DS n°2 – CORRECTION
THERMOCHIMIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Correction Problème n°1 : Production du dihydrogène par reformage du méthane (E3A PC 2010)

A1.
nombre de paramètres intensifs : X = 6
T, P, x_{CH4}, x_{H2O}, x_{CO} et x_{H2}
nombre de relations entre les paramètres : Y = 2
une phase : $x_{CH4} + x_{H2O} + x_{CO} + x_{H2} = 1$
un équilibre qui donne Q = K°

La variance du système vaut v = X – Y = 6 – 2 = 4

Les réactifs sont en proportion équimolaire (1 pour 1), ici ce sont aussi les proportions stoechiométriques.

mol	$CH_{4(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$ =	$CO_{(g)}$ +	3 $H_{2(g)}$
EI	n	n	0	0
EF	n-ξ	n-ξ	ξ	3ξ

on a donc deux relations supplémentaires (r = 2) : **$x_{CH4} = x_{H2O}$ et $x_{CO} = x_{H2}/3$**

v' = v – r
La variance réduite v' vaut 2.
Il faut donc fixer deux paramètres intensifs afin de définir parfaitement l'état d'équilibre du système. C'est justement ce qui est fait en fixant T = 1223 K et P = 10 bar.

A2*a.
$\Delta_rH°_1 = \Sigma\, \nu_i\, \Delta_fH°_i$
$\Delta_rH°_1 = 3 \times \Delta_fH°(H_{2(g)}) + \Delta_fH°(CO_{(g)}) - \Delta_fH°(CH_{4(g)}) - \Delta_fH°(H_2O_{(g)})$
$\Delta_rH°_1$(298 K) = 205,7 kJ.mol^{-1}

$\Delta_rS°_1 = \Sigma\, \nu_i\, S°_{m,i}$
$\Delta_rS°_1 = 3 \times S°_m(H_{2(g)}) + S°_m(CO_{(g)}) - S°_m(CH_{4(g)}) - S°_m(H_2O_{(g)})$
$\Delta_rS°_1$(298 K) = 214,7 J.K^{-1}.mol^{-1}

A2*b.
On part d'un état d'équilibre : Q = K°.
loi de Van't Hoff $d(\ln K°)/dT = \Delta_rH°_1/RT^2$
Si on augmente T alors dT > 0, or $\Delta_rH°_1 > 0$, donc d(lnK°) > 0.
ln K° augmente donc K° augmente quand T augmente.
Il vient Q < K°. Le système évolue dans le sens direct pour atteindre un nouvel état d'équilibre.
L'augmentation de T déplace l'équilibre [1] dans le sens direct.

On part d'un état d'équilibre : Q = K°.
Pour favoriser la conversion du méthane, il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct.
On veut Q < K°, donc il faut diminuer Q.
$Q = (P_{CO}.P_{H2}^3)/(P_{CH4}.P_{H2O}.P°^2)$
$Q = (n_{CO}.n_{H2}^3)/(n_{CH4}.n_{H2O}.n_{gaz}^2) \times (P/P°)^2$
Pour diminuer Q, il faut diminuer P.
La diminution de P favorise la conversion du méthane.

A2*c.

$\Delta_rG°_1(T) = \Delta_rH°_1(T) - T.\Delta_rS°_1(T)$

$\Delta_rG°_1(T) = 191,8 + 46,6.10^{-3}\times T - T\times(-50,8.10^{-3} + 46,6.10^{-3}\times\ln(T))$

$\Delta_rG°_1(T) = 191,8 + 97,4.10^{-3}\times T - 46,6.10^{-3}\times T\times\ln(T)$ en kJ.mol^{-1}

$\Delta_rG°_1(T) = - R.T.\ln K°_1(T)$

$\Delta_rG°_1(1223\ K) = - 94,2\ kJ.mol^{-1}$

On obtient $K°_1(1223\ K) = 1,06.10^4$.

A2*d.

mol	$CH_{4(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$ =	$CO_{(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$
EI	1	1	0	0
EF	1-x	1-x	x	3x

$n_{gaz} = 2 + 2x$

on a établi $Q = (n_{CO}.n_{H2}^3)/(n_{CH4}.n_{H2O}.n_{gaz}^2) \times (P/P°)^2$

$$Q = \frac{x.(3x)^3}{(1-x).(1-x).(2+2x)^2}.\left(\frac{P}{P°}\right)^2$$

$$Q = \frac{27.x^4}{4.(1-x)^2.(1+x)^2}.\left(\frac{P}{P°}\right)^2$$

$$Q = \frac{27.x^4}{4.(1-x^2)^2}.\left(\frac{P}{P°}\right)^2$$

On a bien $Q = \frac{\alpha x^4}{(1-x^2)^2}$ avec $\alpha = \frac{27}{4}.\left(\frac{P}{P°}\right)^2$.

avec P = 10 bar, on retrouve bien α = 675.

A l'équilibre $Q = K°_1$.

$$\frac{\alpha(x^2)^2}{(1-x^2)^2} = K°_1 \text{ soit } \frac{x^2}{1-x^2} = \left(\frac{K°_1}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = 3,97$$

$x^2 = 3,97 / 4,97 = 0,7994$

$x = 0,894$

On obtient un avancement x = 0,89 mol.

$P_i = x_i.P = n_i/n_{gaz} \times P$

$P(CH_4) = P(H_2O) = (1-x)/(2+2x) \times P$ **$P(CH_4) = P(H_2O) = 0,281$ bar**

$P(CO) = x/(2+2x) \times P$ **$P(CO) = 2,36$ bar**

$P(H_2) = 3x/(2+2x) \times P$ **$P(H_2) = 7,08$ bar**

A2*e.
$\Delta_rG = \Delta_rG° + R.T.\ln Q$
on a établi $Q = (n_{CO}.n_{H2}^3)/(n_{CH4}.n_{H2O}.n_{gaz}^2) \times (P/P°)^2$
$\mathbf{\Delta_rG = \Delta_rG° + R.T.\ln [(n_{CO}.n_{H2}^3)/(n_{CH4}.n_{H2O}.n_{gaz}^2) \times (P/P°)^2]}$

$\Delta_rG = -R.T.\ln [(n_{CO,eq}.n_{H2,eq}^3)/(n_{CH4,eq}.n_{H2O,eq}.n_{gaz,eq}^2)\times(P_{eq}/P°)^2] + R.T.\ln [(n_{CO}.n_{H2}^3)/(n_{CH4}.n_{H2O}.n_{gaz}^2) \times (P/P°)^2]$

n_{CO}, n_{H2}, n_{CH4} et P restent égales à celle de l'équilibre.
Il vient : $\Delta_rG = R.T.\ln [(n_{H2O,eq}.n_{gaz,eq}^2) /(n_{H2O}.n_{gaz}^2)]$

Si on ajoute une petite quantité d'eau, n_{H2O} et n_{gaz} augmentent $n_{H2O} > n_{H2O,eq}$ et $n_{gaz} > n_{gaz,eq}$.
$[(n_{H2O,eq}.n_{gaz,eq}^2) /(n_{H2O}.n_{gaz}^2)] < 1$ soit $\Delta_rG < 0$

La condition d'évolution spontanée est $\Delta_rG.d\xi < 0$.
$\Delta_rG < 0$ implique $d\xi > 0$, le système évolue dans le sens direct.

Lors de l'ajout d'eau, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

A3*a.

mol	$CH_{4(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$ =	$CO_{(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$	[1]
EI	1	1	0	0	
Einter	1-x	1-x	x	3x	

puis

mol	$CO_{(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$ =	$CO_{2(g)}$ +	$H_{2(g)}$	[2]
Einter	x	1-x	0	3x	
EF	x-y	1-x-y	y	3x+y	

à l'équilibre $Q_1 = K°_1$ et $Q_2 = K°_2$

d'après **A2*c.**, $K°_1 = 1{,}06.10^4$

$\Delta_rG°_2(T) = -R.T.\ln K°_2(T)$
$\Delta_rG°_2(1223\ K) = 7{,}52\ kJ.mol^{-1}$
On obtient $K°_2(1223\ K) = 0{,}477$.

$K°_1 >> K°_2$ ($> 10^4$) donc il est judicieux de considérer que l'avancement de [2] y est négligeable devant celui de [1] x).

[2] ne modifie pas en premièrement approximation l'état intermédiaire obtenu à l'issu de [1].
x est toujours solution de $\frac{675x^4}{(1-x^2)^2} = K°_1$, x = 0,89.

$Q_2 = K°_2$ donne $\frac{\frac{P_{CO2}}{P°}.\frac{P_{H2}}{P°}}{\frac{P_{CO}}{P°}.\frac{P_{H2O}}{P°}} = K°_2$, soit $\frac{n_{CO2}.n_{H2}}{n_{CO}.n_{H2O}} = K°_2$.

On obtient (en négligeant y devant x) : $\frac{y \times 3x}{x.(1-x)} = K°_2$.
Avec x = 0,89 et $K°_2 = 0{,}48$, on calcule y = 0,0169.
On obtient x = 0,89 mol et y = 0,017 mol.

A3*b.
$n_{gaz} = n(CH_4) + n(H_2O) + n(CO) + n(H_2) + n(CO_2)$
$n_{gaz} = 1-x + 1-x-y + x-y + 3x+y + y$
$n_{gaz} = 2+2x$

$P(CO_2) = n(CO_2)/n_{gaz} \times P$
$P(CO_2) = y/(2+2x) \times P = 0{,}018/(2+2\times0{,}89) \times 10$
$P(CO_2) = 0{,}0446$ bar

A3*c.
Avantage : **la réaction produit aussi H_2 à partir du sous produit de [1]** (CO)
Inconvénient : **[2] produit du CO_2**

A4.
Il est possible de faire **buller le mélange de gaz dans une solution aqueuse basique**.
$CO_{2(g)}$ est alors solubilisé sous la forme de $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ dans la solution. Le mélange de gaz est donc débarrassé de $CO_{2(g)}$.

A5*a.
$\Delta_rG_3 = \Delta_rG°_3 + R.T.\ln Q_3$

$$Q_3 = \frac{\frac{P_{CO2}}{P°}}{\left(\frac{P_{CO}}{P°}\right)^2} = \frac{P_{CO2}.P°}{P_{CO}^2}$$

$$\boldsymbol{\Delta_r G_3 = \Delta_r G°_3 + R.T.\ln\left(\frac{P_{CO2}.P°}{P_{CO}^2}\right)}$$

$\Delta_rG°_3(1223\text{ K}) = 42{,}7\text{ kJ.mol}^{-1}$
$P_{CO2} = 0{,}0446$ bar et $P_{CO} = 2{,}36$ bar
$\Delta_rG_3 = -6{,}4\text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_rG_4 = \Delta_rG°_4 + R.T.\ln Q_4$

$$Q_4 = \frac{\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)^2}{\frac{P_{CH4}}{P°}} = \frac{P_{H2}^2}{P_{CH4}.P°}$$

$$\boldsymbol{\Delta_r G_4 = \Delta_r G°_4 + R.T.\ln\left(\frac{P_{H2}^2}{P_{CH4}.P°}\right)}$$

$\Delta_rG°_4(1223\text{ K}) = -24{,}7\text{ kJ.mol}^{-1}$
$P_{H2} = 7{,}08$ bar et $P_{CH4} = 0{,}281$ bar
$\Delta_rG_4 = 28{,}0\text{ kJ.mol}^{-1}$

A5*b.
La condition d'évolution spontanée est $\Delta_rG.d\xi < 0$.
$\Delta_rG_3 < 0$ implique $d\xi_3 > 0$, **la réaction [3] évolue dans le sens direct donc de dépôt de $C_{(s)}$**
$\Delta_rG_4 > 0$ implique $d\xi_4 < 0$, **la réaction [4] évolue dans le sens indirect donc de consommation de $C_{(s)}$**
Le dépôt de carbone provient de la réaction [3].

Correction Problème n°2 : Étude d'un accumulateur Li-ion (Centrale-Supélec PSI 2023)

Q1.
(I.1) est une **oxydation** donc se déroule à **l'anode**.
(I.2) est une **réduction** donc se déroule à la **cathode**.

Q2.
(I.1) + 0,6×(I.2) donne :
$\mathbf{LiFePO_{4(s)} + 3{,}6\ C_{(s)} = Li_{0,4}FePO_{4(s)} + 0{,}6\ LiC_{6(s)}}$

Q3.
Q = 2600 mA.h = 2,6 A.h = 2,6 × 3600 A.s = 9360 C.s

$Q = n(e^-).F$
$n(e^-) = 9360 / 9{,}65.10^4$
$n(e^-) = 0{,}0970$ mol

d'après Q2 : $n(LiFePO_4)/1 = n(C)/3{,}6 = n(e^-)/0{,}6$
il vient $n(LiFePO_4) = 0{,}162$ mol et $n(C) = 0{,}582$ mol

$M(LiFePO_4) = 157{,}7\ g.mol^{-1}$ soit $m(LiFePO_4) = 0{,}162 \times 157{,}7 = 25{,}5$ g
$M(C) = 12{,}0\ g.mol^{-1}$ soit $m(C) = 0{,}582 \times 12{,}0 = 6{,}98$ g

$m_{réactifs} = m(LiFePO_4) + m(C)$
$\mathbf{m_{réactifs} = 32{,}5\ g}$

Q4.
La masse calculée est uniquement celle des réactifs.
Il faut ajouter la masse de l'électrolyte et celle de la carcasse de la pile.

Q9.
Pour la pile en court-circuit, I = U/r.
$I = 3{,}7 / 7{,}7.10^{-3} = 481$ A

Q = I.t avec t le temps de décharge
t = Q/I = 9360/481 = 19 s

Le temps de décharge est d'environ 19 s.

Q10.
L'énergie dissipée par effet Joule dans la résistance interne vaut E = U.I.t. = U.Q
E = 3,7 × 9360 = 34,6 kJ

On considère que toute cette énergie sert uniquement à réchauffer l'accumulateur (transformation adiabatique, pas de perte thermique).
$E = m.c_p.\Delta T$
$\Delta T = E/m.c_p = 34{,}6.103 / (45{,}5 \times 0{,}73) = 1043$ K

On calcule une élévation possible de la température de 1043 °C (dans des conditions optimale : transformation adiabatique) donc a priori un court-circuit peut être responsable d'une élévation de température de 800 °C comme présentée dans le texte introductif.

Q11.
$O_{2(g)}$ étant l'état standard de référence de l'élément O, son enthalpie standard de formation est nulle.

Q12.
$\Delta_r H° = \Sigma\ \nu_i\ \Delta_f H°_i$
$\Delta_r H° = 3 \times \Delta_f H°(CO_{2(g)}) + 2 \times \Delta_f H°(H_2O_{(g)}) - \Delta_f H°(C_3H_4O_{3(\ell)})$
$\Delta_r H° = -\ 498{,}8\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r H° < 0$, la réaction est **exothermique**.

Q13.
Si le calorimètre était parfaitement calorifugé, après l'explosion et la brusque montée de température, celle-ci devrait restée constante or elle diminue ce qui montre qu'il y a des pertes thermiques.
Le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé car la température ne reste pas constante à 900 K après l'explosion.

Q14.
Le refroidissement suit une décroissance exponentielle. Le temps caractéristique τ est celui au bout duquel la température à réaliser environ 62 % de sa décroissance ($T(t) = T_0.\exp(-t/\tau)$; $T(\tau) = T_0.e^{-1} = 0{,}38.T_0$).
$T_{ini} = 900$ °C ; $T_{fin} = 25$ °C ; $0{,}38 \times (900-25) = 330$ °C
$t_{ini} = 140$ min, on lit t(330 °C) = 160 min

Le temps caractéristique de retour à l'équilibre vaut $\tau = 20$ min.
Il est largement supérieur à la durée de l'explosion et de l'échauffement.
On peut donc assimiler l'explosion à une transformation adiabatique en considérant que l'échange d'énergie thermique avec l'extérieur n'a pas le temps de se faire durant la durée de l'explosion.

Q15.
On considère la transformation composée de la réaction d'explosion (à T et V constantes) puis de l'échauffement du système.
Cette transformation est isochore et adiabatique.
Le premier principe donne $\Delta U = W_p + Q = 0 + 0 = 0$

$\Delta U = \Delta U_{réaction} + \Delta U_{échauffement}$
$\Delta U_{réaction} = Q \approx \Delta_r H°.\xi$ hypothèse n°2 de l'énoncé
$\Delta U_{échauffement} = m.c_p.\Delta T$ la capacité thermique des gaz ainsi que celle du calorimètre sont négligeables (indiqué dans l'énoncé)
$\Delta_r H°.\xi + m.c_p.\Delta T = 0$
$\xi = -\ m.c_p.\Delta T / \Delta_r H°$
$\xi = -\ 45{,}5 \times 0{,}73 \times (900 - 129) / (-498{,}8.10^3)$
$\xi = 0{,}0513$ mol

d'après (I.3) $5/2\ O_{2(g)} + C_3H_4O_{3(\ell)} \longrightarrow 3\ CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$
comme O_2 est en proportion stœchiométrique, n(pyruvique)/1 = ξ.
n(pyruvique) = $5{,}13.10^{-2}$ mol

Q16.
Calcul de la quantité de matière gazeuse pour atteindre 75 bar.
Le volume de l'accumulateur est négligeable devant celui des gaz (indiqué dans l'énoncé).
$P.V = n_{gaz}.R.T$
avec $P = 75$ bar $= 75.10^5$ Pa ; $V = 150$ mL $= 150.10^{-6}$ m³ ; $T = 900$ °C $= 1173$ K
On calcule $\mathbf{n_{gaz} = 0{,}115}$ **mol**.

mol	$5/2\ O_{2(g)}$	+ $C_3H_4O_{3(\ell)}$	$\longrightarrow$ $3\ CO_{2(g)}$	+ $2\ H_2O_{(g)}$	(I.3)
EI	$5n/2$	n	0	0	
EF	0	0	$3n$	$2n$	

O_2 et $C_3H_4O_3$ sont introduits en proportion stœchiométrique (indiqué dans l'énoncé) et sont entièrement consommé.
$n_{gaz} = n(CO_2) + n(H_2O) = 5.n(C_3H_4O_{3(\ell)})_{lim}$
$n(C_3H_4O_{3(\ell)})_{lim} = n_{gaz}/5$
$\mathbf{n(C_3H_4O_{3(\ell)})_{lim} = 2{,}31.10^{-2}}$ **mol**

Q17.
On a donc : $n(\text{pyruvique}) > n(\text{pyruvique})_{lim}$ d'après **Q15** et **Q16**.
La pression de 75 bar va être atteinte.
Afin d'éviter une explosion de l'enceinte du calorimètre, il y a une **vanne de sécurité** qui va s'ouvrir quand la pression atteint 75 bar pour laisser s'échapper du gaz.

Q18.

mol	$5/2\ O_{2(g)}$	+ $C_3H_4O_{3(\ell)}$	$\longrightarrow$	
EI	$5n_0/2$	n_0		
t	$5n_0/2-5\xi/2$ $=5n_0/2.(1-\alpha_{diss})$	$n_0-\xi$ $= n_0(1-\alpha_{diss})$		$\alpha_{diss}(t) = \xi/n_0$

La réaction suit une loi d'ordre 1 vis à vis de l'acide pyruvique : $v = k.[C_3H_4O_3]^1$
avec $[C_3H_4O_3] = n_0.(1-\alpha_{diss})/V$

Il vient : $\mathbf{v = k.n_0.(1-\alpha_{diss})/V}$

Q19.
Loi d'Arrhénius : $\mathbf{k = A.exp(-E_a/RT)}$
Si T augmente alors $-E_a/RT$ augmente (car $E_a > 0$) et donc k augmente.
La vitesse d'une réaction augmente avec la température.

Q20.
Transformation chimique à T et P constante : $\mathbf{dH_1 = \Delta_r H°.d\xi}$
Échauffement isobare de la batterie : $\mathbf{dH_2 = C.dT}$

Pour l'ensemble $dH = dH_1 + dH_2$.
La transformation élémentaire étant isobare $dH = \delta Q$ et adiabatique $\delta Q = 0$.
Il vient $dH_1 + dH_2 = 0$
$\Delta_r H°.d\xi + C.dT = 0$

par définition de la vitesse $v = 1/V \times d\xi/dt$, soit $d\xi = v.V.dt = k.n_0.(1-\alpha_{diss})/V \times V.dt$
$d\xi = k.n_0.(1-\alpha_{diss}).dt$
$d\xi = A.\exp(-E_a/RT).n_0.(1-\alpha_{diss}).dt$

cela donne : $\Delta_r H°.A.\exp(-E_a/RT).n_0.(1-\alpha_{diss}).dt + C.dT = 0$

$dT/dt = -\Delta_r H°.A.n_0/C \times (1-\alpha_{diss}).\exp(-E_a/RT)$

On obtient l'expression demandée : $\mathbf{\frac{dT}{dt} = \beta\left(1-\alpha_{diss}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$ avec $\mathbf{\beta = -\frac{\Delta_r H°.A.n_0}{C}}$.

Q21.
$\Delta_r H° < 0$ donc $\beta > 0$
à faible avancement $dT/dt \approx \beta.\exp(-E_a/RT)$
dT/dt > 0 donc T augmente.
Alors $\exp(-E_a/RT)$ augmente, dT/dt > 0 mais encore plus grand donc T augmente encore plus d'où l'emballement thermique.

Q22.
$$\frac{dT}{dt} = \beta\left(1-\alpha_{diss}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
à faible avancement $\frac{dT}{dt} = \beta\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln\beta - \frac{E_a}{R}\times\frac{1}{T}$$

Le tracé de ln(dT/dt) en fonction de 1/T doit donner une droite de pente $-E_a/R$.

Avec la figure 5, on estime la pente de la droite en prenant deux points :
point A : $1/T = 1{,}90.10^{-3}$ et $\ln(dT/dt) = 6{,}1$
point B : $1/T = 2{,}15.10^{-3}$ et $\ln(dT/dt) = 0{,}8$

pente = $(0{,}8 - 6{,}1) / (2{,}15.10^{-3} - 1{,}90.10^{-3}) = -21{,}2.10^3 = -E_a/R$

Cela donne $E_a = 176$ kJ.mol^{-1}.

Correction Problème n°3 : Le miel (G2E 2023)

1.
$\Delta_r H° = \Sigma \nu_i \Delta_f H°_i$
$\Delta_r H° = \Delta_f H°(\text{glucose}) + \Delta_f H°(\text{fructose}) - \Delta_f H°(\text{saccharose}) - \Delta_f H°(\text{eau})$
$\mathbf{\Delta_r H° = -26\ kJ.mol^{-1}}$

2.
$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T.\Delta_r S°$
On se place dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H°$ est indépendant de T, on prend donc la valeur de $\Delta_r H°$ calculée à 298 K.
$\Delta_r G° = -27{,}4\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r G° = -R.T.\ln K°$
$\mathbf{K° = 7{,}6.10^4}$

$K° > 10^4$ la **réaction est très avancée**.

3.
On part d'un état d'équilibre : Q = K°.
loi de Van't Hoff $d(\ln K°)/dT = \Delta_r H°_1/RT^2$
Si on augmente T alors $dT > 0$, or $\Delta_r H° < 0$, donc $d(\ln K°) < 0$.
ln K° diminue donc K° diminue quand T augmente.
Il vient Q > K°. Le système évolue dans le sens indirect pour atteindre un nouvel état d'équilibre.
L'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens indirect.

4.
compartiment A : T, P_A, eau pure
$\mathbf{\mu_{eau,A}(T,P_A) = \mu_{eau}°(T) + V_m.(P_A - P°)}$

compartiment B : T, P_B, eau + saccharose (composition x_{eau})
$\mathbf{\mu_{eau,B}(T,P_B,x_{eau}) = \mu_{eau}°(T) + V_m.(P_B - P°) + RT.\ln(x_{eau})}$

5.
initialement : $P_A = P_B$
$\mu_{eau,B}(T,P_B,x_{eau}) - \mu_{eau,A}(T,P_A) = RT.\ln(x_{eau})$
$x_{eau} < 1$ donc $\ln(x_{eau}) < 0$
$\mu_{eau,B}(T,P_B,x_{eau}) - \mu_{eau,A}(T,P_A) < 0$

On considère la réaction : $H_2O_A = H_2O_B$
$\Delta_r G = \mu_{eau,B}(T,P_B,x_{eau}) - \mu_{eau,A}(T,P_A)$
$\Delta_r G = < 0$

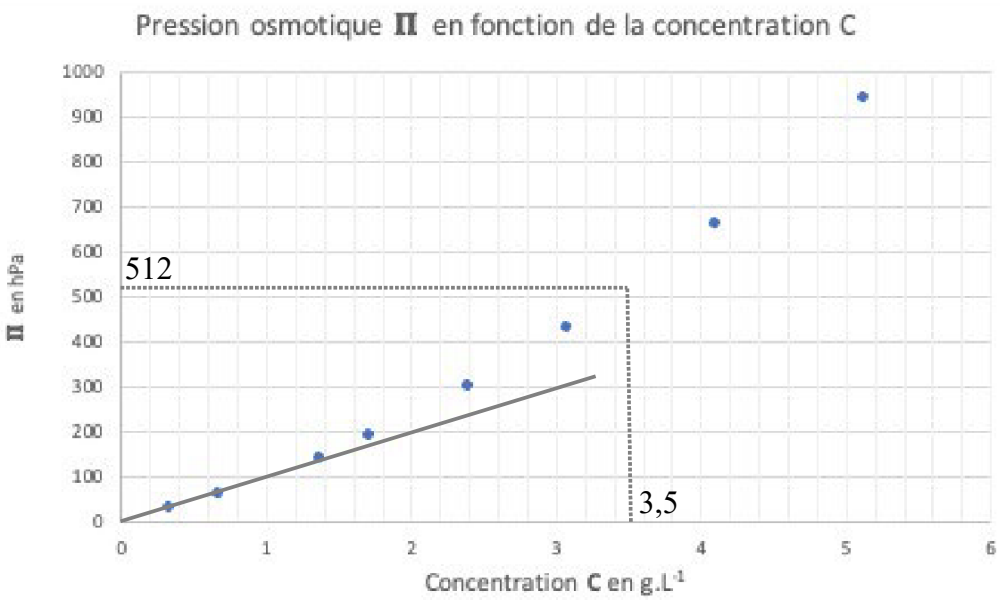
La condition d'évolution spontanée est $\Delta_r G.d\xi < 0$
donc $d\xi > 0$, soit une évolution dans le sens direct.

Spontanée, l'eau passe du compartiment A au compartiment B.

6.
D'après l'équation de la statique des fluides avec un axe z ascendant : $dP = -\rho.g.dz$
ρ et g étant constants, on intègre entre le bas du tube et le haut du tube :
$P_{atm} - P_B = -\rho.g.(z_{haut} - z_{bas}) = -\rho.g.h$
De plus à la surface libre du compartiment A : $P_A = P_{atm}$.
Il vient $P_A - P_B = -\rho.g.h$.

On obtient $\Pi = \rho.g.h$.

7.



Le modèle linéaire $\Pi = R.T.C$ est valable de 0 à environ 1,3 $g.L^{-1}$.
La solution est idéale pour des concentrations allant de 0 à environ 1,3 $g.L^{-1}$.

8.
A 512 hPa, on n'est plus du tout dans le modèle linéaire.
Il faut utiliser le modèle des solutions non idéales.

9.
On utilise : $\Pi = R.T.C + 0{,}1036 \times R.T.C^2$
avec $\Pi = 51200$ Pa ; T = 293 K
La résolution de cette équation donne : C = 10,2 $mol.m^{-3}$.
C = $1{,}02.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$

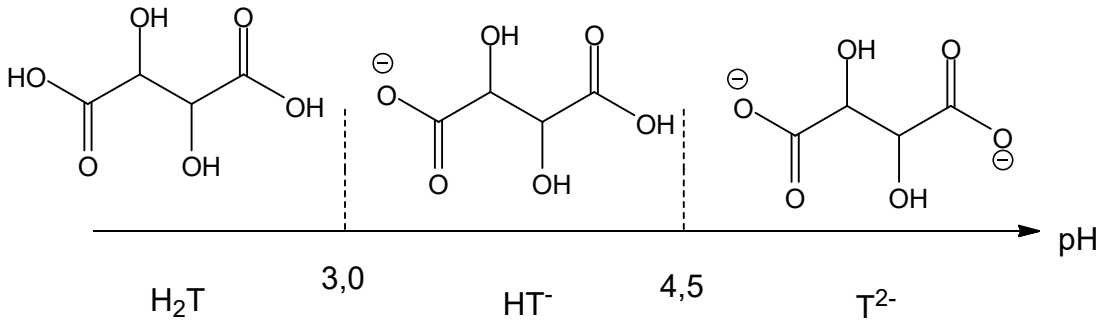
$C_m = C.M = 1{,}02.10^{-2} \times 342{,}0$
C_m = 3,49 $g.L^{-1}$

Cela concorde avec le graphique.
Une résolution graphique est possible mais elle reste moins précise.

Il y a donc 3,49 g de saccharose dans 1 L de la solution, c'est à dire dans 70 g de miel.
Dans 100 g de miel, la teneur est de 3,49/70 × 100 = 4,98 g.

Le teneur est donc de 5,0 g de saccharose dans 100 g de miel.

19.
Ce sont les fonctions acides carboxyliques (et non alcools) qui ont des propriétés acides.



20.
CO_3^{2-} est apporté par Na_2CO_3.
$n(CO_3^{2-}) = n(Na_2CO_3) = m/M = 20,2/106,0 = 0,191$
$C(CO_3^{2-}) = n(CO_3^{2-})/V = 0,191/0,75$
$C(CO_3^{2-}) = 0,25$ mol.L^{-1}

L'acide le plus fort (pK_a le plus petit) du milieu est HCO_3^-.
La base la plus forte (pK_a le plus grand) du milieu est CO_3^{2-}.
L'équilibre de contrôle est $HCO_3^- + CO_3^{2-} = CO_3^{2-} + HCO_3^-$. Il ne change rien aux concentrations du système.
Le pH de la solution est imposé par le couple HCO_3^-/CO_3^{2-} :
$pH = pK_a + \log([CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]) = 10,3 + \log(0,25/0,25)$
pH = 10,3

21.
$Cu(OH)_{2(s)} = Cu^{2+} + 2\ OH^-$
On se place à l'équilibre, à l'apparition de premier grain de solide :
$K_s = [Cu^{2+}].[OH^-]^2$ avec $[Cu^{2+}] = 0,022$ mol.L^{-1}.
$[OH^-] = (K_s/[Cu^{2+}])^{1/2} = (10^{-18,6}/0,022)^{1/2} = 3,38.10^{-9}$ mol.L^{-1}
pOH = 8,47 soit pH = 14 – 8,47
Le pH de début de précipitation vaut 5,5.

Le pH du milieu étant de 10,1, il y a donc formation du précipité de $Cu(OH)_2$.

22.
$Cu(OH)_{2(s)} = Cu^{2+} + 2\ OH^-$ $\Delta_{diss}H° = 146$ kJ.mol^{-1}
Loi de Van't Hoff : $d(\ln K_s)/dT = \Delta_{diss}H°/RT^2$
$d(\ln K_s) = \Delta_{diss}H°/R \times dT/T^2$
$\Delta_{diss}H°$ étant indépendant de T, on peut intégrer :
$\ln K'_s - \ln K_s = \Delta_{diss}H°/R\ (-1/T' + 1/T)$
$\ln K'_s = \ln K_s + \Delta_{diss}H°/R\ (1/T - 1/T')$
avec $K_s = 10^{-18,6}$; T = 25 °C = 298 K ; T' = 70 °C = 343 K
$\ln K'_s = -35,1$
$K'_s = 5,7.10^{-16} = 10^{-15,2}$

23.

(1) K $Cu(OH)_{2(s)} + 2\ T^{2-} = CuT_2^{2-} + 2\ HO^-$
(2) K_s $Cu(OH)_{2(s)} = Cu^{2+} + 2\ OH^-$
(3) β_2 $Cu^{2+} + 2\ T^{2-} = CuT_2^{2-}$

(1) = (2) + (3)
$K = K_s . \beta_2$

$K = 10^{-15,2} \times 10^{+5,1}$ L'énoncé précise que β_2 est indépendant de la température, on prend la valeur de l'énoncé à 298 K
$K = 10^{-10,1}$

24.

Calcul de la solubilité de $Cu(OH)_{2(s)}$ dans ce milieu :

mol dans 1 L	$Cu(OH)_{2(s)}$	$+\ 2\ T^{2-}$	$=\ CuT_2^{2-}$	$+\ 2\ HO^-$
EI	n	0,076	0	$10^{-3,9}$
EF	n-s	0,076-2s	s	$10^{-3,9}$ (milieu tamponné à pH = 10,1, pOH = 3,9)

$K = [CuT^{2-}].[OH^-]^2 / [T^{2-}]^2$
$K = s.(10^{-10,1})^2 / (0,076-2s)^2$ avec $K = 10^{-10,1}$

On suppose 2s << 0,076.
L'équation devient $K = s.(10^{-3,9})^2 / (0,076)^2$
$s = 10^{-10,1} /(10^{-3,9})^2 \times 0,076^2$
$s = 2,9.10^{-5}$
On a bien $2s = 5,8.10^{-5} << 0,076/10 = 7,6.10^{-3}$, la simplification est validée.

La solubilité est de $2,9.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

25.

La solution a un volume de 0,75 L.
Il est donc possible de dissoudre $2,9.10^{-5} \times 0,75 = 2,17.10^{-5}$ mol de $Cu(OH)_{2(s)}$.
Or on apporte $0,022 \times 0,75 = 1,65.10^{-2}$ mol de Cu^{2+} qui a priori a entièrement précipité sous forme de $Cu(OH)_2$.
D'un point de vue thermodynamique, il y a présence de solide $Cu(OH)_2$ donc la solution n'est pas limpide.

26.

On réalise une solution sursaturée en CuT_2^{2-}.

Le précipité est $Cu(OH)_2$ qui peut **persister si la solution ne sursature pas** (« si un trouble persiste ») et **qui finira par se former car la sursaturation n'est pas stable** (« après un certain temps d'attente un précipité risque d'apparaître »).

27.

$\mathbf{2\ CuT_2^{2-} + H_2O + 2\ e^- = Cu_2O + 4\ T^{2-} + 2\ H^+}$

$\mathbf{C_6H_{11}O_7^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = C_6H_{12}O_6 + H_2O}$

on obtient :

(1) $2\ CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O = Cu_2O + 4\ T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 5\ H^+$

on ajoute formellement 5 OH^- à gauche et à droite puis on simplifie :

(2) $\mathbf{2\ CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 5\ OH^- = Cu_2O + 4\ T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 3\ H_2O}$

28.

pour (1) : $\log K_1 = 2/0{,}06.(E°(CuT_2^{2-}) - E°(C_6H_{12}O_6))$

$\log K_1 = 2/0{,}06.(2{,}13 - (-0{,}24)) = 79$

$K_1 = 10^{+79}$

(1) $2\ CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O = Cu_2O + 4\ T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 5\ H^+$

(2) $2\ CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 5\ OH^- = Cu_2O + 4\ T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 3\ H_2O$

(3) $H_2O = H^+ + OH^-$

(1) = (2) + 5 × (3)

$K_1 = K_2.K_e^5$

$K_2 = K_1/K_e^5 = 10^{+79} / (10^{-14})^5$

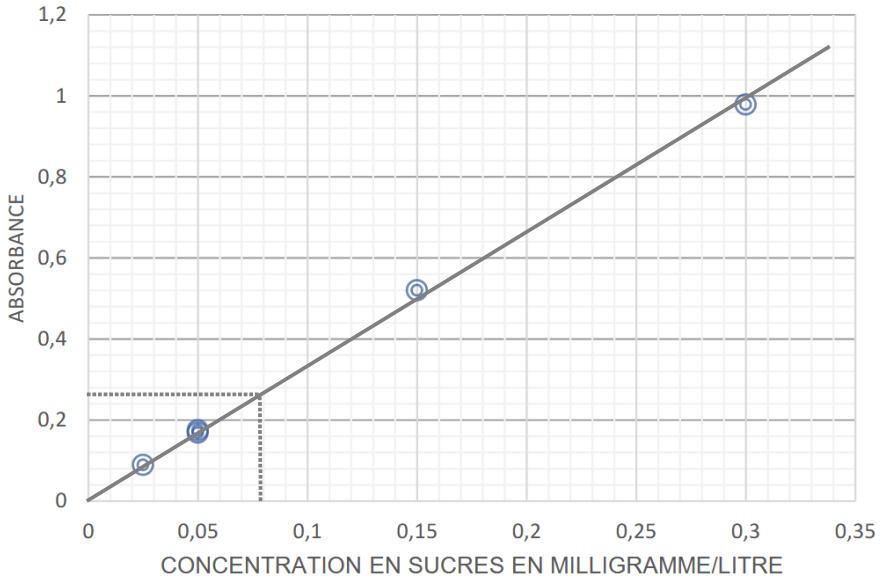
$\mathbf{K_2 = 10^{+149}}$

29.

Le spectrophotomètre sature ou devient peu précis pour des absorbances supérieures à 2.
L'absorbance étant proportionnelle à la concentration, **il est nécessaire de diluer fortement les solutions car le complexe bleu absorbe beaucoup**.

30.

A = 0,26, **graphiquement on lit c = 0,080 mg.L^{-1}**.



La solution étant diluée 1000 fois : C = 80 mg.L^{-1}.
On a dissous 100 mg de miel dans 1 L donc il y a 80 mg de sucre dans 100 mg de miel.
La teneur en sucre est de 80 g dans 100 g de miel.

31.
Dans un bécher de 100 mL, on pèse 3,6 g de miel.
On introduit un peu d'eau pour dissoudre le miel (sous agitation) puis on introduit cette solution dans une **fiole jaugée de 100 mL**.
On rince plusieurs fois le bécher à l'eau que l'on place dans la fiole jaugée.
On complète la fiole jaugée à l'eau au trait de jauge avec un **compte-goutte**.
On homogénéise la solution.

32.
Graphiquement on lit V_b pour atteindre un pH de 7,0.
On lit V_b = 7,5 mL.

La quantité de OH^- introduite est de $n(OH^-) = C_b.V_b = 1{,}0.10^{-2} \times 7{,}5.10^{-3} = 7{,}5.10^{-5}$ mol.
Elle correspond à 3,6 g de miel.
Pour 1000 g, $n(OH^-) = 7{,}5.10^{-5} \times 1000 / 3{,}6 = 2{,}1.10^{-2}$ mol = 21 mmol
L'acidité libre de ce miel est de 21 meq.kg^{-1}.

Elle est **inférieure à 40 meq.kg^{-1}** donc ce miel **respecte la législation**.