

<b>THERMOCHIMIE REVISIONS</b> .....	<b>2</b>
<b>ANNEE B TD 1</b> L'HEMOGLOBINE, LE DIOXYGENE, LE MONOXYDE DE CARBONE. <b>AVRIL 2003</b> .....	2
<b>ANNEE A TD 1</b> SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ETHANOL. <b>JUIN 1997</b> .....	3
<b>POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITES</b> .....	<b>4</b>
<b>VOLUME PARTIEL MOLAIRE. DECEMBRE 1996</b> .....	4
<b>ANNEE A TD 2</b> COEFFICIENT DE FUGACITE. FUGACITE D'UN GAZ REEL <b>DECEMBRE 1993</b> .....	5
<b>ANNEE B TD 2</b> STABILITE THERMODYNAMIQUE DES COMPOSES DU CARBONE <b>DECEMBRE 1997</b> .....	5
<b>ANNEE A TD 3</b> VARIATION DU POTENTIEL CHIMIQUE AVEC LA PRESSION <b>DECEMBRE 1994</b> .....	6
<b>ANNEE B TD 3</b> LA PRESSION OSMOTIQUE <b>DECEMBRE 1992</b> .....	6
<b>ANNEE A TD 4</b> DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE. <b>DECEMBRE 1996</b> .....	7
<b>ANNEE B TD 4</b> ACTIVITE DE L'EAU PURE LIQUIDE <b>MARS 2000</b> .....	8
ACTIVITE - COEFFICIENT D'ACTIVITE D'UNE SOLUTION REELLE <b>FEVRIER 2005</b> .....	9
CONDITIONS D'EQUILIBRE ENTRE PHASES. <b>JUIN 1995</b> .....	9
GRANDEURS D'ECART A L'IDEALITE <b>DECEMBRE 1995</b> .....	10
<b>DIAGRAMME DE PHASES</b> .....	<b>14</b>
<b>ANNEE A TD 5</b> DISTILLATION D'UN VIN. <b>AVRIL 2004</b> .....	14
<b>ANNEE A TD 6</b> DIAGRAMME D'EQUILIBRE ISOBARE DES MELANGES DE DIOXYGENE ET DE DIAZOTE: <b>JUIN 1994</b> .....	15
<b>ANNEE B TD 6</b> ÉTUDE DU DIAGRAMME BINAIRE LIQUIDE-VAPEUR EAU-ANILINE. <b>SEPTEMBRE 1999</b> .....	16
EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE. <b>MAI 2004</b> .....	17
<b>ANNEE B TD 5</b> DIAGRAMME LIQUIDE-VAPEUR DU MELANGE EAU- ACIDE NITRIQUE <b>JANVIER 2005</b> .....	19
<b>THERMOCHIMIE</b> .....	<b>20</b>
<b>ANNEE A TD 7</b> SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC. <b>JUIN 1996</b> .....	20
<b>ANNEE A TD 8</b> SYNTHÈSE DU METHANOL. <b>AVRIL 1994</b> .....	21
<b>ANNEE A TD 9</b> PRODUCTION DE NOIR DE CARBONE. <b>AVRIL 1998</b> .....	21
<b>ANNEE B TD 9</b> SYNTHÈSE DE L'ACIDE SULFURIQUE <b>JUIN 1998</b> .....	22
<b>ANNEE A TD 10</b> CONVERSION DU METHANE <b>DECEMBRE 2000</b> .....	23
<b>ANNEE B TD 7</b> DISSOCIATION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE. <b>AVRIL 1994</b> .....	24
<b>ANNEE B TD 8</b> DISSOLUTION D'UN GAZ LE DIOXYDE DE CARBONE. <b>SEPTEMBRE 2001</b> .....	24
<b>ANNEE B TD 10</b> CONDITIONS DE PRECIPITATION DU TARTRE. <b>JUIN 2002</b> .....	25
<b>CINETIQUE FORMELLE (REVISIONS)</b> .....	<b>27</b>
<b>ANNEE A TD 11</b> OXYDATION DU PROPAN-2-OL PAR LE DICROMATE DE POTASSIUM. <b>DECEMBRE 1996</b> .....	27
<b>ANNEE B TD 11</b> CINETIQUE DE LA SYNTHÈSE DU PLEXIGLAS <b>DECEMBRE 1995</b> .....	28
<b>ANNEE A TD 12</b> REACTIONS JUMELLES. <b>JUIN 2001</b> .....	29
<b>ANNEE B TD 12</b> SOLVOLYSE DE CHLORURE DE TERTIOBUTYLE <b>DECEMBRE 1997</b> .....	29
ETUDE CINETIQUE D'UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION. <b>AVRIL 2003</b> .....	30
<b>MECANISMES</b> .....	<b>32</b>
<b>ANNEE A TD 13</b> CHLORATION RADICALAIRE. <b>AVRIL 1995</b> .....	32
<b>ANNEE B TD 13</b> SYNTHÈSE DU DIOXYDE D'AZOTE. <b>SEPTEMBRE 2001</b> .....	33
<b>ANNEE A TD 14</b> MONO NITRATION DE COMPOSES AROMATIQUES. <b>JUIN 2003</b> .....	34
<b>ANNEE B TD 14</b> SYNTHÈSE DU BROMURE D'HYDROGENE <b>AVRIL 1994</b> .....	35
<b>ANNEE B TD 15</b> OXYDATION D'UN ALCOOL SECONDAIRE <b>JUIN 1995</b> .....	36
<b>ANNEE A TD 15</b> FERMENTATION ALCOOLIQUE. <b>MAI 2007</b> .....	38
CINETIQUE D'UNE HYDROLYSE. <b>SEPTEMBRE 1999</b> .....	39
ÉTUDE CINETIQUE DE LA CHLORATION DU BENZENE. <b>FEVRIER 1999</b> .....	40
REACTIONS RADICALAIRES DE BROMATION DU PROPENE. <b>JUIN 2002</b> .....	42
<b>ELECTROCHIMIE</b> .....	<b>43</b>
<b>ANNEE A TD 15</b> PREPARATION INDUSTRIELLE DU ZINC. <b>JUIN 2002</b> .....	43
<b>ANNEE A TD 16</b> ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. <b>SEPTEMBRE 2000</b> .....	45
<b>ANNEE A TD 17</b> PREPARATION INDUSTRIELLE DU MANGANESE. <b>SEPTEMBRE 2002</b> .....	46
<b>ANNEE B TD 16</b> ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE <b>JUIN 2005</b> .....	47
<b>ANNEE B TD 17</b> HYDROMETALLURGIE DE L'ÉTAIN. <b>JUIN 2003</b> .....	48
<b>ANNEE B TD 18</b> DOSAGE AMPEROMETRIQUE A POTENTIEL IMPOSE. <b>AVRIL 1998</b> .....	49

## THERMOCHIMIE REVISIONS

**Année B TD 1 L'hémoglobine, le dioxygène, le monoxyde de carbone. Avril 2003**

La concentration molaire en dioxygène dissous  $O_{2d}$  dans le sang est proportionnelle à la pression  $PO_2$  de dioxygène gazeux en équilibre avec le sang. Le sang sera considéré comme une solution aqueuse. Les espèces dissoutes auront un caractère idéal.

$$[O_{2d}] = k * PO_2$$

L'oxygène dissous se combine à l'hémoglobine Hb des globules rouges pour donner l'oxyhémoglobine Hb O<sub>2</sub> suivant la réaction équilibrée 1:



dont la constante d'équilibre à 37 °C est symbolisée par  $K_1$ .

1) Exprimez  $K_1$

2) Donner la valeur de  $\nu_{Hb}$  (coefficient stœchiométrique algébrique de l'Hémoglobine).

$n_0$  est la quantité de matière initiale en Hémoglobine

$n$  est la quantité de matière en Hémoglobine à l'instant  $t$

$V$  est le volume du sang

3) Formuler l'avancement  $\xi$  de la réaction en utilisant les données de l'énoncé.

Le taux d'avancement  $\tau$  est le rapport entre la quantité de matière ayant réagi et la quantité de matière initiale.

4) Donner  $\tau$  en fonction de  $\xi$  (en utilisant le symbolisme de l'énoncé).

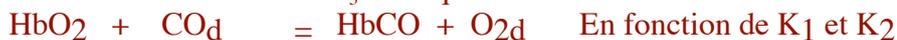
5) Exprimez la valeur de  $\tau_{eq}$  (taux d'avancement à l'équilibre) en fonction de  $PO_2$  notamment.

6) Tracer sommairement le graphe de  $\tau_{eq}$  en fonction de  $PO_2$ , on admettra qu'à une pression de 0,2 bar en dioxygène la quasi totalité de l'Hémoglobine est transformée.

Le monoxyde de carbone dissous  $CO_d$  se combine à l'Hémoglobine des globules rouges pour donner la carboxyhémoglobine suivant la réaction 2 :



7) Exprimer à 37° C la constante  $K_3$  de l'équilibre 3:



On donne  $K = 210$

8) Donnez l'enthalpie libre standard de la réaction 3

9) Que pensez vous de la valeur de l'entropie standard de la réaction 3 ? justifiez

10) Estimez Enthalpie standard de la réaction 3.

11) Quelle est l'influence sur l'équilibre 3 d'une augmentation de température ? (sans démonstration)

12) Quelle est l'influence sur l'équilibre 3 d'une diminution de pression ? (sans démonstration)

On admettra que la concentration en monoxyde de carbone dissous est proportionnelle à la pression  $PCO$  du monoxyde de carbone gazeux en équilibre avec le sang avec le même coefficient de proportionnalité  $k$  que pour l'oxygène dissous.

13) Dans un environnement gazeux habituel, calculer la pression partielle en monoxyde de carbone  $PCO$  qui conduit à une diminution de 80% de la concentration en oxyhémoglobine.

14) Quelle(s) méthode(s) physico chimique(s) envisageriez vous pour traiter un empoisonnement au monoxyde de carbone ?

*On supposera que les gaz ont un comportement de gaz parfait.*

L'éthanol est en partie synthétisé par l'hydratation de l'éthène en phase gazeuse à 300°C, sous une pression constante de 70 bar, en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide phosphorique, adsorbé sur un support solide:



- 1) Définir le terme adsorbé.
- 2) Calculez la valeur de l'enthalpie standard, de l'entropie standard et de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.
- 3) Calculez la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 300°C.
- 4) Quelle est l'influence de la température et de la pression sur la position de cet équilibre? Commentez en justifiant les conditions choisies industriellement.
- 5) Dans les conditions industrielles, on introduit 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène. Définir l'avancement,  $\xi$  de la réaction et calculez sa valeur  $\xi_e$  à l'équilibre.
- 6) On ajoute 1 mole d'eau à température et pression constante au mélange à l'équilibre obtenu lors de l'opération décrite à la question 5.  
Calculez l'affinité chimique  $A$  du système avant que la réaction chimique n'évolue; conclure.
- 7) Définir le rendement de la réaction en faisant apparaître la notion d'avancement. Calculez ce rendement dans les conditions du 5).
- 8) On part d'un mélange d'une mole d'éthène et de  $n$  mole d'eau à 300°C et sous 70 bar. Quel rendement peut on espérer en présence d'un très large excès d'eau; commentez le résultat.

Données :

Grandeurs thermodynamiques déterminées à 298 K et supposées indépendantes de la température:

gaz	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-235,1	282,7
H <sub>2</sub> O	-241,8	188,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,3	219,5

Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup>: C; 12,0 O; 16,0

Constante des gaz parfaits: R= 8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

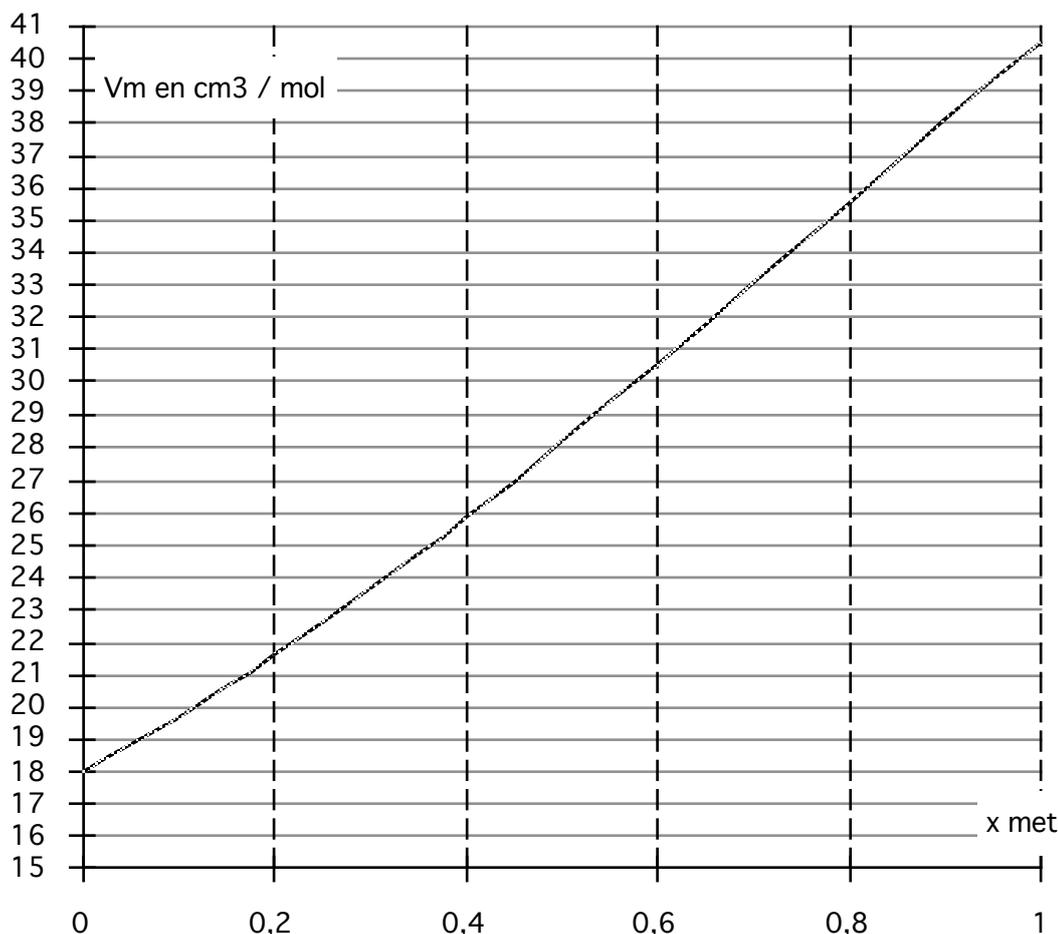
## POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITES

Volume partiel molaire. Décembre 1996

Les calculs seront précédés d'expression littérales

Masses molaires ; C 12 g/mol      O 16 g/mol    H 1 g/mol

On fournit à 20°C et sous la pression de 1,013 bar la courbe volume molaire (noté  $V_m$ ) du mélange binaire liquide eau - méthanol en fonction de la fraction molaire du méthanol (noté  $x_{met}$ ).



1/ Quelle serait l'allure de cette courbe si le mélange avait un comportement idéal ?

2/ Quel type d'interaction est responsable cet écart à l'idéalité

À 20°C et sous la pression de 1,013 bar, on mélange 693 cm<sup>3</sup> d'eau avec 391 cm<sup>3</sup> de méthanol le volume attendu est donc  $V_{at} = 1084 \text{ cm}^3$

3/ Relevez sur la courbe les volumes molaires des deux constituants (notés  $V_e$  et  $V_{met}$ ) et déduisez en les masses volumiques ( $\rho_e$  et  $\rho_{met}$ ).

4/ Donnez la fraction molaire du méthanol ( $x_{met}$ ) dans ce mélange

5/ Quel est le volume du mélange (noté  $V$ )?

6/ Déduire de la courbe les volumes partiels molaires des deux constituants (notés  $\overline{V}_{met}$  et  $\overline{V}_e$ ) dans les conditions du mélange précédent (La démonstration n'est pas demandée)

7/ Calculez les volumes initiaux à mélanger pour que le volume obtenu soit celui attendu  $V_{at}$  et que la constitution soit la même.

**Année A TD 2 Coefficient de fugacité. fugacité d'un gaz réel Décembre 1993**

Un gaz réel est décrit par l'équation d'état suivante:

$$P(V - b) = RT$$

Avec V, le volume molaire du gaz

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{et } b = 4,3210 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

1) Rappelez la différentielle de l'enthalpie libre d'un système fermé sans réaction chimique.

2) A température constante:

En établissant que le potentiel chimique du gaz réel pur peut se mettre sous la forme  $\mu(T, P) = \mu^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(f/P^0)$  avec  $f = \gamma \cdot P$ .

3) Définissez  $\mu^0(T)$ .

4) Explicitez  $\gamma$ .

5) Donnez  $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma$  et  $\lim_{P \rightarrow \infty} \gamma$

6) Qualitativement en respectant les résultats du 4).

a) Tracez la courbe  $\mu(T, P) = f(\ln(f/P^0))$

b) Puis sur le même graphique de couleur différente, tracez  $\mu(T, P) = f(\ln(P/P^0))$ .

7) On désire exprimer le potentiel chimique de ce gaz en se référant à l'état où celui-ci se comporte comme un gaz parfait pour lequel  $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma^{GP} = 1$  Par rapport à cette référence  $\mu(T, P) = \mu^{GP}(T) +$

$R \cdot T \cdot \ln f^{GP}$  avec  $f^{GP} = \gamma^{GP} \cdot P$  Explicitez  $\mu^{GP}(T)$  et  $\gamma^{GP}$ .

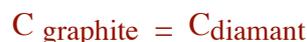
8) Sur le graphique d'une autre couleur, tracez qualitativement  $\mu(T, P) = f(\ln f^{GP}/P^0)$   $f^{GP}$  étant la fugacité référée au comportement GP.

9) Calculer  $\gamma^{GP}$  quand  $P=20$  bar et  $T=298$ K.

10) A  $T=298$ K, à partir de quelle Pression peut-on confondre  $f^{GP}$  et  $P$  à 1 % près ?

**Année B TD 2 Stabilité thermodynamique des composés du carbone Décembre 1997**

On s'intéresse à l'équilibre :



$$\Delta \mu^0 = \mu^0_{\text{diam}} - \mu^0_{\text{graphite}} = 2874,162 \text{ USI à } 298 \text{ K}$$

1) Précisez l'unité de  $\Delta \mu^0$

2) Que signifie le symbole  $^0$

On rappelle qu'à l'équilibre  $\mu_{\text{diam}} = \mu_{\text{graphite}}$

3) Rappelez la variation du potentiel chimique d'un corps pur avec la Pression

4) Établir l'expression du potentiel chimique de chacune des deux variétés de carbone

5) Déterminez la variété de carbone stable à 298 K, sous 1 bar.

6) Justifier l'état de référence du carbone solide choisi. Peut-il exister à 298 K sous 1 bar une infime fraction, de diamant en équilibre avec le carbone graphite ?

Le volume molaire du graphite est  $V_g = 5,31 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le volume molaire du diamant est  $V_d = 3,416 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

à 298K supposés indépendants de la pression

7) Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour rendre possible la formation du carbone diamant ?

8) Dans les conditions habituelles de température et de pression Le carbone diamant existe et est apparemment stable : Pourquoi ?

**Année A TD 3 Variation du potentiel chimique avec la pression Décembre 1994**

1/ Définissez la variation du potentiel chimique d'un corps pur par rapport à la pression à température T constante.

Donnez l'unité du potentiel chimique

Est ce une grandeur intensive ou extensive ?

2/ Donnez le volume molaire  $V_m$  (en  $m^3 \cdot mol^{-1}$ ) à  $T= 300 K$  Pression 1 bar

a/ du fer ,

b/ de l'eau ,

c/ d'un gaz parfait

3/ Dans le cas des phases condensées on estime que le volume molaire ne dépend pas de la pression: Exprimer à l'aide de la question 1/ le potentiel chimique d'un corps pur solide ou liquide

On notera  $P^\circ$  la pression de référence égale à 1 bar

4/ La température est fixée à 300 K, en se référant à la pression de référence, calculez la variation de potentiel chimique lorsque la pression est de 10 bar pour:

a/ le fer

b/ l'eau

c/ un gaz parfait ( dans ce cas l'expression du potentiel chimique sera admise sans démonstration)

5/ Que peut on en déduire quant a l'expression généralement admise pour le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée?

Données

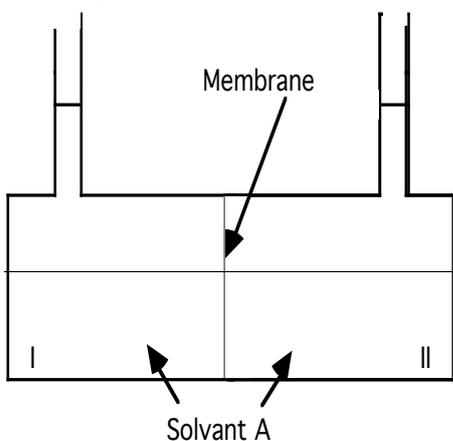
$R= 8,31 J K^{-1} mol^{-1}$

$M_{Fe}= 55,84 g mol^{-1}$

à 300 K la masse volumique du fer est  $7,86 \cdot 10^3 kg /m^3$

**Année B TD 3 La pression osmotique Décembre 1992**

Soit le dispositif suivant:



Les deux compartiments contiennent initialement un solvant A. Une membrane laisse passer le solvant A mais s'oppose au passage de grosses molécules (polymère, ions: par exemple).

La pression initiale est identique dans ces deux compartiments.

Dans tout l'exercice la température est maintenue constante .

Les solutions sont supposées idéales. Le volume molaire de la solution est donc identique à celui du solvant, il sera noté  $V_m$ .

1) Rappeler l'expression différentielle de la dépendance du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression.

2) En intégrant l'expression précédente, donnez la variation du potentiel chimique d'un liquide pur (comme le solvant A) avec la pression. Vous explicitez les différents termes qui apparaîtront.

3) En déduire l'expression du potentiel chimique du solvant A dans une solution.

Dans la suite les expressions seront établies pour une altitude  $z$ .

Au temps  $t = 0$  s, On ajoute sans variation de volume dans le compartiment II, une petite quantité de soluté au solvant. La fraction molaire du soluté sera notée  $x$ .

4) Donner à  $t = 0$  s, l'expression des potentiels chimiques  $\mu_A^I$  et  $\mu_A^{II}$  du solvant dans I et II (On choisira la référence corps pur pour le solvant), au niveau de la membrane le solvant est-il en équilibre? Déterminer l'évolution du système tout au début de l'expérience.

On laisse la pression évoluer librement dans le dispositif décrit ci-dessus. La différence de pression qui apparaît entre les deux compartiments pour une même altitude  $z$ ,  $P_{II} - P_I = \pi$  est appelée pression osmotique.

5) Montrer avec les approximations qui s'imposent que  $\pi = \frac{R \cdot T \cdot x}{V_m}$

6) Le plasma sanguin contient essentiellement de l'eau comme solvant et comme soluté du chlorure de sodium à  $9 \text{ g.L}^{-1}$ . Les parois des cellules qui composent les vaisseaux sanguins au niveau des poumons se conduisent comme la membrane décrite ci-dessus et ne laissent passer ni les ions  $\text{Cl}^-$  ni  $\text{Na}^+$ ; mais laissent passer l'eau. Lors d'une noyade, ces vaisseaux sanguins se trouvent en contact avec de l'eau douce.

Calculer la surpression observée dans ces vaisseaux sanguins. Conclure.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 37,5^\circ \text{ C}$$

$$\text{Masse molaire O : } 16 \text{ g.mol}^{-1}, \text{ H : } 1 \text{ g.mol}^{-1}, \text{ Na : } 23 \text{ g.mol}^{-1}, \text{ Cl : } 35,5 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$\text{Masse volumique de l'eau } 1000 \text{ g.L}^{-1}$$

7) L'effet serait-il le même lors d'une noyade en eau de mer ?

#### Année A TD 4 Détermination des coefficients d'activité. Décembre 1996

On s'intéresse à un mélange binaires où les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits

1/ Donnez l'expression du potentiel chimique  $\mu_i^g$  d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfait en faisant apparaître, entre autre, la pression  $P$  totale et la fraction molaire  $y_i$  du gaz  $i$  dans le mélange gazeux

2/ Donnez l'expression du potentiel chimique  $\mu_i^l$  d'un constituant  $i$  dans un mélange réel en phase liquide dans la référence corps pur en faisant apparaître entre autre fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$  dans le mélange liquide

3/ Dans le cas de 2/ que représente le terme de l'expression (noté  $\mu_i^o$ ) qui ne dépend que de la température

On rappelle qu'à l'équilibre entre les phases liquide et gaz

$$\mu_i^g = \mu_i^l$$

4/ Dans la référence corps pur démontrez que l'activité du constituant  $i$  en phase liquide est donnée par la relation:

$$a_i = \frac{y_i \cdot P}{P_i^*}$$

5/ Explicitez  $P_i^*$ , que représente-t-il physiquement ?

Soit un système constitué d'acétone (noté 1) et de méthanol (noté 2) sous une pression totale de 760 mm Hg, où les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les fractions molaires en phase liquide (x) et en phase gaz (y) sont:

$x_1$	$y_1$	T en °C	$P^*_1$	$P^*_2$
0,400	0,516	57,2	786	551

6/ Montrer que le mélange n'est pas idéal .

7/ De quel type sont les interactions acétone - méthanol ?

8/ Calculez les coefficients d'activité des deux constituants en solution pour la référence corps pur à la composition considérée.

**Année B TD 4 Activité de l'eau pure liquide Mars 2000**

On s'intéresse au potentiel chimique du constituant H<sub>2</sub>O pur en phase liquide, à température constante de 99°C.

1) Rappeler l'expression de la différentielle du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression.

la pression est fixée à 1 bar, le volume molaire de l'eau liquide à 99°C est de 18,8 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.

On désire exprimer le potentiel chimique de l'eau pure liquide de la façon suivante:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + R.T.\ln(a)$$

2) Exprimez l'activité "a" .

3) A 99°C, que vaut "a" sous 100 bar, si le volume molaire est considéré comme constant.

4) En réalité le volume molaire dépend de la pression, on donne  $\chi_T = 49.10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , la compressibilité isotherme de l'eau à 99°C:

$\chi_T = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\delta V_m}{\delta P} \right)_T$  considérée constante dans l'écart de pression envisagé. En intégrant montrez que

le volume molaire est donné par la relation :

$$V_m = V_m^0 \left[ 1 - \chi_T \cdot (P - P^0) \right]$$

5) En réalisant l'application numérique sur  $V_m$ , dites si vous jugez utile une correction de la valeur de a calculée au 2)

DONNÉE: Constante des gaz parfaits 8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Activité - coefficient d'activité d'une solution réelle **Février 2005**

- 1) Exprimez sans démonstration le potentiel chimique, noté  $\mu_A^g$  d'un gaz parfait A dans un mélange de gaz parfaits
- 2) Soit un constituant liquide A dans un mélange réel liquide, exprimez le potentiel chimique  $\mu_A^l$  de A dans la référence dilution infinie, vous explicitez l'activité de A en donnant la condition pour laquelle l'activité se confond avec la fraction molaire en A
- 3) On rappelle qu'à l'équilibre entre deux phases, les potentiels chimiques d'une même espèce sont égaux. On s'intéresse à l'équilibre liquide vapeur  
Donnez la Pression partielle de A en équilibre avec une solution de A de fraction molaire  $x_A$

A 35°C, on étudie un mélange liquide d'acétone et de sulfure de carbone, ce mélange liquide est en équilibre avec sa vapeur. On donne, dans le tableau ci-dessous, les mesures des pressions partielles de CS<sub>2</sub> en fonction de la fraction molaire  $x_{CS_2}^l$  de CS<sub>2</sub> dans la phase liquide.

$x_{CS_2}^l$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,050	0,075
P <sub>CS<sub>2</sub></sub> en mmHg	10	19	29	37	45	55	91	135
$x_{CS_2}^l$	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
P <sub>CS<sub>2</sub></sub> en mmHg	195	225	250	272	286	302	317	325

On rappelle qu'une espèce A suit la loi de HENRY si dans un mélange de liquides où  $x_A^l$  représente la fraction molaire de A, la pression partielle P<sub>A</sub> de A dans la phase vapeur à l'équilibre est donnée par la relation  $P_A = x_A^l \cdot K_A$ , ou  $K_A$  est une constante qui ne dépend que de T et de la nature de l'espèce A.

- 4) Tracer la courbe  $P_{CS_2} = f(x_{CS_2}^l)$  entre  $x_{CS_2}^l = 0$  et 0,5  
Échelle: 100 mmHg  $\leftrightarrow$  50 mm      0,1( $x_A^l$ )  $\leftrightarrow$  20mm
- 5) Par rapport au cas idéal, comment qualifiez vous les interactions au sein de la phase liquide?
- 6) Dans quel domaine de  $x_{CS_2}^l$  la loi de HENRY est-elle vérifiée ?
- 7) Donner le nom et la valeur du coefficient  $K_{CS_2}$  à 35°C.
- 8) Donner l'activité ainsi que le coefficient d'activité pour  $x_{CS_2}^l = 0,2$  en prenant comme référence CS<sub>2</sub> infiniment dilué.

Conditions d'équilibre entre phases. **Juin 1995**

On considère sous une pression P et une température T données le système fermé constitué par n<sub>O<sub>2</sub>,l</sub> moles de dioxygène et n<sub>N<sub>2</sub>,l</sub> moles de diazote en phase liquide en équilibre physique avec n<sub>O<sub>2</sub>,g</sub> moles de dioxygène et n<sub>N<sub>2</sub>,g</sub> moles de diazote en phase gazeuse.

- 1) Écrire l'expression de la variation élémentaire de la fonction enthalpie libre pour la phase liquide (dG<sub>T,P</sub>)<sub>l</sub> en fonction des potentiels chimiques  $\mu_{O_2,l}$  et  $\mu_{N_2,l}$  du dioxygène et du diazote liquides pour une variation élémentaire de n<sub>O<sub>2</sub>,l</sub> et n<sub>N<sub>2</sub>,l</sub>
- 2) Écrire également l'expression de la variation élémentaire de la fonction enthalpie libre pour la phase gazeuse (dG<sub>T,P</sub>)<sub>g</sub> en fonction des potentiels chimiques  $\mu_{O_2,g}$  et  $\mu_{N_2,g}$  du dioxygène et du diazote gazeux pour une variation élémentaire de n<sub>O<sub>2</sub>,g</sub> et n<sub>N<sub>2</sub>,g</sub>
- 3) En déduire l'expression de la variation élémentaire de la fonction enthalpie libre du système considère dG<sub>T,P</sub>. Exprimez la condition d'équilibre physique relative aux potentiels chimiques des deux constituants dans les deux phases.







d'un mélange liquide en se rapportant à une dérivé partielle de  $G$  enthalpie libre du mélange

2/ Donnez dans le cas d'un mélange idéal liquide l'expression de  $\mu_i$

3/ Exprimez l'enthalpie libre  $G_{id}$  d'un mélange binaire idéal constitué de  $n_1$  moles de liquide 1 et de  $n_2$  moles de liquide 2

*Dans la suite, le mélange liquide ne sera plus idéal ,la pression sera de 1 bar*

4/ Soit  $G$  l'enthalpie libre du mélange réel liquide on écrit  
quide on écrit

$$G = G_{id} + G_{ec} \quad \text{où } G_{ec} \text{ représente l'écart à l'idéalité de la fonction } G$$

On pose alors  $\mu_i = \mu_i^\circ + R.T.\ln a_i$  avec  $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

Exprimez  $\ln \gamma_i$  en fonction notamment d'une dérivé partielle de  $G_{ec}$

L'enthalpie libre d'un mélange binaire non idéal s'écrit:

$$G = n_1 \left( \mu_1^\circ + R.T.\ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right) + n_2 \left( \mu_2^\circ + R.T.\ln \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right) + A(T) \cdot R.T \left( \frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

avec  $A(T) = 1,71 - 0,004 \cdot T$  dans le domaine de  $280 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$

5/ Quelle est l'unité de  $A(T)$

6/ Déterminez dans ce cas  $G_{ec}$

7/ En déduire  $\ln \gamma_1$  et  $\ln \gamma_2$  en fonction des fraction molaires  $x_2$  et  $x_1$

8/ A T constante quelconque

Tracez de deux couleurs différentes l'allure des courbes correspondantes sur le même graphique

9/ Exprimez  $g_{ec}$  l'enthalpie libre molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

10/ Exprimez  $s_{ec}$  l'entropie molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

11/ Exprimez  $h_{ec}$  l'enthalpie molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## DIAGRAMME DE PHASES

Année A TD 5 Distillation d'un vin. Avril 2004

Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'éthanol. La masse volumique de l'éthanol à 20 °C (supposée constante) vaut  $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

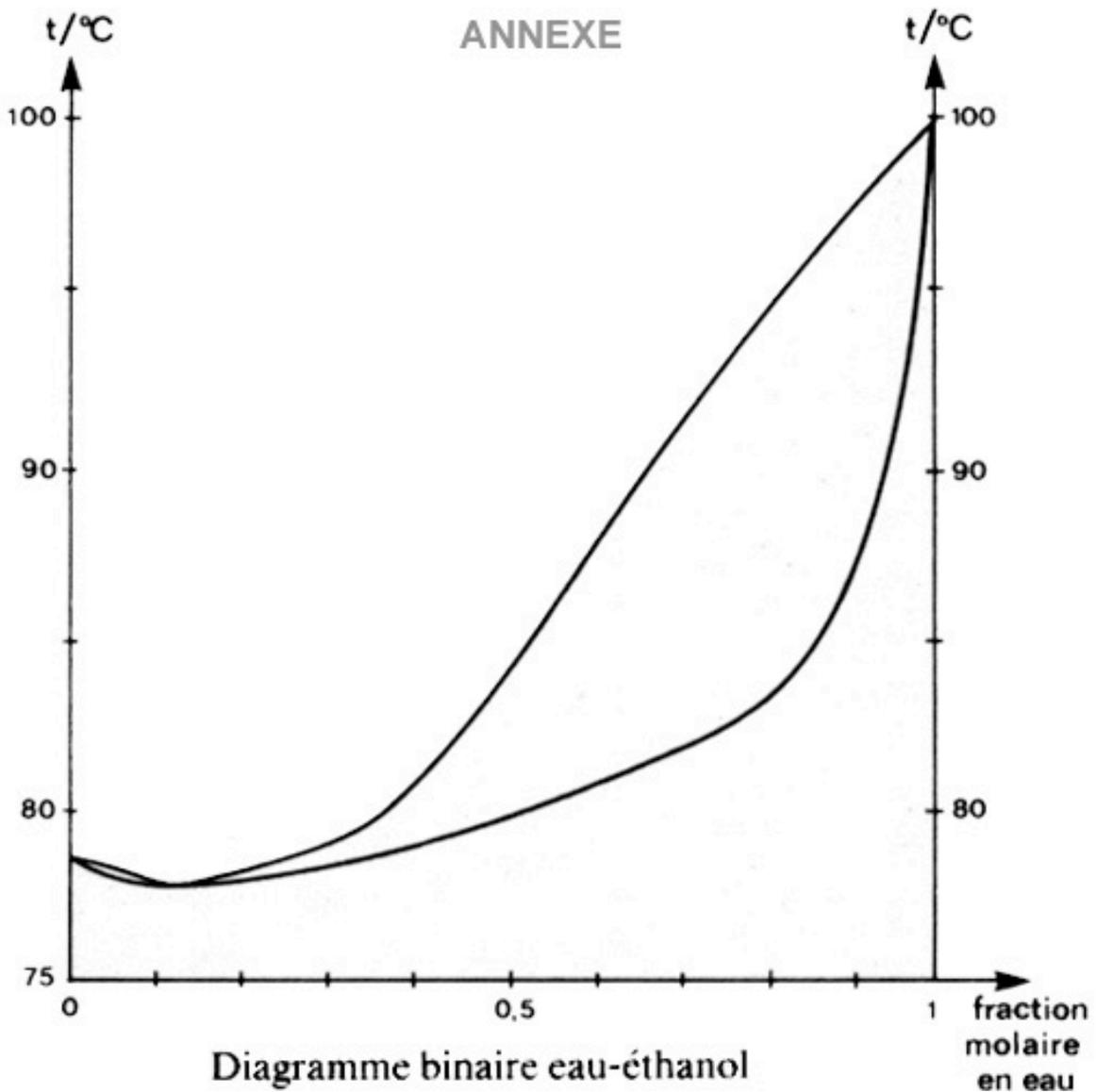
1) A 20°C, un vin titre 12°, Calculez la fraction molaire en éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) dans ce vin.

Le bouilleur de cru distille certain vin pour obtenir selon leur origine des eaux de vie diverses. Le diagramme binaire éthanol - eau est donné en annexe.

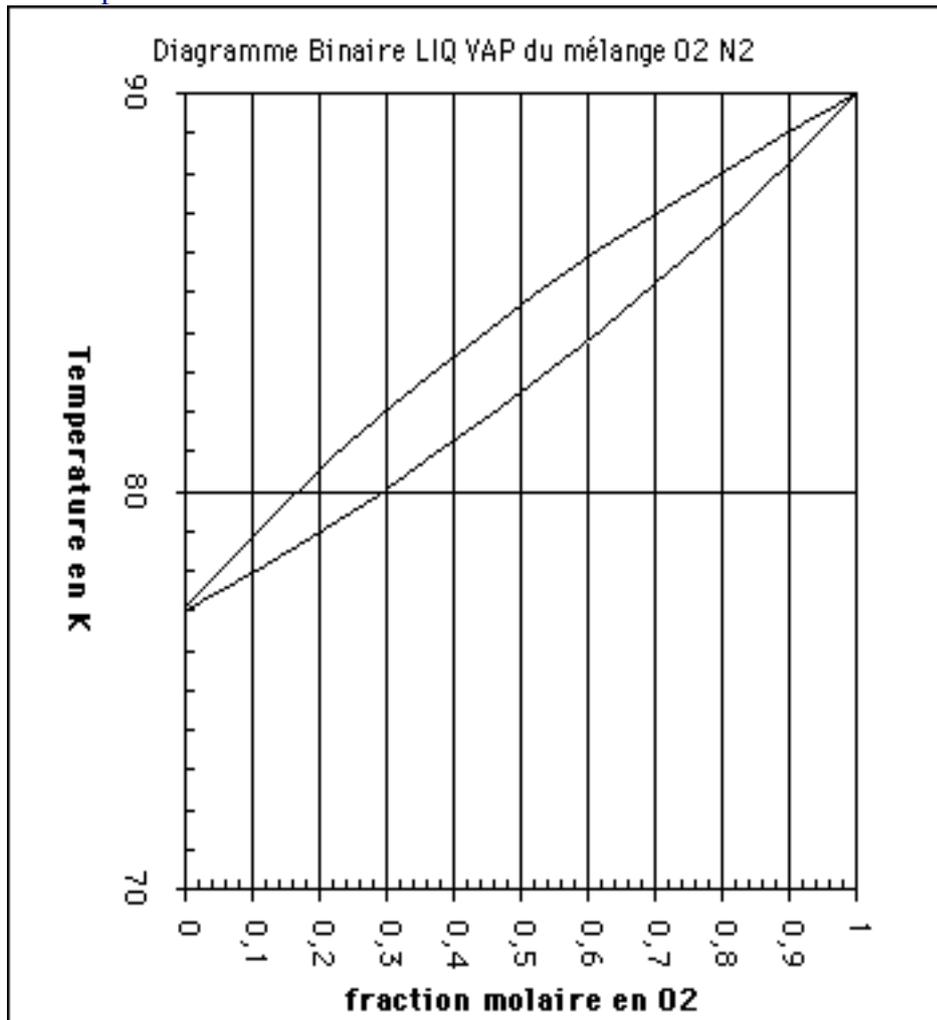
- 1) Nommez et identifiez les courbes composant ce diagramme
- 2) Nommez le point A,
- 3) Comment se comporte le point A lors d'un changement de Pression.
- 4) Quel titre alcoolique obtient le bouilleur de cru à la sortie de l'alambic?
- 5) Schématisez et annotez le dispositif expérimental "moderne" utilisé pour réaliser cette distillation.

Curieux , le bouilleur de cru a plaqué un thermocouple (thermomètre) sur l'alambic, il indique 85°C

6) Donnez la nature et la fraction molaire des phases en présence à cette température, à cet endroit de l'alambic.



Le diagramme d'équilibre isobare, sous la pression atmosphérique des mélanges de dioxygène et de diazote est représenté



La courbe inférieure (L) donne la composition de la phase liquide alors que la courbe supérieure (V) donne la composition de la phase vapeur.

- 1) Comment s'appellent les courbes (L) et (V) ?
- 2) Indiquer les domaines de stabilité du liquide et de la vapeur sur un schéma.

Applications: liquéfaction de l'air et distillation fractionnée de l'air liquide:

On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. En admettant en première approximation que l'air est un mélange binaire de dioxygène et de diazote dans lequel le pourcentage en volume du dioxygène est de 21 %:

- 3) Quelle sera la température  $T_l$  de liquéfaction commençante de l'air ?
- 4) Quelle sera la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?
- 5) En continuant à refroidir l'air, à quelle température l'air sera-t-il totalement liquéfié ?
- 6) Quelle sera la composition de ce liquide et de la vapeur correspondante ?

On laisse maintenant bouillir de l'air liquide dans un vase non clos:

- 7) Le gaz qui s'échappe sera-t-il plus riche ou moins riche en diazote que l'air ambiant ? Justifier votre réponse.
- 8) Quelle sera l'influence sur la température d'ébullition du liquide restant ?

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme présenté sur la figure 2.a. illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Celui-ci est très imprécis, au voisinage de 100 °C, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprises entre  $x = 0$  et  $x = 0,04$ .

Pour étudier ce diagramme expérimental, on pourra s'aider du diagramme théorique général présenté sur la figure 2.b.

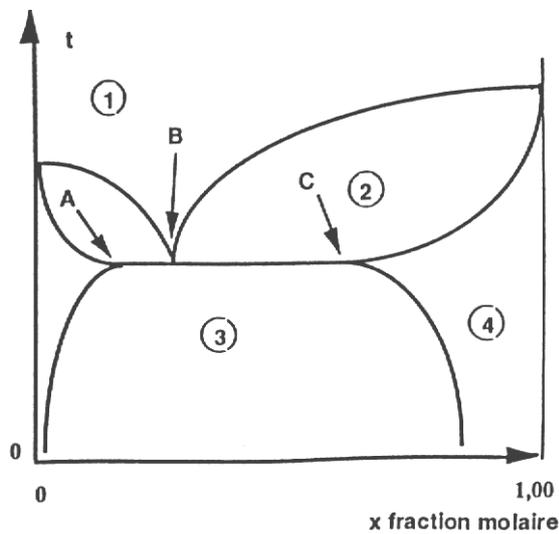


figure 2.a

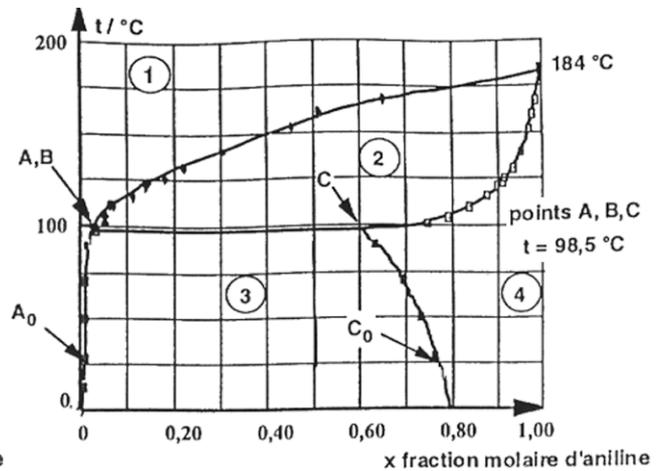


figure 2.b

- 1) Quelles sont les portions de courbe qui indiquent que l'aniline et l'eau sont partiellement miscibles à l'état liquide?
- 2) La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau. Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.
- 3) Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.
- 4) Quel nom donne-t-on au point B ?
- 5) Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

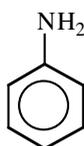
A 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à 0,50.

- 6). Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?
- 7). Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives. On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées.
- 8). Que se passe-t-il à la température de 98,5 °C ?
- 9) On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la solution dans le ballon.
- 10). Une hydrodistillation du mélange (distillation avec un excès d'eau) étudié en 6). ( $x = 0,50$ ) permet-elle d'extraire toute l'aniline du ballon ? discuter et justifier brièvement la réponse.

**DONNÉES**

Masse molaire de l'hydrogène 1 g/mol, Masse Molaire de l'azote 14 g/mol, Masse Molaire de l'oxygène 16 g/mol.

formule de l'aniline:



Dans la mesure du possible vous répondrez directement sur la feuille Annexe que vous joindrez à votre copie

*Les alliages cuivre - Nickel Figure 1*

Ce sont des alliages très courants qui suivant leur composition, sont utilisés pour le transport des matériaux corrosifs, la construction mécanique ou la fabrication des monnaies.

- 1) Indiquez l'état physique et la nature des alliages dans les trois domaines du diagramme.
- 2) Nommez et les deux courbes du diagramme
- 3) Les alliages Cu-Ni sont ils homogènes?
- 4) Donnez l'allure de la courbe de solidification d'un alliage à 40 % de Ni en masse. Vous indiquerez sur chaque partie de la courbe : la variance et les évènements physico chimiques à chaque changement de pente

*Les alliages plomb-Arsenic Figure 2*

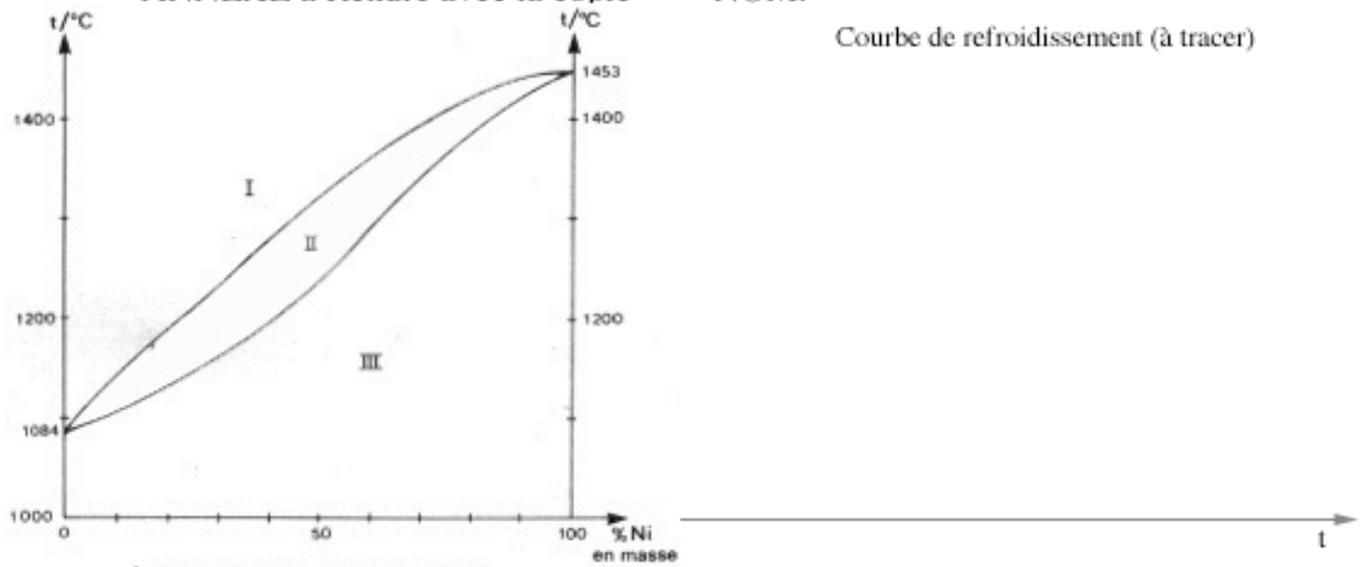
Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des Plombs de chasse (1% d'arsenic)

- 5) Indiquez l'état physique et la nature des alliages dans les quatre domaines du diagramme.
- 6) Les alliages Cu-Ni sont ils homogènes?
- 7) Qu'a de particulier l'alliage correspondant a la composition 2,8% d'arsenic en masse. Comment s'appelle t il?
- 8) Donnez l'allure de la courbe de solidification de cet alliage de composition 2,8% d'arsenic. Vous indiquerez sur chaque partie de la courbe : la variance et les évènements physico chimiques à chaque changement de pente

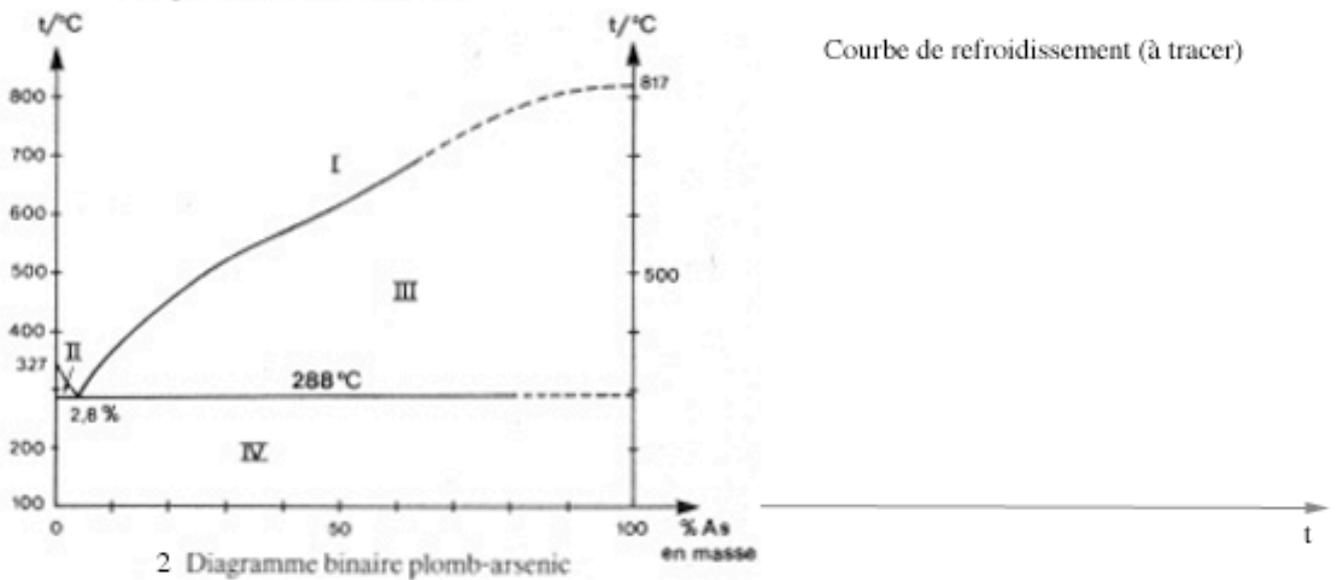
*Les alliages Etain -Plomb Figure 3*

Ce sont des alliages tres fusibles utilisés pour la brasure.

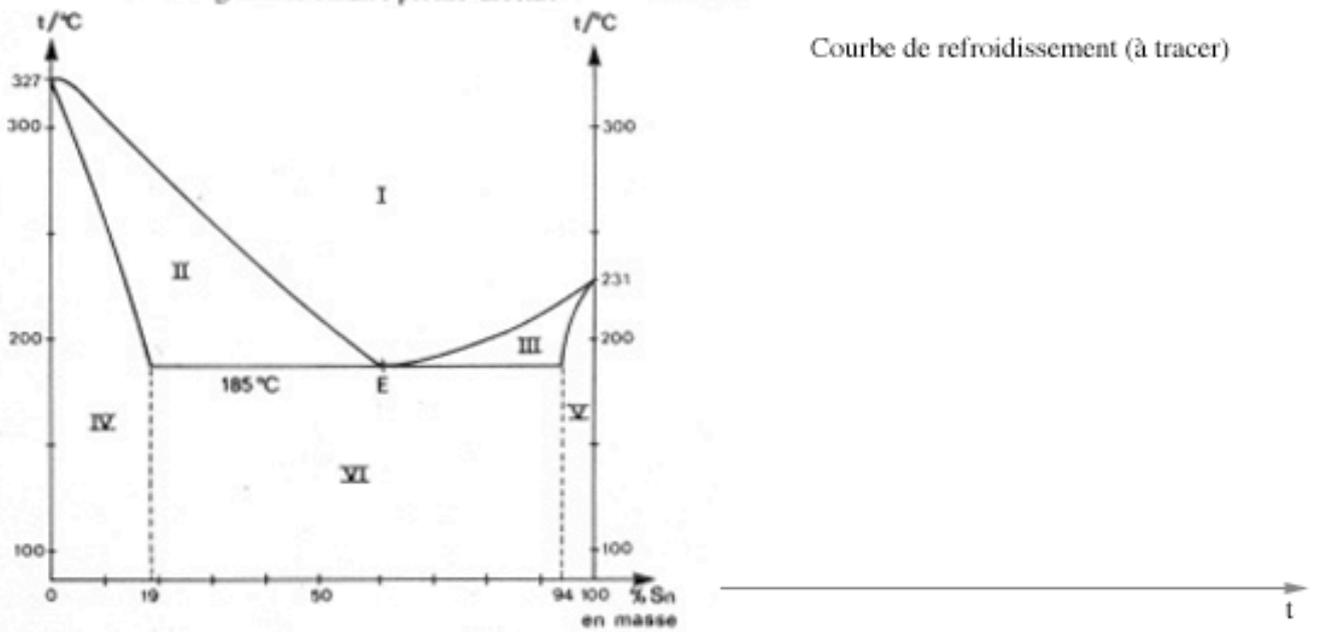
- 9) Indiquez l'état physique et la nature des alliages dans les six domaines du diagramme.
- 10) On peut distinguer 3 sortes d'alliages: à moins de 19% de Sn, entre 19 et 94 % de Sn et a plus de 94% de Sn. Lesquels sont homogènes?
- 11) Donnez l'allure de la courbe de solidification de cet alliage de composition 30% d'étain. Vous indiquerez sur chaque partie de la courbe : la variance et les évènements physico chimiques à chaque changement de pente
- 12) Calculer la proportion des phases de alliage eutectique ainsi que leur composition



Courbe de refroidissement (à tracer)



Courbe de refroidissement (à tracer)



Courbe de refroidissement (à tracer)

On considère le diagramme isobare binaire Liquide - Vapeur de l'eau (1) et de l'acide nitrique (2) sous la pression de 1,013 bar. La température  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$  est représentée en fonction du titre massique  $w_2$  de  $\text{HNO}_3$ , voir annexe 2

1/ A quelles phases correspondent les divers domaines du diagramme ?

2/ Nommez les courbes.

3/ a/ Comment s'appelle le mélange dont la composition correspond à la température maximum ?  
b/ Quel est le comportement de ce point lors d'une variation de pression?

Un mélange est constitué par  $m_T$  gramme de mélange et contient  $m_2$  gramme de  $\text{HNO}_3$ .

4/

a/ Sous quelle(s) phase(s) se présente à  $100^{\circ}\text{C}$  un mélange dont  $m_T = 4\text{ g}$  et  $m_2 = 1,2\text{ g}$  ?

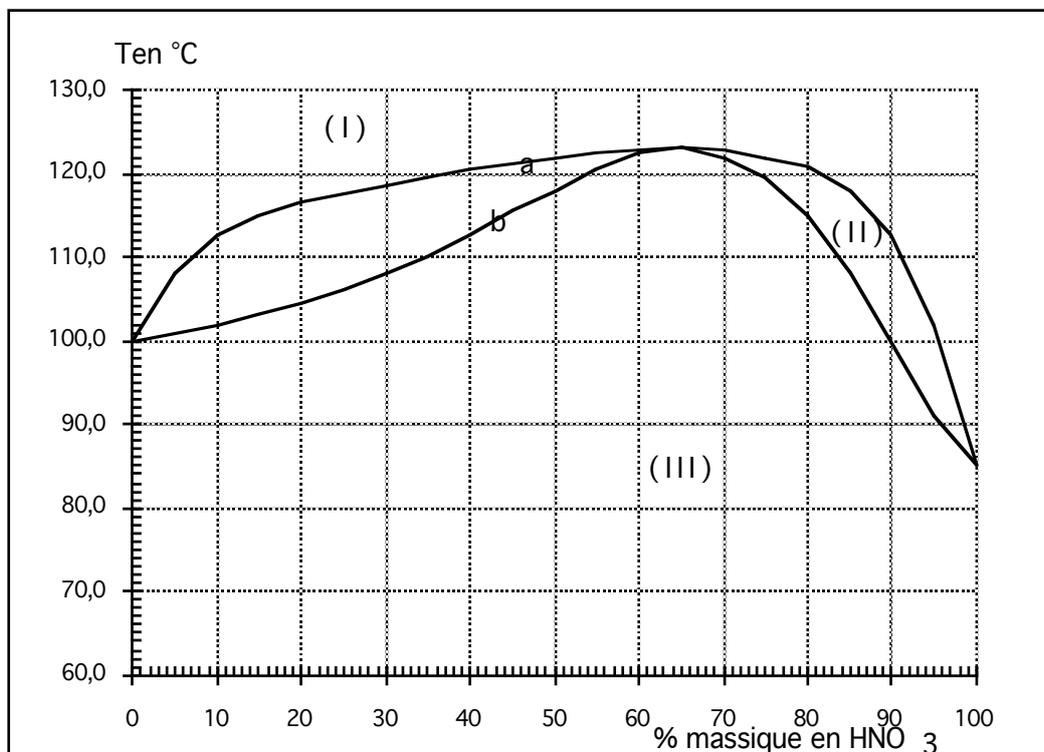
b/ A quelle température ce mélange va t il bouillir ?

On place ce mélange à  $110^{\circ}\text{C}$ ,

c/ Donnez la composition des phases en présence.

d/ Calculez alors les masses de chacune des phases.

5/ On distille le mélange précédent que recueille-t-on en haut et en bas de la colonne à distiller.



## THERMOCHIMIE

### Année A TD 7 Synthèse de l'ammoniac. Juin 1996

DONNÉES : Enthalpie molaire standard de formation à 723 K de  $\text{NH}_3$  : - 46,2 kJ/mol

Entropies standards molaires à 723 K en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ :

de  $\text{N}_2$  :191,5                      de  $\text{H}_2$  :130,6                      de  $\text{NH}_3$  :192,5

Constante des gaz parfaits  $8,31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

On réalise la synthèse de l'ammoniac:

1/ Écrire l'équation bilan de la réaction

Au cours de la réaction à température et pression constantes, on a  $n_1$  moles de diazote de potentiel chimique  $\mu_1$ ,  $n_2$  moles de dihydrogène de potentiel chimique  $\mu_2$ ,  $n_3$  moles d'ammoniac de potentiel chimique  $\mu_3$ .

2/ Quelle est l'enthalpie libre  $G$  du mélange réactionnel?

3/ Que représente l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  associée à la réaction?

4/ Définir l'affinité chimique  $A$  du système

5/ Exprimez  $A$  en fonction de  $\Delta_r G^\circ$  et les pressions partielles des trois gaz en présence dans le mélange.

6/ Déterminez numériquement la constante d'équilibre  $K$

L'équilibre est à présent atteint  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  sont toujours représentatifs du système chimique, en étudiant les variations de l'affinité chimique au voisinage de l'équilibre, trouver le sens de déplacement de l'équilibre. Pour chaque cas une démonstration est demandée .

7/Lors d'une variation de température (P constante)

8/ Lors d'une variation de pression (T constante)

9/ Lors de l'ajout de diazote ( à T et P constantes)

A partir d'un mélange d'une mole de diazote et de trois moles de dihydrogène à 450°C et sous 200 bars.

10/ calculez à l'équilibre l'avancement  $x_{eq}$  de la réaction

11/Exprimez littéralement (en fonction des pressions partielles des différents constituants du système à l'instant initial et à l'équilibre, de T , de R ,de et  $x_{eq}$  de  $\Delta_r G^\circ$ ),la variation d'enthalpie libre du système  $\Delta G = G_f - G_i$  .

12/ calculer  $\Delta G$  .

**Année A TD 8 Synthèse du méthanol. Avril 1994**

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse:



A la température  $T = 298 \text{ K}$ , sous la pression de 1 bar, l'état d'équilibre est atteint pour la composition suivante:

CO: 60%    H<sub>2</sub>: 20%    CH<sub>3</sub>OH: 20%

A température constante et à pression constante, on ajoute à 1 L de mélange en équilibre,  $v_1 \text{ L}$  (petit devant le volume du système) de monoxyde de carbone. En établissant la variation d'affinité chimique discuter l'évolution de l'équilibre.

**Année A TD 9 Production de noir de carbone. Avril 1998**

Le noir de carbone est formé de microcristaux de graphite. Il est utilisé dans la fabrication des pneumatiques. Un procédé industriel de production de noir de carbone repose sur la dissociation thermique du méthane.

Les gaz seront supposés parfaits.

La pression de référence sera notée  $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$

et on donne  $R = 8.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

1) Écrire l'équation bilan équilibrée de la dissociation du méthane (le coefficient stoechiométrique du méthane sera 1.

L'enthalpie standard de dissociation est de  $78900 \text{ J/mol}$  supposée indépendante de la température.

2) Quelle est la variance de l'équilibre?

- dans la cas général

- dans le cas où le méthane est seul au départ.

3) Explicitez littéralement l'affinité chimique du système chimique ici décrit .

Pour étudier cette réaction équilibrée,  $n_0$  moles de méthane sont placées dans un récipient de volume V constant, initialement vide, puis le récipient, clos, est porté à la température T. Lorsque l'équilibre est atteint, on note la pression P qui règne dans le récipient .On désigne enfin par  $\alpha$  la fraction de méthane dissocié.

4) Donner en fonction de  $\alpha$  et de  $n_0$ , le nombre de mole de chaque constituant à l'équilibre. En déduire l'expression de la pression totale d'équilibre P en fonction de  $\alpha$ ,  $n_0$ , T et V.

5) Exprimer K, constante d'équilibre, en fonction de P ,  $\alpha$  et  $P^\circ$ .

Puis K en fonction de  $n_0$ , R, V, T,  $\alpha$  et  $P^\circ$

Le volume du récipient est de 2L, la quantité  $n_0$  est 0,02 mol. Porté à  $700^\circ\text{C}$ , la pression est de  $1,42 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  .

6) Calculer la constante K.

7) Calculez l'affinité chimique du système lorsque à partir de l'équilibre précédent on augmente de 1 K la température .

On rappelle l'expression de la relation de Gibbs Helmholtz appliquée à l'enthalpie libre standard

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

En déduire le sens d'évolution du système chimique.

8) L'équilibre décrit avant la question 5) est établi mais cette fois la pression est maintenue constante, le volume peut varier. On ajoute 0,1 mol de Néon. Calculez alors l'affinité chimique du système. En déduire le sens d'évolution.

### Année B TD 9 Synthèse de l'acide sulfurique Juin 1998

L'acide sulfurique est préparé industriellement à partir du dioxyde de soufre par le procédé de contact. La première étape de la synthèse de l'acide sulfurique est l'obtention du dioxyde de soufre par combustion du soufre fondu ou par grillage des sulfures. Le dioxyde de soufre gazeux est ensuite envoyé dans un four avec une quantité stoechiométrique d'oxygène (air), à une température d'environ 400°C, une pression de quelques atmosphères et avec le pentaoxyde de divanadium pour catalyseur. Le trioxyde de soufre formé est ensuite dissous dans l'eau.

#### Étude de l'équilibre $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$

Cet équilibre est étudié sous la pression P de 1 bar, dans deux réacteurs de températures fixées différentes en présence de catalyseur. Les équilibres sont réalisés à partir des réactifs pris dans leurs proportions stoechiométriques.

1) En tenant compte des informations données, démontrez à l'aide de la variance que l'équilibre est fixé.

Soit  $\rho$  le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  c'est à dire le rapport du nombre de mole de  $\text{SO}_3$  à l'équilibre sur le nombre de mole de  $\text{SO}_2$  au départ.

Dans le premier réacteur, la température est de 550°C et  $\rho=0,80$ . Dans le second, la température est de 420°C et  $\rho=0,97$ .

- 2) Exprimez les pressions partielles des différents gaz en fonction de  $\rho$  et de P.
- 3) En déduire l'expression de K.
- 4) La réaction est-elle endo ou exothermique ? (justifiez sans démontrer)
- 5) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. (supposée indépendante de la température)

#### Influence de différents paramètres

6) Quel sera l'effet sur le rendement d'une augmentation de pression à température constante (justifiez sans démontrer)

En utilisant l'affinité chimique, prévoir quel sera l'effet sur le rendement :

- 7) d'un ajout de dioxygène à température et pression constantes ;
- 8) d'un ajout de diazote, composé inactif, à température et pression constantes.

#### Conclusions

9) A-t-on intérêt à travailler à haute température ? De quel phénomène doit-on tenir compte également ?

10) Industriellement, on travaille avec de l'oxygène de l'air plutôt qu'avec de l'oxygène pur. Y voyez-vous une justification ?

On étudie ici cette réaction en tant que première étape industrielle d'obtention du gaz de synthèse de l'ammoniac .



Sa variation d'enthalpie libre est donnée dans la zone de températures envisagées par l'équation  $\Delta_r G^\circ_{(T)}$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) =  $227,0 \cdot 10^3 - 253,9 T$

$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}$

### A. Étude qualitative

1) La réaction est-elle endo ou exothermique ? A-t-on intérêt à travailler à température élevée pour la favoriser dans le sens de l'écriture?

2) Afin de limiter la taille des installations, on travaille sous une pression située entre 15 et 35 atm. Ce choix, par rapport à la pression atmosphérique normale, favorise-t-il la réaction dans le sens de l'écriture ?

3) Indiquer quel composé intervenant dans la réaction a-t-on intérêt à mettre en excès.

4) Quelle est la variance de système constitué par la réaction 1

5) Les réactifs sont introduit seuls dans l'enceinte réactionnelle, les proportions initiales sont déterminées, que devient la variance?

### B. Étude quantitative

On considère que cet équilibre est réalisé. On choisit les conditions suivantes: pression totale constante  $P_T = 30 \text{ bar}$ , les réactifs sont introduits seuls dans l'enceinte réactionnelle, les proportions

initiales sont déterminées , on prend le rapport  $\frac{n_{0 \text{ H}_2\text{O}}}{n_{0 \text{ CH}_4}} = 4$

6) Définir par la notion de taux de conversion  $\alpha$  sur l'exemple du méthane.

7) Donnez un tableau d'évolution de la réaction chimique (1) en quantité de matière, établissant les quantité de matière à l'équilibre en fonction de  $\alpha$  et de  $n_0$  le nombre initial de moles de  $\text{CH}_4$ .

On désire un taux de conversion du méthane de  $\alpha = 0,8$ .

8) En utilisant le tableau donnez les fractions molaires des différents constituants du mélange.

9) Déterminez la valeur de la constante de l'équilibre notée  $K_1$

10) De quelle(s) grandeur(s) intensive(s) dépend cette constante?

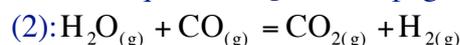
11) Écrire avec les paramètres du problème l'expression de l'affinité chimique, que vaut elle à l'équilibre?

12) Calculer la température nécessaire T pour obtenir un taux de conversion de  $\alpha = 0,8$

13) A l'équilibre précédent on ajoute  $10^{-3} \cdot n_0$  de gaz inerte

Établissez l'affinité chimique de la réaction juste après l'ajout .Donnez sa valeur: conclure

En réalité, l'équilibre (1), de constante d'équilibre  $K_1$  s'accompagne de l'équilibre



de constante d'équilibre  $K_2$  à la température employée: T.

14) Quelle est la variance du système constitué par ces deux équilibres simultanés ?

15) Sans démonstration, indiquez si c'est possible le sens d'évolution de  $\alpha$ .

**Année B TD 7** Dissociation du pentachlorure de phosphore. **Avril 1994**

On étudie l'équilibre en phase gazeuse:



1) Quelle est la variance de cet équilibre dans le cas le plus général.

2) On étudie la dissociation de  $PCl_5$  pur au départ: Que devient la variance ?

En fixant la masse du système et la température, fixe t-on l'équilibre. Justifiez.

3) A  $490^\circ K$ , sous une pression  $P = 1$  bar, le taux de conversion du pentachlorure pur, est  $\alpha = 0,498$ .

En déduire la valeur de la constante  $K$  d'équilibre.

4) Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression  $P = 5$  bars ?

Justifier le sens du déplacement de l'équilibre.

5) a) Calculer la variation d'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  pour la réaction considérée.

b) En supposant cette grandeur indépendante de la température, établir l'expression  $\ln K = f(T)$  pour l'équilibre considéré.

6) A quelle température faut-il opérer, sous  $P = 1$  bar, pour que le taux de dissociation du pentachlorure à l'équilibre soit de 25 % ? Justifiez le sens de déplacement d'équilibre.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

espèce	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$PCl_3$	-287,0	311,7
$PCl_5$	-374,9	364,5
$Cl_2$	0	223,0

**Année B TD 8** Dissolution d'un gaz le dioxyde de carbone. **Septembre 2001**

Le dioxyde de carbone gazeux malgré sa faible concentration dans l'air, intervient dans de nombreux phénomènes naturels (formation des stalactites et stalagmites, caractère acide naturel de l'eau de pluie...):

On s'intéresse à l'équilibre



1) Donnez l'expression de  $K_1$  la constante de cet équilibre.

Dans l'atmosphère la pression partielle en  $CO_{2(gaz)}$  est quasiment constante et vaut

$$P_{CO_2} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar.}$$

On donne à différentes températures la solubilité de  $CO_2$ .

Température en $^\circ C$	0	10	20	30
$[CO_{2(aq)}]$ en $mol.L^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$

2) Sans calcul indiquez le signe de  $\Delta_1 H^\circ$  enthalpie standard associée à la réaction 1.

3) Tracer la courbe  $\Delta_1 G^\circ$ , enthalpie libre standard, en fonction de la température absolue  $T$ .

4) Donnez la valeur de  $\Delta_1 S^\circ$  Entropie standard de la réaction 1, son signe était il prévisible ?

5) Déterminer  $\Delta_1 H^\circ$

6) On désire décarbonater (retirer le  $CO_{2(aq)}$ ) une eau gazeuse.

Comment faire en agissant sur la température? Expliquez brièvement.

7) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression partielle en  $CO_2$ ? Expliquez brièvement.

8) On rappelle que  $P_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P$  avec  $x_{CO_2}$  la fraction molaire en  $CO_{2(gaz)}$  et P la pression totale

On désire toujours décarbonater une eau gazeuse. Cette fois, en jouant sur la pression partielle en  $CO_{2(gaz)}$ .

Donnez et expliquez brièvement deux méthodes employées au laboratoire, pour y parvenir.

9) Donnez l'expression de l'affinité chimique de la réaction 1.

On rappelle le relation de Gibbs Helmholtz

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

10) Initialement à  $20^\circ C$  et à l'équilibre, on diminue la température de  $1,4^\circ C$  en même temps que l'on diminue la pression partielle en  $CO_{2(gaz)}$  de  $1,37 \cdot 10^{-5}$  bar.

En déterminant le signe de l'affinité chimique après ces modifications infinitésimales; donnez le sens d'évolution de l'équilibre 1.

*Remarque*

On pourra choisir d'étudier une autre fonction plus pratique que l'affinité chimique.

### Année B TD 10 Conditions de précipitation du tartre. Juin 2002

On se place dans le cadre de l'approximation des solutions diluées idéales, et donc, on supposera les coefficients d'activité des ions tous égaux à 1. La température sera fixée à  $25^\circ C$ .

Pour mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) on utilise généralement devant les élèves une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) dans laquelle on fait barboter le  $CO_2$ , il se produit un précipité blanc de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ )

La réaction de précipitation est la suivante:



1) Sachant que l'on utilise le plus souvent une solution saturée en hydroxyde de calcium, à quelle concentration de  $CO_2$  dissout observe-t-on la précipitation du tartre ( $CaCO_3$ )? Justifiez ainsi le caractère total de la précipitation.

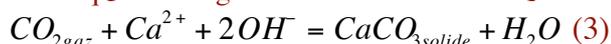
2) Dans le cas le plus général. Calculez la variance de l'équilibre 1,

Lorsque on fait barboter le  $CO_2$  dans l'eau de chaux il s'établit l'équilibre de dissolution:



3) Les deux équilibres (1) et (2) ont lieu simultanément que devient la variance?

On peut alors remplacer le  $CO_{2aq}$  par  $CO_{2gaz}$  dans l'écriture de l'équation bilan de l'équilibre (1)



4) Calculez alors la constante  $K_3$  de l'équilibre (3).

5) Déterminez l'expression de l'affinité Chimique A de la réaction (3).

Toujours à  $25^\circ C$ , une personne souffle par la bouche. La concentration des ions Calcium dans la salive est variable, sa valeur moyenne est de  $[Ca^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH salivaire est également variable, autour d'une valeur moyenne de 6,75. La pression partielle du gaz carbonique ( $CO_2$ ) dans l'air expiré est  $P_{CO_2} = 4 \text{ kPa} = 0,04 \text{ bar}$ .

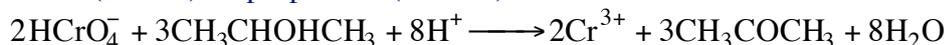
6) En utilisant la notion de variance, montrez que les conditions exposées précédemment, ne peuvent pas correspondre à un état d'équilibre.

7) Calculez l'affinité chimique. Les conditions thermodynamiques d'un dépôt de tartre carbonate de calcium sur les dents sont elles réalisées?

## CINETIQUE FORMELLE (REVISIONS)

**Année A TD 11 Oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium. Décembre 1996**

En solution aqueuse acide, l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se transforme en ion  $\text{HCrO}_4^-$ . C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée P) selon la réaction:



Cette réaction, qui n'est pas une réaction élémentaire mais qui admet un ordre global entier, est une réaction totale. Elle est réalisée à la température constante ( $T=313\text{K}$ ) et à volume constant, dans un milieu réactionnel homogène, le pH étant maintenu constant. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

tableau 1:	t (min)	$[\text{HCrO}_4^-]$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )
1er expérience	0	1,10
	10	0,88
Conditions initiales pour la: première expérience	20	0,67
	30	0,53
	40	0,43
	50	0,34
$[\text{A}]_0 = a = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$	60	0,26
$[\text{HCrO}_4^-]_0 = b = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	80	0,16
$[\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$		

tableau 2:	t (min)	$[\text{Cr}^{3+}]$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )
2ieme expérience	0	0
Conditions initiales pour la: deuxième expérience	10	1,2
	40	3,1
	100	4,8
	160	6,0
$[\text{A}]_0 = a = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$	270	7,2
$[\text{HCrO}_4^-]_0 = b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	450	8,2
$[\text{H}^+]_0 = 0,405 \text{ mol.L}^{-1}$		

1/ Donner la définition de la vitesse de la réaction par rapport à chaque constituant du milieu réactionnel.

2/ Donner L'expression de la vitesse de la réaction sachant que, pour une concentration initiale donnée de chacun des réactifs, la vitesse initiale est indépendante de la concentration initiale de chacun des produits.

3/ A l'aide d'un tableau faites apparaître les concentrations des espèces en réaction à l'instant t en fonction de a b et x concentration en  $\text{Cr}^{3+}$

4/ En considérant les données du tableau 1, montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée.

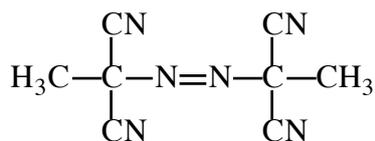
5/ Déterminer graphiquement l'ordre partiel par rapport à l'ion  $\text{HCrO}_4^-$  et calculer la constante de vitesse apparente que l'on notera  $k_1$ .

6/ A l'aide du deuxième tableau, montrer que l'ordre partiel par rapport au propan-2-ol est 1

7/ Déduire des deux expériences l'ordre par rapport à  $\text{H}^+$  la constante de vitesse de la réaction avec son unité.

**Année B TD 11 Cinétique de la synthèse du Plexiglas Décembre 1995**

Un initiateur de réaction radicalaire couramment utilisé est l'azo-bis-isobutyronitrile:



noté I

Sa décomposition en  $\text{N}_2$  et les deux radicaux  $(\text{CN})\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)_2$  dans un solvant inerte suit une cinétique du premier ordre. Le tableau 1 rassemble les constantes de vitesse  $k_1$  dans le xylène à deux températures.

tableau 1

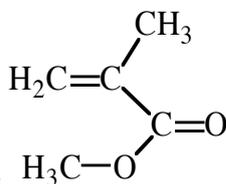
Température (°C)	50	82
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$

1/ Rappelez la relation d'arrhenius donnant la constante de vitesse en fonction de la température, décrivez les termes de cette égalité

2/ Donnez l'énergie d'activation de cette étape d'initiation

3/ Donnez la constante de vitesse  $k_1$  à 77 °C

l'azo-bis-isobutyronitrile est utilisé pour initier la polymérisation du méthacrylate de



méthyle (noté M) Le polymère obtenu a pour nom usuel le PLEXIGLAS.

La vitesse initiale de polymérisation  $V_0 = -d[\text{M}_0]/dt$  dépend de la concentration initiale en initiateur  $[\text{I}]_0$  (tableau 2) et de la concentration initiale en monomère  $[\text{M}]_0$  (tableau 3)

tableau 2

Température 50°C, concentration initiale en monomère  $[\text{M}]_0 = 9,036 \text{ mol.L}^{-1}$

$10^2 \cdot [\text{I}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,47	0,62	1,15	1,27	1,83	2,56	3,70	5,21
$10^3 \cdot V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	4,66	5,54	7,37	7,92	9,30	11,40	13,31	15,60

tableau 3

Température 77°C

$[\text{M}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	9,04	8,63	7,19	6,13	4,96	4,75	4,22	3,26
$10^4 \cdot [\text{I}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2,35	2,06	2,55	2,28	3,13	1,92	2,30	2,45
$10^3 \cdot V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	11,61	10,20	9,92	7,75	7,31	5,62	5,20	4,29

4/ En utilisant les résultats précédents déterminez graphiquement l'ordre initial de la réaction de polymérisation par rapport à l'initiateur , vous expliquerez clairement la méthode employée

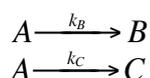
5/ Même question pour l'ordre initial de la réaction de polymérisation par rapport au monomère (une résolution graphique ne sera pas obligatoire)

6/ des mêmes résultats calculez les constantes de vitesse de la réaction de polymérisation dans les conditions initiales à 50° C et 77° C

7/ Dans les conditions expérimentales de la première expérience du tableau 2 ,Comparez la vitesse initiale de la polymérisation à la vitesse initiale de décomposition de l'initiateur.

**Année A TD 12 Réactions jumelles. Juin 2001**

Par chauffage l'  $\alpha$  -pinène (A) optiquement actif perd progressivement son activité optique. L'analyse du milieu réactionnel montre qu'il se forme du d,l- limonène (B) et de l'allo-ocimène (C).



Les tableaux suivants contiennent les pourcentages du produit de départ A respectivement transformés en B et C en fonction du temps à  $T_1 = 189,5^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 204,5^\circ\text{C}$ :

$T_1 = 189,5^\circ\text{C}$

t en min	0	3060	4920	7800	15030	22620
% de B	0	15,6	23,1	32,9	49,1	57,4
% de C	0	8,0	12,2	16,8	25,1	28,7

$T_2 = 204,5^\circ\text{C}$

t en min	0	825	1200	1500	2040
% de B	0	15,6	21,5	25,5	31,9
% de C	0	9,2	12,1	14,6	18,3

1) En appelant  $k_B$  et  $k_C$  les constantes de vitesse des réactions de formation respectivement de B et de C, exprimez les vitesses de formation de B et de C.

2) Montrer que si ces deux réactions jumelles sont du même ordre, alors le rapport des quantités produites de B et C est égale au rapport des constantes de vitesses respectives.

3) Montrer graphiquement que ces deux réactions jumelles sont d'ordre un.

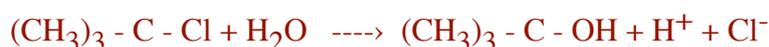
4) Déterminez les constantes de vitesses des deux réactions aux deux températures.

5) Rappelez la loi d'Arrhénius, définissez les termes qui la composent et donnez leurs unités.

6) Donnez les valeurs des énergies d'activation des deux réactions.

**Année B TD 12 Solvolysé de chlorure de tertiobutyle Décembre 1997**

Le Chlorure de tertiobutyle (chloro-2 méthyl-2 propane) est hydrolysable suivant la réaction irréversible :



la réaction se fait dans un mélange eau-acétone en grand excès. On obtient du méthyl-2 propanol-2 et de l'acide chlorhydrique en quantité égale au chlorure de tertiobutyle. Soit  $a_0$  la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle et  $x$  sa concentration disparue à un instant  $t$  quelconque. On peut suivre

l'évolution de la réaction en mesurant la conductivité  $C$  de la solution ; en effet les seules espèces ioniques  $H^+$  et  $Cl^-$  sont en concentration suffisamment faible pour que  $C$  soit proportionnelle à  $x$ .

Dans les conditions où on opère la réaction est d'ordre un :

$$v = \frac{-d[(CH_3)_3 C - Cl]}{dt} = k[(CH_3)_3 C - Cl]$$

1) Soient  $x_1$  et  $x_2$  les valeurs de  $x$  à deux instants quelconques  $t_1$  et  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ). Montrer que, si l'intervalle de temps  $\Delta t = t_2 - t_1$  est constant,  $x_1$  peut se mettre sous la forme d'une fonction linéaire de  $x_2$ , dont la pente s'exprime simplement en fonction du facteur de vitesse  $k$  et de  $\Delta t$ .

Le tableau ci dessous donne les valeurs de la conductivité  $C$  de la solution mesurée à des instants  $t$  successifs séparés par des intervalles de temps égaux à une minute, pour une expérience réalisée dans un mélange eau-acétone constitué de 80 % d'eau et de 20 % d'acétone.

$t$ (minutes).....	1	2	3	4	5	6	7
$C$ (unité arbitraire).	0,92	1,5	1,92	2,24	2,48	2,63	2,75

2) Déterminer la valeur du facteur de vitesse  $k$ .

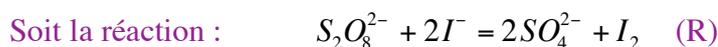
3) On recommence une seconde expérience en utilisant un mélange eau-acétone contenant 60 % d'eau et de 40 % d'acétone. On trouve pour le facteur de vitesse  $k$  une valeur :  $k = 0,113 \text{ mn}^{-1}$ .

Que pensez-vous de l'influence de la polarité du solvant sur la vitesse de réaction ?

Etude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction. **Avril 2003**

On donne les potentiels standard à 25°C :

$$E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77V ; E^\circ(I_{2aq} / I^-) = 0,54V ; E^\circ(S_2O_8^{2-} / S O_4^{2-}) = 2,01V ;$$



1. D'après les valeurs des potentiels standard, quelle évolution peut-on prévoir lors d'un mélange de peroxydisulfate de potassium et d'iodure de potassium ?
2. Cette évolution est lente. Pouvez-vous proposer une explication simple ?
3. L'évolution est plus rapide en présence d'ions  $Fe^{2+}$ . Proposer une explication plausible pour justifier le rôle catalytique des ions  $Fe^{2+}$ .
4. En admettant que la réaction (R) admet un ordre  $a$  par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  et  $b$  par rapport à  $I^-$ , écrire, après avoir défini la vitesse de réaction  $v$ , son expression.

On réalise à 303 K l'expérience suivante: On place dans un bêcher 20,0 mL d'iodure de potassium de concentration  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans une burette au dessus du bêcher on met un mélange de thiosulfate de sodium de concentration  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'iodure de potassium de concentration  $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1,00 mL de ce mélange est versé dans le bêcher; on y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. On verse rapidement dans le bêcher, tout en déclenchant un chronomètre, 10,0 mL de peroxydisulfate de potassium de concentration  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La réaction rapide  $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$  se déroule jusqu'à épuisement des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .

Une coloration bleue apparaît au temps  $t_1$ ; on ajoute alors rapidement 1,00 mL du mélange contenu dans la burette; la coloration bleue réapparaît au temps  $t_2$ , on rajoute 1,00 mL du mélange et ainsi de suite...

On obtient les résultats suivants:

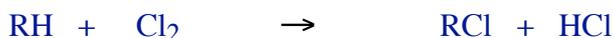
n (mL) versés de la burette	1	2	3	4	5
$t_n$ (s)	314	645	1016	1384	1785

5. Quelle est la concentration de l'iodure de potassium dans le bêcher à l'instant initial ?
6. Pourquoi place-t-on des ions iodure en concentration  $3,33 \cdot 10^{-2}$  mol dans la burette ?
7. A chaque ajout de 1 mL de la burette, quelle est la quantité de matière en  $S_2O_3^{2-}$  introduite. En déduire la quantité de matière en ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  disparus quand la couleur bleue apparaît.
8. Calculer en fonction de n la concentration en peroxydisulfate à l'instant  $t_n$ . On considérera le volume ajouté à la burette comme négligeable.
9. Montrer par une représentation graphique que ces résultats sont compatibles avec un ordre partiel  $a = 1$ .
10. Déterminer, après les avoir définis, la constante de vitesse apparente  $k_1$ . Préciser l'unité de  $k_1$  (les concentrations sont en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le temps en s).
11. Une seconde série de mesures est réalisée à la même température en multipliant par 2 les concentrations en ions iodure, les autres concentrations étant inchangées. On détermine une constante de vitesse apparente  $k_2$   
Sachant que  $k_2 = 5,6 \cdot 10^{-4}$  (dans la même unité que  $k_1$ ), calculer l'ordre partiel b. En déduire la constante de vitesse k. Préciser son unité.
12. Une troisième série de mesures, avec les mêmes concentrations que pour la première série, à une température de 310 K, permet de calculer  $k' = 1,21 \cdot 10^{-2}$  (dans la même unité que k).  
Calculer l'énergie d'activation de la réaction (R).

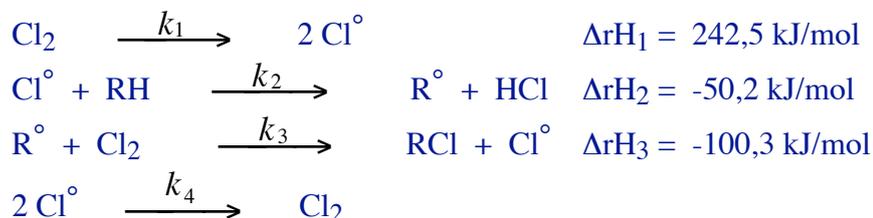
## MECANISMES

<b>Année A TD 13 Chloration radicalaire. Avril 1995</b>
---

On s'intéresse ici à la chloration radicalaire irréversible d'un alcane noté RH  
L'équation bilan est :



On admet le mécanisme suivant:



1) Déterminez la vitesse d'apparition de RCl (en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en Cl<sub>2</sub> et RH) en justifiant les approximations utilisées.

2) Rappelez l'expression de la loi d'Arrhenius en décrivant les termes qui la composent.

3) Exprimez l'énergie d'activation globale de la réaction en fonction des énergies d'activation des réactions élémentaires du mécanisme proposé

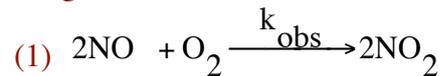
4) l'enthalpie de dissociation ( $\Delta_r H_1$ ) de Cl<sub>2</sub> en deux radicaux libres Cl<sup>°</sup> est de 242,5 kJ/mol. L'énergie d'activation de la réaction inverse de recombinaison bi-radicalaire est voisine de zéro.

En déduire une valeur approchée de l'énergie d'activation de la réaction de dissociation de Cl<sub>2</sub> .  
(un petit schéma sera le bienvenu)

5) Les énergies d'activation des processus de propagation peuvent être estimées à partir des enthalpies  $\Delta_r H$  de réaction en admettant les relations empiriques de Polanyi - Evans et de Semenov selon lesquelles ,pour une réaction exothermique on a (en kJ/mol)  $E_a = 48,1 - 0,25_* |\Delta H|$  et pour une réaction endothermique on a (en kJ/mol)  $E_a = 48,1 + 0,75_* |\Delta H|$

En déduire une estimation de l'énergie d'activation d'arrhenius du processus global.  
Comparez cette énergie d'activation à l'énergie de dissociation de R-H (environ 400 kJ/mol).

On s'intéresse à la réaction en phase gazeuse:



Les mesures de vitesse de apparition du produit,  $\text{NO}_2(\text{gaz})$  montrent une loi de vitesse de la forme:

$$v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

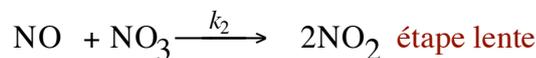
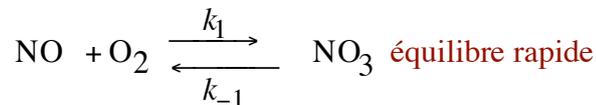
1) Quel est l'ordre de la de la réaction de synthèse du dioxyde d'azote?

2) La réaction (1) peut elle être élémentaire?

3) Exprimez la vitesse de la réaction en prenant  $\text{NO}_2$  comme référence

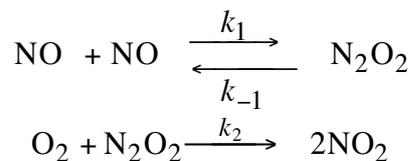
Nous allons étudier deux mécanismes possibles:

Mécanisme1:



4) Explicitez  $k_{\text{obs}}$  à l'aide des constantes de vitesse des étapes du mécanisme.

Mécanisme2:



On considère que dans ce cas le dimère  $\text{N}_2\text{O}_2$  répond à l'approximation de l'état quasi stationnaire

5) Rappelez les conditions quantitatives que supposent l'approximation de l'état quasi stationnaire.

6) Donnez la concentration du dimère  $\text{N}_2\text{O}_2$  en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en réactif.

7) Donnez loi de vitesse obtenue par ce mécanisme.

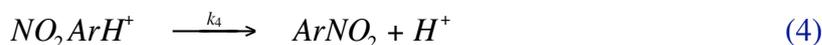
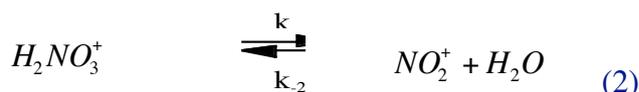
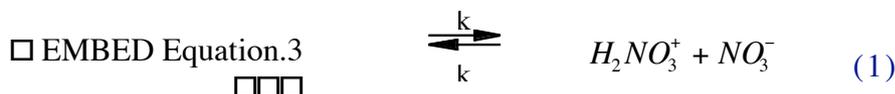
8) Dans quelle condition rejoint elle le résultat de l'observation?

□

□

□

dans laquelle [ArH] représente la concentration en composé aromatique.  
Pour interpréter ce résultat, on admet le mécanisme suivant:



La réaction réversible (1) est très rapide; l'équilibre correspondant est donc toujours atteint. La formation de  $NO_2^+$  par la réaction (2) est beaucoup plus lente. La réaction (4) est beaucoup plus rapide que la réaction (3).

- 1) Comment qualifiez vous le mécanisme proposé ?
- 2) Expliquez pourquoi les données précédentes sont incompatibles avec l'approximation de l'état stationnaire (l'AEQS) appliquée à  $H_2NO_3^+$ .
- 3) Donnez l'expression de la concentration en  $H_2NO_3^+$ , si vous utilisez malgré tout l'approximation de l'état quasi stationnaire il faudra faire des hypothèses simplificatrices.
- 4) Exprimez les vitesses d'évolution de  $NO_2^+$  et  $NO_2ArH^+$
- 5) En appliquant à  $NO_2^+$  et  $NO_2ArH^+$  L'AEQS, donnez l'expression de leur concentration, pour simplifier on pourra faire apparaître  $[H_2NO_3^+]$ .
- 6) Dédurre l'expression la plus générale de la vitesse de la réaction de nitration en fonction des concentrations analytiques et des constantes de vitesse des réactions élémentaires.
- 7) Retrouver les deux lois de vitesse expérimentales données en a) et b). Exprimer k et k' en fonction des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

**Année B TD 14 Synthèse du bromure d'hydrogène avril 1994**

Les résultats qui suivent sont relatifs à la synthèse en phase gazeuse du bromure d'hydrogène:



qui n'est pas réversible à la température de l'expérience.

Partant d'un mélange équimolaire de  $\text{H}_2$  et de  $\text{Br}_2$ , les concentrations en  $\text{H}_2$  ont été mesurées au cours d'une expérience réalisée à  $301,3^\circ \text{C}$ :

temps (min)	0	20	60	90	180	300	420
$[\text{H}_2] \cdot 10^2 \text{ mol L}^{-1}$	22,50	18,98	14,23	11,58	7,52	4,78	3,05

1) A l'aide d'une courbe dont les coordonnées seront judicieusement choisies, montrer que cette réaction n'est pas une réaction élémentaire.

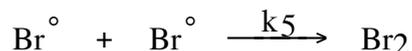
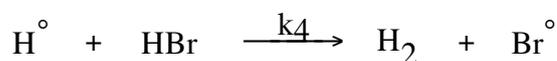
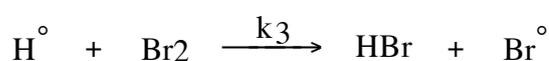
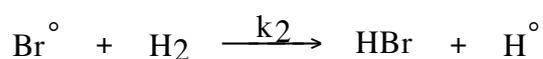
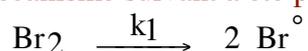
Dans une série d'expériences réalisées à la même température, on a mesuré les vitesses initiales de disparition de l'hydrogène pour différentes concentrations initiales en dihydrogène et en brome. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

$[\text{H}_2]_0 \text{ mol L}^{-1}$	0,225	0,450	0,675	0,900	0,155
$[\text{Br}_2]_0 \text{ mol L}^{-1}$	0,225	0,450	0,675	0,900	0,255
$v_0 \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1,80	5,09	9,35	14,4	1,32

2) En traçant la courbe adéquate montrer que, dans les conditions initiales, la réaction a un ordre. Déterminer cet ordre global et la constante de vitesse.

3) Déterminez les ordres partiels initiaux par rapport à  $\text{H}_2$  et  $\text{Br}_2$ .

Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction:



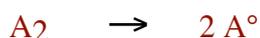
4) En fonction de  $[\text{Br}_2]$   $[\text{H}_2]$   $[\text{HBr}]$  et des constantes cinétiques, exprimez  $[\text{H}^\circ]$  et  $[\text{Br}^\circ]$  en supposant ces deux espèces dans un état quasi stationnaire.

5) Définissez v vitesse de réaction en fonction de  $[\text{H}_2]$ .

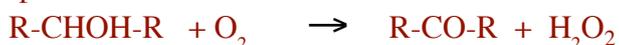
6) Exprimez v en fonction de  $[\text{Br}_2]$   $[\text{H}_2]$   $[\text{HBr}]$  et des constantes cinétiques. Montrez que l'expression obtenue confirme les résultats de la question 2 et 3.

**Année B TD 15 Oxydation d'un alcool secondaire Juin 1995**

Dans les processus auto oxydation , le dioxygène s'additionne aux radicaux organiques . Du point de vue mécanisme il s'agit d'une réaction en chaîne , initiée par une substance A<sub>2</sub> susceptible de fournir des radicaux libres selon:



On se propose d'étudier la cinétique d'oxydation d'un alcool secondaire , en phase liquide, dont le bilan se traduit par :



L'étude expérimentale a été réalisée à 100°C en mesurant la vitesse initiale de réaction v<sub>O</sub> pour différentes concentrations en réactifs et initiateur A<sub>2</sub>

1) Pour des pressions en dioxygène comprises entre 300 et 500 mmHg, les autres paramètres étant maintenus constants, la vitesse v<sub>O</sub> ne varie pas. Que peut-on en conclure?

2) Pour une pression de dioxygène constante (400 mmHg) et une concentration initiale en alcool de 10 mol/L, la vitesse v<sub>O</sub> dépend de la concentration en initiateur:

A <sub>2</sub> mol/L	0,015	0,030	0,060	0,090
10 <sup>6</sup> v <sub>O</sub> mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	40,4	57,1	80,8	99,0

Quelle courbe faudrait-il tracer pour trouver l'ordre partiel par rapport à A<sub>2</sub>?

3) Déterminez l'ordre de la réaction par rapport à A<sub>2</sub>.

4) Dans le tableau précédent certains nombres présentent un zéro comme dernier chiffre après la virgule proposez une explication.

5) Pour la même pression en dioxygène et une concentration en initiateur de 0,03 mol/l , la vitesse v<sub>O</sub> dépend de la concentration en alcool :

Alcool mol/L	2	4	6	8	10
10 <sup>6</sup> v <sub>O</sub> mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	11,5	22,8	34,5	45,6	57,1

Déterminez l'ordre par rapport à l'alcool

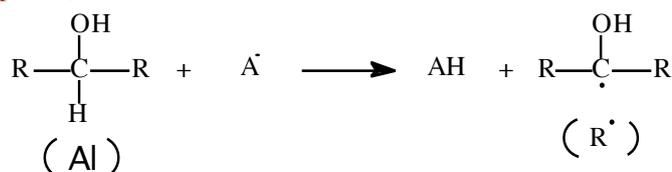
6) En déduire la valeur de la constante globale de vitesse:

7) Le mécanisme suivant a été proposé pour rendre compte de ces résultats

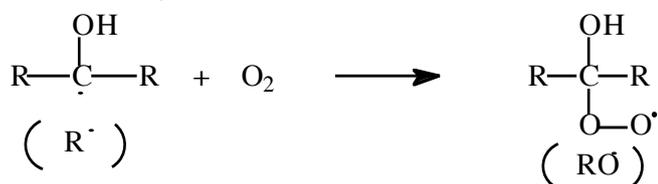
(constante de vitesse k<sub>1</sub>)



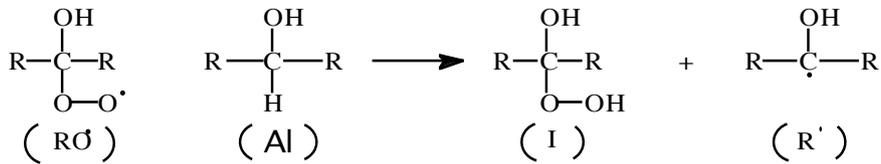
(réaction rapide 1')



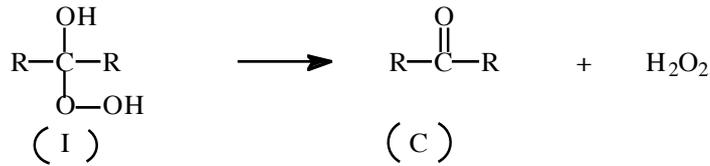
(constante de vitesse k<sub>2</sub>)



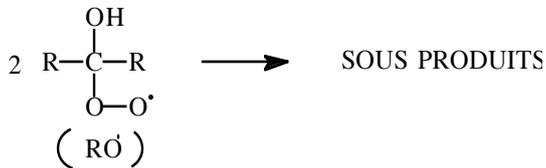
(constante de vitesse k<sub>3</sub>)



(réaction rapide 3')



(constante de vitesse  $k_4$ )



En utilisant la numérotation de l'énoncé indiquez les ou l'étape d'initiation, de propagation, de rupture.

- 8) En vous référant au symbolisme de l'énoncé, *notation en italique*, Établir la loi de vitesse de formation de la cétone et montrer quelle est en accord avec les résultats de l'étude expérimentale (justifier les hypothèses et les "techniques" de calcul employées).

La fermentation alcoolique des jus sucrés sous l'action de micro-organisme tels que les levures et les bactéries est une source d'alcools.

L'éthanol est fabriqué industriellement par fermentation sous l'action du complexe enzymatique zymase présent dans la levure de bière, du glucose notamment.

Dans le cas du glucose, l'équation bilan de la réaction est la suivante :



Des produits secondaires sont également formés comme le glycérol par exemple.

L'intérêt de cette méthode par rapport à la production classique d'éthanol par hydratation de l'éthylène est qu'on utilise la biomasse au lieu d'utiliser du pétrole et que la dépense énergétique est moindre.

Les études cinétiques sont effectuées à T et V constants. Pour transformer le glucose en éthanol, les enzymes sont indispensables. Les réactions sont complexes et multiples. Nous nous intéresserons ici à la première étape de la fermentation alcoolique, c'est-à-dire à la réaction (R<sub>1</sub>) suivante qui fait intervenir une enzyme E<sub>1</sub> :



Où les abréviations représentent les composés suivants :

G : Glucose ; ATP : Adénosine triphosphate ; ADP : Adénosine Diphosphate

GPh : Glucose Phosphate ; E<sub>1</sub> : Hexokinase

Cette réaction (R<sub>1</sub>) peut être décomposée en 3 étapes élémentaires :



(R<sub>2</sub>) Equilibre rapidement atteint de Constante K<sub>2</sub>



(R<sub>3</sub>) Etape limitante non renversable de constante de vitesse k<sub>3</sub>



(R<sub>4</sub>) Equilibre rapidement atteint de Constante K<sub>4</sub>

La réaction (R<sub>4</sub>) traduit l'inhibition de l'enzyme E<sub>1</sub> par le produit de la réaction (R<sub>3</sub>) c'est-à-dire GPh. Les activités seront assimilées aux concentrations.

1) Définissez une étape élémentaire, quelle propriété cinétique présente une étape élémentaire ?

2) A quelle famille de la chimie organique appartient une enzyme ?

3) Que signifie le terme inhibition ?

4) On note  $[E_1]_0$  la concentration initiale de l'enzyme E<sub>1</sub>. Grâce à un bilan de matière sur l'enzyme E<sub>1</sub>, établir l'expression de  $[E_1]_0$  en fonction des concentrations  $[E_1G]$ ,  $[G]$ ,  $[GPh]$  et des constantes d'équilibre K<sub>2</sub> et K<sub>4</sub> des réactions (R<sub>2</sub>) et (R<sub>4</sub>) respectivement.

5) Donnez l'expression de la vitesse de formation du produit ADP,  $v_1 = + \frac{d[ADP]}{dt}$  en fonction de k<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>4</sub> et des concentrations  $[G]$ ,  $[GPh]$ ,  $[ATP]$ ,  $[E_1]_0$ .

Lors de la campagne expérimentale, on a pu mesurer la vitesse initiale  $v_{1,0} = + \left( \frac{d[ADP]}{dt} \right)_0$  dans les conditions suivantes :

$$[E_1]_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}; [ATP]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [ADP]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

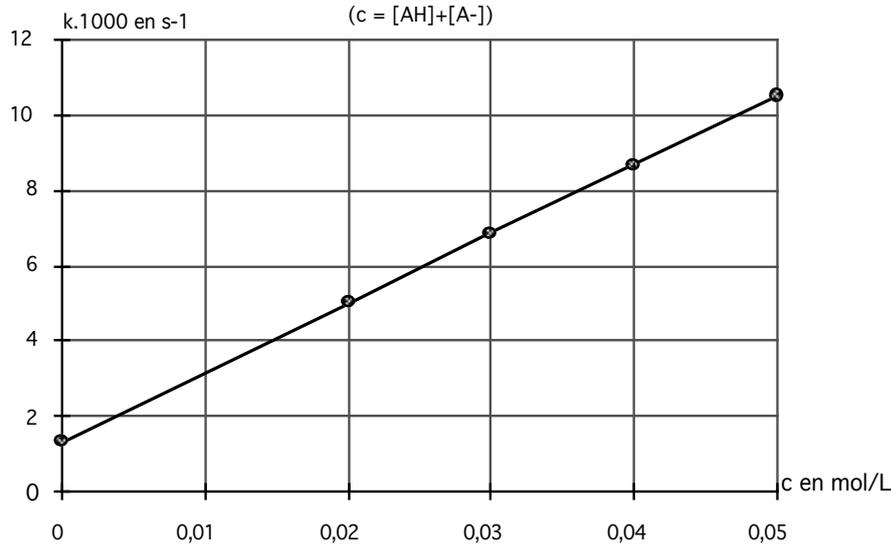
Les concentrations initiales et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

$[G]_0 (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	5	10	20	50	50	50
$[GPh]_0 (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	1	1	1	1	5	8
$v_{1,0} (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3,385	5,388	7,652	10,233	8,000	6,875

6) En exploitant les résultats des quatre premières expériences du tableau, montrer que les grandeurs  $\frac{1}{v_{1,0}}$  et  $\frac{1}{[G]_0}$  sont liées par une relation affine du type  $\frac{1}{v_{1,0}} = a_1 + b_1 \cdot \frac{1}{[G]_0}$  et déterminer les valeurs des



Constante de vitesse  $k = f(c)$  de la réaction de l'ester méthylique  
à pH=6,0 et à 25 °C en fonction de la concentration en tampon



### Étude cinétique de la chloration du benzène. Février 1999

NB: Pour tout le problème les teneurs en gaz réagissant, supposés parfaits, sont exprimées en volume par million (v.p.m). Un gaz dont la teneur est de 1 v.p.m dans une mélange a donc une pression partielle de  $10^{-6} \cdot P_{\text{totale}}$ .

1) Le benzène, à l'état de vapeur, dilué dans un gaz inerte réagit avec le dichlore. On admettra que le seul produit de la réaction est le monochlorobenzène. Cette réaction n'est pas réversible. On se propose d'en étudier la cinétique.

a) On désignera par x, y, z les teneurs respectives du mélange gazeux en benzène, dichlore et monochlorobenzène et par k la constante de vitesse de la réaction. En supposant celle-ci d'ordre 1 par rapport au benzène et au chlore, exprimer sa vitesse en fonction de x et y.

b) On enferme dans une enceinte de volume constant un gaz inerte contenant  $x_0 = 5$  v.p.m. de benzène et  $y_0 = 100$  v.p.m. de dichlore. Cette dernière teneur est suffisante pour pouvoir être considérée comme constante au cours de la réaction. Le dosage du benzène en fonction du temps donne alors les résultats suivants:

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
Teneur en benzène en v.p.m.	5	4,45	4	2,8	1,6	0,5	0,15

Montrer que ces résultats correspondent bien à une cinétique d'ordre 1 par rapport au benzène. En déduire la constante de vitesse k introduite plus haut, en précisant la dimension de cette constante.

2) On enferme maintenant dans l'enceinte précédente un mélange contenant 5 v.p.m. de benzène et 5 v.p.m de dichlore.

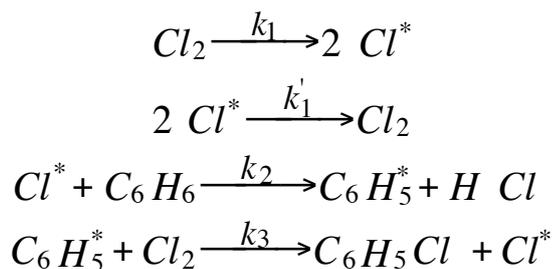
- Établir la loi de variation en fonction du temps, de la teneur x en benzène.
- Calculer la valeur numérique de ces teneurs pour les mêmes temps qu'au 1b).

3) Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant:

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
Teneur en benzène en v.p.m.	5	4,9	4,75	4,4	3,9	3,15	2,6

Qu'en déduisez vous quant à l'hypothèse faite au 1a)

4) Pour interpréter ce résultat, on admet que la réaction de chloration du benzène ne s'effectue pas en une seule étape mais constitue en fait une réaction en chaîne avec formation primaire du radical  $Cl^*$ . Le schéma en est le suivant:



a) Comment appelle-t-on ces différentes étapes ? On désignera par  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_2$  et  $k_3$  leurs constantes de vitesse respectives, par  $x$ ,  $y$ ,  $z$  les teneurs (en v.p.m.) en benzène, dichlore et monochlorobenzène, par  $(Cl^*)$  et  $(C_6H_5^*)$  les teneurs en radicaux  $Cl^*$  et  $C_6H_5^*$ .

b) Exprimer la vitesse de chloration du benzène.

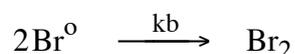
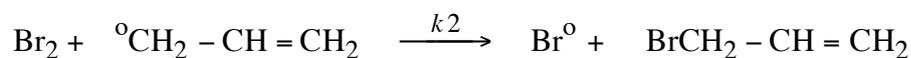
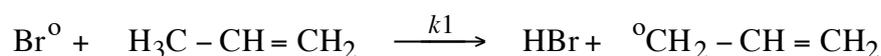
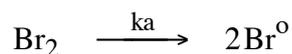
c) En écrivant que le régime stationnaire est atteint (c'est-à-dire que la teneur en radicaux intermédiaires est constante), établir l'expression de cette vitesse en fonction de  $x$  et  $y$ .

d) On constatera que cette expression correspond bien à ce que l'on sait des ordres partiels par rapport au dichlore et au benzène. Que vaut la constante globale  $k$  en fonction des constantes de vitesse des étapes élémentaires ? Calculer sa valeur à partir des résultats expérimentaux du 1).

e) Établir alors la loi de variation  $x(t)$  dans les conditions du 2) et vérifier que l'on retrouve bien les résultats expérimentaux du 3) .

## Réactions radicalaires de bromation du propène. Juin 2002

La bromation du propène peut donner lieu à une substitution sur l'atome de carbone saturé. La réaction suit un mécanisme en chaîne:



- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction de substitution.
- 2) Quel nom porte chaque phase du mécanisme?
- 3) Expliquez en quoi consiste l'approximation de l'état quasi stationnaire. A quelles espèces chimiques s'applique-t-elle?
- 4) On présente la vitesse de formation  $v$  du bromo-3 propène de la forme:  
 $v = k[\text{Br}_2]^n \cdot [\text{P}]^m$  Déterminez  $k$ ,  $n$ ,  $m$ , en appliquant l'Approximation de l'état quasi stationnaire aux intermédiaires réactionnels.  
le bromo-3 propène sera noté RBr, le propène sera noté P.
- 5) Comment s'appelle  $k$ ? quelle est sa dimension? de quelle(s) grandeur(s) intensive(s) dépend-il?

On remarquera que dans les mêmes conditions, on peut observer l'addition de  $\text{Br}_2$  sur la double liaison.

## ELECTROCHIMIE

**Année A TD 15 Préparation industrielle du zinc. Juin 2002**

Données:

Potentiels standard d'oxydoréduction  $E^\circ$  à 25°C:

$\text{Na}^+/\text{Na}$  : -2,71 V;       $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  : -0,76 V;       $\text{H}^+/\text{H}_2$ : 0,00 V

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ : 0,68 V en milieu sulfurique;       $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ : 1,23 V

$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  : 1,36 V;       $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ : 1,51 V.

Charge de l'électron:  $-1,6 \cdot 10^{-19}$  C

Constante d'Avogadro:  $6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ .

On trouvera ci après les courbes  $j - f(E)$  pour les systèmes considérés dans cette étude.

La plupart du temps, l'étude des réactions d'oxydoréduction aux électrodes met en jeu non seulement des phénomènes thermodynamiques. mais aussi des phénomènes cinétiques. Afin d'appréhender ces derniers, on est amené à étudier la variation de la densité du courant  $j$  aux électrodes (respectivement  $j_a$  et  $j_c$  à l'anode et à la cathode) en fonction du potentiel de l'électrode, ceci pour un système donné (couple rédox et électrode).

Ainsi, si on étudie les deux couples rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , en milieu sulfurique et sur électrode de platine, on obtient les courbes  $j - f(E)$  données ci après.

1) Définir la surtension.

2) L'un de ces deux systèmes est dit rapide, l'autre lent. Que veulent dire ces termes ? Quel est le système rapide ? Le système lent ?

Actuellement, 80 % de la production de zinc se fait par électrolyse, procédé permettant d'obtenir une très grande pureté.

L'électrolyse est effectuée dans une cellule comportant des anodes en plomb/dioxyde de plomb et des cathodes en aluminium de dimensions comparables. L'électrolyte est constitué par une solution purifiée et acidifiée de sulfate de zinc, solution préparée par traitements successifs du minerai. Il y a dégagement d'oxygène à l'anode et dépôt de zinc à la cathode.

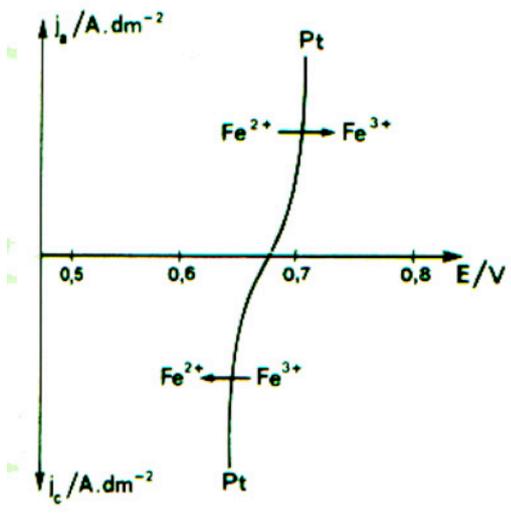
3) D'après les données thermodynamiques, que pouvait-on s'attendre à observer à la cathode ?

4) Pourquoi observe-t-on un dépôt de zinc ?

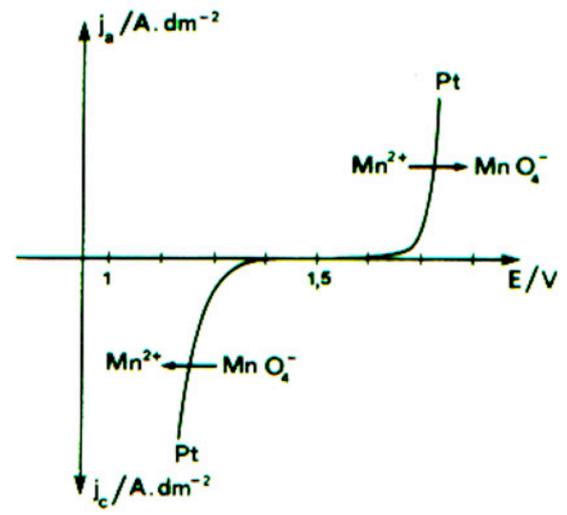
Industriellement, on a dans la cellule une densité de courant de l'ordre de  $4 \text{ A dm}^{-2}$ .

5) Quelles sont alors les valeurs de la surtension anodique et de la surtension cathodique ?

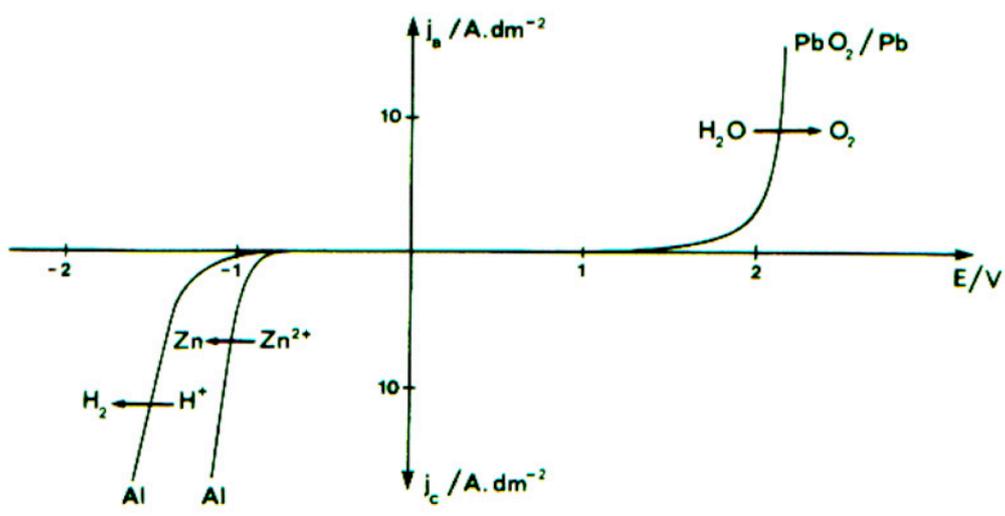
6) La chute ohmique de tension due aux électrodes et à l'électrolyte étant d'environ 200 mV, quelle tension faut-il appliquer aux bornes de la cellule ?



Couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



Couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



Électrolyse du sulfate de zinc

L'acide chlorhydrique est la solution obtenue en dissolvant le chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau. On donne:  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  pour  $\text{O}_2\text{gaz} / \text{H}_2\text{O}$  et  $E^\circ = 1,36 \text{ V}$  pour  $\text{Cl}_2\text{gaz} / \text{Cl}^-$ . On prendra toutes les espèces dans leur état standard et  $\text{pH} = 0$ , les deux électrodes sont en Platine. La résistance de la solution est négligeable

1) déterminer les espèces présentes dans la solution.

La courbe d'oxydation anodique, sur Pt, de l'acide chlorhydrique donne le résultat de la Fig. 1

2) Quelle est l'espèce la plus facilement oxydable

3) Expliquer l'allure de la courbe anodique

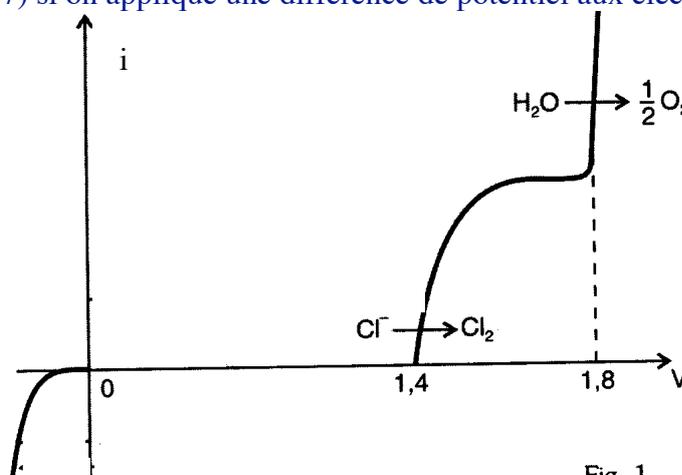
4) Pour quelle(s) espèce(s) observe t on une surtension notable? donnez un ordre de grandeur de cette surtension.

Qu'obtient-on par électrolyse?

5) si on applique une différence de potentiel aux électrodes de 1 V

6) si on applique une différence de potentiel aux électrodes de 1,6 V

7) si on applique une différence de potentiel aux électrodes de 2 V



La préparation du Manganèse se fait par électrolyse d'une solution de manganèse II acidifiée pas l'acide sulfurique.

- 1) Écrire l'équation de la réaction électrochimique de la préparation du métal
- 2) Quelles sont dans le milieu les espèces réductibles et oxydables?
- 3) Définissez la notion de surtension.
- 4) Quelle est l'espèce la plus facilement réductible?  
la plus facilement oxydable?  
Pourquoi observe-t-on la réduction de  $Mn^{2+}$ ?  
et l'oxydation de l'eau?
- 5) L'électrolyse a lieu sous une tension de 4,5V avec une intensité de 35,0 kA, l'usine fonctionne 24h/24 Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour?
- 6) En réalité la masse de métal obtenue par jour est de 650 kg.  
Un produit parasite est formé à la cathode.  
Identifiez ce produit et écrire l'équation de la réaction électrochimique de sa préparation.
- 7) Calculez la masse de produit que fournit quotidiennement la réaction parasite.

Données:

Potentiels standard d'oxydoréduction  $E^0$  à 25°C:

$$Mn / Mn^{2+}: -1,19 V.$$

Charge de l'électron:  $-1,6 \cdot 10^{-19} C$

Constante d'Avogadro:  $6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ .

$$R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Masse molaire du Mn= 54,9g.mol<sup>-1</sup>

Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C ( $E^0$ )

oxydant	réducteur	$E^0(V)$
$F_2(gaz)$	$F^-$	2,87
$S_2O_8^{2-}$	$SO_4^{2-}$	2,01
$H_2O_2$	$H_2O$	1,77
$MnO_4^-$	$MnO_2$	1,69
$MnO_4^-$	$Mn^{2+}$	1,51
$Au^{3+}$	$Au$	1,50
$PbO_2$	$Pb^{2+}$	1,45
$Cl_2(gaz)$	$Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr^{3+}$	1,33
$MnO_2$	$Mn^{2+}$	1,23
$O_2(gaz)$	$H_2O$	1,23
$Br_2(aq)$	$Br^-$	1,08
$NO_3^-$	$NO(gaz)$	0,96
$Hg^{2+}$	$Hg$	0,85
$NO_3^-$	$NO_2^-$	0,84
$Ag^+$	$Ag$	0,80
$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	0,77
$O_2(gaz)$	$H_2O_2$	0,68
$I_2(aq)$	$I^-$	0,62
$Cu^{2+}$	$Cu$	0,34
$CH_3CHO$	$C_2H_5OH$	0,19
$SO_4^{2-}$	$SO_2(aq)$	0,17
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
$H^+$	$H_2(gaz)$	0,00
$CH_3CO_2H$	$CH_3CHO$	- 0,12
$Pb^{2+}$	$Pb$	- 0,13
$Sn^{2+}$	$Sn$	- 0,14
$Ni^{2+}$	$Ni$	- 0,23
$Co^{2+}$	$Co$	- 0,29
$Cd^{2+}$	$Cd$	- 0,40
$Fe^{2+}$	$Fe$	- 0,44
$Zn^{2+}$	$Zn$	- 0,76
$Al^{3+}$	$Al$	- 1,66
$Mg^{2+}$	$Mg$	- 2,37
$Na^+$	$Na$	- 2,71
$K^+$	$K$	- 2,92

**Année B TD 16 Électrolyse de l'acide chlorhydrique Juin 2005**

L'acide chlorhydrique est la solution obtenue en dissolvant 0,1 mol de chlorure d'hydrogène gazeux dans 1 L d'eau. On prendra toutes les espèces gazeuses dans leur état standard, les deux électrodes sont en platine, la température de 25 °C. La résistance de la solution est négligeable.

- 1) Déterminer les espèces présentes dans la solution.
- 2) Exprimez le potentiel d'équilibre des différents couples REDOX.
- 3) Donnez la valeur de ces potentiels d'équilibre, la solution sera considérée comme idéale.
- 4) Thermodynamiquement quelle est l'espèce la plus facilement Oxydable?
- 5) Définissez la Notion de Surtension.

La courbe d'oxydation anodique, sur Pt, de l'acide chlorhydrique donne le résultat de la Fig. 1, (Pour faciliter l'étude suivante on a représenté la symétrique de la courbe de réduction par rapport à l'axe des abscisses)

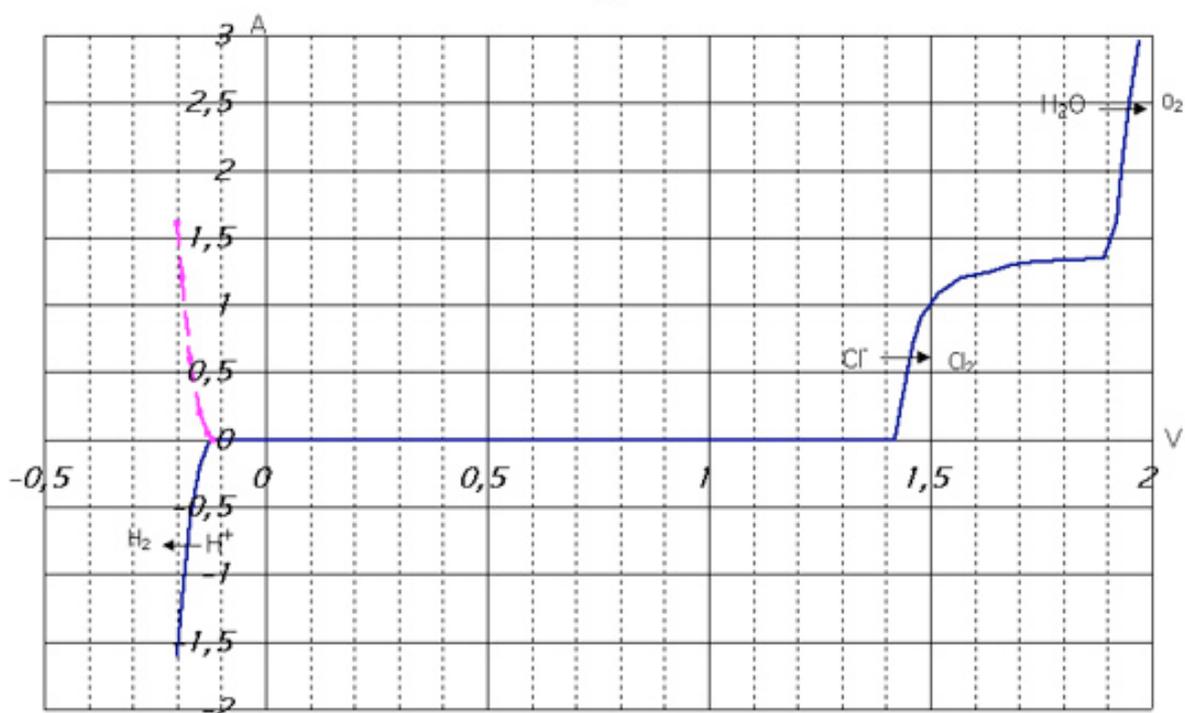
- 6) Quelle est, alors, l'espèce la plus facilement oxydable? (Expliquez)
- 7) Pour quelle(s) espèce(s) observe t on une surtension notable? donnez un ordre de grandeur de cette (ces) surtension (s).
- 8) Expliquer la présence d'un palier sur la partie anodique de la courbe.
- 9) Exprimez la loi de Fick. Donnez la valeur de la constante de Fick.

On applique une différence de potentiel aux électrodes de 1,65 V.

- 10) Ecrire la réaction d'électrolyse?
- 11) Quelle est l'intensité qui circule dans le circuit?
- 12) On considère que l'intensité demeure constante, faites le bilan de matière au bout de deux heures de fonctionnement.
- 13) Que devient alors la valeur du palier de la courbe anodique? Conclure.

On donne:  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  pour  $\text{O}_{2\text{gaz}} / \text{H}_2\text{O}$        $E^\circ = 1,36 \text{ V}$  pour  $\text{Cl}_{2\text{gaz}} / \text{Cl}^-$   
 $E^\circ = 0,00 \text{ V}$  pour  $\text{H}^+ / \text{H}_{2\text{gaz}}$       1 Faraday =  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

figure1



Par pyrométallurgie du minerai d'étain  $\text{SnO}_2$ , on a obtenu de l'étain impur (principale impureté Ag métallique) que l'on peut purifier par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution d'eau acidulée ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 3), contenant du sulfate stanneux ( $\text{SnSO}_4$  0,01 mol.L<sup>-1</sup>). En solution aqueuse, les ions sulfate sont électroinertes.

La cathode est une feuille mince d'étain pur.

L'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

- 1) Réaliser un schéma de l'électrolyse, vous noterez le sens du courant et le déplacement des électrons.
- 2) Ecrire toutes les équations possibles aux électrodes.
- 3) Placer les courbes intensité potentiel en tenant compte du pH, des données redox et des surtensions cinétiques.
- 4) Conclure sur la réaction d'électrolyse. Préciser ce que devient l'impureté Ag contenu dans le barreau brut.

Une autre technique possible consiste à transformer  $\text{SnO}_2$  par lixiviation acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en  $\text{Sn}^{4+}$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (impureté  $\text{Ag}^+$  à 1%) puis à réaliser l'électrolyse de la solution sulfurique (pH 3).

- 5) Préciser les nouvelles réactions possibles aux électrodes (anode en aluminium, Al non électroactif, et cathode en plomb).
- 6) Donner les courbes intensité potentiel.
- 7) Justifier qu'il faille éliminer  $\text{Ag}^+$ .
- 8) Préciser alors la réaction d'électrolyse et estimer la tension nécessaire. Quel facteur inaccessible par les courbes intensité potentiel, faudrait il ajouter à cette tension ?
- 9) Calculer la masse d'étain déposée en 10 min pour une densité de courant de 400 A.m<sup>-2</sup> sur une surface de 10 cm<sup>2</sup> d'électrode.

*Application au fer blanc : Les réponses attendues sont ici essentiellement qualitatives.*

L'application principale de l'étain est l'étamage: une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle de fer recouverte d'une couche mince continue et étanche d'étain.

- 10) Comment peut-on réaliser l'étamage du fer ?
- 11) En l'absence d'étamage, comment se comporterait une conserve en fer vis à vis d'une solution aqueuse alimentaire. Expliquer alors le phénomène de gonflement de boîte.

**Données :**

Masse molaire de l'étain : 117,8 g.mol<sup>-1</sup>

Potentiels standard redox  $E^\circ$

$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn} : E^\circ = -0,14 \text{ V} ; \text{Sn}^{4+} / \text{Sn} : E^\circ = +0,005 \text{ V} ; \text{Ag}^+ / \text{Ag} : E^\circ = +0,80 \text{ V} ; \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} : E^\circ = -0,44 \text{ V}$   
 $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 : E^\circ = +0,00 \text{ V} ; \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : E^\circ = +1,23 \text{ V}$

Les deux systèmes Oxydo réducteurs mis en jeu sont les suivants:

$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  quelque soit l'électrode c'est un couple lent  $E^\circ = 0,10 \text{ V}$ , la surtension anodique est de  $0,6 \text{ V}$  et la surtension cathodique rend  $S_4O_6^{2-}$  électro inactif

$I_2 / I^-$  quelque soit l'électrode c'est un couple rapide,  $E^\circ = 0,54 \text{ V}$  en excès d'ions iodures.

$O_2 / H_2O$   $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ .

On réalise le dosage des ions  $S_2O_3^{2-}$  par le diiode en présence d'un excès d'ions iodures. le pH est considéré comme neutre et constant.

Soit  $C$  la concentration en solution titrante soit  $V$  le volume initial de solution à titrer on supposera que le volume du mélange ne varie pas par l'ajout de  $I_2$ .

1) Nommez l'ion  $S_2O_3^{2-}$  utilisé fréquemment en Travaux pratiques.

2) Définissez: La notion de surtension

Un couple lent

Une espèce électro inactive.

3) Donnez les limites d'électroactivité du solvant en l'absence de surtensions. La pression des différents gaz sera égale à un bar

On réalise le dosage décrit précédemment.

4) écrire la réaction de dosage

5) Quelles sont les espèces électroactives majoritaires quand:

$V I_2 \text{ ajouté} = 0$

$V I_2 \text{ ajouté} = 0,5 \cdot V_{\text{équivalent}}$ .

$V I_2 \text{ ajouté} = 1 \cdot V_{\text{équivalent}}$ ,

$V I_2 \text{ ajouté} = 2 \cdot V_{\text{équivalent}}$ .

6) Sur quatre schémas successifs, disposez les courbes intensité potentiel relatives au quatre points du dosage. On prendra soin de faire apparaître le(s) palier(s) de diffusion à bon escient. Vous tiendrez compte au maximum des observations faites jusqu'ici.

On désire utiliser la méthode ampérométrique à potentiel imposé. On fixe le potentiel d'une électrode de Platine à  $0,15 \text{ V}$  et on mesure l'intensité  $i$  qui parcourt cette électrode durant le dosage.

7) Dessinez la courbe de dosage  $i = f(V I_2 \text{ ajouté})$ .

8) Avant l'équivalence quel qualificatif peut on donner au potentiel de l'électrode de platine?

9) Rappelez l'expression de la loi de Fick

10) Comment peut on utiliser la courbe de dosage pour connaître la constante  $k$  de la loi de Fick?