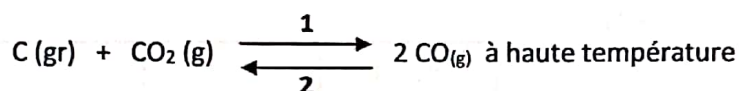


Exercice 1

On considère la réaction:



1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1000K .
2. Comment se déplace l'équilibre sous l'effet de l'addition d'un gaz inerte à température et pression constantes.
3. On considère des systèmes contenant uniquement les substances figurants dans l'équation chimique .
 - a- Calculer leur variance. Donner la signification de la valeur trouvée.
 - b- Peut-on choisir arbitrairement pour un tel système :
 - i: la température , la pression et la quantité de $\text{CO}_2\text{(g)}$?
 - ii : les fractions molaires de $\text{CO}_2\text{(g)}$ et de CO(g) ?
4. 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.
 - a- Dans quel sens évolue ce système ?
 - b- 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 ?

Système
 $\left\{ \begin{array}{l} P \rightarrow P_g \\ V \rightarrow 1\text{ l} \\ m \rightarrow 1\text{ kg} \end{array} \right.$

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 kJmol ⁻¹	-	-393,5	-110,5
S°_i en J.K ⁻¹ mol ⁻¹	5,7	213,8	197,7

$\Delta_f H^\circ$
 S°

Exercice 2

2012

Données numériques :

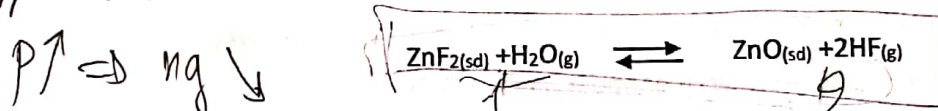
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ /

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

Handwritten notes: ΔH° , ΔS° , ΔG° at 298,15 K.

	$\text{H}_2\text{O(g)}$	HF(g)	$\text{ZnF}_2(\text{s})$	ZnO(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 HF(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 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	$\text{CaO}(\text{sd})$	$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{sd})$
$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} (\text{KJ mol}^{-1})$	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 $P_{\text{O}_2\text{eq}}$; en fonction de P° , T, R, et $\Delta_r G^\circ_T$.
 - b) Calculer ($P_{\text{O}_2\text{eq}}$) à $T = 298\text{K}$ et commenter le résultat.

5) La pression partielle en O_2 (g) est fixée à une valeur quelconque P_{O_2} .

a) Exprimer l'enthalpie libre de la réaction (1) à température T , en fonction de R , T , P_{O_2} et $P_{O_2 \text{ éq.}}$.

b) Calculer sa valeur à $T = 298K$, quand la pression partielle en oxygène est $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$.

c) 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 $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$

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 $_2$ O $_3$ (sd) dans une mole de O $_2$.

5) Déterminer l'enthalpie standard de formation de Au $_2$ O $_3$ (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 coordinnence 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