

Correction Devoir Maison 2

exercice 1 : Préparation industrielle du dihydrogène

① Masse molaire du mélange gazeux initial:

$$M_{\text{mélange}} = \sum_i x_i M_i$$

$$\Rightarrow M_{\text{mélange}} = x_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} + x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}$$

$$= \frac{10}{60} \times 16 + \frac{30}{60} \times 18 + \frac{5}{60} \cdot 28 + \frac{15}{60} \times 2 \quad \Rightarrow \underline{M_{\text{mélange}} = 14,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

On en déduit la densité initiale: $d_0 = \frac{M_{\text{mélange}}}{M_{\text{air}}} = \frac{14,5}{29} = \underline{0,50}$.

② Pression initiale: loi des GP appliquée au mélange initial: $P_0 \cdot V = (n_{\text{tot gaz}})_0 \cdot RT$.

$$\Rightarrow P_0 = \frac{(n_{\text{tot gaz}})_0 \cdot RT}{V}$$

$$\text{AN: } P_0 = \frac{60 \times 8,314 \times (700 + 273)}{0,500 \cdot \text{m}^3}$$

$$\Rightarrow \underline{P_0 = 9,70 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

③ (R) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P^{0,2}}$$

Puisque $V = \text{cste}$, on utilise la loi des GP:

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P^{0,2}} \left(\frac{RT}{V} \right)^2$$

④ À l'instant initial: $Q_{r0} = \frac{5 \times 15^2}{10 \times 30 \times (10^5)^{0,2}} \times \left(\frac{8,314 \times 973}{0,5} \right)^2$

$$\underline{Q_{r0} = 1,47}$$

On a $Q_{r0} = 1,47 < K^0 \Rightarrow$ évolue sens direct.

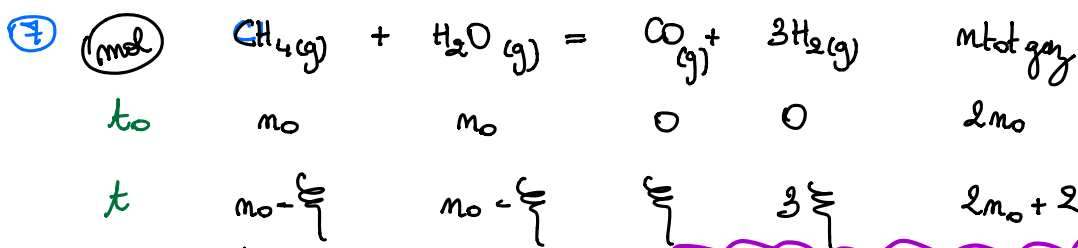
⑤ Cette fois-ci, $P = \text{cste} \rightarrow$ on utilise la loi de Dalton: $P_i = x_i \cdot P$

$$Q_r = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P^{0,2}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{tot gaz}} \cdot P^2}$$

⑥ Initialement, pas encore de produit dans le réacteur: $Q_{r0} = 0 < K^0$
 \rightarrow évolue sens direct.

Si un des réactifs vient à s'épuiser totalement, sa pression partielle (P_{CH_4} ou $P_{\text{H}_2\text{O}}$) tendrait vers 0. Q_r tendrait alors vers $+\infty$, ce qui est impossible sans qu'on atteigne à un moment $Q_r = K^0$ qui est l'état d'équilibre, où l'évolution s'arrête.

\Rightarrow Cel: Il est impossible qu'un réactif s'épuise totalement dans un mélange gazeux. la rupture d'équilibre est impossible.



⑧ $Q_{r_2} = \frac{27\xi^4 \cdot P^2}{(n_0 - \xi)^2 \cdot (2n_0 + 2\xi)^2 \cdot P^2}$

(on utilise l'expression trouvée en ⑤ et on lit le tableau)

⑨ A l'équilibre : $K^0 = \left(\frac{\sqrt{27} \cdot \xi_{\text{eq}}^2 \cdot P}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(2n_0 + 2\xi_{\text{eq}})P^0} \right)^2 \Rightarrow \sqrt{K^0} = \frac{\sqrt{27} \cdot \xi_{\text{eq}}^2 \cdot P}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(2n_0 + 2\xi_{\text{eq}})P^0}$

$\Rightarrow \sqrt{K^0} = \frac{\sqrt{27} \cdot \xi_{\text{eq}}^2 \cdot P}{2(n_0^2 - \xi_{\text{eq}}^2)P^0}$

$\Rightarrow 2 \cdot \sqrt{K^0} \cdot (n_0^2 - \xi_{\text{eq}}^2) \cdot P^0 = \sqrt{27} \cdot \xi_{\text{eq}}^2 \cdot P$

$\Rightarrow \xi_{\text{eq}}^2 = \frac{2\sqrt{K^0} \cdot n_0^2}{2\sqrt{K^0} + \sqrt{27} \frac{P}{P^0}}$

$\Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{2n_0^2 \cdot \sqrt{K^0}}{2\sqrt{K^0} + \sqrt{27} \cdot \frac{P}{P^0}}}$

AN: $\xi_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{200\sqrt{15}}{2\sqrt{15} + \sqrt{27} \cdot 10}} = 3,60 \text{ mol}$

⑩ Influence de la pression :

avant augmentation de la pression : $Q_{r_2} = K^0 = \frac{n_{\text{H}_2 \text{ eq}}^3 \cdot n_{\text{CO eq}}}{n_{\text{H}_2\text{O eq}} \cdot n_{\text{CH}_4 \text{ eq}} \cdot n_{\text{tot gaz eq}}^2} \frac{P^2}{P^0^2}$
(on a un état d'équilibre)

En notant P' la nouvelle pression imposée avec $P' > P$:

juste après l'augmentation de pression : $Q_{r_2} = \frac{n_{\text{H}_2 \text{ eq}}^3 \cdot n_{\text{CO eq}}}{n_{\text{H}_2\text{O eq}} \cdot n_{\text{CH}_4 \text{ eq}} \cdot n_{\text{tot gaz eq}}^2} \frac{P'^2}{P^0^2}$

donc $Q_{r_2} > K^0$: évolution dans le sens indirect.

exercice II TD TF3

$$(17) \quad v = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

$$(18) \quad [\text{BrO}_3^-]^0 \ll \frac{[\text{Br}^-]_0}{5} \quad \text{et} \quad [\text{BrO}_3^-]_0 \ll \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{6}$$

⇒ conditions de dégénérescence de l'ordre.

$$\text{Ainsi on a } \begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \\ \text{et} \\ [\text{Br}^-] \approx [\text{Br}^-]_0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$v = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-]^a \quad \text{avec } k_{\text{app}} = k [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

⚠ Ne pas oublier les chiffres stoechiométriques quand on vérifie l'excès!

(19) $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié des ions BrO_3^- a été consommée.
 $[\text{BrO}_3^-]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{2}$ Sur le graphe $C = f(t)$, on mesure

$$t_{1/2} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s}$$

(20) Si $a=1$ alors $v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k [\text{BrO}_3^-]$

En intégrant, on trouve : $\ln [\text{BrO}_3^-] = \ln [\text{BrO}_3^-]_0 - k_{\text{app}} \cdot t$

Si $a=2$ alors $v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k [\text{BrO}_3^-]^2$

En intégrant, on trouve : $\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} = \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} + k_{\text{app}} \cdot t$

(21) Le graphe du haut montre que la fonction $\ln C = f(t)$ est une droite alors que la fonction $\frac{1}{C} = f(t)$ ne l'est pas.

L'ordre par rapport à BrO_3^- est donc 1.

$$(22) \quad v_0 = k [\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

■ expérience (1) et (2) : $[\text{Br}^-]_0$ est identique.

$$\frac{v_{01}}{v_{03}} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(1)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(3)}} \right)^c \Rightarrow c = \frac{\ln \left(\frac{v_{01}}{v_{03}} \right)}{\ln \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(1)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(3)}} \right)}$$

$$\underline{\text{AN:}} \quad c = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \underline{\underline{2}}$$

■ expériences (1) et (2) : $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ est identique

$$b = \frac{\ln\left(\frac{V_{01}}{V_{02}}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{Br}^-]_{0,1}}{[\text{Br}^-]_{0,2}}\right)}$$

$$\underline{\text{AN:}} \quad b = \frac{\ln 1,5}{\ln 1,5} = \underline{\underline{1}}$$

(23)

$$k = \frac{v_0}{[\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0^2}$$

En moyennant les valeurs de k obtenues pour chaque expérience, on a

$$k = 4,1 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$