

<b>DS n°2 – CORRECTION</b> <b>SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE</b>
--

**Correction Problème n°1 : Étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique (Centrale-Sup'Elec PC 2012)**

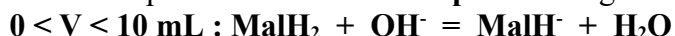
**A1.**

MalH<sub>2</sub> : **acide (Z)-but-2-ènedioïque**

FumH<sub>2</sub> : **acide (E)-but-2-ènedioïque**

**A.2.1.**

La courbe présente **deux sauts de pH**. Ceci signifie que **les deux acidités sont dosées successivement**.



à la 1<sup>ère</sup> équivalence :  $n(\text{MalH}_2)/1 = n(\text{OH}^-)/1$

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{E1}$$

$$C_0 = 0,1 \times 10 / 100$$

$$C_0 = \mathbf{0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**A.2.2.**

$$\text{pH} = \text{pK}_{A2} + \log\left(\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{A2} \text{ quand } [\text{MalH}^-] = [\text{Mal}^{2-}]$$

ceci est valable à la 2<sup>ème</sup> demi-équivalence pour  $V = 15,0 \text{ mL}$

Par lecture graphique,  $\text{pH} = 6,5$

$$\mathbf{\text{pK}_{A2} = 6,5}$$

**A.2.3.**

On remarque qu'à la 1<sup>ère</sup> demi-équivalence, pour  $V = 5,0 \text{ mL}$ , on n'a pas  $\text{pH} = 1,8$ .

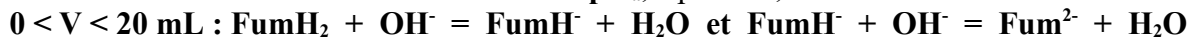
Initialement à  $V = 0 \text{ mL}$ , le  $\text{pH}$  est déjà supérieur à  $\text{pK}_{A1} = 1,8$ . **Ceci signifie qu'initialement, l'acide maléique MalH<sub>2</sub> est déjà bien dissocié en MalH<sup>-</sup>.**

**On ne peut pas retrouver simplement le  $\text{pK}_{A1}$  car il est trop faible.**

**A.3.**

La courbe de suivi pH-métrique ne présente qu'**un seul saut**. Ceci signifie que **les deux acidités de l'acide fumarique sont dosées simultanément**.

C'est cohérent avec le **faible écart des deux  $\text{pK}_a$** ,  $\Delta\text{pK}_a = 1,5 < 2$ .



**A.4.1.**

On dose :

$$\text{MalH}_2 : \text{pK}_{a1} = 1,8 \text{ et } \text{pK}_{a2} = 6,5$$

$$\text{FumH}_2 : \text{pK}_{a1'} = 3,0 \text{ et } \text{pK}_{a2'} = 4,5$$

La 1<sup>ère</sup> acidité de MalH<sub>2</sub> et les deux de FumH<sub>2</sub> sont dosées simultanément (car les  $\text{pK}_a$  sont proches) entre 0 et  $V_{E1} = 14,5 \text{ mL}$ .

La 2<sup>ème</sup> acidité de MalH<sub>2</sub> est dosée ensuite entre  $V_{E1} = 14,5 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 21,0 \text{ mL}$ .

à la 1<sup>ère</sup> équivalence :  $n(\text{MalH}_2) + 2.n(\text{FumH}_2) = n(\text{OH}^-)$

$$(1) \quad C_M \cdot V'_0 + 2 \cdot C_F \cdot V'_0 = C \cdot V_{E1}$$

à la 2<sup>ème</sup> équivalence :  $n(\text{MalH}_2) = n(\text{OH}^-)$

$$(2) \quad C_M \cdot V'_0 = C \cdot (V_{E2} - V_{E1})$$

(2) donne  $C_M = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

puis (1) donne  $C_F = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

#### A.4.2.

**La détermination de  $V_{E1}$  par la méthode de la dérivée est peu précise car le saut de pH est très étalé.**

En revanche,  $V_{E2}$  est précis.

Il est donc possible de déterminer  $C_M + C_F$  précisément grâce à  $V_{E2}$ , mais pour avoir les valeurs de chaque concentration, il faut  $V_{E1}$ .

**Cette méthode est donc peu précise.**

#### B1.

**Pour réaliser une recristallisation, il faut dissoudre la totalité du mélange (solide+impuretés) dans le minimum de solvant au reflux. Puis laisser refroidir la solution. La solide va alors recristalliser (puisque'il est à saturation), les impuretés restant en solution (loin de la saturation). On récupère enfin le solide pur par filtration.**

#### B2.

$$A_{(s)} = A_{(solution)} \quad K$$

$$K = [A_{(solution)}] / c^\circ$$

On constate que les trois solubilités augmentent quand la température augmente.

Les constantes de solubilité  $K$  sont donc des fonctions croissantes de  $T$ .

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

$\ln K$  augmente avec  $T$ , donc  $d(\ln K)/dT > 0$  soit  $\Delta_r H^\circ > 0$

**La dissolution est endothermique.**

#### B3.

**Pour expliquer la solubilité d'une espèce il est nécessaire de comparer les interactions intermoléculaires au sein de l'espèce solide et les interactions intermoléculaires entre l'espèce et l'eau.**

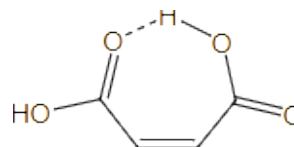
MalH<sub>2</sub> est polaire, FumH<sub>2</sub> est apolaire.

Mais les deux espèces sont protiques et peuvent réaliser des liaisons H, il convient d'étudier cet aspect qui prédomine sur la polarité.

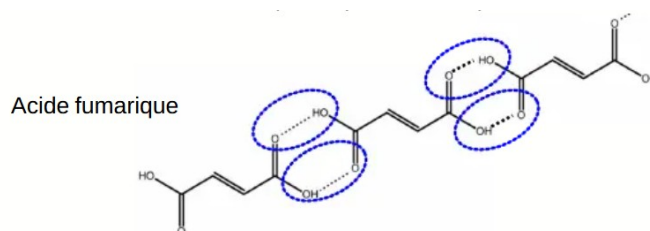
**MalH<sub>2</sub> comme FumH<sub>2</sub> peuvent réaliser des liaisons H avec l'eau (avec les fonctions acides carboxyliques).**

**MalH<sub>2</sub> peut réaliser une liaison H intramoléculaire**, ce qui empêche la formation de liaisons H intermoléculaires au sein du solide.

**La cohésion au sein de la phase solide de MalH<sub>2</sub> est donc faible** contrairement à celle de FumH<sub>2</sub> qui peut réaliser des liaisons H intermoléculaires.



**MalH<sub>2</sub> est donc plus soluble que FumH<sub>2</sub> car la cohésion au sein du solide est plus faible.**



**B4.1.**

On solubilise à 100°C.

pour 10,0 g de FumH<sub>2</sub>, il faut  $V_1 = 10/100 = 0,1$  L

pour 1,0 g de MalH<sub>2</sub>, il faut  $V_2 = 1/4000 = 2,5 \cdot 10^{-4}$  L

$$V_{\min} = V_1 + V_2$$

$$V_{\min} = \mathbf{100 \text{ mL}}$$

**B.4.2.**

à 25 °C, pour FumH<sub>2</sub>,  $s = 7 \text{ g.L}^{-1}$

avec 0,100 L, il reste 0,7 g en solution.

**On récupère 9,3 g de FumH<sub>2</sub> solide sur les 10 g.**

à 25 °C, pour MalH<sub>2</sub>,  $s = 790 \text{ g.L}^{-1}$

avec 0,100 L, il peut y avoir 79 g en solution. Les 1 g de MalH<sub>2</sub> restent donc en solution.

**Le solide obtenu est de l'acide fumarique pur.**

**B.4.3.**

Si on utilise un volume d'eau supérieur à  $V_{\min}$ , il restera plus d'acide fumarique en solution et donc **on récupérera moins d'acide fumarique solide** (le rendement sera moins bon).

**B5.**

Dans  $V_{\min}$ , la masse maximale d'acide benzoïque soluble à 25 °C est  $m = V_{\min} \times s = 0,1 \times 2,4 = 0,24$  g.

**Pour récupérer de l'acide fumarique pur, il faut  $m < 0,240$  g d'acide benzoïque.**

**Correction Problème n°2 : Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable (E3A PSI 2022)**

**Q1.**

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{fructose}) + \Delta_f H^\circ(\text{glucose}) - \Delta_f H^\circ(\text{saccharose}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))$$

$$\Delta_r H^\circ = -1266 - 1273 - (-2226) - (-286)$$

$$\Delta_r H^\circ = -27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{fructose}) + S_m^\circ(\text{glucose}) - S_m^\circ(\text{saccharose}) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))$$

$$\Delta_r S^\circ = 223 + 212 - 360 - 70$$

$$\Delta_r S^\circ = 5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**Q2.**

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

$$\text{on obtient } \Delta_r G^\circ = -28,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT\cdot\ln K^\circ$$

$$\text{on obtient } K^\circ = 9,9\cdot 10^4$$

**$K^\circ > 10^3$ , la réaction est sûrement très avancée.**

**Q3.**

On étudie la réaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

à  $T_{\text{fus}}$ , le système est à l'équilibre  $\Delta_r G(T_{\text{fus}}) = 0$ .

$$\text{or } \Delta_r G(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$$

$$\text{Il vient } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}}) .$$

**Q4.**

Par définition  $x_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} / (n_{\text{eau}} + n_{\text{sucrose}})$

$$x_{\text{eau}} = \frac{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}}{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + \frac{m_{\text{sucrose}}}{M_{\text{sucrose}}}}$$

On étudie la réaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$

pure en mélange

à  $T'_{\text{fus}}$ , le système est à l'équilibre  $\Delta_r G(T'_{\text{fus}}) = 0$ .

$$\text{or } \Delta_r G(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{\text{mélange,liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$$

$$\text{Il vient } \mu_{\text{eau}}^{\text{mélange,liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) .$$

$$\text{or } \mu_{\text{eau}}^{\text{mélange,liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}})$$

$$\text{soit la relation } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}}) .$$

**Q5.**

$$d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} dT$$

par intégration entre  $T_{\text{fus}}$  et  $T'_{\text{fus}}$  (l'entropie molaire étant indépendante de T)

$$\text{il vient } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) \quad (1)$$

$$\text{de même } d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} dT$$

$$\text{donne } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}}) = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) \quad (2)$$

(1) – (2) donne :

$$(\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})) - (\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})) = -(S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} - S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}})(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})$$

$$\text{d'après Q3 : } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$$

$$\text{d'après Q4 : } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}})$$

$$\text{soit } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) = -R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}})$$

il vient :

$$-R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}}) = -(S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} - S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}})(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})$$

$$R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}}) = (\Delta_{\text{fus}} S)(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})$$

$\text{H}_2\text{O}(s) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$  (pour l'eau pure)

à l'équilibre à  $T_{\text{fus}}$  :  $\Delta_{\text{fus}} G = 0$  or  $\Delta_{\text{fus}} G = \Delta_{\text{fus}} H - T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} S$

$$\Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}$$

$$R \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln(x_{\text{eau}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})$$

soit l'expression demandée :  $(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) \cdot \Delta_{\text{fus}} H = R \cdot T_{\text{fus}} \cdot T'_{\text{fus}} \cdot \ln x_{\text{eau}}$

**Q6.**

$$T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}} = \frac{R \cdot T_{\text{fus}} \cdot T'_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}} H} \cdot \ln x_{\text{eau}}$$

$\ln x_{\text{eau}} = \ln(1 - x_{\text{sucré}}) \approx -x_{\text{sucré}}$  (développement limité à l'ordre 1)

$$T_{\text{fus}} \times T'_{\text{fus}} \approx T_{\text{fus}}^2$$

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \cdot x_{\text{sucré}}$$

soit  $T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = K x_{\text{sucré}}$  avec  $K = \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H}$

**Q7.**

$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = + 1,5 \text{ K}$  (la température de fusion s'abaisse de 1,5 K)

$T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$  et  $\Delta_{\text{fus}}H = 6,01 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

le calcul donne  $x_{\text{sucré}} = \mathbf{0,0145}$

$$x_{\text{eau}} = 1 - x_{\text{sucré}}$$

$$\text{or } x_{\text{eau}} = \frac{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}}{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + \frac{m_{\text{sucré}}}{M_{\text{sucré}}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{sucré}}}{m_{\text{eau}}} \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{sucré}}}}$$

$$\frac{m_{\text{sucré}}}{m_{\text{eau}}} \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{sucré}}} = \frac{1}{x_{\text{eau}}} - 1$$

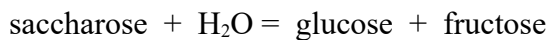
$$M_{\text{sucré}} = \frac{\frac{m_{\text{sucré}}}{m_{\text{eau}}} \cdot M_{\text{eau}}}{\frac{1}{x_{\text{eau}}} - 1} = \frac{\frac{m_{\text{sucré}}}{m_{\text{eau}}} \cdot M_{\text{eau}}}{\frac{1}{1 - x_{\text{sucré}}} - 1}$$

solution à 15 % en masse en sucre :

sur 100 g de sirop il y a donc 15 g de sucre et 85 g d'eau :  $m_{\text{sucré}}/m_{\text{eau}} = 15/85$

Il vient  $M_{\text{sucré}} = \mathbf{215 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ .

**Q8.**



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

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

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

$$\text{avec } \alpha = \xi/\xi_{\text{max}} = \xi/n$$

$$n_{\text{total}} = n + \xi = n(1 + \alpha)$$

$$M_{\text{sucré}} = x_{\text{saccharose}} \cdot M_{\text{saccharose}} + x_{\text{glucose}} \cdot M_{\text{glucose}} + x_{\text{fructose}} \cdot M_{\text{fructose}}$$

$$M_{\text{sucré}} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha) \times M_{\text{saccharose}} + \alpha/(1 + \alpha) \times M_{\text{glucose}} + \alpha/(1 + \alpha) \times M_{\text{fructose}}$$

$$(1 + \alpha) \cdot M_{\text{sucré}} = (1 - \alpha) \times M_{\text{saccharose}} + \alpha \times M_{\text{glucose}} + \alpha \times M_{\text{fructose}}$$

$$\alpha = (M_{\text{saccharose}} - M_{\text{sucré}})/(M_{\text{sucré}} + M_{\text{saccharose}} - M_{\text{glucose}} - M_{\text{fructose}})$$

$$\alpha = \mathbf{0,645}$$

$$x_{\text{saccharose}} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha)$$

$$x_{\text{saccharose}} = \mathbf{0,216 \text{ soit } 22 \%}$$

$$w_{\text{saccharose}} = m_{\text{saccharose}}/m_{\text{sucré}}$$

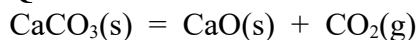
$$w_{\text{saccharose}} = (n_{\text{saccharose}} \cdot M_{\text{saccharose}})/(n_{\text{sucré}} \cdot M_{\text{sucré}})$$

$$w_{\text{saccharose}} = x_{\text{saccharose}} \cdot M_{\text{saccharose}}/M_{\text{sucré}}$$

$$w_{\text{saccharose}} = \mathbf{0,344 \text{ soit } 34 \%}$$

**Correction Problème n°3 : Décomposition thermique du carbonate de calcium (CCP Concours National Deug 2014)**

**Q1a.**



à l'équilibre  $Q = K^\circ$  avec  $Q = (P_{\text{CO}_2}/P^\circ) \times 1/1 = (P/P^\circ)$

$\text{CO}_2$  est le seul gaz

$$\Delta_r G^\circ = -R.T.\ln K^\circ = -R.T.\ln(P/P^\circ)$$

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

$$\text{soit } \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ = -R.T.\ln(P/P^\circ)$$

il y a deux équilibres et en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham ( $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendants de la température), il vient :

$$\Delta_r H^\circ - T_1.\Delta_r S^\circ = -R.T_1.\ln(P_1/P^\circ) \quad (1)$$

$$\Delta_r H^\circ - T_2.\Delta_r S^\circ = -R.T_2.\ln(P_2/P^\circ) \quad (2)$$

(1) – (2) donne :

$$(T_2 - T_1).\Delta_r S^\circ = R.(T_2.\ln(P_2/P^\circ) - T_1.\ln(P_1/P^\circ))$$

$$\Delta_r S^\circ = R/(T_2 - T_1) \times (T_2.\ln(P_2/P^\circ) - T_1.\ln(P_1/P^\circ))$$

$T_2 \times (1) - T_1 \times (2)$  donne :

$$(T_2 - T_1).\Delta_r H^\circ = R.T_1.T_2.(\ln(P_2/P^\circ) - \ln(P_1/P^\circ))$$

$$\Delta_r H^\circ = R.T_1.T_2/(T_2 - T_1) \times \ln(P_2/P_1)$$

**Q1b.**

$$\Delta_r S^\circ = 159 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = 179 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**Q2.**

on a établi  $\Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ = -R.T.\ln(P/P^\circ)$

il vient  **$P = 0,107 \text{ bar}$**

**On retrouve la valeur attendue.**

**Q3a.**

$$Q = P/P^\circ \text{ et } K^\circ = P_{\text{eq}}/P^\circ$$

si  **$P < P_{\text{eq}}$**  alors  **$Q < K^\circ$**

**Le système veut évoluer dans le sens direct** donc il n'y a pas de réaction entre  $\text{CaO}(\text{s})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

**Q3b.**

à l'équilibre :  $P_{\text{eq}}.V = n.R.T$

$$n = (P_{\text{eq}}.V)/(R.T)$$

$$n = (0,106.10^5 \times 10.10^{-3}) / (8,31 \times 1008)$$

$$n = 1,3.10^{-2} \text{ mol}$$

**Q3c.**

si  $n < 1,3 \cdot 10^{-2}$  mol

alors  $P < P_{eq}$  le système est en repos chimique

**$P = n \cdot R \cdot T / V$  ;  $P$  est une fonction linéaire de  $n$ .**

si  $n > 1,3 \cdot 10^{-2}$  mol

Le système peut atteindre l'équilibre.



EI      0,1              n              0

EF      0,1- $\xi$            n- $\xi$             $\xi$

$$n - \xi = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{soit } \xi = n - 1,3 \cdot 10^{-2}$$

pour être à l'équilibre, CaO doit être présent :  $0,1 - \xi > 0$

$$0,1 - (n - 1,3 \cdot 10^{-2}) > 0$$

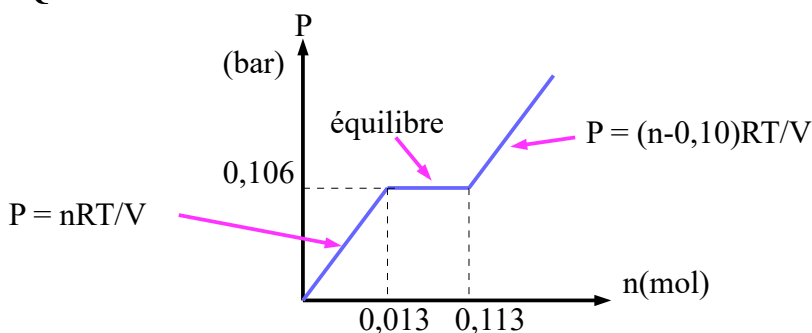
$$n < 0,113 \text{ mol ; } P = P_{eq}$$

si  $n > 0,113$  mol, CaO est entièrement consommé, le système ne peut pas atteindre l'équilibre.

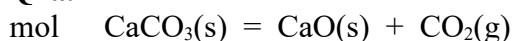
$$\xi = 0,10 \text{ mol}$$

**$P = (n - 0,10) \cdot R \cdot T / V$  ;  $P$  est une fonction affine de  $n$ .**

**Q3d.**



**Q4a.**



EI      0,1              0              0

EF      0,1- $\xi$             $\xi$                $\xi$

à l'équilibre  $\xi = 0,013$  mol

Le système peut donc atteindre l'équilibre car il y a initialement assez de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

**Il reste du  $\text{CaCO}_3$  à l'équilibre, la dissociation n'est pas totale.**

**Q4b.**

L'état final est un état d'équilibre donc  **$P = P_{eq} = 0,106$  bar.**

**Q4c.**

$$n(\text{CaCO}_3) = 1 - \xi$$

$$n(\text{CaCO}_3) = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

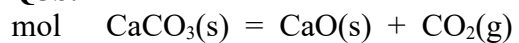
$$n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2) = \xi$$

$$n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

**Q5a.**

$n(\text{CO}_2) = 0,113 \text{ mol} > n(\text{CO}_2)_{eq}$  donc  $P > P_{eq}$  soit  **$Q > K^\circ$**

Le sens évolution dans **le sens indirect (donc de consommation de  $\text{CO}_2$ )**.

**Q5b.**

$$\text{EI} \quad 0,087 \quad 0,013 \quad 0,113$$

$$\text{EF} \quad 0,087+\xi \quad 0,013-\xi \quad 0,113-\xi$$

Pour atteindre à nouveau l'équilibre ( $n(\text{CO}_2) = 0,013 \text{ mol}$ ), il faut  $\xi = 0,10 \text{ mol}$ .

Ce n'est pas possible car CaO ne serait pas présent.

CaO est un réactif limitant qui fixe l'avancement :  $\xi = 0,013 \text{ mol}$

**À l'état final :**

**$n(\text{CaCO}_3) = 0,10 \text{ mol}$  ;  $n(\text{CO}_2) = 0,10 \text{ mol}$  et  $n(\text{CaO}) = 0 \text{ mol}$**

**Correction Problème n°4 : Composés électrochromiques dérivés du molybdène (E3A MP 2011)**

**D1a.**



$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_f H^\circ_i$$

$$\Delta_r H^\circ = 1 \times (-745,1) + 2 \times (-296,8) - 1 \times (-235,1)$$

$$\Delta_r H^\circ(298) = -1104 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ$  est indépendant de la température.

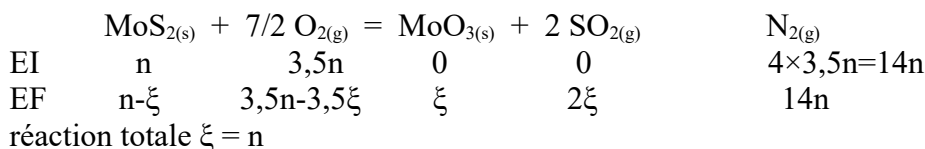
$$\Delta_r H^\circ(700) = -1104 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**D1b.**

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

**La réaction est exothermique.**

**D1c.**



état A  
réactifs à T = 700 K

état B  
produits à T<sub>F</sub>

état C  
produits à T = 700 K

$$\Delta H_{AB} = Q_{AB} \text{ (isobare)}$$

$$Q_{AB} = 0 \text{ (transformation rapide considérée adiabatique)}$$

$$\Delta H_{AB} = 0$$

On considère un chemin fictif pour aller de A à B :

AC : réaction isotherme et isobare

puis CB : échauffement isobare des espèces présentes en C jusqu'à T<sub>F</sub>.

$$\Delta H_{AB} = \Delta H_{AC} + \Delta H_{CB}$$

$$\Delta H_{AC} = n \cdot \Delta_r H^\circ(700) \text{ (réaction isobare et isotherme)}$$

$$\Delta H_{CB} = \sum n_i C_{p,i}^\circ \Delta T$$

$$n \cdot \Delta_r H^\circ(700) + \sum n_i C_{p,i}^\circ \Delta T = 0$$

$$n \cdot \Delta_r H^\circ(700) + (n \cdot C_{p,MoO_3}^\circ + 2 \cdot n \cdot C_{p,SO_2}^\circ + 14 \cdot n \cdot C_{p,N_2}^\circ) \cdot \Delta T = 0$$

$$\Delta T = -(-1104 \cdot 10^3) / (75,0 + 2 \times 39,9 + 14 \times 29,1) = 1964$$

$$T_F = 1964 + 700$$

$$T_F = 2664 \text{ K}$$

**D2a.**



$$\Delta_r G^\circ_2(800) = -85600 - 26,7 \times 800 = -106960 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_2(800) = -RT \cdot \ln K^\circ_2(800)$$

$$\text{d'où } K^\circ_2(800) = 9,7 \cdot 10^6$$

**D2b.**

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q = RT \ln (Q/K^\circ)$$

$$Q = P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2) \quad \text{l'activité des solides valant 1.}$$

Comme initialement il n'y a pas de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $Q = 0$ .

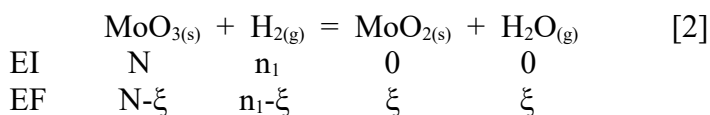
$$Q/K^\circ = 0$$

$$\ln(Q/K^\circ) = -\infty$$

$$\text{donc } \Delta_r G < 0$$

D'après la condition d'évolution spontanée  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ , on a  $d\xi > 0$ .

Le système évolue spontanément dans le sens direct. **La réaction démarre instantanément.**



on se place à l'équilibre à la disparition du dernier grain de  $\text{MoO}_{3(s)}$  :  $\xi = N$

$$Q = P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2) = K^\circ_2$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = N/n_1 \cdot P \text{ et } P(\text{H}_2) = (n_1-N)/n_1 \cdot P$$

$$N/(n_1-N) = K^\circ_2$$

$$n_1 = (1+K^\circ_2)/K^\circ_2 \times N$$

$$n_1 = N$$

Pour consommer la totalité de  $\text{MoO}_3$  ( $\xi=N$ ), il faut introduire  $n_1 = N$  mol de  $\text{H}_2$ .

$$n_1 = N$$

Rem (autre possibilité de réponse) :

$$K^\circ_2 = 9,7 \cdot 10^6 > 10^4 \text{ la réaction peut être considérée comme quantitative.}$$

on obtient  $n_1 = N$

mais il est nécessaire de vérifier qu'elle est bien quantitative

$$K^\circ_2 = N/(n_1-N) = N/\varepsilon$$

$\varepsilon = N/K^\circ_2 < N/10$  donc l'hypothèse quantitative est validée

**D2c.**



$$\Delta_r G^\circ_3(1000) = 105300 - 98,6 \times 1000 = 6700 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_3(1000) = -RT \ln K^\circ_3(1000)$$

$$\text{d'où } K^\circ_3(1000) = 0,45$$

**D2d.**



$$Q = P(\text{H}_2\text{O})^2/P(\text{H}_2)^2 \quad \text{l'activité des solides valant 1.}$$

Initialement,  $\text{H}_2\text{O}$  est présent (issu de [2]) et  $\text{H}_2$  est présent en infime quantité d'où  $Q = +\infty$

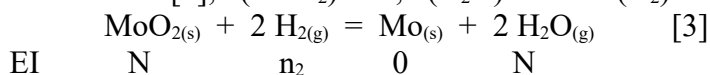
$$\Delta_r G = RT \ln (Q/K^\circ)$$

$$\Delta_r G > 0$$

D'après la condition d'évolution spontanée  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ , on a  $d\xi < 0$ .

Le système évolue spontanément dans le sens indirect. **La réaction ne démarre donc pas instantanément.**

À l'issue de [2],  $n(\text{MoO}_2) = N$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = N$  et  $n(\text{H}_2) = n_2$



$Q = P(\text{H}_2\text{O})^2/P(\text{H}_2)^2$  l'activité des solides valant 1.

$P(\text{H}_2\text{O}) = N/(n_2+N) \cdot P$  et  $P(\text{H}_2) = n_2/(n_2+N) \cdot P$

$$Q = (N/n_2)^2$$

$$\Delta_r G_3 = RT \ln (Q/K^{\circ}_3)$$

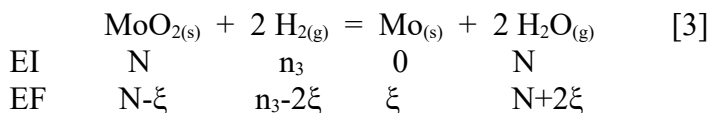
Pour que la réaction démarre, il faut  $\Delta_r G_3 < 0$ , soit  $Q/K^{\circ}_3 < 1$ .

$$K^{\circ}_3 > Q = (N/n_2)^2$$

$$n_2 > \frac{N}{\sqrt{K^{\circ}_3}}$$

**Pour assurer le démarrage, il faut  $n_2 > 1,5.N$ .**

**D2e.**



$K^{\circ}_3 = 0,45$  donc cette réaction ne peut pas être considérée comme totale.

On souhaite consommer  $\text{MoO}_2$ , soit  $N-\xi=0$ ,  $\xi = N$

$$K^{\circ}_3 = P(\text{H}_2\text{O})^2/P(\text{H}_2)^2$$

avec  $P(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})/n_{\text{gaz}} \cdot P$  et  $P(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)/n_{\text{gaz}} \cdot P$

on obtient  $K^{\circ}_3 = (n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2))^2$

$$K^{\circ}_3 = (3N/(n_3-2N))^2$$

$$n_3 = 2N + \frac{3N}{\sqrt{K^{\circ}_3}} = N \cdot \left( 2 + \frac{3}{\sqrt{K^{\circ}_3}} \right)$$

**Pour réduire la totalité de  $\text{MoO}_2$ , il faut ajouter  $n_3 = 6,5.N$ .**

**D2f.**

Il faut réaliser les réactions [2] et [3] :

$$n(\text{H}_2) = n_1 + n_3 = 7,5.N$$

$$N = n(\text{MoO}_3) = m(\text{MoO}_3)/M(\text{MoO}_3) = 3 \cdot 10^6 / (95,9+3 \times 16) = 20,8 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \mathbf{156 \cdot 10^3 \text{ mol}}$$

**D2g.**

La phase gazeuse produite contient l'excédent de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Il faut donc se débarrasser de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  en asséchant la phase gazeuse avant de la réinjecter dans la réacteur.**

En effet, la présence initiale de  $\text{H}_2\text{O}$  va rendre l'étape [2] thermodynamique plus défavorable et augmenter  $n_3$ .