

**DS n°2 – CORRECTION**  
**SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE**

**Correction Problème n°1 : Détermination du taux de dioxygène dissous dans l'eau d'un aquarium à l'aide de la méthode de Winkler (G2E 2024)**

1.

Pour un gaz :  $\mu(\text{O}_2, \text{g}) = \mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + R.T.\ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)$

2.

Pour un soluté :  $\mu(\text{O}_2, \text{aq}) = \mu^\circ(\text{O}_2, \text{aq}) + R.T.\ln([\text{O}_2]/c^\circ)$

3.

à l'équilibre de la réaction  $\text{O}_{2(\text{g})} = \text{O}_{2(\text{aq})}$

$\Delta_r G = 0$  avec  $\Delta_r G = \mu(\text{O}_2, \text{aq}) - \mu(\text{O}_2, \text{g})$

il vient  $\mu(\text{O}_2, \text{aq}) = \mu(\text{O}_2, \text{g})$

$\mu^\circ(\text{O}_2, \text{aq}) + R.T.\ln([\text{O}_2]/c^\circ) = \mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + R.T.\ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)$

$R.T.\ln([\text{O}_2]/c^\circ) = \mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \mu^\circ(\text{O}_2, \text{aq}) + R.T.\ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)$

$\ln([\text{O}_2]/c^\circ) = (\mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \mu^\circ(\text{O}_2, \text{aq}))/RT + \ln(P(\text{O}_2)/P^\circ)$

$[\text{O}_2] = c^\circ \cdot P(\text{O}_2)/P^\circ \times \exp((\mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \mu^\circ(\text{O}_2, \text{aq}))/RT)$

L'air ( $P = 1,0$  bar) est constitué à 21 % de  $\text{O}_2$  donc  $P(\text{O}_2) = 0,21$  bar.

$[\text{O}_2] = 1 \times 0,21 / 1 \times \exp[(0 - 16,3 \cdot 10^3)/(8,31 \times 298)]$

$[\text{O}_2] = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**La solubilité du dioxygène vaut  $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .**

4.

$\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

à l'apparition du précipité  $Q = K_s$

$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_s$  avec  $[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

il vient  $[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Mn}^{2+}])^{1/2} = 10^{-5,25}$  soit  $\text{pOH} = 5,25$

$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14,0 - 5,25 = 8,75$

**Le pH limite de précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  vaut 8,8, ce qui est en accord avec le diagramme E-pH.**

$\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Mn}^{3+} + 3 \text{OH}^-$

à l'apparition du précipité  $Q = K_s$

$[\text{Mn}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = K_s$  avec  $[\text{Mn}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

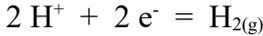
il vient  $[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Mn}^{3+}])^{1/3} = 10^{-11,1}$  soit  $\text{pOH} = 11,1$

$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14,0 - 11,1 = 2,9$

**Le pH limite de précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  vaut 2,9, ce qui est en accord avec le diagramme E-pH.**

5.

Couple  $H^+/H_{2(g)}$

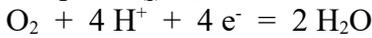


$$E = E^\circ(H^+/H_2) + 0,06/2 \cdot \log\left(\frac{[H^+]/c^\circ}{P(H_2)/P^\circ}\right)$$

avec  $P(H_2) = P_{travail} = P^\circ$  et  $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$

$$E = -0,06 \times \text{pH}$$

Couple  $O_{2(g)}/H_2O$

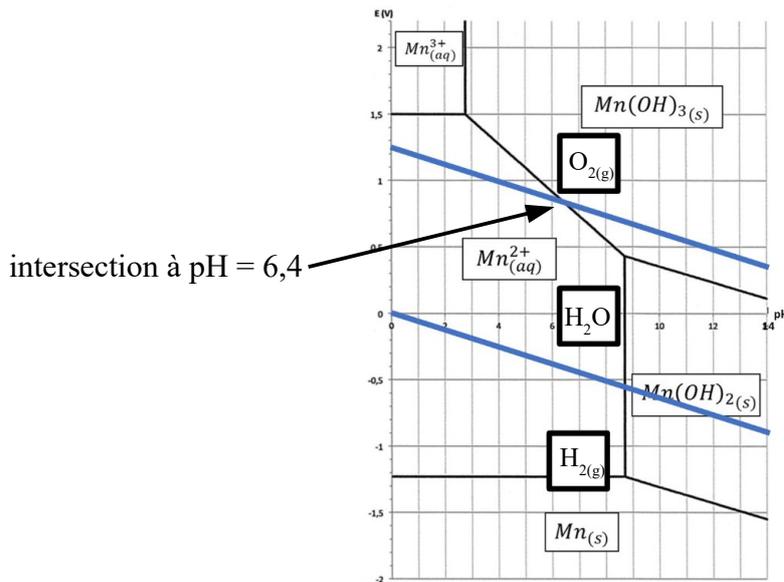


$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + 0,06/4 \cdot \log\left(\frac{[H^+]/c^\circ}{P(O_2)/P^\circ}\right)$$

avec  $P(O_2) = P_{travail} = P^\circ$  et  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

$$E = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$$

On place l'oxydant du couple au-dessus de la frontière.



6.

Les espèces stables en présence de  $O_{2(aq)}$  sont celles qui ont un domaine joint avec celui de  $O_{2(g)}$ .

**$Mn^{3+}$  est stable en présence de  $O_2$ , en revanche  $Mn(OH)_{2(s)}$  et  $Mn(s)$  ne sont pas stables en présence de  $O_2$ .**

**Pour  $Mn^{2+}$  et  $Mn(OH)_{3(s)}$ , cela dépend du pH (voir question suivante).**

7.

Les domaines de  $O_2$  et  $Mn^{2+}$  sont disjoints pour un **pH supérieur à 6,4** (lecture sur le document-réponse).

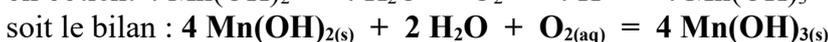
Il faut se placer en milieu basique pour réaliser l'oxydation de  $Mn(+II)$  par le dioxygène.

**A est donc de l'hydroxyde de sodium  $NaOH_{(s)}$ .**

8.

En milieu basique  $Mn(+II)$  est sous la forme de  $Mn(OH)_2$ .

$Mn(OH)_2$  est oxydé en  $Mn(OH)_3$  tandis que  $O_2$  est réduit en  $H_2O$ .



9.

Mn(OH)<sub>2</sub> va réagir avec O<sub>2(aq)</sub> afin de le consommer entièrement (car on réalise un dosage indirect).  
**Si l'erenmeyer est ouvert, du dioxygène gazeux va continuellement se dissoudre dans l'eau au fur et à mesure que le dioxygène dissous est consommé. Le dosage de O<sub>2(aq)</sub> devient alors impossible.**

10.

On réalise un dosage indirect de O<sub>2(aq)</sub>.

Le diiode formé à la 3<sup>e</sup> étape est dosé par le thiosulfate selon :  $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} = 2 I^- + S_4O_6^{2-}$   
à l'équivalence :  $n(I_2)/1 = n(S_2O_3^{2-})_{\text{equivalence}}/2 = C_1 \cdot V_{\text{eq}}/2$

La 1<sup>re</sup> réaction est totale, Mn(+II) est en excès :  $4 Mn(OH)_{2(s)} + 2 H_2O + O_{2(aq)} = 4 Mn(OH)_{3(s)}$   
 $n(Mn(OH)_3)/4 = n(O_2)/1$

La 2<sup>e</sup> étape est totale :  $Mn(OH)_3 + 3 H^+ = Mn^{3+} + 3 H_2O$   
 $n(Mn^{3+})/1 = n(Mn(OH)_3)$

La 3<sup>e</sup> étape est totale, I<sup>-</sup> est en excès :  $2 Mn^{3+} + 2 I^- = I_2 + 2 Mn^{2+}$   
 $n(Mn^{3+})/2 = n(I_2)/1$

En combinant les relations trouvées :

$$n(O_2) = n(Mn(OH)_3)/4 = n(Mn^{3+})/4 = n(I_2)/2 = n(S_2O_3^{2-})/4$$

$$n(O_2) = C_1 \cdot V_{\text{eq}}/4$$

$$\text{avec } C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } V_{\text{eq}} = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(O_2) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

C'est la quantité de O<sub>2</sub> dans V<sub>0</sub> = 250 mL d'eau.

$$[O_2] = n(O_2)/V_0$$

$$[O_2] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit C<sub>0</sub> la concentration massique de O<sub>2</sub> dans l'eau :

$$C_0 = [O_2] \cdot M(O_2) = 1,0 \cdot 10^{-5} \times 32$$

$$C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 = \mathbf{0,32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**C<sub>0</sub> < 1 mg·L<sup>-1</sup> , il convient de réapprovisionner de manière urgente l'eau de l'aquarium en dioxygène.**

### Correction Problème n°2 : La lampe à acétylène (Agro-Véto BCPST 2024)

#### Q1.

D'après la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2_{(g)}) - 5/2 \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$   
 $\Delta_r H^\circ = -1256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$ , la transformation est **exothermique** (elle libère de l'énergie thermique).

#### Q2.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times S_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - S_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_2_{(g)}) - 5/2 \times S_m^\circ(\text{O}_{2(g)})$$
$$\Delta_r S^\circ = -97,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient à T 298 K :  $\Delta_r G^\circ = -1227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot \log K^\circ$$

$$\text{soit } \log K^\circ = -\Delta_r G^\circ / (R \cdot T \cdot \ln(10))$$

$$\log K^\circ = 215$$

$K^\circ = 10^{+215} > 10^{+4}$ , la réaction est **quantitative**.

#### Q3.

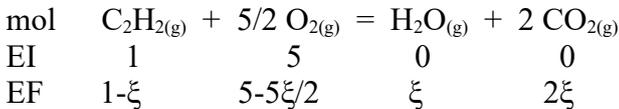
La transformation globale est **monobare**  $\Delta H = Q$  et **adiabatique**  $Q = 0$ .

$$\Delta H = 0$$

On décompose la transformation globale en :

- **la réaction de combustion isotherme et isobare** :  $\Delta H_1 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$
- **l'échauffement des produits de la réaction** :  $\Delta H_2$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ car } H \text{ est une fonction d'état}$$



la réaction est totale d'où  $\xi = 1 \text{ mol}$

A l'issue de la réaction, le système contient :

2,5 mol de  $\text{O}_{2(g)}$  ; 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  et 2 mol de  $\text{CO}_{2(g)}$

$$\text{d'où } \Delta H_2 = (2,5 \times C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + \xi \times C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2\xi \times C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)) \cdot \Delta T$$

On obtient :

$$0 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + (2,5 \xi \times C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + \xi \times C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2\xi \times C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)) \cdot \Delta T$$

$$T_f = T_0 - \Delta_r H^\circ / (2,5 \times C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2 \times C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2))$$

$$T_f = 7128 \text{ K}$$

**La température finale atteinte par le système vaut :  $T_f = 6855 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

#### Q4.

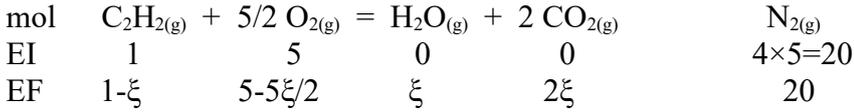
La température calculée est largement supérieure à la température observée de  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'on considère :

- **les  $C_{p,m}^\circ$  indépendants de la température**, ce qui est une grosse approximation ;
- **la transformation adiabatique**, il y a nécessairement des pertes par l'extérieur, toute l'énergie dégagée par la réaction ne sert pas uniquement à réchauffer les produits.

**Q5.**

Il faut tenir compte de la composition de l'air : 20 % de O<sub>2</sub> et 80 % de N<sub>2</sub>.



**Dans l'air il y a 20 moles supplémentaires de N<sub>2(g)</sub> à échauffer.**

$$T_f = T_0 - \xi \Delta_r H^\circ / (2,5\xi \times C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + \xi \times C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2\xi \times C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 20 \times C_{p,m}^\circ(\text{N}_2))$$

avec  $\xi = 1 \text{ mol}$

$$T_f = 1955 \text{ K}$$

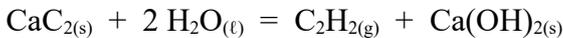
**Dans l'air, la température finale atteinte par le système vaut :  $T_f = 1682 \text{ °C}$ , ce qui est en accord avec la valeur de l'article (la différence s'explique encore par la non prise en compte de la dépendance des  $C_{p,m}^\circ$  avec la température).**

**Q6.**

La calebonde correctement remplie contient  $m(\text{CaC}_2) = 80/100 \times 0,48 = 0,384 \text{ kg}$  de CaC<sub>2</sub>.

$$n(\text{CaC}_2) = m(\text{CaC}_2) / M(\text{CaC}_2) = 384/64,1$$

$$n(\text{CaC}_2) = 6,00 \text{ mol}$$



Quand CaC<sub>2</sub> est entièrement consommé, il y a eu production de  $n(\text{C}_2\text{H}_2) = n(\text{CaC}_2)$ .

La quantité de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> produit est  $n(\text{C}_2\text{H}_2) = 6,0 \text{ mol}$ .

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se comportant comme un gaz parfait, le volume dégagée vaut  $V = n(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot R \cdot T / P$

avec  $T = 50 \text{ °C} = 323 \text{ K}$  et  $P = 1,2 \text{ bar} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$V = 0,134 \text{ m}^3 = 134 \text{ L}$$

Avec une consommation de  $D = 14 \text{ L}$  d'acétylène par heure, la lampe peut fonctionner :

$$t = V/D = 134/14 = 9,6$$

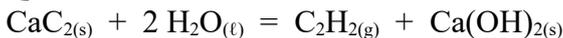
**L'autonomie est de 9,6 h pour 0,384 kg de CaC<sub>2</sub>.**

Soit pour 1 kg, une autonomie de :  $9,6/0,384 \times 1 = 25 \text{ h}$

Le document 1 annonce pour un débit de 14 L/h une autonomie de 25 h pour 1 kg de CaC<sub>2</sub>.

**Le calcul est en accord avec la valeur indiquée dans le document 1.**

**Q7.**



La réaction consomme  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n(\text{CaC}_2)$  pour être totale.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 6,00$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 12,0 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 12,0 \times 18,0 = 216 \text{ g}$$

$$d(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ ce qui donne } V(\text{H}_2\text{O}) = 216 \text{ mL}$$

**Il faut ajouter au minimum 216 mL d'eau pour consommer la totalité de CaC<sub>2</sub>.**

Le volume du réservoir étant de 200 mL, **deux remplissages sont nécessaires.**

**Q8.**

Rempli au  $\frac{2}{3}$ , on peut mettre au maximum 480 g de  $\text{CaC}_2$  de qualité technique, soit  $480 \times \frac{3}{2} = 660$  g si on remplit au maximum.

660 g de  $\text{CaC}_2$  de qualité technique contiennent  $\frac{80}{100} \times 660 = 528$  g de  $\text{CaC}_2$ .

Cela correspond à un volume de  $\frac{528}{2,22} = 238$  mL (car  $d(\text{CaC}_2) = 2,22$ )

$n(\text{CaC}_2) = \frac{528}{64,1} = 8,24$  mol

$\text{CaC}_2$  va produire  $\text{Ca(OH)}_2$  avec  $n(\text{Ca(OH)}_2) = n(\text{CaC}_2) = 8,24$  mol

$m(\text{Ca(OH)}_2) = 8,24 \times 74,1 = 610$  g

Ce qui correspond à un volume de  $\frac{610}{2,21} = 276$  mL (car  $d(\text{Ca(OH)}_2) = 2,21$ ).

**Si on remplit complètement la calebode, le volume du système va augmenter de  $276 - 238 = 38$  mL soit plus de 10 % du volume du réservoir.**

**Le réservoir va se déformer voire se casser ou bien des réactifs vont déborder du réservoir.**



### Correction Problème n°3 : Étude thermodynamique de la synthèse d'éthanol (CAPES externe 2007)

1.

L'état standard d'une espèce est un **état conventionnel qui dépend de la température T, de l'état physique de l'espèce mais qui est à la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .**

- pour un **gaz** réel en mélange ou non à T et P : le même gaz, parfait, pur à T et  $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- pour un **liquide ou un solide** en mélange ou non à T et P : le même liquide ou solide, pur, à T et  $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- pour un **soluté** à c, T et P : le même soluté en solution infiniment diluée extrapolé à  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , à T et  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

2.

Nombre de paramètres intensifs :  $X = 5$

T, P,  $x(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$ ,  $x(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$ ,  $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}))$

Nombre de relations entre ces paramètres intensifs :  $Y = 2$

1 phase donne  $x(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) + x(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) = 1$

1 équilibre qui donne 1 loi d'action des masses

$$v = X - Y$$

**La variance vaut 3.**

**Il faut fixer 3 paramètres intensifs (T, P et une fraction molaire au choix) pour que l'état du système soit parfaitement défini.**

Si les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique, comme ils sont dans la même phase, il y a une relation supplémentaire :  $x(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = x(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$

**La variance réduite vaut désormais 2. Il suffit de fixer 2 paramètres (T et P) pour que l'état du système soit parfaitement défini.**

3.

à l'équilibre  $Q = K^\circ$

$$\frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{P^\circ}$$

$$\text{avec } Q = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{\frac{P(\text{C}_2\text{H}_4)}{P^\circ} \cdot \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P^\circ}}$$

$$\text{on obtient : } \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot P^\circ}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = K^\circ$$

4.

par la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ_{(298)} = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$

$$\Delta_r H^\circ_{(298)} = -45,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ$  est indépendant de T.

$$\Delta_r H^\circ_{(400)} = -45,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ , la transformation est **exothermique**, elle libère de l'énergie thermique.

$$\Delta_r S^\circ_{(298)} = S_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_r S^\circ_{(298)} = -125,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r S^\circ$  est indépendant de T.

$$\Delta_r S^\circ_{(400)} = -125,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans le sens direct, il y a **diminution du nombre d'espèces gazeuses** (2 à 1) donc l'**ordre augmente** ce qui est cohérent avec  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

5.

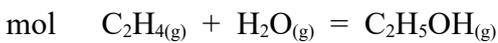
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ_{(400)} = 4,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ$$

$$K_1 = 0,26$$

6.1.



$$\text{EI} \quad n \quad n \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n-\xi \quad n-\xi \quad \xi$$

$$=n(1-\alpha) \quad =n(1-\alpha) \quad =n\alpha$$

d'après l'énoncé  $\alpha = \xi/n$

$$\text{d'après 3., à l'équilibre : } \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot P^\circ}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = K^\circ$$

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

$$n_{\text{gaz}} = n \cdot (2-\alpha)$$

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot n_{\text{gaz}} \cdot P^\circ}{n(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot P} = K^\circ$$

$$\text{On obtient la relation : } \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{P^\circ}{P} = K^\circ .$$

6.2.

$$P = P^\circ ; K^\circ = K_1$$

On peut développer pour tomber sur l'équation du 2° degré :

$$(1+K_1) \cdot \alpha^2 - 2 \cdot (1+K_1) \cdot \alpha + K_1 = 0$$

ou bien utiliser le solveur pour résoudre.

$$\alpha_{\text{eq1}} = 0,11$$

7.1.

Partant d'un état d'équilibre  $Q = K^\circ$ .

D'après la loi de Van't Hoff  $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$

Si la température augmente alors  $dT > 0$ .

Comme  $\Delta_r H^\circ < 0$ , il vient  $d \ln K^\circ < 0$ .

$\ln K^\circ$  diminue,  $\ln$  étant une fonction croissante,  $K^\circ$  diminue.

On a  $Q > K^\circ$ .

Le système évolue dans le sens indirect.

**Quand on augmente la température, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.**

**7.2.**

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H^\circ_{(550)} = -45,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ_{(550)} = -125,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\cdot\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ_{(550)} = 23,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R\cdot T\cdot\ln K^\circ$$

$$K_2 = 6,1\cdot 10^{-3}$$

Il faut désormais résoudre :  $(1+K_2)\cdot\alpha^2 - 2\cdot(1+K_2)\cdot\alpha + K_2 = 0$

$$\alpha_{\text{eq}2} = 3,0\cdot 10^{-3}$$

Rem :  $\alpha_{\text{eq}2} < \alpha_{\text{eq}1}$  ce qui est cohérent avec **7.1.**

**8.1.**

Partant d'un état d'équilibre  $Q = K^\circ$ .

$$\text{D'après 6.1., } Q = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot n_{\text{gaz}}}{n(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot n(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{P^\circ}{P}$$

Si on augmente la pression alors Q diminue.

On a  $Q < K^\circ$ .

Le système évolue dans le sens direct.

**Quand on augmente la pression, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.**

**8.2.**

Il faut désormais résoudre :  $\frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{P^\circ}{P} = K^\circ$  avec  $P = P_3 = 10 \text{ bar}$  et  $K^\circ = K^\circ_1$ .

$$(1+K_1\cdot P_3/P^\circ)\cdot\alpha^2 - 2\cdot(1+K_1\cdot P_3/P^\circ)\cdot\alpha + K_1\cdot P_3/P^\circ = 0$$

$$\alpha_{\text{eq}3} = 0,47$$

Rem :  $\alpha_{\text{eq}3} > \alpha_{\text{eq}1}$  ce qui est cohérent avec **8.1.**

**9.**

On travaille à 300 °C ce qui est une **température relativement élevée donc en contradiction avec la conclusion de 7.1.** C'est pour des **raisons cinétiques** afin d'avoir une vitesse de réaction élevée.

On travaille à 70 bar ce qui est une **pression élevée en accord avec la conclusion de 8.1.**

**Correction Problème n°4 : Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux (Centrale-Supélec MP 2007)**

**1.1.**

loi de Van't Hoff :  $d\ln K^\circ/dT = \Delta_r H^\circ/RT^2$

or  $d\ln K^\circ = dK^\circ/K^\circ$

il vient  $dK^\circ/K^\circ = \Delta_r H^\circ/RT^2 \times dT$

soit  $\Delta_r H^\circ = RT^2/dT \times dK^\circ/K^\circ$  avec  $dT = +1 \text{ K}$  et  $dK^\circ/K^\circ = (-0,36)/100$

$$\Delta_r H^\circ = 8,31 \times 1100^2 / 1 \times (-0,36)/100$$

$$\Delta_r H^\circ = -36,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**1.2.**

Par la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$

$$\Delta_r H^\circ = 0 + (-393,1) - (-110,4) - (-241,8)$$

$$\Delta_r H^\circ = -40,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est calculée à 298 K tandis que la valeur de la question 1.1. est calculée à 1100 K.

**La différence s'explique par le fait que l'approximation d'Ellingham n'est pas valable sur un trop grand domaine de température.**  $\Delta_r H^\circ$  dépend légèrement de T.

**2.1.**



mol	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$=$	$\text{H}_{2(g)}$	$+$	$1/2 \text{O}_{2(g)}$	$K^\circ_2$
EI	n		0		0	
EFeq	n-ξ		ξ		0,5ξ	

On pose  $\alpha = \xi/n$ .

À l'équilibre :  $K^\circ_2 = Q_{EFeq} = (P(\text{H}_2)/P^\circ) \times (P(\text{O}_2)/P^\circ)^{1/2} / (P(\text{H}_2\text{O})/P^\circ)$

$$P_i = x_i \cdot P = n_i/n_{\text{gaz}} \cdot P$$

$$\text{avec } n_{\text{gaz}} = n + 0,5\xi = n \cdot (1 + 0,5\alpha)$$

$$K^\circ_2 = (n(\text{H}_2) \cdot n(\text{O}_2)^{1/2}) / (n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n_{\text{gaz}}^{1/2}) \times (P/P^\circ)^{1/2}$$

$$\text{On obtient } K^\circ_2 = \frac{0,5^{0,5} \alpha^{1,5}}{(1-\alpha) \cdot (1+0,5\alpha)^{1/2}} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{1/2}$$

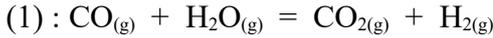
$$\alpha = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ et } P = 1,0 \text{ bar donnent } K^\circ_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$$

mol	$\text{CO}_{2(g)}$	$=$	$\text{CO}_{(g)}$	$+$	$1/2 \text{O}_{2(g)}$	$K^\circ_3$
EI	n		0		0	
EFeq	n-ξ		ξ		0,5ξ	

Le tableau d'avancement est complètement identique, on obtient de même

$$K^\circ_3 = \frac{0,5^{0,5} \alpha^{1,5}}{(1-\alpha) \cdot (1+0,5\alpha)^{1/2}} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{1/2}$$

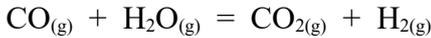
$$\alpha = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ et } P = 1,0 \text{ bar donnent } K^\circ_3 = 7,4 \cdot 10^{-6}$$

**2.2.**

(1) = (2) – (3)

soit  $K^\circ_1 = K^\circ_2 / K^\circ_3$

**$K^\circ_1 = 0,31$**

**3.1.**

à l'équilibre  $K^\circ_1 = Q = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{H}_2)}{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})}$

$P_i = x_i \cdot P$

soit  $K^\circ_1 = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}$

On a aussi :

$x(\text{H}_2\text{O}) = r \cdot x(\text{CO})$

les 4 espèces étant dans la même phase :  $x(\text{CO}) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2) = 1$ initialement  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  ne sont pas présents donc à l'équilibre  $x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2)$ 

$K^\circ_1 = \frac{x(\text{CO}_2)^2}{r \cdot x(\text{CO})^2}$

$x(\text{CO}) + r \cdot x(\text{CO}) + 2 \cdot x(\text{CO}_2) = 1$

$x(\text{CO}_2) = (1 - (1+r) \cdot x(\text{CO})) / 2$

$K^\circ_1 = \frac{(1 - (1+r) \cdot x(\text{CO}))^2}{4 \cdot r \cdot x(\text{CO})^2}$

**3.2.**

$x(\text{CO}_2) = \frac{(1 - (1+r) \cdot x(\text{CO}))}{2}$

$K^\circ_1 = \frac{(1 - (1+r) \cdot x(\text{CO}))^2}{4 \cdot r \cdot x(\text{CO})^2}$  donne  $4 \cdot r \cdot K^\circ_1 \cdot x(\text{CO})^2 = (1 - (1+r) \cdot x(\text{CO}))^2$

soit  $2 \cdot (r \cdot K^\circ_1)^{1/2} \cdot x(\text{CO}) = 1 - (1+r) \cdot x(\text{CO})$

soit  $x(\text{CO}) = \frac{1}{1+r+2 \cdot (r \cdot K^\circ_1)^{1/2}}$

en injectant dans l'expression de  $x(\text{CO}_2)$  et après simplification, on obtient :

$x(\text{CO}_2) = \frac{(r \cdot K^\circ_1)^{1/2}}{1+r+2 \cdot (r \cdot K^\circ_1)^{1/2}}$

On cherche la valeur de  $r$  qui maximise  $x(\text{CO}_2)$  soit  $dx(\text{CO}_2)/dr = 0$ 

$$\frac{dx(\text{CO}_2)}{dr} = \frac{\frac{K_1^{\circ 1/2}}{2 \cdot r^{1/2}} \cdot (1+r+2 \cdot (r \cdot K_1^{\circ})^{1/2}) - (r \cdot K_1^{\circ})^{1/2} \cdot (1+2 \cdot \frac{K_1^{\circ 1/2}}{2 \cdot r^{1/2}})}{(1+r+2 \cdot (r \cdot K_1^{\circ})^{1/2})^2}$$

en annulant le numérateur, il vient :

$$1+r+2.(r.K^{\circ}_1)^{1/2}=2.r.(1+\frac{K^{\circ}_1}{r^{1/2}})$$

$$\text{soit } 1+r+2.(r.K^{\circ}_1)^{1/2}=2.r+2.(r.K^{\circ}_1)^{1/2}$$

$$\text{soit } r = 1$$

**Ce sont les proportions stœchiométriques ( $r = 1$ ) qui permettent de maximiser la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre.**

#### 4.1.

mol	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	=	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_{2(g)}$		$\text{N}_{2(g)}$
EI	10		n		30		0		40
EF	$10-\xi$		$n-\xi$		$30+\xi$		$\xi$		40

$$\text{à l'équilibre } K^{\circ}_1 = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}$$

$$x_i = n_i/n_{\text{gaz}}$$

$$\text{d'où } K^{\circ}_1 = \frac{n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(30+\xi) \cdot \xi}{(10-\xi) \cdot (n-\xi)}$$

il ne reste que 1 % du CO initial soit  $10-\xi = 1/100 \times 10 = 0,1$  donc  $\xi = 9,9$  mol

$$n = \xi + \frac{(30+\xi) \cdot \xi}{(10-\xi) \cdot K^{\circ}_1} \text{ avec } \xi = 9,9 \text{ mol et } K^{\circ}_1 = 0,31$$

$$n = 1,28 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

**Il faut ajouter  $1,28 \cdot 10^4$  mol de  $\text{H}_2\text{O}$  pour déplacer l'équilibre pour qu'il ne reste que 1 % de CO.**

Il faut introduire 1300 fois plus de  $\text{H}_2\text{O}$  que de CO initial.

**L'excès est très important** et le procédé paraît au premier abord peu rentable.

Néanmoins, l'eau est une **ressource disponible** et surtout **l'eau n'ayant pas réagi peut facilement être séparée du mélange gazeux final** en la liquéfiant et ainsi être **à nouveau utilisée**.

#### 4.2.

à l'état final :

$$n(\text{CO}) = 0,1 \text{ mol ; } n(\text{H}_2\text{O}) = 1,28 \cdot 10^4 \text{ mol ; } n(\text{CO}_2) = 39,9 \text{ mol ;}$$

$$n(\text{H}_2) = 9,9 \text{ mol ; } n(\text{N}_2) = 40 \text{ mol}$$

$$n_{\text{gaz}} = 1,28 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

$$P_i = n_i/n_{\text{gaz}} \times P \text{ avec } P = 1,0 \text{ bar}$$

$$P(\text{CO}) = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ bar}$$

$$P(\text{CO}_2) = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$P(\text{H}_2) = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$P(\text{N}_2) = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$