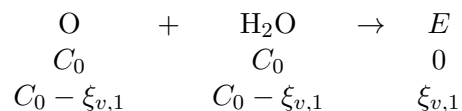


Chimie. Sujet 2. Centrale Supélec. MP 2013

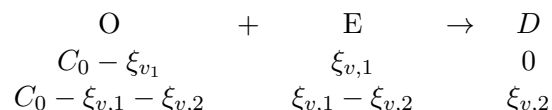
1 Obtention de l'éthylèneglycol ou glycol

1. Dressons deux tableaux d'avancement (en concentration) :

Réaction 1 :



Réaction 2 :



Ce qui donne à l'équilibre :

$$\begin{aligned} - & \boxed{[O]_{\infty} = C_0 - \xi_{v,1,\infty} - \xi_{v,2,\infty}}, \quad \boxed{[H_2O]_{\infty} = C_0 - \xi_{1,\infty}}; \\ - & \boxed{[E]_{\infty} = \xi_{v,1,\infty} - \xi_{v,2,\infty}}; \quad \boxed{[D] = \xi_{v,2,\infty}}. \end{aligned}$$

2. Le plus simple est de s'intéresser à H_2O et D qui n'apparaissent que dans une unique réaction :

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1[H_2O][O] & \Rightarrow \boxed{\frac{d\xi_{1,v}}{dt} = k_1(C_0 - \xi_{v,1})(C_0 - \xi_{v,2} - \xi_{v,1})} \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[O][E] & \Rightarrow \boxed{\frac{d\xi_{2,v}}{dt} = k_2(\xi_{v,1} - \xi_{v,2})(C_0 - \xi_{v,2} - \xi_{v,1})} \end{aligned}$$

3. (a) et (b) sont nécessairement associés aux réactifs H_2O et O de concentration initiale non nulle. Comme $[O] \leq [H_2O]$, (a) correspond à H_2O et (b) à O .

E est formé en premier par la réaction (1), sa formation permet le démarrage de la réaction (2) qui le consomme, E est donc associé à la courbe (d). D est formé avec retard une fois E créé et correspond à la courbe (c).

En résumé :

(a)	(b)	(c)	(d)
H_2O	O	D	E

Le taux de conversion en glycol est de l'ordre de 10% ce qui est modeste.

4. Seconde expérience :

(a) Le facteur cinétique qui intervient ici est la **concentration des réactifs**.

En supposant la réaction (1) d'ordre 1 par rapport à l'eau, **la réaction (1) est accéléré d'un facteur 25**. On peut donc espérer que la réaction (1) est significativement avancée et que O soit presque entièrement consommé avant le démarrage de la réaction (2) qui ne pourra alors avoir lieu par manque d'oxyde d'éthylène.

(b) L'association courbe/espèce est :

(e)	(f)	(g)
O	E	D

En effet, O est le réactif de concentration non nulle au départ et pour les raisons déjà expliquées, D se forme avec retard par rapport à E . Des courbes, on déduit :

$$\frac{[E]_{\infty}}{[D]_{\infty}} = \frac{0,83}{0,08} \Rightarrow \boxed{\frac{[E]_{\infty}}{[D]_{\infty}} \simeq 10}$$

En présence d'eau en excès (composé peu onéreux), la formation de glycol (E) est grandement favorisée.

2 Utilisation comme mélange antigel

2.1 Étude thermodynamique du mélange

1. Expressions des potentiels chimiques :

- eau solide pure : $\boxed{\mu_{H_2O(s)}(T, p) = \mu_{H_2O(s)}^{\circ}(T)}$;
- eau dans mélange liquide : $\boxed{\mu_{H_2O(l)}(T, p, x_2) = \mu_{H_2O(l)}^{\circ}(T) + RT \ln(x_2)}$;

2. L'équilibre se caractérise par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases :

$$\begin{aligned} \mu_{H_2O(s)}^{\circ}(T) &= \mu_{H_2O(l)}^{\circ}(T) + RT \ln(x_2) \\ \Leftrightarrow \frac{\mu_{H_2O(l)}^{\circ}(T) - \mu_{H_2O(s)}^{\circ}(T)}{T} &= -R \ln(x_2) \end{aligned}$$

Pour l'équilibre : $H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}$, $\Delta_{fus}G^{\circ}(T) = \mu_{H_2O(l)}^{\circ}(T) - \mu_{H_2O(s)}^{\circ}(T)$

On en déduit :

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}G^\circ(\text{H}_2\text{O}, T)}{T} = -R \ln(x_2)$$

Sachant que $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(\text{H}_2\text{O}, T) = -RT \ln(K_{\text{fus}}^\circ(T))$, l'équation précédent se réécrit :

$$\ln[K_{\text{fus}}^\circ(T)] = \ln(x_2) \Rightarrow \frac{d}{dT} (\ln[K_{\text{fus}}^\circ(T)]) = \frac{d}{dT} [\ln(x_2)]$$

Il reste à utiliser la loi de Van't Hoff, on en déduit la relation souhaitée :

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{RT^2} = \frac{d}{dT} [\ln(x_2)]$$

3. À l'aide de la formule fournie :

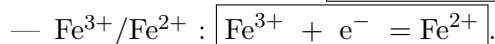
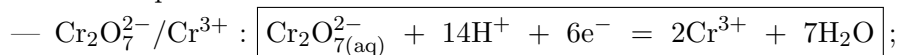
$$\ln(x_2) = 4,70 \times \ln\left(\frac{246,15}{273,15}\right) + 564,35 \times \left(\frac{1}{246,15} - \frac{1}{273,15}\right)$$

On en déduit $x_2 = 0,769$ et pour la fraction molaire minimale en glycol :

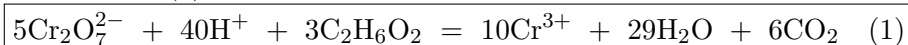
$$x_1 = 0,231$$

2.2 Dosage d'un antigel

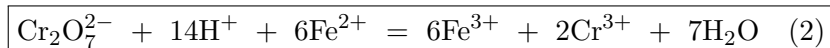
1. Les demi-équations à considérer :



2. La réaction (1) correspond à la réaction entre les ions dichromate et le glycol :



L'ion fer(II) est un réducteur qui est capable de réduire les ions dichromate, il semble donc raisonnable de penser que les ions dichromate ont été introduits en excès, ce qui donne pour la seconde réaction :



3. Les ions dichromate introduits sont consommés par le glycol et les ions fer(II), c'est à dire compte tenu des coefficients stœchiométriques des équations :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{5}{3} \times n_{\text{gly}} + \frac{1}{6} \times n_{\text{Fe}^{2+}}$$

4. En remplaçant les quantités de matière à l'aide des concentrations et des volumes, on obtient :

$$c_1V_1 = \frac{5c_3V_3}{3} + \frac{c_2V_{\text{eq}}}{6} \Leftrightarrow c_3 = \frac{3}{5V_3} \times \left(c_1V_1 - \frac{c_2V_{\text{eq}}}{6}\right)$$

Application numérique :

$$c_3 = \frac{3}{5 \times 10} \times \left(1,00 \times 10^{-1} \times 10 - \frac{2,50 \times 10^{-1} \times 9,30}{6}\right)$$

$$\Rightarrow c_3 = 3,68 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et, au sein de l'antigel $C = 7,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Pour un litre d'antigel, il y a 7,35 mol de glycol, c'est à dire 456 g de glycol ; un litre d'antigel a une masse de 1060 g, c'est à dire 1060-456=604 g d'eau ou tout aussi bien 33,6 mol d'eau, c'est à dire pour la fraction molaire de glycol dans le mélange commercial :

$$x_c = \frac{7,35}{7,35 + 33,6} \Rightarrow x_c = 0,18$$

Si on se réfère à la partie précédente, la fraction molaire en glycol devrait être d'au moins 0,23 ce qui n'est pas le cas.

Le résultat théorique obtenu à la partie précédente est sans doute erroné.

En assimilant les activités aux fractions molaires, on a supposé le mélange idéal ce qui n'est pas le cas.

Chimie. Sujet 3. Centrale Supélec. TSI (II) 2016

Formation de SiC par CVD

$$1. \Delta_R H^\circ = -73,2 - 3 \times 92,3 - (-529) \Rightarrow \Delta_R H^\circ = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. La réaction est **endothermique**. Cette réaction est favorisée par une **augmentation de la température**.

3. On applique la loi de Van't Hoff en supposant l'enthalpie de réaction indépendante de la température :

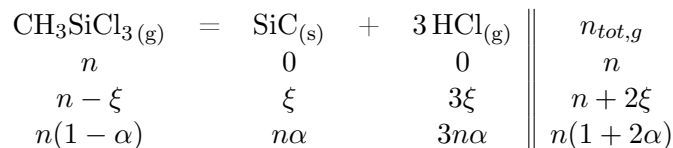
$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_1^\circ}{K_0^\circ}\right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\text{On en déduit : } T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_R H^\circ} \ln\left(\frac{K_1^\circ}{K_0^\circ}\right)}$$

Application numérique :

$$T_1 = \frac{1}{\frac{1}{298} - \frac{8,31}{179 \times 10^3} \times \ln\left(\frac{10}{2,9 \times 10^{-20}}\right)} \Rightarrow \boxed{T_1 = 8,6 \times 10^2 \text{ K}}$$

4. On commence par dresser un tableau d'avancement pour la réaction avec $\alpha = \xi/n$:



Pour le quotient de réaction en fonction des pressions partielles :

$$\boxed{Q_r = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}} \times (P^\circ)^2}}$$

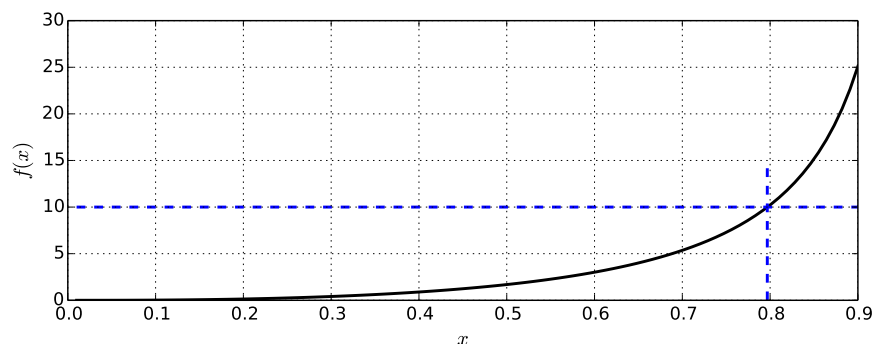
5. Cf. tableau d'avancement.

6. On exprime le quotient de réaction à l'aide des nombres de moles :

$$Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}^3}{n_{\text{MTS}} \times n_{\text{tot,g}}^2} \times \left(\frac{p}{P^\circ}\right)^2 = \frac{(3n\alpha)^3}{n(1 - \alpha) \times [n(1 + 2\alpha)]^2} \times \left(\frac{p}{P^\circ}\right)^2$$

C'est à dire à l'équilibre $\boxed{Q_{r,\text{éq}} = \frac{27\alpha_{\text{éq}}^3}{(1 - \alpha_{\text{éq}})(1 + 2\alpha_{\text{éq}})^2} \times \left(\frac{p}{P^\circ}\right)^2}$.

Pour $p = P^\circ$ et $Q_{r,\text{éq}} = 10$, on peut tracer $f : x \rightarrow \frac{27x^3}{(1-x)(1+2x)^2}$ et déterminer $x_{\text{éq}}$ tel que $f(x_{\text{éq}}) = 10$:



On en déduit $\boxed{\alpha_{\text{éq}} \simeq 0,80}$. On peut tout aussi bien effectuer une recherche de zéro dans l'intervalle $]0, 1[$, pour $g(x) = f(x) - 10$.

7. Pour cette réaction endothermique, le système reçoit un transfert thermique :

$$Q = \xi_{\text{éq}} \Delta_r H^\circ = n\alpha_{\text{éq}} \Delta_r H^\circ \Rightarrow Q = 1 \times 0,797 \times 178,9 \Rightarrow \boxed{Q = 143 \text{ kJ}}$$

8. Le quotient de réaction est une fonction croissante de la pression ; une augmentation de la pression entraîne une augmentation du quotient de réaction, un retour à l'équilibre nécessite une réaction dans le sens indirect. **Une augmentation de pression diminue la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$.**

Plus simplement, une augmentation de pression tend à faire évoluer le système dans le sens de la diminution du nombre d'entités gazeuses, ici la formation des réactifs.

9. Quelle que soit l'expérience, le temps de demi-réaction $\boxed{t_{1/2} = 21 \text{ min}}$.

Le fait que le temps de demi-réaction soit indépendant de la concentration initiale est caractéristique d'une **loi de vitesse d'ordre 1** par rapport à MTS.

10. Pour une réaction d'ordre 1 :

$$-\frac{d[\text{MTS}]}{dt} = k[\text{MTS}]$$

11. On en déduit : $\boxed{[\text{MTS}](t) = [\text{MTS}]_0 \times \exp(-kt)}$.

12. $[\text{MTS}](t_{3/4}) = \frac{[\text{MTS}]_0}{4} = [\text{MTS}]_0 \times \exp(-kt_{3/4})$, ce qui impose :

$$t_{3/4} = \frac{\ln(4)}{k} \Rightarrow \boxed{t_{3/4} = \frac{2 \ln(2)}{k}}$$

13. $\boxed{t_{3/4} = 2t_{1/2}}$. Ceci est cohérent avec les courbes pour lesquelles $\boxed{t_{3/4} \simeq 42 \text{ min}}$.

14. Pour une réaction d'ordre 1, la diminution d'un facteur $\beta = 20$ pour le temps de demi-réaction correspond à une augmentation d'un facteur β sur les constantes de vitesse :

$$k_3 = \beta k_2 \Leftrightarrow A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_3}\right) = \beta \times A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)$$

On en déduit :

$$\boxed{E_A = \frac{\ln(\beta)RT_2T_3}{T_3 - T_2}}$$

Application numérique :

$$E_A = \frac{\ln(20) \times 8,31 \times 1200 \times 1300}{100} \Rightarrow \boxed{E_A = 3,9 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$