

Devoir maison 4 - à rendre le 9 janvier 2014:

**Thermodynamique
Cinétique chimique**

I1) Isotopes: n nbs de protons, nbs de neutrons ≠.
rien → propriétés chimiques.

I2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4$

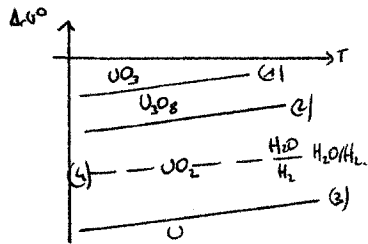
U(VI) → permet de retrouver une configuration électronique de ses noyaux.
 6 e⁻ de valence.

I3) UO_2 : NO(U) = +IV.

UO_3 : NO(U) = +VI.

U_2O_8 : NO(U) = "+16/3": en réalité, il y a 2 atomes d'uranium de NO + VI et 1 atome d'uranium de NO + IV. (le total fait bien 16 pour 3 atomes ⇒ 16/3 par atome).

- I4) (1) $2 U_3O_8(s) + O_2(g) = 6 UO_2(s)$: $\Delta_r G_1^\circ = -194 + 0,129T$
 (2) $3 UO_2(s) + O_2(g) = U_3O_8(s)$: $\Delta_r G_2^\circ = -320 + 0,156T$
 (3) $U(s) + O_2(g) = UO_2(s)$: $\Delta_r G_3^\circ = -1085 + 0,177T$ } en kJ.mol⁻¹.



I5) Pour toutes les réactions précédentes

$$A = -\Delta_r G_i^\circ - RT \ln Q_i \Rightarrow A = y - \Delta_r G_i^\circ \text{ avec } y = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)$$

on travaille à P_{O_2} fixée ⇒ $y = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) = 0$ ici car $P_{O_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Donc, ds le cas étudié ici, et ds du signe de $-\Delta_r G_i^\circ$.
 la seule droite qui traverse la droite $y=0$ dans le domaine de température étudié ici ⇒ est la seule qui voit son affinité chimique modifier.

→ si $T < T_{inv}$, $\Delta_r G_2^\circ$ et $\Delta_r G_3^\circ < 0 \Rightarrow A_2$ et $A_3 > 0$.

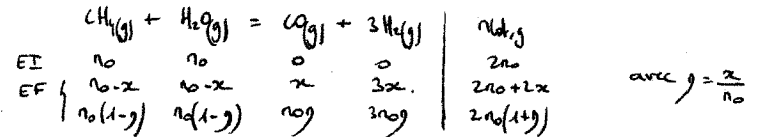
L'uraninite UO_2 est oxydée en U_3O_8 .

①

→ si $T > T_{inv}$, $A_2 > 0$ mais $A_3 < 0$.
 UO_2 oxydée en U_3O_8 oxydation de U_3O_8 impossible.
 ⇒ UO_2 oxydée en U_3O_8

Rq: calcul de T_{inv} ⇒ $\Delta_r G_2^\circ(T_{inv}) = 0 \Leftrightarrow T_{inv} \approx 1000 \text{ K}$.

I6) $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K}) = -21 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow K^\circ(1000 \text{ K}) = 12,5$

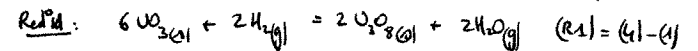


A l'équilibre chimique, $K^\circ = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} (P^\circ)^2} = \frac{y^4 (3y)^3}{4(1-y)^2 (1+y)^2 (P^\circ)^2} = \frac{27 y^7}{4(1-y)^2}$

→ $y = 0,76$ → 76% du méthane a été transformé.

I7) (1) $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$ $\Delta_r G^\circ = -484 + 0,089T$ (kJ.mol⁻¹)

Réduction de UO_3 par H_2 : produits sont possibles: U_3O_8 , UO_2 et U .

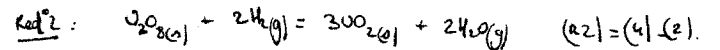


$$A_{R1} = A_1 - A_2 = A^\circ - RT \ln Q_R = (-\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ) - RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

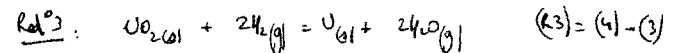
$$A_{R1} = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ = 0 \text{ car } P_{H_2O} = P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

→ $A_{R1} > 0$ car droite (1) au dessus de droite (2).

→ UO_3 est bien réduit en U_3O_8 .



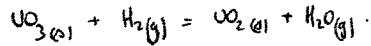
Par le même raisonnement, $A_{R2} > 0$: U_3O_8 est réduit en UO_2 .



Par le même raisonnement, $A_{R3} < 0$: la réduction de UO_2 ne se fait pas.

②

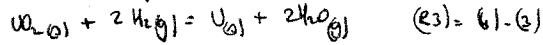
La réduction de $UO_3(s)$ par $H_2(g)$ conduit à l'obtention de $UO_2(s)$ selon le processus d'équation globale:



$$\nu = 4 + 2 - 1 - 3 = 2$$

or T et P sont fixées \Rightarrow les autres grandeurs intensives dont la pression partielle en O_2 ont donc leur valeur fixée. ($\Rightarrow P_{O_2}$ non quelconque).

I.2) C'est la réduction 3 qui est étudiée ici:



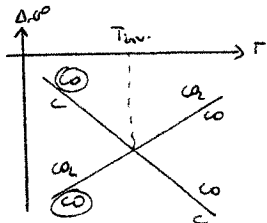
$$A_{R_3} = \Delta_r G_3^\circ - A_{R_1}^\circ - 2RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

$$A_{R_3} = -601.10^3 + 0,088T - 2RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

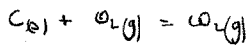
la réduction est effective si $A_{R_3} > 0 \Rightarrow P_{H_2O} \leq 4.10^{-14} \text{ bar}$ (non réalisable)

I.3) $\Delta_r G_1^\circ$: pente négative: $\Delta_r G_1^\circ > 0$ car augmentat q't saq.
 $\Delta_r G_2^\circ$: ———— positive: $\Delta_r G_2^\circ < 0$ car diminution q't saq.

Tracé rapide:



discontinuité de CO avant T_{inv} : \rightarrow il faut considérer le couple CO_2/C avant T_{inv} .



$$(S) = \frac{1}{2} (G_1 + G_2)$$

$$\Delta_r G_S^\circ = -394 + 0,003T. \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

\Rightarrow Tracé final (voir graphique suivant)

I.4) Plus une droite d'Ellingham est basse, plus le réducteur qui est en dessous a de chance d'être dans une situation où son domaine est disjoint de celui d'un oxydant.

\Rightarrow + droite est basse, meilleur est le réducteur.

H_2 meilleur réducteur avant 977K.

C meilleur réducteur après 977K.

(CO est le moins bon réducteur que H_2).

CO_2 est moins cher que H_2 .

(mais les R° entre 2 solides sont parfois lente).

2-CINETIQUE CHIMIQUE

I/ Passage à travers la paroi stomacale

$$I.1) \quad v_{d,alc, \text{stomac}} = - \frac{d[CH_3CH_2OH]_{\text{stomac}}}{dt} = - \frac{dC_1}{dt} \quad \boxed{v_1 = - \frac{dC_1}{dt}}$$

I.2) Si v_1 suit une cinétique d'ordre 1, alors $v_1 = k_1 C_1$

$$\Rightarrow - \frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 \Rightarrow \ln \frac{C_1}{C_{10}} = \ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 t \Rightarrow \boxed{C_1 = C_0 e^{-k_1 t}}$$

Si ordre 1 vérifié, le tracé de $\ln C_1 = f(t)$ doit donner 1 droite.

Les résultats expérimentaux confirment cela car $R^2 \approx 1$.

On peut alors identifier l'expression théorique: $\ln C_1 = \ln C_0 - k_1 t$

et l'expression expérimentale modélisée: $\ln C_1 = 1,39 - 0,1672t$.

$$\Rightarrow \boxed{k_1 = 0,167 \text{ min}^{-1}}$$

I.3) Le volume des 2 compartiments (estomac et sang) n'étant pas le même, il faut faire un tableau d'avancement en q't de matière.

	$CH_3CH_2OH_{\text{stomac}} = CH_3CH_2OH_{\text{sang}}$	
QApp	$C_0 V_1$	0
Qth	$C_0 V_1 - \xi$	ξ

$$\text{avec } C_1 = [CH_3CH_2OH]_{\text{stomac}, t} = \frac{C_0 V_1 - \xi}{V_1} = C_0 - \frac{\xi}{V_1} \Rightarrow \boxed{\xi = (C_0 - C_1) V_1}$$

$$\text{or } [CH_3CH_2OH]_{\text{sang}} = C_2 = \frac{\xi}{V_2} \Rightarrow$$

$$\boxed{C_2 = (C_0 - C_1) \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_0 V_1}{V_2} (1 - e^{-k_1 t})}$$

$$\text{AN: } t = 18 \text{ min: } C_2(t=18 \text{ min}) = \frac{4 \times 0,250}{40} (1 - e^{-0,167 \times 18})$$

$$\boxed{C_2(t=18 \text{ min}) = 0,0238 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

I.4) Vitesse de disparition des estomac: $v_1 = - \frac{dC_1}{dt}$

Vitesse d'apparition des le sang: $v = \frac{dC_2}{dt}$

$$\text{or } C_2 = (C_0 - C_1) \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \times \left(- \frac{dC_1}{dt} \right) \Rightarrow \boxed{v = \frac{V_1}{V_2} v_1}$$

II/ Oxydation du sang

II.1 Vitesse d'oxydation du sang. $v_2 = -\frac{dC_2}{dt}$

II.2 Si ordre 0, $v_2 = k_2(C_2)^0 = k_2$ et $v_2 = -\frac{dC_2}{dt} \Rightarrow C_2(t) = C_{2,0} - k_2 t$

le tracé de $C_2 = f(t)$ doit donner 1 droite si ordre 0.

théorème: $C_2 = C_{2,0} - k_2 t$

expérimental: $C_2 = 0,096 - 7,0 \cdot 10^{-5} t$

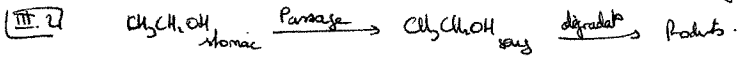
coefficient de corrélat: $R^2 \approx 1 \Rightarrow OK$

\Rightarrow identification possible.

$\Rightarrow k_2 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

III/ Boire au conduire

III.1 0,5 g.l⁻¹ de sang $\Leftrightarrow \frac{0,5}{46} = 0,0109 \text{ mol.l}^{-1}$ | $C_{\text{max légal}} = 0,0109 \text{ mol.l}^{-1}$



$\frac{d(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{dt} = \frac{dC_2}{dt} = v_{\text{passage}} - v_{\text{dégradat}^n} = v_1 - v_2$

or $v = \frac{V_1}{V_2} v_1 \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} = \frac{V_1}{V_2} v_1 - v_2$ avec $\begin{cases} v_2 = k_2 \text{ (ordre 0)} \\ v_1 = k_1 C_1 \end{cases}$

$\frac{dC_2}{dt} = \frac{V_1}{V_2} k_1 C_1 - k_2$

III.3 or $C_2 = C_0 e^{-k_2 t} \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} = \frac{V_1}{V_2} k_1 C_0 e^{-k_2 t} - k_2$

Séparation des variables et intégration entre $t=0$ et t :

$\int_0^{C_2} dC_2 = \int_0^t \frac{V_1}{V_2} k_1 C_0 e^{-k_2 t} dt - \int_0^t k_2 dt$

\uparrow
 $C_2 = 0 \text{ à } t = 0$
(pas d'alcool dans le sang). $\Rightarrow C_2(t) = \frac{C_0 V_1}{V_2} (1 - e^{-k_2 t}) - k_2 t$

III.4-a) On a à t_{max} qd $\frac{dC_2}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_2} k_1 C_2 - k_2 = 0$
 $\frac{V_1}{V_2} k_1 C_0 e^{-k_2 t_{\text{max}}} = k_2 \Rightarrow C_1 = C_0 e^{-k_2 t}$
 $\frac{V_1}{V_2} k_1 C_0 = e^{k_2 t_{\text{max}}} \Rightarrow t_{\text{max}} = \frac{1}{k_2} \ln \left(\frac{k_1 V_1}{k_2 V_2} C_0 \right)$

III.4-b) AN: $t_{\text{max}} = \frac{1}{0,167} \ln \left(\frac{0,167 \times 0,66}{7,0 \cdot 10^{-5} \times 40} \times \frac{0,9}{0,66} \right)$ car $\begin{cases} V_1 = V_{\text{alcool}} = 0,66 \text{ L.} \\ \text{in g} \\ C_0 = \frac{\text{Alcool}}{V_1} = \frac{0,9}{0,66} \end{cases}$
 $t_{\text{max}} = 23,9 \text{ min}$

III.4-c) la décroissance linéaire correspond à la fin du passage à travers la paroi stomacale ($e^{-k_2 t} \rightarrow 0$).

$\Rightarrow C_2 = (\text{ordonnée à l'origine}) - k_2 t$

$C_2 = \frac{C_0 V_1}{V_2} - k_2 t$

Pente = $-k_2 = -7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

l'homme peut reprendre la route quand C_2 atteint $C_{\text{max légal}} = 0,0109 \text{ mol.l}^{-1}$

$C_{\text{max légal}} = \frac{C_0 V_1}{V_2} - k_2 t_{\text{conduite}} \Rightarrow t_{\text{conduite}} = \frac{1}{k_2} \left(\frac{C_0 V_1}{V_2} - C_{\text{max légal}} \right)$

AN: $t_{\text{conduite}} = \frac{1}{7,0 \cdot 10^{-5}} \left(\frac{0,9}{0,66} \times \frac{0,66}{40} - 0,0109 \right) \Rightarrow t_{\text{conduite}} = 166 \text{ min}$

\Downarrow

$t_{\text{conduite}} = 2 \text{ h } 46 \text{ min}$