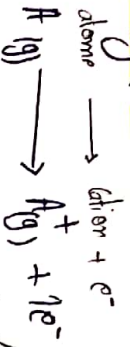
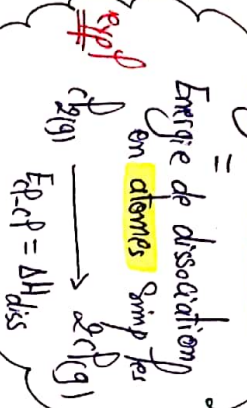


Thermodynamique

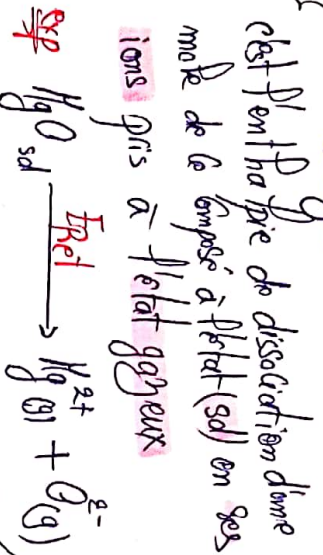
Energie d'ionisation



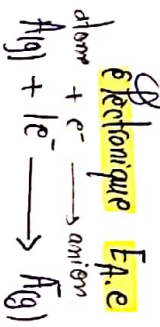
Energie de liaison



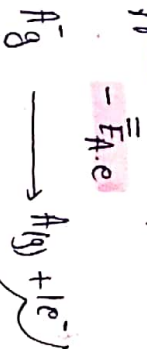
Energie Rétauruse



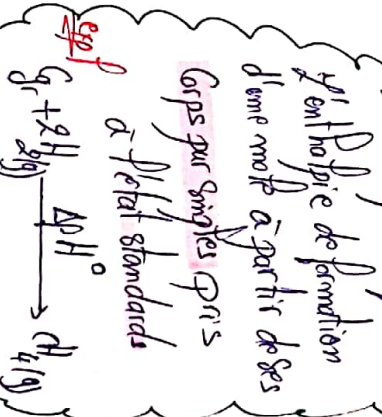
Energie d'attachement électronique



Affinité électronique A.e



Enthalpie de formation



Fusion:



Sublimation:



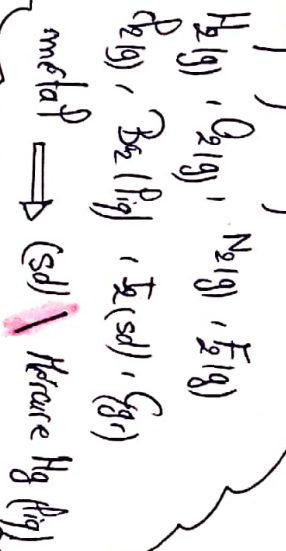
Vaporisation:



$$\Delta C_F^0 = \frac{\Delta C_F^{H^0}}{T_{CF}}$$

C.F. : changement d'état physique

Corps purs simples



$$\Delta_f H^0 = 0$$

$$\mu_i^0 = 0, \Delta_f G^0 = 0$$

Pour les relations,

tab. Réa. Thermodynamique ⇒ (donné)

Loi de Kirchhoff

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_T^0 + \int_T^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_T^0 + \int_T^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Loi de Hess

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Interprétation de signes

$$\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow R^{cu} \text{ endothermique}$$

$$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow R^{cu} \text{ exothermique}$$

$$\Delta_r H^0 = 0 \Rightarrow R^{cu} \text{ athermique}$$

Signe de $\Delta_r S^0 =$ signe de $\Delta n(g)$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta n(g) RT$$

$\Delta_r U^0$: énergie interne

$$\Delta_r S^0 > 0 \Rightarrow \text{désordre} \uparrow$$

$$\Delta_r S^0 < 0 \Rightarrow \text{désordre} \downarrow$$

expression de $\Delta_r G^\circ = f(T)$?

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ_{(T=c^\circ)} + T \Delta_r S^\circ_{(T=c^\circ)}$$

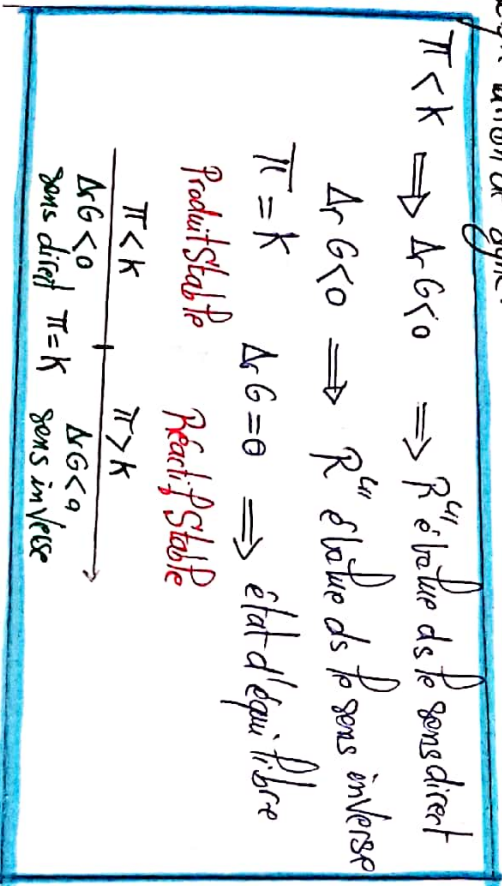
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \pi$$

à l'équilibre $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Donc $\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \pi \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{\pi}{K}\right)$

Intégration de signe:



à partir de quel température on peut former un composé $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

Affinité d'une réaction $A = -\Delta_r G$

Loi d'action de masse

$$K = \frac{\prod_i \nu_i a_{produit}}{\prod_i \nu_i a_{réactif}}$$

Interprétation:

$$F = 2 \Rightarrow \text{il faut choisir 2 paramètres intensifs et indépendants pour décrire l'état du système}$$

T et P paramètres intensifs indépendants

$$P_i = \chi_i P$$

$$PV = nRT$$

2 paramètres intensifs + 1 extensif $\Rightarrow$ 2 paramètres intensifs + 2 extensifs $\Rightarrow$ non (car 2 extensifs $\Rightarrow$ 1 intensif)

Loi de l'adéquation temp $\uparrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens endo $\Rightarrow$ " " $\searrow$ de ΔG

l'aggrégation $\Delta T = cte$ $V = cte \Rightarrow$ pas d'évaporation $T = cte$ $P = cte \Rightarrow$ sens de $\uparrow$ ΔG

Remarque:

$C \rightarrow d_{(g)}$	$R \uparrow \Rightarrow$ masse de mo $\uparrow$ $\Rightarrow$ l'absorption $\uparrow$
$B_r \rightarrow P_2(g)$	$\Rightarrow$ les interactions de Van Der Waals $\uparrow \Rightarrow$ on passe de l'état
$I \rightarrow I_2(s)$	$(g) \Rightarrow$ l'iq $\Rightarrow$ sd

Variable F

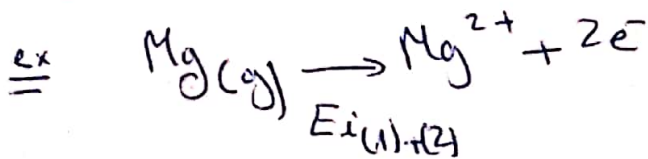
$$F = C - K - r + P - \nu$$

C : nb de constituants
 r : nb de relations
 K : nb d'équ. libre
 ν : nb de phase (chaque phase condensée sera comptée par 1)

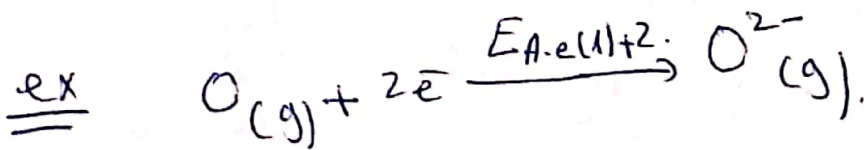
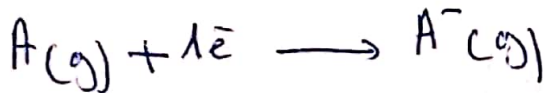
paramètre intensif $T, P, \chi_i, \mu_i, \rho, c, \dots$
paramètre extensif $V, n, m, \dots$

Thermodynamique.

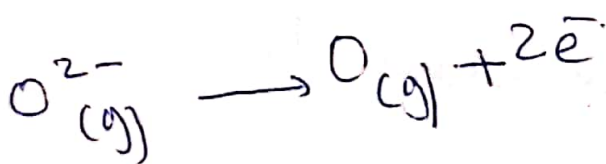
Energie d'ionisation: $A(g) \longrightarrow A^+(g) + 1e^-$



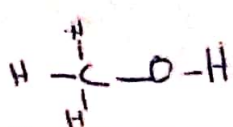
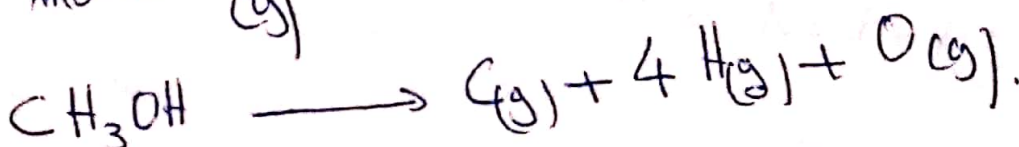
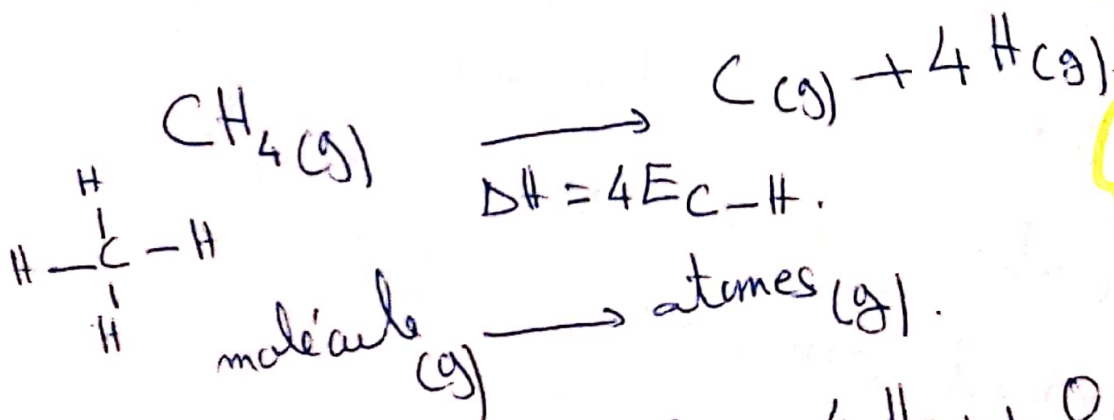
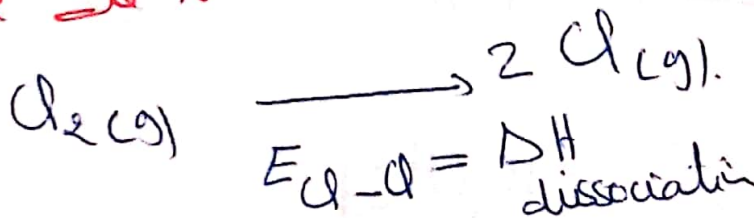
Energie d'attachement électronique $E_{A.e}$



Affinité électronique $A.e.$ (anion $\longrightarrow$ atome).



Energie de liaison:



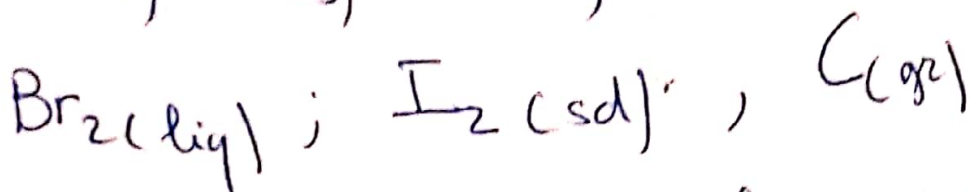
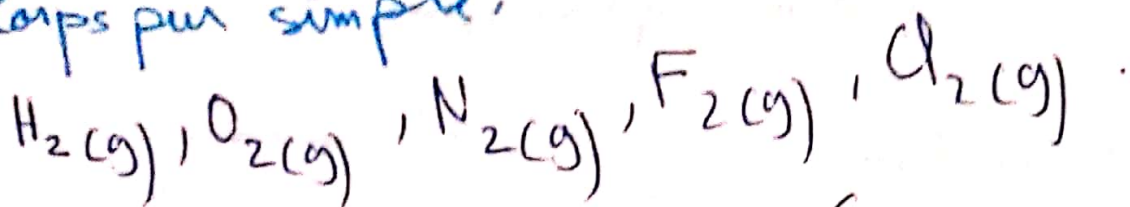
$\Delta H = 3 E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}$

P-1-

Cl	$\rightarrow Cl_2(g)$
Br	$\rightarrow Br_2(l)$
I	$\rightarrow I_2(sol)$

$R \uparrow \Rightarrow$ la masse de la molécule $\uparrow$
 $\Rightarrow$ polarisation $\uparrow$
 $\downarrow$
 les interactions de Van Der Waals $\uparrow$
 $\Rightarrow$ on passe de l'état (g) $\rightarrow$ (l) $\rightarrow$ (s)

corps pur simple.



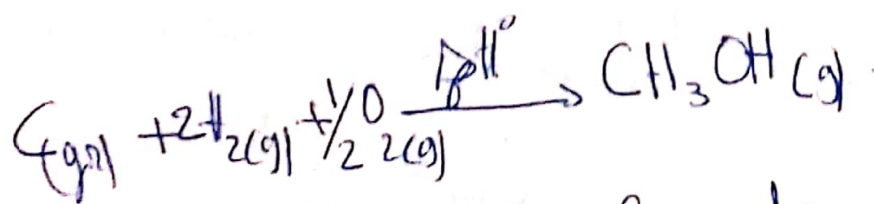
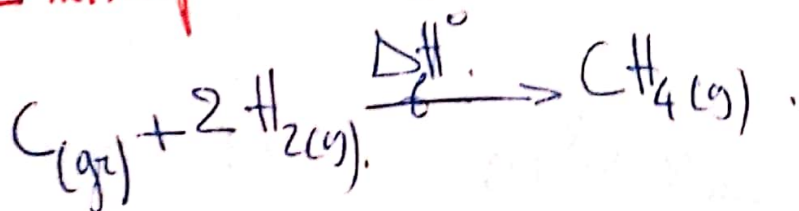
Métal $\rightarrow$ (sd) sauf le mercure $Hg(lig)$

(1^{ère} $\rightarrow$ 12^{ème} colonne).

$$\Delta_f H^\circ = 0; \mu_i^\circ = 0; \Delta_f G^\circ = 0$$

potential chimique standard. enthalpie de formation standard.

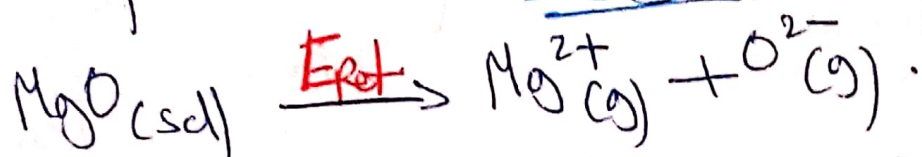
Enthalpie de formation standard:



c'est l'enthalpie de formation d'une mole du composé à partir des corps pur simple pris à l'état standard.

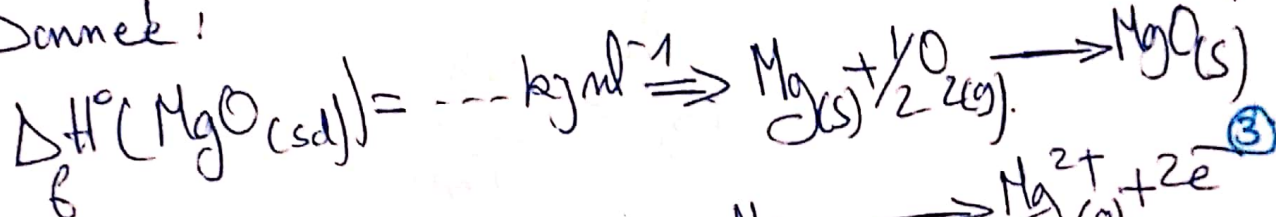
P-2-

Energie réticulaire : c'est l'enthalpie de dissociation d'une mole de ce composé à l'état solide en ses ions pris à l'état gazeux :

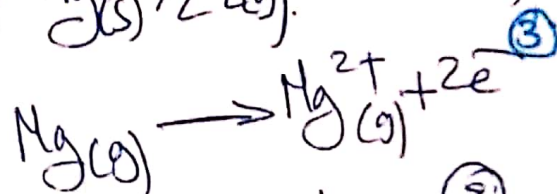


Calculer l'Energie réticulaire de MgO :

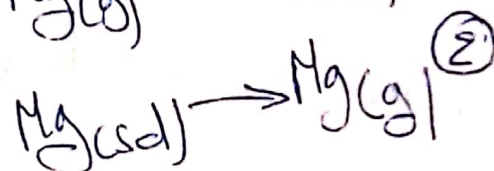
Données :



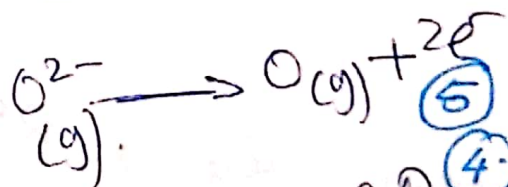
$$E_i(\text{Mg}) = \dots$$



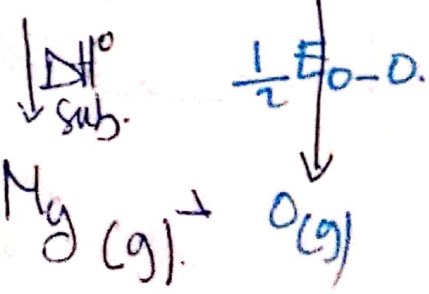
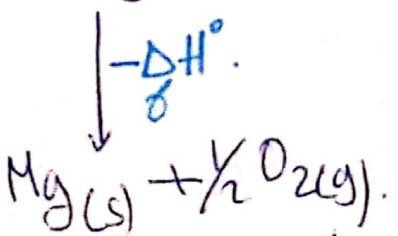
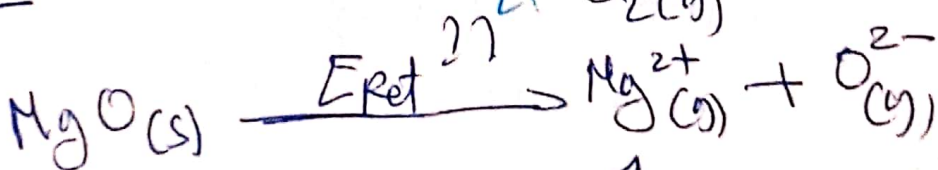
$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = \dots$$



$$A.e(\text{O}) = \dots$$



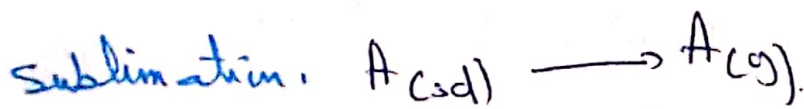
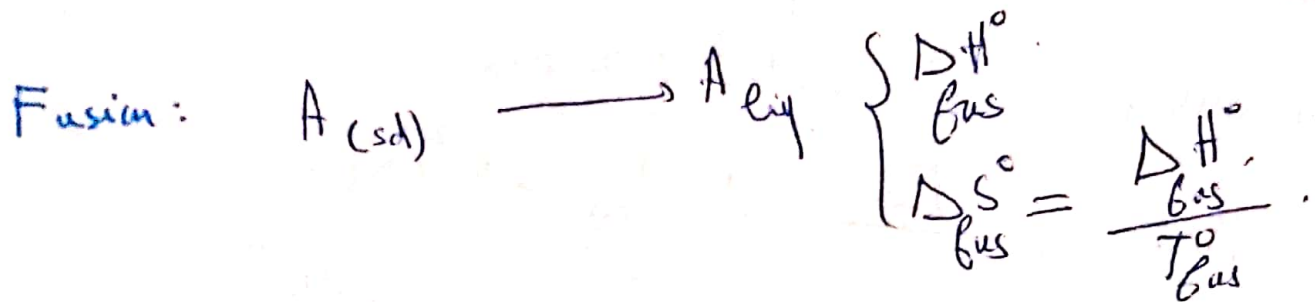
$$E_{\text{O-O}} = \dots$$



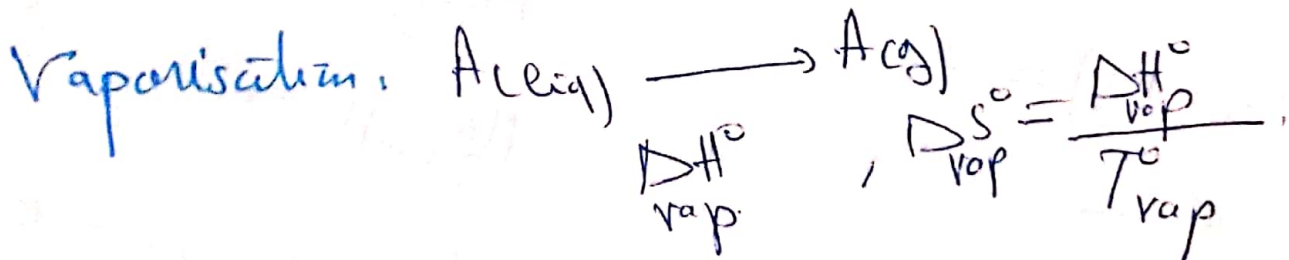
$$E_i(\text{Mg}) - A.e(\text{O})$$

P-3-2

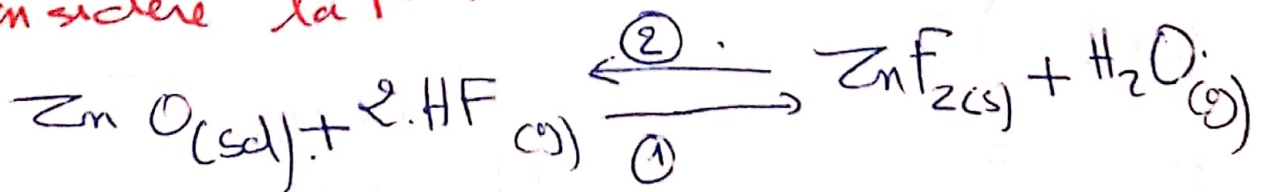
$$\{ E_R = -\Delta_f H^\circ + \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \frac{1}{2} E_{\text{O-O}} + E_i(\text{H}_g) - A \cdot e(0) \}$$



$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ, \quad \Delta_{\text{sub}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ}{T_{\text{sub}}^\circ}$$



on considère la R° :



Donnée à $T = 300\text{K}$:

composé	ZnO	HF	ZnF ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta_r H^\circ = \dots$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$				$\Delta_r S^\circ = \dots$

P-4-2

$$\Delta_r H^\circ_{300} = \Delta_f H^\circ(\text{ZnF}_2(s)) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{HF}) = 102 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{T'} = \Delta_r H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \Delta_r C_p dT \quad /$$

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{ZnF}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{ZnO}) - 2C_p(\text{HF})$$

Rq aucun changement d'état physique entre T_0 et T' .

$$* \Delta_r S^\circ_{300} = S^\circ(\text{ZnF}_2) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - S^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 S^\circ(\text{HF}(g))$$

$$\Delta_r S^\circ_{300} = -3,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0,0035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{T'} = \Delta_r S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \frac{\Delta_r C_p dT}{T}$$

{P-5-2}

Donner l'expression de l'enthalpie libre standard en font de la température:

on a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$

Rq

- $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ > 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est endothermique.} \\ \Delta_r H^\circ < 0 ; \text{ " exothermique.} \\ \Delta_r H^\circ = 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est athermique.} \end{array} \right.$
- $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r S^\circ > 0 ; \text{ Désordre } \uparrow \\ \Delta_r S^\circ < 0 ; \text{ Désordre } \downarrow \end{array} \right.$

signe de $\Delta_r S^\circ = \text{signe de } \Delta n(g)$.

or $\Delta n(g) = 1 - 2 = -1 < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$.

P-6-1

énergie interne $\rightarrow$ une R^0 !

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n_{(g)} RT$$

$\swarrow \searrow$
m unite'

X_{n0}, T Variance
Non Gr $X_{n(s)} = 1$
1 seul paramètre intensif

Rq à $T = 298K$ on a :

	ZnO	ZnF_2	HF	H_2O
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$				
$\mu_i^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$				

$\rightarrow \Delta_r H^\circ = 102$

$\rightarrow \Delta_r G_{298}^\circ = \dots$

ou $\Delta_r G^\circ$
 $kJ \cdot mol^{-1}$

Donner l'expression $\rightarrow \Delta_r G^\circ = f(T)$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T(\Delta_r S^\circ) ??$$

$\parallel$
102

d'après le tableau :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

on a $\Delta_r G_{298}^\circ = \mu^\circ(ZnF_2) + \mu^\circ(H_2O) - \mu^\circ(ZnO) - 2\mu^\circ(HF)$

$\Delta_r G_{298}^\circ = \dots kJ \cdot mol^{-1}$

P-7-

$$\text{à } T = 298 \text{ K} \cdot \Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G_{298}^\circ}{298} = -0,0035 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_T^\circ = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ J}^{-1}\text{)}$$

enthalpie libre $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r G$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi$$

$$\text{à l'équilibre } \Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

P-8-

si $\pi < K \rightarrow \Delta_r G < 0$, La R° évolue ds le sens direct.

$\pi > K$; $\Delta_r G > 0$, R° évolue ds le sens inverse.

$\pi = K$; équilibre.

Produit stable
 $\pi < K$

Reactif stable
 $\pi > K$

$\Delta_r G < 0$
Sens direct

$\pi = K$
 $\Delta_r G = 0$
équi

$\Delta_r G > 0$
inverse

$$K = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

Affinité d'une R° :

$$A = -\Delta_r G$$

à partir de quel tempé-
on peut former ZnF_2

$$\Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0$$

$$T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

c.a.d $A = RT \ln \frac{K}{\pi}$

Loi d'action — la masse — de cet équilibre.

$$K = \frac{a_{\text{ZnF}_2(s)}^1 a_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{a_{\text{ZnO}(sd)}^2 a_{\text{HF}(g)}^2}$$

{P-9}

$$K = \frac{P_{H_2O}^{Jeq} / p^0}{P_{HF}^{Jeq} / p^0} = \frac{P_{H_2O}^{Jeq} p^0}{P_{HF}^{Jeq}}$$

Variance: $F = (c - r - k) + (P - \varphi)$.

- c : nbre de **c**onstituants:
- r : nbre de **r**elations entre les paramètres intensifs ($r=0$).
- k : nbre d'équilibre chimique $k=4$.
- P : nbre de **P**aramètres physiques (T et P).
- φ : nbre de phases: chaque phase condensée sera comptée par 1.

$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 3)$$

$F = 2$. il faut choisir 2 paramètres intensifs et indépendants pour décrire tout l'état du système.

Paramètres intensifs: $T, P, X_i, \mu_i, \rho, C_i, \dots$

" extensifs: $V, n, m, \dots$

$\{P-10-2$

1) Peut-on choisir T, P ??

$\xrightarrow{\text{int}}$ $\xrightarrow{\text{int}}$??

oui, car T et P sont 2 paramètres int et indépendants.

2) Peut-on choisir P_{HF} et X_{HF} ??

$$P_{HF} = X_{HF} \left(\frac{P}{T} \right)$$

oui, car P_{HF} et X_{HF} sont 2 paramètres intensifs et indépendants.

3) Peut-on choisir P, T et V ??

oui, car P et T sont 2 paramètres intensifs et V est 1 seul paramètre extensif.

4) Peut-on — P, T, n_{H_2O}, V ??

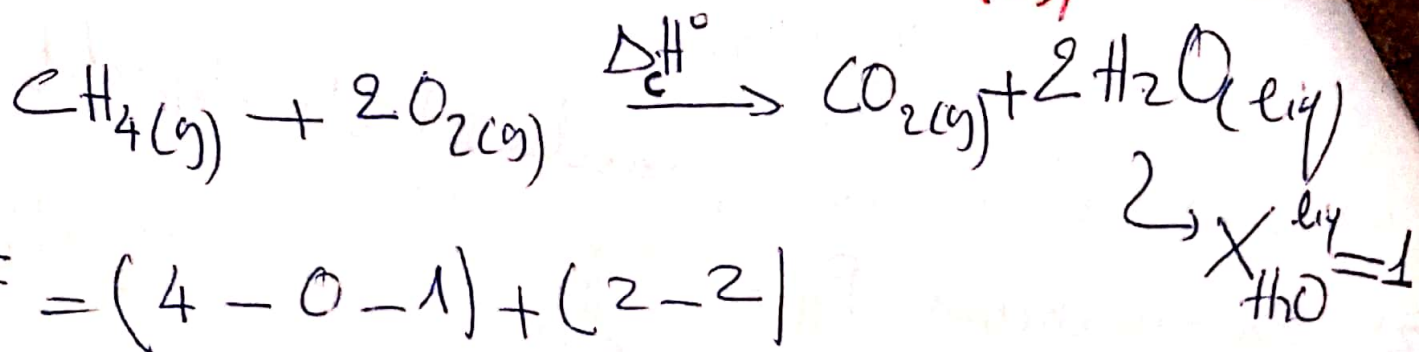
$$\frac{n_{H_2O}}{V} = [H_2O(g)]$$

non, car on a 3 paramètres intensifs ($crF=2$)

$$\frac{n_{H_2O}}{V} = [H_2O(g)]$$

$\{P-T\}$

Ecrire la R^o → combustion de CH₄(g)



$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 2)$$

$$F = 3$$

1) $X_{\text{CH}_4}^{\text{int}}, X_{\text{O}_2}^{\text{int}}, X_{\text{CO}_2}^{\text{int}}$??

Non, car X_{CH_4} , X_{CO_2} et X_{O_2} sont 3 points inter

mais — dépendants car

$$X_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CH}_4} = 1$$

2) $P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CH}_4}$

oui, car ils sont 3 intensifs et indépendants.

$$P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4} = P_t \text{ inconnue. ??}$$

3) $P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, V, T$??

$\uparrow$ [CO₂(g)]

Non, car P_{O_2}, T et [CO₂(g)] sont 3 points intensifs

mais — dépendants. $P_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT$

P-12

Loi de modération:

- une $\uparrow$ de la température déplace l'équilibre dans le sens **endo**.
- une $\uparrow$ de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la $\downarrow$ de $n(g)$.
- une addition de $\text{CH}_4(g)$: sens direct.
- " " $\text{CO}_2(g)$: " inverse.
- " " $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$: Pas d'évolution
car $a_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})} = 1$.
- addition d'un gaz inerte à $T = \text{cte}$.
 - $\left\{ \begin{array}{l} \text{à } V = \text{cte} \text{ pas d'évolution.} \\ \text{à } P = \text{cte} : \text{l'équilibre se déplace dans} \\ \text{le sens d'augmentation de } n(g) : \text{inverse.} \end{array} \right.$

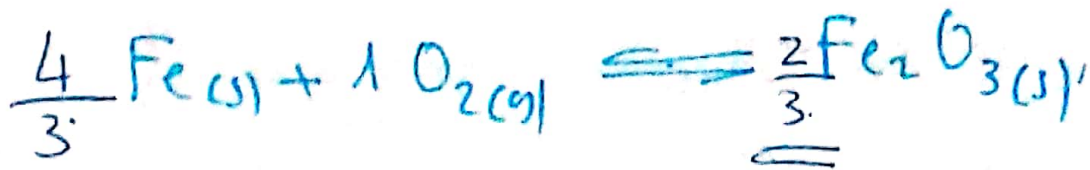
- Van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Rq Ecrire la R° d'oxydation d'une mole de Fe(s) en Fe₂O₃(sd) .



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})}^{2/3}}{a_{\text{O}_2} a_{\text{Fe(s)}}^{4/3}} \end{array} \right.$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi$$

$$= RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

$$= RT \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{eq})}}{P_{\text{O}_2}}$$

$$\Pi = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}$$

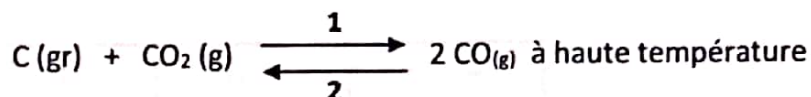
L'oxydation du Fe est possiblessi $\Delta_r G < 0$

La Réduction de Fe₂O₃ " " $\Delta_r G > 0$

SÉRIE N°6 : Revision 2

Exercice 1

On considère la réaction:



- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1000K .
- Comment se déplace l'équilibre sous l'effet de l'addition d'un gaz inerte à température et pression constantes.
- On considère des systèmes contenant uniquement les substances figurants dans l'équation chimique .
 - Calculer leur variance. Donner la signification de la valeur trouvée.
 - Peut-on choisir arbitrairement pour un tel système :
 - la température , la pression et la quantité de $\text{CO}_2\text{(g)}$?
 - les fractions molaires de $\text{CO}_2\text{(g)}$ et de CO(g) ?
- Dans un récipient de volume constant et égal à un litre, initialement vide et maintenu à la température de 1000K , on place 0,4 mol de $\text{CO}_2\text{(g)}$, 0,1 mol de CO(g) et 0,5 mol de carbone.
 - Dans quel sens évolue ce système ?
 - Poser l'équation qui permet de déterminer la composition finale du système . La résolution de cette équation donne les deux valeurs suivantes : $x_1 = 0,013$ et $x_2 = 0,21$. Quelle valeur faut-il choisir ?

On donne :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; R = 2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad R = 0,082 \text{ l atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On dispose des données thermodynamiques suivantes valables à 298K :

Composés « i »	C(gr)	CO ₂ (g)	CO(g)
$\Delta_f H^\circ_i$ en kJ mol^{-1}	-	-393,5	-110,5
S°_i en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	5,7	213,8	197,7

Exercice 2

2012

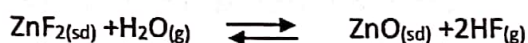
Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ /

Données thermodynamiques à 298,15, supposées indépendantes de la température

	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{ZnF}_2(\text{s})$	$\text{ZnO}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-241,8	-273,3	-764,4	-350,5
$S^\circ_{298 \text{ K}} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	188,8	173,8	73,7	40,3
Potentiel chimique standard	-228,4	-270,5	?	-321,3

On se propose d'étudier la réaction d'obtention de $\text{HF}(\text{g})$ à partir de $\text{ZnF}_2(\text{sd})$



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors:

1-a) d'une compression à température constante ?

1-b) d'une faible addition de $\text{ZnF}_2(\text{sd})$ à température et volume constants ?

2) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus ?

3) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

3-a) le volume, la température et la pression partielle de HF ? Justifier.

3-b) la pression partielle de HF(p_{HF}) et la fraction molaire d'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ? Justifier.

4) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

5) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298,15K.

6) Calculer l'entropie standard de la réaction à 298,15K.

7) En déduire l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T.

7-a) Calculer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 298,15K.

7-b) Déduire la valeur du potentiel chimique standard à 298,15K de $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$

8) 8-a Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K^\circ_T) = A - B/T$$

8-b- Déterminer les valeurs de A et B , sachant que $K^\circ_{842} = 0,61$ et $\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ KJmol}^{-1}$.

8-c- Sous la pression de 1 bar et à $T = 842\text{K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70%.

Exercice N 3

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pression standard $p^\circ = 1\text{bar}$

1 bar $\approx 1 \text{ atm}$

On supposera que l'air est formé par 20% de O_2 .

Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées .

A 298K

	O_2	$\text{CaO}(\text{sd})$	$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{sd})$
$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ K}} (\text{kJ mol}^{-1})$	0	-238	-891
$S^\circ_{298 \text{ K}} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	205	53	103

- 1) Ecrire l'équation bilan d'obtention de Co_3O_4 à partir de $\text{CoO}(\text{sd})$ et $\text{O}_2 (\text{g})$ avec un coefficient stœchiométrique 1/2 pour le dioxygène (réaction 1).
- 2) Etablir l'expression puis calculer à 298K :
 - a) L'enthalpie standard de la réaction (1).
 - b) L'entropie standard de la réaction (1).
- 3) Quel est l'effet d'une augmentation de la température sur l'équilibre d'équation (1) ? Justifier ?
- 4) On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (1) sont indépendantes de la température.
 - a) Exprimer la pression partielle d'équilibre en oxygène à la température T ; notée $P_{\text{O}_2\text{  q}}$; en fonction de P° , T , R, et $\Delta_r G^\circ_T$.
 - b) Calculer ($P_{\text{O}_2\text{  q}}$)   $T = 298\text{K}$ et commenter le résultat.

- 5) La pression partielle en O_2 (g) est fixée à une valeur quelconque P_{O_2} .
- Exprimer l'enthalpie libre de la réaction (1) à température T , en fonction de R , T , P_{O_2} et $P_{O_2 \text{ éq.}}$.
 - Calculer sa valeur à $T = 298K$, quand la pression partielle en oxygène est $P_{O_2} = 0,2$ bar.
 - Que peut-on dire de l'oxydation du $CoO(sd)$ à l'air libre.

Exercice N 4 11/02/2013

La pression de O_2 dans l'air est $P_{O_2} = 0,2$ bar

A 298K

	Potentiel chimique standard μ° (Kj/mol)	Entropie molaire standard S° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Enthalpie molaire standard $\Delta_f H^\circ$ (KJmol ⁻¹)
Au(sd)	0	47,4	0
Au ₂ O ₃ (sd)	163,3	125	?
O ₂	0	205,3	0

- 1) Ecrire l'expression qui permet le calcul d'enthalpie libre G d'un système à plusieurs constituants, à partir de la quantité de matière n_i et du potentiel chimique μ de chaque constituant?
- 2) Dans le cas d'une réaction chimique entre ces constituants, écrire l'expression de l'avancement de cette réaction?
- 3) Sachant que l'opérateur "grandeur de la réaction" est $\Delta_r = (\partial / \partial \xi)$, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction des potentiels chimiques standard des constituants?
- 4) pour une température inférieure à 1337K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or solide en $Au_2O_3(sd)$ dans une mole de O_2 .
- 5) Déterminer l'enthalpie standard de formation de $Au_2O_3(sd)$ à 298K.
- 6) Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction étudiée en fonction de la température, dans l'intervalle de température [298-1337K]?
- 7) Donner l'expression puis calculer la pression de corrosion (P_{O_2} à l'équilibre) de l'or à 298K.
- 8) l'or est-il corrodé par le dioxygène de l'air à 298K.

oxydation

corrosion = oxydation

$$\Delta_r G^\circ = \frac{\partial G}{\partial \xi}$$

Exercice N 5

MP-PT 2019

Les tellures alcalins de formule M_2Te ($M = Li, Na, K, Rb$) présentent des structures antifuorine.

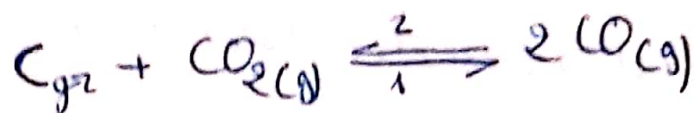
- 1) Donner une description de la maille et de son contenu.
- 2) Donner les coordonnées réduites des ions M^+ et Te^{2-} contenus dans cette maille.
- 3) Quelles sont les translations permises?
- 4) Donner la coordinence par rapport aux ions de signe contraire.
- 5) Sachant que K_2Te présente une structure antifuorine, donner l'expression puis calculer:
 - a) le paramètre "a" de la maille, en supposant le contact entre cation et anion est réalisé.
 - b) La masse volumique de ce composé en Kg/m^3 .
- 6) L'enthalpie réticulaire de K_2Te est l'enthalpie de dissociation de K_2Te solide en ses ions constitutifs à l'état gazeux sans interactions les uns avec les autres.
 - a) construire les chemins réactionnels permettant le calcul de L'enthalpie réticulaire de K_2Te .
 - b) Calculer sa valeur.



10

Serie Thermodynamique

Ex 1 P 1



$$1) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

$$\text{à l'équilibre } \Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

$$K = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{R \times T} \quad / \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{\text{gr}}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta_r H^\circ = 172,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}_{\text{gr}})$$

$$\Delta_r S^\circ = 0,1759 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = -3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_{1000}^\circ = 1,5$$

$$2) F = (C - r - k) + (P - f)$$

$$= (3 - 0 - 1) + (2 - 2)$$

$$F = 2$$

, il faut choisir 2 paramètres intensifs

et indépendants pour décrire tout l'état du système.

P-1-

b) $T, P, n_{CO_2(g)}$?
 int int $\xrightarrow{\text{non}}$ 1 seul extensif

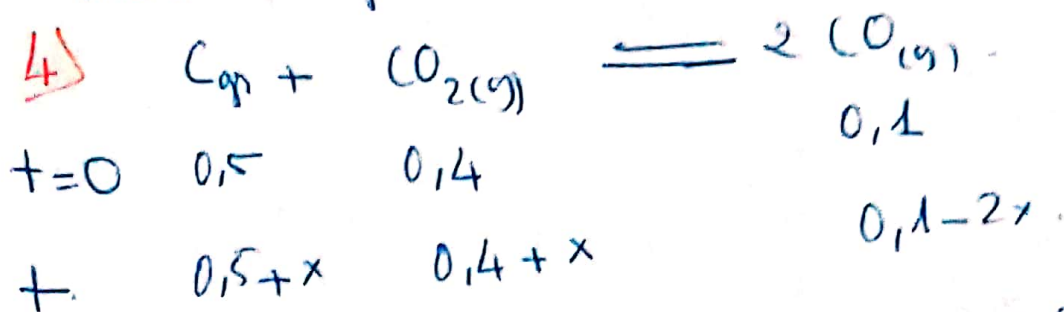
$$PV = nRT$$

$\downarrow$
intensif

oui, car T et P sont 2 paramètres intensifs et indépendants et n_{CO_2} est un seul paramètre extensif

iii) $X_{CO_2(g)}^*$ $\xrightarrow{\text{oui}}$ $X_{CO(g)}$

non, car X_{CO_2} et $X_{CO(g)}$ sont 2 paramètres intensifs mais dépendants, car $X_{CO} + X_{CO_2} = 1$.



a) $\Pi = \frac{a_{CO(g)}^2}{a_{C_{gr}} a_{CO_2(g)}}$

$$a_{CO(g)} = \frac{P_{CO}}{P^0}$$

$$a_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^0}$$

$$\Pi = \frac{P_{CO}^2}{P^0 P_{CO_2}}$$

$$P_{CO} = \frac{n_{CO} RT}{V} = \frac{0,1 \times 0,082 \times 1000}{1}$$

$$P_{CO} = 8,2 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = \frac{0,4 \times 0,082 \times 1000}{1} = 32,8 \text{ atm}$$

$\Pi_{1000} = 2,05 > K_{1000} = 1,1$
 $\Rightarrow$ L'équilibre se déplace
 dans le sens inverse

$$b). K_{1000} = 1,1 = \frac{P_{(O)}^2}{P^0 P_{O_2}}$$

$$1,5 = \frac{(0,1-x)^2 \left(\frac{RT}{V}\right)^2}{1 (0,4+x) \left(\frac{RT}{V}\right)}$$

$$\Rightarrow 328x^2 - 39,8x + 0,22 = 0$$

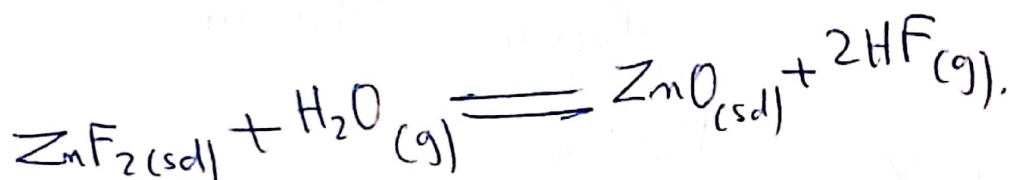
$$x_1 = 0,013$$

$$x_2 = 0,21 \rightarrow n_{(O)} = 0,1 - 2 \times 0,21 < 0$$

$\Rightarrow$ impossible

$$\Rightarrow x_1 = 0,013$$

Ex 2



1) a) une compression ($P \uparrow$) déplace l'équilibre dans le sens des produits de gaz : sens inverse.

b) (+) $ZnF_2(s)$: Pas d'effet car $\Delta n_{ZnF_2(s)} = 0$.

$$2) F = (c - r - k) + (P - f) = (4 - 0 - 1) + (2 - 3) = 2$$

$\left\{ \begin{array}{l} c: \text{nbre de constituant} \\ r: \text{nbre de relation entre les paramètres intensifs} \\ k: \text{nbre d'équilibre chimique} \end{array} \right.$

p-3-

P : nbre de paramètres physiques T et P .
 φ : " " " phases : etc.

a) $V, T, P_{HF}?$

oui, car P_{HF} et T sont 2 paramètres int et in depends et V est un seul paramètre ext.

b) P_{HF}^* et $y_{H_2O} = X_{H_2O}^{vap}$

oui, car P_{HF} et y_{H_2O} sont 2 paramètres int et indépendants

$$P_{HF} = (1 - X_{H_2O}^{vap}) \times P_t$$

in (cm).

4). $K = \frac{a_{ZnO(s)}^2 a_{HF(g)}^2}{a_{ZnF_2(s)} a_{H_2O(g)}}$

$$K = \frac{P_{HF}^2}{P^0 P_{H_2O}}$$

5). $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(ZnO) + 2\Delta_f H^\circ(HF) - \Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(ZnF_2)$

$$\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$6) \Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{ZnO}) + 2S^\circ(\text{HF}) - S^\circ(\text{ZnF}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_r S^\circ = 0,1254 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$7) \Delta_r G^\circ = 109,1 - 0,185 \times T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$a) \Delta_r G^\circ_{298,15} = 71,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b) \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$= \mu^\circ(\text{ZnO}) + 2\mu^\circ(\text{HF}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \mu^\circ(\text{ZnF}_2)$$

$$\Rightarrow \mu^\circ(\text{ZnF}_2) = -705,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$8) a) \Delta_r G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$\ln K = \frac{-(\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ)}{R \times T}$$

$$\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times T}$$

$$\Rightarrow \ln K = A - \frac{B}{T}$$

$$b) B = \frac{109,1}{2,314 \times 10^{-3}} = 13122$$

$$\ln 0,61 = A - \frac{13122}{842} \Rightarrow A = 15,04$$

$$\ln K = 15,04 - \frac{13122}{T}$$

c) $\left\{ \begin{array}{l} P = 1 \text{ bar} \\ T = 242 \\ y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,46 \\ y_{\text{HF}} = 0,54 \end{array} \right.$

$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P = 1 \text{ bar} \\ T' = ?? \\ y'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 \\ y'_{\text{HF}} = 0,3 \end{array} \right.$

$$K' = \frac{P_{\text{HF}}'^2}{P^\circ P_{\text{H}_2\text{O}}'}$$

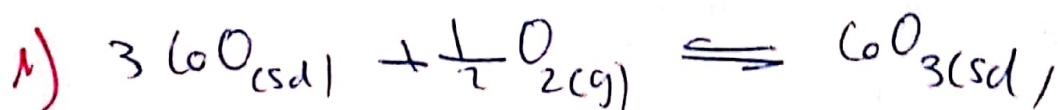
$P_{\text{HF}}' = y_{\text{HF}}' P_t = 0,3 \text{ bar}$
 $P_{\text{H}_2\text{O}}' = y_{\text{H}_2\text{O}}' P_t = 0,7 \text{ bar}$

$$K' = 0,128$$

$$\Rightarrow \ln 0,128 = 15,04 - \frac{13122}{T'}$$

$$T' = 732,5 \text{ K}$$

Ex 3:



2) a) $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Co}_3\text{O}_4) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ (\text{O}_2) - 3 \Delta_f H^\circ (\text{CoO})$
 $= -6177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) $\Delta_r S^\circ = -0,056 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

{P-6-

3) une $\uparrow$ de la température déplace l'équilibre
dans le sens ~~de la~~ endothermique : inverse.

$$4) a) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi \quad \text{or } \Pi = \frac{a_{\text{O}_2}^{\text{''1}} \text{O}_3(\text{s})}{a_{\text{O}_2}^{\text{''1}} \text{O}_2(\text{s}) (a_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$\Pi = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right)$$

b). à l'équilibre

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}(\text{eq})}$$

$$\ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{eq})}{P^\circ} = \frac{2 \Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$\Rightarrow P_{\text{O}_2}(\text{eq}) = P^\circ \exp \left[\frac{2 \Delta_r G^\circ}{R \times T} \right]$$

$$\text{or } \Delta_r G^\circ_{298} = -177 + 0,056 \times 1000$$

$$= -121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P_{\text{O}_2}(\text{eq}) = 1,2 \times 10^{-46} \text{ atm}$$

$$5) a) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{p^\circ}{p_{O_2}} \right)$$

$$= - RT \ln \left(\frac{p^\circ}{p_{O_2}} \right) + RT \ln \left(\frac{p^\circ}{p_{O_2}} \right)$$

$$= \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{p_{O_2}^4}{p_{O_2}} \right) \rightarrow \text{de l'air}$$

$$b) \Delta_r G_{298} = \frac{8,314 \times 10^{-3} \times 298}{2} \ln \frac{1,2 \times 10^{-46}}{0,2} < 0.$$

c) car $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ Oxydation de $Co(s)$
 de l'air est possible.

Rq : est ce que la décomposition de $Co_3O_4(s)$
 est possible ?

Non, car $\Delta_r G$ est < 0 .

pour que $Co_3O_4(s)$ se décompose il

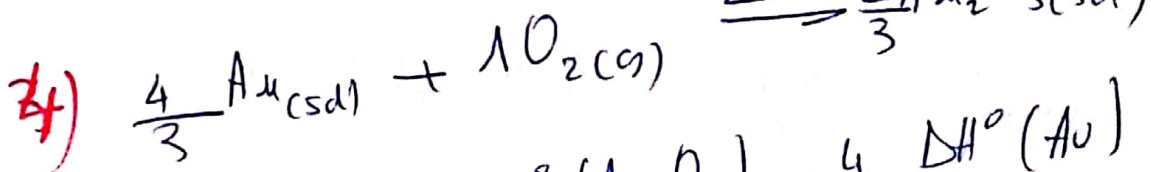
faut q $\Delta_r G > 0$.

Ex 4

$$1) \quad G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$2) \quad \gamma = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{n_i} \quad \left\| \begin{array}{l} \Delta_r G^0 = \frac{\partial G}{\partial \xi} \quad // \quad G = \sum_i n_i \mu_i \\ \Delta_r G^0 = \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial \xi} \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i \end{array} \right.$$

$$3) \quad \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \quad \left\| \begin{array}{l} \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \\ \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \end{array} \right.$$



$$5) \quad \Delta_r H^0 = \frac{2}{3} \Delta_f H^0 (\text{Au}_2\text{O}_3) - \frac{4}{3} \Delta_f H^0 (\text{Au}) - \Delta_f H^0 (\text{O}_2)$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{2}{3} \Delta_f H^0 (\text{Au}_2\text{O}_3)$$

$$\Delta_r G^0 = \frac{2}{3} \mu^0 (\text{Au}_2\text{O}_{3(s)}) - \mu^0 (\text{O}_2) - \frac{4}{3} \mu^0 (\text{Au})$$

$$\Delta_r G^0_{297} = 108,86 \text{ kJ} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = \left(\frac{2}{3} (125) - 205,3 - \frac{4}{3} \times 47,3 \right) 10^{-3}$$

$$\Delta_r S^0 = -0,184 \text{ kJ} \cdot \text{l}^{-1}$$

P-9

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 108,86 + 0,184 \times 298.$$

$$\Delta_r H^\circ = 54,028 \Rightarrow \Delta_r H^\circ (Al_2O_3) = 81,042 \text{ kJ/mol}$$

$$6) \Delta_r G_T^\circ = 54,028 + 0,184 \times T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$7) \text{ à l'équilibre } \Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K.$$

$$\text{or } K = \frac{P^\circ}{P_{O_2} \text{eq}}$$

$$\ln \frac{P^\circ}{P_{O_2} \text{eq}} = - \frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$\Rightarrow P_{O_2} \text{eq} = P^\circ \exp \frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$P_{O_2} \text{eq} = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$$

$$8) \text{ ds l'air } P_{O_2} = 0,2 \text{ atm.}$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{\pi}{K} = RT \ln \frac{P_{O_2} \text{eq}}{P_{O_2}} \rightarrow 0$$

Non, on ne peut pas unoder Al. Si $\Delta_r G < 0$: Al est le plus stable. Si $\Delta_r G > 0$: Al est pas le plus stable.

Quel sont les espèces stables?
Si $\Delta_r G < 0$ (Produit)
Si $\Delta_r G > 0$ (Réactif)

peut-on décomposer (réduire Al_2O_3 (sd))
 $\Delta_r G < 0$, non
 $\Delta_r G > 0$, oui

Exercice n°5: MF/PT 2019

1/ H_2Te présentent structures anti fluoïne.

$H^+ \Rightarrow$ les sites tétraédrique } $\oplus$
 $Te^{2-} \Rightarrow$ C.F.C

2/ Les coordonnées réduites de H^+ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ -.....

de Te^{2-} $(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

3/ $H_2Te F \Rightarrow \overline{a}, \overline{b}, \overline{c}, \frac{\overline{a}+\overline{b}}{2}, \frac{\overline{a}+\overline{c}}{2}, \frac{\overline{b}+\overline{c}}{2}$: les translations possibles

4/ $N_c |H^+| = 4$

$N_c (Te^{2-}) = 8$

5/a- Les atomes sont tangents selon $\frac{1}{4}$ grand diagonale

$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_K + R_{Te}$

b- $\rho = \frac{\sum M}{N_a a^3} = \dots \dots g/cm^3 = \dots \dots \times 10^3 kg/m^3$

6/ $\Delta enthalpie = \text{énergie}$

