

I. A l'équilibre $\mu_{I_2(s)} = \mu_{I_2(aq)}$ PS9
Chimie

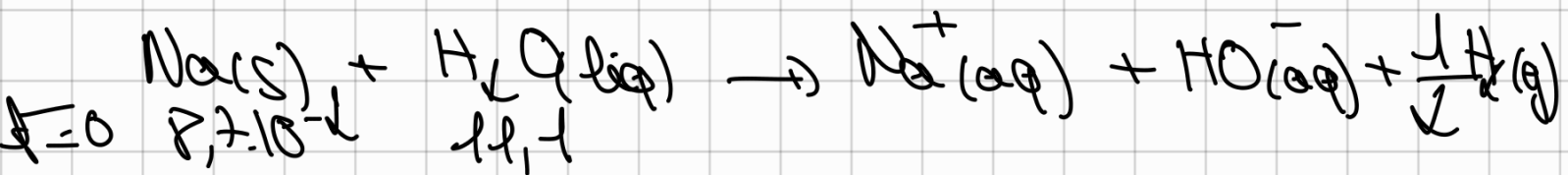
$$\mu_{I_2(s)} = \mu_{I_2(s)}^0(T)$$

$$\mu_{I_2(aq)} = \mu_{I_2(aq)}^0(T) + RT \ln \left(\frac{1}{c^0} \right)$$

$$\Rightarrow \mu_{I_2(aq)}^0(T) = \mu_{I_2(s)}^0(T) - RT \ln \left(\frac{1}{c^0} \right)$$

$$\underline{\mu_{I_2(aq)}^0(298K) = 16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

II Variation des grandeurs thermodynamiques d'un système en réaction chimique:



$$x_B = 0 \quad 11,1 \quad 8,7 \cdot 10^{-2} \quad 8,7 \cdot 10^{-2} \quad 43 \cdot 10^{-2}$$

$$1 - n(\text{Na(s)}) = \frac{1}{2} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ mol} \gg n(\text{Na(s)})$$

$$x_B = 8,7 \cdot 10^{-2}$$

Enthalpie libre avant réaction:

$$\mu(\text{Na(s)}) = \mu^0(\text{Na(s)}) = 0$$

$$p(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = p^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))$$

D'après la relation d'Euler :

$$G_i = n_{\text{Na}} p_{\text{Na}} + n_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Enthalpie libre après réaction :

$$G_f = n_{\text{Na}^+} p(\text{Na}^+) + n_{\text{HO}^-} p(\text{HO}^-) + n_{\text{H}_2} p(\text{H}_2)$$

$$p(\text{Na}^+) = p^0(\text{Na}^+) + RT \ln \left(\frac{C_{\text{Na}^+}}{C^0} \right)$$

$$p(\text{HO}^-) = p^0(\text{HO}^-) + RT \ln \left(\frac{C_{\text{HO}^-}}{C^0} \right)$$

$$p(\text{H}_2(\text{g})) = p^0(\text{H}_2) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)$$

$$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{HO}^-} = \frac{8,7 \cdot 10^{-2}}{200 \cdot 10^{-3}} = 4,35 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$$

Variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$\Delta G = n_{\text{Na}^+} \left(p^0_{\text{Na}^+} + RT \ln \left(\frac{C_{\text{Na}^+}}{C^0} \right) \right) + n_{\text{HO}^-} \left(p^0_{\text{HO}^-} + RT \ln \left(\frac{C_{\text{HO}^-}}{C^0} \right) \right) + n_{\text{H}_2} \left(p^0_{\text{H}_2} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right) \right) - n_{\text{Na}} p^0_{\text{Na}(\text{cr})}$$

$$\Delta G = -36848 \text{ J}$$

$$1 - \underline{\Delta H = \sum \Delta_f H^\circ}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{HCO}^-) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) \\ - \Delta_f H^\circ(\text{NaH}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_r H^\circ = -189,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

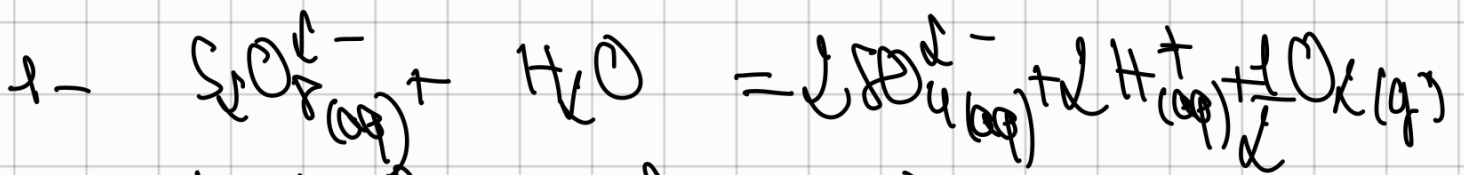
$$\underline{\Delta H = -16 \text{ kJ}}$$

$$1 - \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{con } T = \text{cte}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\underline{\Delta S = 69,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Partie B - cinétique chimique :



Cl^- étant la seule espèce gazeuse intervenant, la mesure de la pression permettra d'accéder à l'avancement de la réaction au cours du temps.

2 - L'augmentation de température favorisant la cinétique de la réaction cela permettra de limiter la durée de l'expérience.

$$3 - v = - \frac{d[\text{SClO}_3^-]}{dt} = k [\text{SClO}_3^-]$$

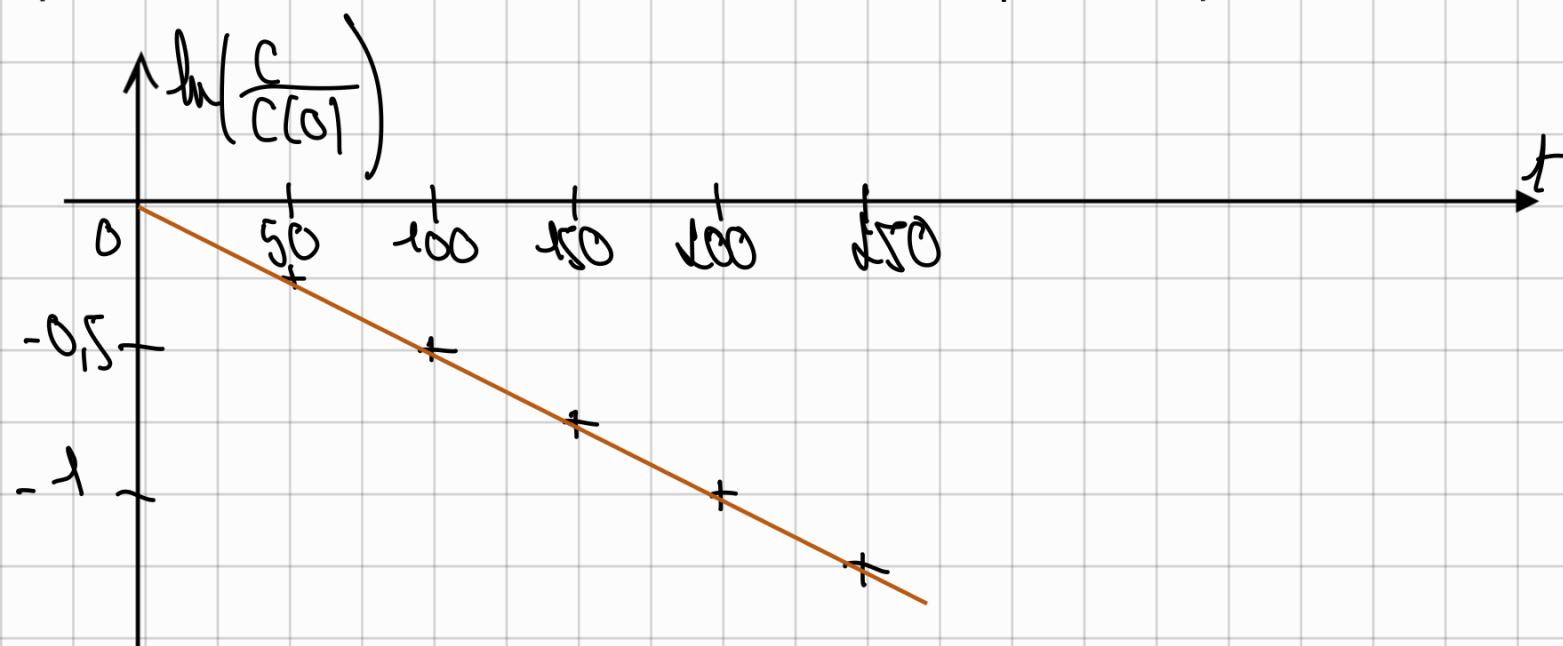
dans l'expr. d'une réaction d'ordre 1

$$- \frac{dC}{dt} = kC$$

$$\frac{dC}{C} = -k dt \Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C(0)}\right) = -kt$$

Traçons la courbe $\ln\left(\frac{C}{C(0)}\right)$ en fonction de t :

t	0	50	100	150	200	250
$\ln\left(\frac{c}{c(0)}\right)$	0	-0,25	-0,5	-0,75	-1	-1,25



On obtient bien, une droite de
 pente : $-5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Réaction d'ordre 1 de constante
 de vitesse $k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

4 - Δ La constante de vitesse dépendant de
 la température, il faut calculer
 celle-ci à 25°C

$$T = 298 \text{ K}$$

$$k_T = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = k$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$k(T_1) = k_1$$

$$\text{Or } k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right)$$

$$\Rightarrow k_1 = k \exp\left(-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

$$k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \times \exp\left(-\frac{140 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{353}\right)\right)$$

$$k_1 = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

On cherche l'instant t_1 pour lequel

$$\frac{C(t_1)}{C(0)} = 0,99$$

$$\ln\left(\frac{C(t_1)}{C(0)}\right) = -k_1 t_1$$

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{C(0)}{C(t_1)}\right)$$

$$t_1 = 13\,400 \text{ min}$$

$$t_1 \approx 9,9 \text{ jours.}$$

On peut conserver la solution environ 9 jours - si initial de $C(0)$ pour le 5-