

$[CH_3COO^-] = C_b.V_b/V$ soit **$V_b = 8{,}3$ mL**

$V = V_a + V_b + V_e$ soit **$V_e = 58{,}4$ mL**

12.2.

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$E = E°_1 + 0{,}06.\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$
$FeF_3 + e^- = FeF^+ + 2\ F^-$	$E = E°_2 + 0{,}06.\log([FeF_3]/(FeF^+].[F^-]^2)$
$Fe^{3+} + 3\ F^- = FeF_3$	$\beta_3 = [FeF_3]/([Fe^{3+}].[F^-]^3)$
$Fe^{2+} + F^- = FeF^+$	$\beta_1 = [FeF^+]/([Fe^{2+}].[F^-])$

par unicité du potentiel de la solution :

$E°_1 + 0{,}06.\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = E°_2 + 0{,}06.\log([FeF_3]/([FeF^+].[F^-]^2)$

$E°_1 + 0{,}06.\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = E°_2 + 0{,}06.\log((\beta_3.[Fe^{3+}].[F^-]^3)/(\beta_1.[Fe^{2+}].[F^-].[F^-]^2))$

$E°_1 = E°_2 + 0{,}06.\log(\beta_3/\beta_1)$

$E°_2 = E°_1 - 0{,}06.\log(\beta_3/\beta_1)$

$E°_2 = 0{,}14$ V

	E° (V)	
Cu^{2+}	0,88	CuI
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}
I_2	0,54	**I^-**
FeF_3	0,14	FeF^+

Cu^{2+} et Fe^{3+} peuvent oxyder les ions I^- car leur E° est supérieur.

En milieu F^-, seul Cu^{2+} peut oxyder I^- car le fer III complexé a désormais un potentiel standard plus bas que celui de I^-.

12.3.
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$

bilan : $2\,Cu^{2+} + 4\,I^- = 2\,CuI + I_2$

$\log K = 2/0{,}06 \times (E°(Ox) - E°(Red)) = 2/0{,}06 \times (E°(Cu^{2+}/CuI) - E°(I_2/I^-))$
$\log K = 11{,}3$
$K = 10^{+11{,}3}$
$K > 10^3$ la réaction est quantitative.

12.4.
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$

bilan de la réaction de dosage : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

à l'équivalence : $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})/2$
or d'après 12.3., $n(I_2) = n(Cu^{2+})/2$
$n(Cu^{2+}) = n(S_2O_3^{2-})$
$C_{Cu}.V = C_1.V_1$ avec $V = 20{,}0$ mL, $C_1 = 0{,}100$ mol·L^{-1} et $V_1 = 10{,}0$ mL
$C_{Cu} = 0{,}0500$ mol·L^{-1}

12.5.
L'équivalence est détectée quand la solution passe du jaune orangé (I_2) à l'incolore.
Pour faciliter la détection (la couleur jaune peut être pâle), on ajoute de l'**empois d'amidon (ou thiodène)**. Celui-ci forme un complexe violet intense avec le diiode. L'équivalence est donc repérée lors du **virage du violet à l'incolore.**

13.1.
Al^{3+} et F^- sont en excès par rapport à Fe^{3+}, il se produit :
$Al^{3+} + FeF_3 + 3\,F^- = AlF_6^{3-} + Fe^{3+}$ K
$K = \beta(AlF_6^{3-})/\beta(FeF_3) = 10^{20} / 10^{12}$
$K = 10^{+8}$
$K > 10^3$ la réaction est quantitative.

13.2.
AlF_6^{3-} **hexafluoroaluminate (+III)**

13.3.
L'addition d'ions Al^{3+} provoque la dissociation du complexe FeF_3, libérant ainsi les ions Fe^{3+} dans le milieu. Ces ions peuvent oxyder les ions iodure présents (introduits au départ en excès) en diiode, lequel sera dosé comme précédemment par le thiosulfate.

$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
il se produit : $2\,Fe^{3+} + 2\,I^- = 2\,Fe^{2+} + I_2$

puis le diiode est dosé suivant : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

à l'équivalence : $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})/2$
or $n(I_2) = n(Fe^{3+})/2$
$n(Fe^{3+}) = n(S_2O_3^{2-})$
$C_{Fe}.V = C_1.V_2$ avec $V = 20{,}0$ mL, $C_1 = 0{,}100$ mol·L^{-1} et $V_2 = 6{,}0$ mL
$C_{Fe} = 0{,}0300$ mol·L^{-1}

14.
Il y a une dilution :
20 mL de (S) complétée à 40 mL donc $[Fe^{3+}]_0 = 0{,}03 \times 20/40 = 0{,}015$ mol·L^{-1}
0,0178 mol de F^- dans 40 mL donc $[F^-]_0 = 0{,}445$ mol·L^{-1}

mol·L^{-1}	Fe^{3+}	+ $3\,F^-$	= FeF_3	$K = 10^{12}$
EI	0,015	0,445	0	
EF	0,015-x	0,445-3x	x	

$K > 10^3$, on suppose la réaction totale.
$0{,}015 - x = \varepsilon$ soit $x = 0{,}015$ mol·L^{-1}
$[FeF_3] = 0{,}015$ mol·L^{-1} ; $[F^-] = 0{,}40$ mol·L^{-1}
$K = [FeF_3]/([Fe^{3+}].[F^-]^3)$
soit $[Fe^{3+}] = 2{,}3.10^{-13}$ mol·L^{-1}
$[Fe^{3+}] << 0{,}015/10$ donc cette réaction peut bien être considérée comme quantitative.

15.
F^- peut complexer Cu^{2+} selon :
$Cu^{2+} + F^- = CuF^+$ $K = \beta(CuF^+) = 10^{+1,2}$
Les ions F^- sont en excès et à la vue de la valeur de K (faible, proche de 1), une partie des ions Cu^{2+} sont forcément complexés.

Calcul de $E°(CuF^+/CuI)$
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$ $E°_1$
$CuF^+ + I^- + e^- = CuI + F^-$ $E°_2$
$E = E°_1 + 0{,}06.\log([Cu^{2+}].[I^-])$
$E = E°_2 + 0{,}06.\log([CuF^+].[I^-]/[F^-])$
par unicité du potentiel de la solution :
$E°_1 + 0{,}06.\log([Cu^{2+}].[I^-]) = E°_2 + 0{,}06.\log([CuF^+].[I^-]/[F^-])$

$Cu^{2+} + F^- = CuF^+$ $\beta = [CuF^+]/([Cu^{2+}].[F^-])$

$E°_1 + 0{,}06.\log([Cu^{2+}].[I^-]) = E°_2 + 0{,}06.\log(\beta.[Cu^{2+}].[F^-].[I^-]/[F^-])$
$E°_1 = E°_2 + 0{,}06.\log \beta$
$E°_2$ = 0,81 V

	E° (V)	
Cu^{2+}	0,88	CuI
CuF^+	0,81	CuI
I_2	0,54	**I^-**

Le potentiel standard du complexe CuF^+ reste bien supérieur à celui de I^-. La complexation n'est donc pas gênante pour l'oxydation de I^- en I_2.

Correction Problème n°2 : Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse (Agro-Véto A TB 2020 Partie A)

A1.
compartiment 1 :
$\mu_{H2O(1)}(T,P,x_{H2O(1)}) = \mu^*_{H2O}(T,P) + R.T.\ln(x_{H2O(1)})$
avec $\mu^*_{H2O}(T,P) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P-P°)$
soit $\boldsymbol{\mu_{H2O(1)}(T,P,x_{H2O(1)}) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1)})}$

compartiment 2 (H_2O pure, $x_{H2O(2)} = 1$) :
$\boldsymbol{\mu_{H2O(2)}(T,P) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P-P°)}$

A2.
Soit l'équilibre : $H_2O_{(1)} = H_2O_{(2)}$
$\boldsymbol{\Delta_r G = \Sigma \nu_i.\mu_i}$
$\Delta_r G = \mu_{H2O(2)} - \mu_{H2O(1)}$
$\Delta_r G = (\mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P-P°)) - (\mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1)}))$
$\boldsymbol{\Delta_r G = - R.T.\ln(x_{H2O(1)})}$

A3.
La condition d'évolution spontanée est $\boldsymbol{\Delta_r G.d\xi < 0}$.
$x_{H2O(1)} < 1$ donc $\ln(x_{H2O(1)}) < 0$ soit $\Delta_r G > 0$
d'où $d\xi < 0$
L'eau passe du compartiment (2) vers le compartiement (1).

A4.
A l'équilibre : $\Delta_r G = 0$ soit $\mu_{H2O(2)} = \mu_{H2O(1)}$.
Avec :
$\mu_{H2O(1)}(T,P_1,x_{H2O(1),eq}) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_1-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1),eq})$
$\mu_{H2O(2)}(T,P_2) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_2-P°)$

en égalant, on obtient :
$\mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_2-P°) = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_1-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1),eq})$
$V_m(P_2 - P_1) = R.T.\ln(x_{H2O(1),eq})$

en posant $\Pi = P_1 - P_2$, on obtient :
$\boldsymbol{V_m\Pi = - R.T.\ln(x_{H2O(1),eq})}$

A5.
En présence d'un soluté, noté S, dans le compartiment 1 : $x_S + x_{H2O(1)} = 1$ avec $x_S \approx 0$ (soluté).
$V_m\Pi = - R.T.\ln(1 - x_S)$
par développement limité de $\ln(1 - x_S) \approx - x_S$
$V_m\Pi = R.T.x_S$

$x_S = n_S/(n_S+n_{H2O}) \approx n_S/n_{H2O}$ S est le soluté donc en quantité négligeable devant H_2O.
$n_{H2O}.V_m.\Pi = R.T.n_S$
$n_{H2O}.V_m = V$ V_m étant le volume molaire de l'eau, V le volume total de l'eau
$\Pi = R.T.n_S/V$

On retrouve $\boldsymbol{\Pi = R.T.c}$.

A6.
L'eau de mer est une solution de (Na^+ ; Cl^-) à 35 $g.L^{-1}$.
Dans 1 L, n(NaCl) = m/M = 35 / (23,0 + 35,5) = 0,60 mol
donc $n(Na^+) = n(Cl^-) = 0,60$ mol
$[Na^+] = [Cl^-] = 0,60\ mol\cdot L^{-1} = 600\ mol\cdot m^{-3}$
En généralisant la formule :
$\Pi = R.T.([Na^+] + [Cl^-]) = 8,31 \times 298 \times (600 + 600) = 2,97.10^6$ Pa

Π = 30 bar

A7.
$\boldsymbol{\mu_{H2O(1)} = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_1-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1)})}$
$\boldsymbol{\mu_{H2O(2)} = \mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_2-P°)}$

A8.
$\mu_{H2O(1)} - \mu_{H2O(2)} = (\mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_1-P°) + R.T.\ln(x_{H2O(1)})) - (\mu^*_{H2O}(T,P°) + V_m(P_2-P°))$
$\mu_{H2O(1)} - \mu_{H2O(2)} = V_m(P_1-P_2) + R.T.\ln(x_{H2O(1)})$
or $P_1 – P_2 = P'$ et $V_m\Pi = – R.T.\ln(x_{H2O(1),eq})$

Il vient $\boldsymbol{\mu_{H2O(1)} - \mu_{H2O(2)} = V_m(P' – \Pi)}$.

A9.
Pour réaliser le dessalement de l'eau de mer, **il faut que de l'eau passe du compartiment 1 au compartiment 2**.

A10.
Il faut donc $d\xi > 0$.
Or $\Delta_rG.d\xi < 0$ donc il faut $\Delta_rG < 0$.
$\Delta_rG = \mu_{H2O(2)} – \mu_{H2O(1)}$
il faut $\mu_{H2O(2)} – \mu_{H2O(1)} < 0$, soit $\mu_{H2O(1)} - \mu_{H2O(2)} > 0$ d'où $P' – \Pi > 0$.

Pour réaliser le dessalement de l'eau de mer, il faut appliquer une pression P' supérieure à Π = 30 bar.

Correction Problème n°3 : Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (Agro-Véto A TB 2019 Partie B)

B1.
Loi de Hess : $\Delta_r H°_1 = \Sigma \nu_i.\Delta_f H°_i$
$\Delta_r H°_1 = (3\times\Delta_f H°(LOCH_{3\,(l)}) + \Delta_f H°(G(OH)_{3\,(l)}) - \Delta_f H°(G(OL)_{3\,(l)}) - 3\times\Delta_f H°(CH_3OH_{(l)}))$
$\Delta_r H°_1 = 3\times-734.50 - 688.52 + 2129.07 + 3\times239.10$
$\mathbf{\Delta_r H°_1 = -45{,}65\ kJ.mol^{-1}}$
$\Delta_r H°_1 < 0$: réaction exothermique dans le sens direct

B2.
$\Delta_r S°_1 = \Sigma \nu_i.S°_{m,i}$
$\Delta_r S°_1 = (3\times S°(LOCH_{3\,(l)}) + S°(G(OH)_{3\,(l)}) - S°(G(OL)_{3\,(l)}) - 3\times S°(CH_3OH_{(l)}))$
$\Delta_r S°_1 = 3\times830.04 + 204.47 - 2405.81 - 3\times127.24$
$\mathbf{\Delta_r S°_1 = -92{,}94\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

B3.
$\Delta_r G°_1(T) = \Delta_r H°_1 - T.\Delta_r S°_1$ d'après l'approximation d'Ellingham
$\mathbf{\Delta_r G°_1(T) = -17{,}95\ kJ.mol^{-1}}$

$K°_1 = \exp(-\Delta_r G°(T)/RT)$
$\mathbf{K°_1 = 1{,}41.10^3 = 10^{3{,}1}}$

B4.
A l'équilibre, $K°_1 = Q_{eq}$.

$$\mathbf{K°_1 = \frac{a(LOCH_3)^{3.}\,a(G(OH)_3)}{a(G(OL)_3).\,a(CH_3OH)^3}}$$

Or pour un composé A liquide en mélange idéal : a(A) = x(A) = n(A)/ntot.

$$K°_1 = \frac{x(LOCH_3)^{3.}\,x(G(OH)_3)}{x(G(OL)_3).\,x(CH_3OH)^3}$$

$$K°_1 = \frac{\left(\frac{n(LOCH_3)}{n_{tot}}\right)^{3.}\left(\frac{n(G(OH)_3)}{n_{tot}}\right)}{\left(\frac{x(G(OL)_3)}{n_{tot}}\right).\left(\frac{x(CH_3OH)}{n_{tot}}\right)^3}$$

$$\mathbf{K°_1 = \frac{n(LOCH_3)^{3.}\,n(G(OH)_3)}{n(G(OL)_3).\,n(CH_3OH)^3}}$$

B5.
Tableau d'avancement :

mol	$G(OL)_3$	+	$3\ CH_3OH$	Δ	$G(OH)_3$	+	$3\ LOCH_3$
EI	n_0		$3\ n_0$		0		0
EF	$n_0-\xi$		$3n_0-3\xi$		ξ		$3\ \xi$

$$K°_1=\frac{(3\xi)^3.\xi}{(n_0-\xi).(3n_0-3\xi)^3}=\left(\frac{\xi}{n_0-\xi}\right)^4$$
avec $\alpha = \xi/n_0$, on obtient :
$$\mathbf{K°_1=\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^4}$$
On obtient bien l'expression demandée avec C = 1 et p = 4.

B6.
à l'équilibre : $K°_1=\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^4=1{,}4.10^3$
soit $\frac{\alpha}{1-\alpha}=6{,}126$
et donc **α = 0,86**.

L'équilibre est déplacé dans le sens direct mais la réaction n'est pas totale.

B7.
loi de Van t'Hoff : $\mathbf{\frac{d\ln K°_1}{dT}=\frac{\Delta_r H°_1}{RT^2}}$
Partant d'un état d'équilibre : $Q = K°_1$, on souhaite déplacer l'équilibre dans le sens direct c'est à dire qu'il faut $Q < K°_1$.
Pour cela il faut augmenter $K°_1$, soit $d\ \ln K°_1 > 0$.
Or $\Delta_r H°_1 < 0$, donc il faut $dT < 0$.
Il est nécessaire de diminuer la température pour déplacer l'équilibre dans le sens direct.

B8.
Malgré le résultat de la question précédente, l'industriel travaille à une « haute » température.
Ceci afin d'augmenter la vitesse de la réaction.

B9.
Partant d'un état d'équilibre : $Q = K°_1$.
Or $Q=\frac{n(LOCH_3)^3.n(G(OH)_3)}{n(G(OL)_3).n(CH_3OH)^3}$.
Si on introduit du méthanol, $n(CH_3OH)$ augmente donc Q diminue.
On a alors $Q < K°$, la réaction se déroule dans le sens direct.
Un excès de méthanol permet de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

B10.

B11.
$CH_3ONa \rightarrow CH_3O^- + Na^+$
L'ion méthanolate CH_3O^- joue le rôle de **catalyseur**.

B12.
Si on veut former 1 kg d'oléate de méthyle (n_{LOCH3} = 3,38 mol avec M_{LOCH3} = 296 g.mol^{-1}), on produit aussi $n_{G(OH)3} = n_{LOCH3}/3$ = 1,13 mol de glycérol, soit $m_{G(OH)3}$ = 104 g de glycérol (M = 92 g.mol^{-1}). Il faut utiliser au minimum $n_{CH3OH} = n_{LOCH3}$ = 3,38 mol de méthanol soit m_{CH3OH} = 108 g de méthanol (M = 32 g.mol^{-1}).

Il faut au minimum 108 g de méthanol, et cela produit 104 g de glycérol.