

## FILIÈRE MP

## Révisions

## CHIMIE – 3B

## I- Mesure d'une enthalpie par calorimétrie

Un calorimètre formé d'un vase calorimétrique en aluminium de capacité thermique à pression constante  $C_{\text{cal}} = 70 \text{ J.K}^{-1}$  contient une masse initiale  $m_e = 400 \text{ g}$  d'eau à la température initiale  $T_{ie} = 50,0^\circ\text{C}$ . On ajoute une masse  $m_g = 100 \text{ g}$  de glaçons à la température  $T_{ig} = 0^\circ\text{C}$ . Après évolution monobare adiabatique du système, durant laquelle la glace a fondu, la température de l'état final est  $T_f = 24,8^\circ\text{C}$ .

- Donner l'expression et la valeur des variations d'enthalpie de la masse d'eau liquide initiale  $\Delta H_{\text{eau}}$  et du calorimètre  $\Delta H_{\text{cal}}$  entre l'état initial et l'état final.

On définit la masse équivalente en eau par  $m_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{cal}}}{c_p^0(\text{eau})}$ . Quel est l'intérêt de cette définition ?

- Donner l'expression de la variation d'enthalpie  $\Delta H_g$  de la glace initiale.
- En supposant que la variation de l'enthalpie du système complet est nulle, quelle est l'enthalpie standard de fusion de la glace ? On donnera sa valeur massique ( $L_{\text{fus}}$ ) et sa valeur molaire ( $\Delta_{\text{fus}}H^0$ ).

Données numériques :

- Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_p^0 = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Masse molaire de l'eau :  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

## II- Équilibres simultanés

- Soit l'équilibre en phase gazeuse :



réalisé à  $400^\circ\text{C}$  dans une enceinte fermée. Après avoir attendu le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre à partir d'iodure d'hydrogène pur, on trouve que le coefficient de dissociation est 0,200. Calculer la constante  $K_1^0$  de cet équilibre.

- On porte à  $400^\circ\text{C}$ , dans un récipient vide d'air, de l'iodure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{I}$  mis en quantité suffisante pour qu'il reste toujours présent à l'état solide dans le récipient. L'équilibre :



s'établit très rapidement ; la pression est alors de 0,900 bar. On constate ensuite que la pression évolue, l'iodure d'hydrogène se dissociant à son tour partiellement selon l'équilibre (1). Lorsque la pression se stabilise, il y a coexistence des deux équilibres.

Quelles sont alors les pressions partielles des composés gazeux contenus dans le récipient ?

## III- Potentiel chimique d'un gaz parfait

Soit  $n$  moles d'un corps pur gazeux, suivant la loi des gaz parfaits, dont l'entropie  $S$  est donnée par l'expression :

$$S(T, p) = S_0 + n C_{pm} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

- Justifier l'expression de  $S$ .
- Trouver l'expression de l'enthalpie libre  $G(T, p)$  de ce gaz.
- En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu(T, p)$  de ce gaz.

## IV- Synthèse du dichlore

Dans une cuve à électrolyse en U contenant du chlorure de sodium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on introduit deux électrodes en graphite. Une tension de 4 V est appliquée pendant 10 minutes entre les deux bornes, entre lesquelles circule un courant de 2,4 mA. Après électrolyse, l'introduction de phénolphtaléine montre un rosicement de la solution, alors qu'à l'autre borne, l'introduction d'iodure de potassium entraîne un jaunissement de la solution.

- Schématiser le dispositif expérimental.
- Identifier les réactions qui ont lieu en faisant apparaître les courbes intensité-potential associées.
- Justifier les observations expérimentales effectuées.
- Calculer le nombre de moles d'espèces produites.
- Industriellement, ce procédé est utilisé pour synthétiser soit du dichlore et de la soude, soit de l'eau de Javel (hypochlorite de sodium :  $\text{ClO}^- + \text{Na}^+$ ).

- Justifier les conditions expérimentales permettant d'orienter la synthèse soit dans le sens de la production d'eau de Javel, soit dans le sens de la production de soude et de dichlore.

- Quel est le rôle du tube en U dans cette expression ?

Données numériques :

- Potentiels standard :  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$
- Surtensions anodique et cathodique de l'eau sur le graphite :  $\eta_a = 0,6 \text{ V}$  et  $\eta_c = -0,3 \text{ V}$

## Réponses

## I- Mesure d'une enthalpie par calorimétrie

- $\Delta H_{\text{eau}} = m_e c_p^0 (T_f - T_{ie}) = -42,1 \text{ kJ}$  et  $\Delta H_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_{ie}) = -1,76 \text{ kJ}$ .
- $\Delta H_g = m_g L_{\text{fus}} + m_g c_p^0 (T_f - T_{ig})$ .
- $L_{\text{fus}} = c_p^0 (T_{ig} - T_f) - \frac{1}{m_g} (\Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{cal}}) = 335 \text{ kJ.kg}^{-1} \Rightarrow \Delta_{\text{fus}}H^0 = 6,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## II- Équilibres simultanés

$$1. K_1^0 = \left[ \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \right]^2 = \frac{1}{64} \simeq 1,56.10^{-2}$$

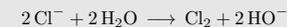
NH <sub>3</sub>	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
0,50 bar	0,40 bar	0,05 bar	0,05 bar

## III- Potentiel chimique d'un gaz parfait

- $G(T, p) = G(T_0, p_0) + (n C_{pm} - n S_{0m})(T - T_0) - n C_{pm} T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nRT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$
- $\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$  où  $\mu^0(T) = (C_{pm} - S_{0m})(T - T_0) - C_{pm} T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$

## IV- Synthèse du dichlore

- À l'anode :  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$  et à la cathode :  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$
- $\Delta \xi = 7,46.10^{-6} \text{ mol}$
- a- Utilisation d'une membrane semi perméable pour obtenir :



si non les produits se rencontrent et donnent la réaction de dismutation :

