

Corrigé Type de l'interrogation de Thermodynamique et chimie des solutions

Exercice N° 01 : (07,5 pts)

Soit la réaction  $A + B \rightarrow C$ . On mesure la vitesse de formation initiale de C, soit  $v_0$  pour différentes valeurs des concentrations initiales  $[A]_0$  et  $[B]_0$ , on réalise 3 expériences :

Expérience	$[A]_0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[B]_0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
1	0.1	0.1	$2.0 \cdot 10^{-3}$
2	0.2	0.2	$8.0 \cdot 10^{-3}$
3	0.1	0.2	$8.0 \cdot 10^{-3}$

1- Ecrire la loi de vitesse.

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (0.1)$$

2- Déterminer les ordres partiels par rapport aux deux réactifs (A et B).

$$\text{exp 2 et 3} \Rightarrow \begin{cases} v_2 = 8 \cdot 10^{-3} = k[A]^\alpha[B]^\beta & \text{--- (1)} \\ v_3 = 8 \cdot 10^{-3} = k(2[A])^\alpha[B]^\beta & \text{--- (2)} \end{cases} \quad (0.1)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow 2^\alpha = 1 \Rightarrow \alpha = 0 \quad (0.1)$$

$$\text{exp 1 et 3} \Rightarrow \begin{cases} v_1 = 2 \cdot 10^{-3} = k[A]^\alpha[B]^\beta & \text{--- (1)} \\ v_3 = 8 \cdot 10^{-3} = k[A]^\alpha(2[B])^\beta & \text{--- (2)} \end{cases} \quad (0.1)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow 2^\beta = 4 \Rightarrow \beta = 2 \quad (0.1)$$

3- Déterminer l'ordre global de la réaction.

$$n = \alpha + \beta = 0 + 2 = 2 \quad (0.1)$$

4- En déduire la constante de vitesse

$$v = k[B]_0^2 \Rightarrow k = \frac{v_0}{[B]_0^2} \quad (0.1)$$

$$\text{exp 1} \Rightarrow k = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{(0.1)^2} = 0.2 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \quad (0.1)$$

Exercice N°02 (04,5 pts) :

Solution	Nom	C (mol.l <sup>-1</sup> )	Couple : acide/base	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]
S1	HBr (acide fort)	0,1	HBr/ Br <sup>-</sup>	0,1 = 10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-13</sup>
S2	KOH (base forte)	0,5	H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	2 · 10 <sup>-14</sup>	0,5
S3	HCOOH (acide faible) pKa = 3,7	10 <sup>-1</sup>	HCOOH/HCOO <sup>-</sup>	4,4 · 10 <sup>-3</sup>	2,27 · 10 <sup>-12</sup>

Solution	pH
S1	pH = - log C = 1
S2	pH = 14 + log C = 13,69
S3	pH = ½ (pK <sub>a</sub> - log C) = 2,35

$$\Delta H_R^{\circ} = (3 \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{Fe})) - (\Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}))$$

$$\Delta H_R^{\circ} = 3 \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H_f^{\circ}(\text{CO})$$

$$\Delta H_R^{\circ} = 3(25,82) + 2(0) - 822,11 + 3(-110,5) = -393,14 \text{ kJ}$$

3- Calculer l'entropie  $\Delta S_R$  de cette réaction.

$$\Delta S_R^{\circ} = \sum_i S_i^{\circ} \text{ produits} - \sum_j S_j^{\circ} \text{ react}$$

$$= (3 S_{\text{CO}_2}^{\circ} + 2 S_{\text{Fe}}^{\circ}) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 3 S_{\text{CO}}^{\circ})$$

$$\Delta S_R^{\circ} = (3 \times 213,6 + 2 \times 27,3) - (87,4 + 3 \times 197,6)$$

$$\Delta S_R^{\circ} = 15,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3- Cette réaction est-elle spontanée ? On donne :

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Fe
$\Delta H_f^{\circ} (\text{KJ mol}^{-1})$	-822,1	-110,5		00
$S^{\circ} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	87,4	197,6	213,6	27,3

$$\Delta S_{\text{glob}} = \Delta S_{\text{Système}} + \Delta S_{\text{ext}} = \Delta S_R^{\circ} + \frac{\Delta H^{\circ}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{glob}} = 15,2 + \left( \frac{-25,82 \times 10^3}{298} \right)$$

$$\Delta S_{\text{global}} = -71,44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{glob}} < 0 \Rightarrow$  la R x n'est pas spontanée à 298 K





Corrigé Type de l'examen de Thermodynamique et chimie des solutions

Exercice N°01 (08 pts) :

On étudie la réaction d'isomérisation thermique, en phase gazeuse :  $E \rightarrow A$   
 Une première série d'expériences a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales:

$[E]_0$ (mol.m <sup>-3</sup> )	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$
$T_{1/2}$ (S)	877	876	878	877

1- Déterminer l'ordre de la réaction.

D'après la méthode de  $T_{1/2}$  ..... 02  
 $T_{1/2}$  indépendant de  $[E]_0$  (ou  $T_{1/2} \neq f([E]_0)$  ou  $T_{1/2}$  varie pas avec  $[E]_0$ )  $\Rightarrow$  la Rx est d'ordre 1 ..... 02

2- Donner la loi de vitesse de cette réaction.

$v = k[E]$  ..... 01

3- Calculer la constante de vitesse K.

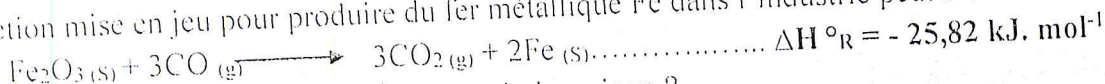
$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$  en  $t = T_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$

$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  ..... 01  $k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$  ..... 01

$k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ..... 01

Exercice N°02 (12 pts) :

La réaction mise en jeu pour produire du fer métallique Fe dans l'industrie peut s'écrire :



1- Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

$\Delta H^\circ_R < 0 \Rightarrow$  la Rx est exothermique ..... 01

2- Calculer l'enthalpie de formation  $\Delta H^\circ_f$  de  $\text{CO}_2(\text{g})$  à 298K.

$\Delta H^\circ_R = \sum \nu_i \Delta H^\circ_f(\text{produit}) - \sum \nu_j \Delta H^\circ_f(\text{réactif})$  ..... 01