

Exercice 1

Centrale TSI 2019

1. Loi de Hess : si une réaction peut être décomposée selon une combinaison linéaire de réactions, il en est de même pour les grandeurs de réaction.

L'application éventuelle de cette loi est $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i$

2. A partir des données : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{KCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{KCO}_2) = -397,7 + 432,8 = +35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique

3. Objectif : expression générale de K° en fonction de T : cela doit renvoyer à la relation de Van't Hoff qui précise l'influence de T sur $\ln K^\circ$:

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} ; \text{ par intégration } \ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(T_1) = \int_{T=T_1}^{T=T} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Hypothèse : $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T : $\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T=T_1}^{T=T} \frac{dT}{T^2}$

Conclusion : $\ln K^\circ(T) = \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right]$

4. A.N. pour $T = T_0 = 210 \text{ K}$ $\ln K^\circ(T_0) = -8,68$ et $K^\circ(T_0) = 1,69 \cdot 10^{-4}$

5. Une constante d'équilibre ne dépend que de T : on observe la même valeur sur Mars

6. Par définition $Q_r = \frac{a_{\text{KCO}_3} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{a_{\text{KCO}_2}}$

Hypothèse : les 2 solides KCO_3 et KCO_2 ne sont pas miscibles, ils sont seuls dans leur phase et alors leur activité est égale à 1.

On en déduit

$$Q_r = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}}$$

7. D'après la définition de K° : $K^\circ = Q_{r,eq} = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2,eq}}{p^\circ}} \Leftrightarrow p_{\text{O}_2,eq} = p^\circ (K^\circ)^2$
 A.N. : $p_{\text{O}_2,eq} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$

8. Pour le système chimique siège de la réaction (1), l'affinité s'exprime selon

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = \frac{1}{2} RT \ln \frac{p_{\text{O}_2,eq}}{p_{\text{O}_2}}$$

Pour $p_{\text{O}_2} = 0,80 \text{ Pa} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$: on a $p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2,eq} \Rightarrow A^\circ < 0$

Or la condition d'évolution s'écrit $A d\xi > 0$: sur Mars, la réaction est déplacée dans le sens $d\xi < 0$ c'est à dire en sens inverse. Elle n'est pas thermodynamiquement possible dans le sens direct.

Exercice 2

Banque PT, 2019

- . Variance $= N - R$. Paramètres intensifs T, P , 3 fractions molaires $N = 5$
 . Relations à l'équilibre
 Hypothèses : solides non miscibles $x_{CaO} = 1$ et $x_{CaCO_3} = 1$
 CO_2 : seul gaz $x_{CO_2} = 1$
 $K^o(T)$ $R = 4$

Variance = 1

Si la température est fixée, l'équilibre ne peut avoir lieu que pour une seule valeur de pression.

2. D'après la règle de Hess : $\Delta_r H^o = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^o$: $\Delta_r H^o = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D'après la relation de définition $\Delta_r S^o = \sum \bar{\nu}_i S_{im}^o$ $\Delta_r S^o = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

3. Commentaires : $\Delta_r H^o > 0$ réaction endothermique
 $\Delta_r S^o > 0$ en accord avec une augmentation du désordre liée à l'apparition d'espèce gazeuse

Optimisation . $\Delta_r H^o > 0$ et $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$: la réaction est d'autant plus favorisée que la température est élevée

. $\Delta G = RT \ln \frac{K^o}{Q_r} = RT \ln \frac{P_{CO_2, eq}}{P_{CO_2}} = RT \ln \frac{P_{eq}}{P}$: la valeur de ΔG est positive et d'autant plus élevée que P a une valeur élevée ($\times P_{eq}$)

La réaction est d'autant plus favorisée que la pression est faible

4. Les réactifs sont introduits à 300 K alors que la réaction se déroule à 1000 K :
 Pour qu'elle soit entretenue, il faut que la réaction puisse apporter de l'énergie pour élever la température de 300 K à 1000 K.
 Ceci n'est pas envisageable puisque la réaction est endothermique ...

Exercice 3.

CCINP, PC, 2021

Q37. L'influence de la température est donnée par la relation de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Il est nécessaire de connaître le signe de $\Delta_r H^0$.

• D'après la règle de Hess $\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H^0_i$:

• Equation de la réaction $\text{Au(s)} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AuCl}_3(\text{s}) \quad (1)$

• $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{AuCl}_3\text{s}) = -115 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique ; d'un point de vue thermodynamique, la réaction est d'autant plus favorisée que la température est basse.

250°C : température plutôt élevée : ce choix relève de considérations cinétiques

Q38. Influence de la pression : revenir à la condition d'évolution et à l'affinité

Pour le système chimique siège de la réaction (1) $\Delta G = RT \ln \frac{K^0}{Q_r}$
avec $Q_r = \frac{P^0}{P_{\text{Cl}_2}} = \frac{P^0}{P}$ si les solides ne sont pas miscibles et Cl_2 le seul gaz présent.

L'évolution dans le sens direct ($dG < 0$) est d'autant plus favorisée que la valeur de ΔG est positive et élevée.

Une augmentation de pression a pour effet une diminution de Q_r et donc une augmentation de ΔG .

Conclusion : la réaction est favorisée pour des pressions élevées.

Q39. On note ρ le rendement en AuCl_3 .

Par définition $\rho = \frac{m(\text{AuCl}_3)_{\text{formé}}}{m(\text{AuCl}_3)_{\text{formé si réaction totale}}} = \frac{m(\text{AuCl}_3)_{\text{formé}}}{m(\text{Au})}$
(Cl_2 en excès : Au réactif limitant)

A.N. $n(\text{Au}) = 100/197 = 0,51 \text{ mol}$

$M(\text{AuCl}_3) = 197 + 3 \times 35,5 = 303,5 \text{ g mol}^{-1}$

$m(\text{AuCl}_3)_{\text{formé}} = 121/303,5 = 0,398 \approx 0,40$

$\rho \approx 78\%$

Valeur correcte mais pas suffisante à l'échelle industrielle

5. $K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P^\circ}$ (Solides supposés non miscibles)

6. On suppose que l'équilibre est atteint : $P_{\text{CO}_2, \text{final}} = P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = K^\circ P^\circ$

On $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ et $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

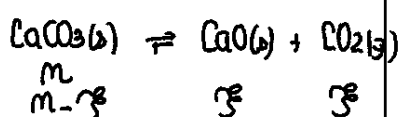
Hyp. entre 1000K et 1100K on néglige les variations de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Alors $\Delta_r G^\circ(1100\text{K}) = 150 \cdot 10^3 - 1100 \times 150$: $\Delta_r G^\circ(1100\text{K}) = -15000 \text{ J mol}^{-1}$

D'où $K^\circ(1100\text{K}) = 5,16$ et $P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 5,16 \approx 5,2 \text{ bar}$

O_2 assimilé à un gaz parfait : $n_{\text{CO}_2, \text{final}} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = 0,57 \text{ mol}$

Par ailleurs un bilan de matière conduit à



$n_{\text{CO}_2, \text{final}} = 3$ et on doit avoir $n_{\text{CO}_2, \text{final}} < m$
Pour $m = 1$, la condition est bien vérifiée :

Conclusion : l'état final est un état d'équilibre et $P = 5,2 \text{ bar}$

7. En adoptant la même démarche, avec $P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 5,2 \text{ bar}$ et $V = 100,0 \text{ L}$, on obtient $n_{\text{CO}_2, f} = 5,7 \text{ mol}$: la condition $n_{\text{CO}_2, f} < m$ n'est pas vérifiée. Ici le calcul n'est pas valide.

Plus précisément, c'est l'hypothèse "Etat final = Etat d'équilibre" qui n'est plus validée.

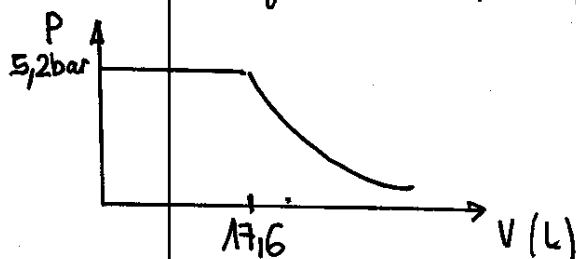
On observe une rupture d'équilibre : la totalité de CaCO_3 est décomposée :

$n_{\text{CO}_2, f} = 1 \text{ mol}$ et $P_{\text{CO}_2, \text{final}} = \frac{n RT}{V} = 91454 \text{ Pa} \approx 9,91 \text{ bar}$

8. Conformément à ce qui précède, selon la valeur du volume, l'état final est un état d'équilibre ou pas

- si état d'équilibre $P = P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 5,2 \text{ bar}$
- si pas équilibre $P = \frac{RT}{V}$

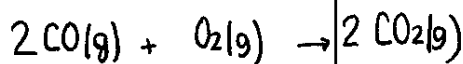
La valeur limite du volume vérifie $P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = \frac{n RT}{V}$: $V = \frac{1 \times RT}{5,2 \cdot 10^5} = 0,017 \text{ m}^3$
 $V_{\text{lim}} = 17,6 \text{ L}$



Exercice 4

Centrale MP 2021

Q1. Conservation des éléments



Q2. A partir des données fournies :

$$K_r^\circ = \exp \left[- \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right]$$

$$\text{avec } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ$$

$$\text{A.N. } \Delta_r H^\circ = -565,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

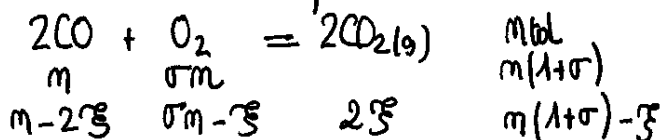
$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -514,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -172,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{et } K^\circ(298) = \exp(207,6) = 1,5 \cdot 10^{90}$$

$$\text{Q3. A l'équilibre : } Q_{r,eq} = K^\circ \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{CO}}^2} \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}} \frac{P^\circ}{P}$$

Bilan de matière à l'équilibre :

Introduction des grandeurs imposées par l'énoncé : $\alpha = \frac{2\sigma}{m}$

$$\text{D'où : } m(1-\alpha) \quad \sigma m - \frac{\alpha m}{2} \quad \alpha m \quad m(1+\sigma) - \frac{\alpha m}{2}$$

On reporte ces quantités de matière dans l'expression de $Q_{r,eq}$: $K^\circ = \frac{(\alpha m)^2 (m(1+\sigma) - \frac{\alpha m}{2}) P^\circ}{[m(1-\alpha)]^2 (\sigma m - \frac{\alpha m}{2}) P}$

$$K^\circ = \frac{\alpha^2 (1+\sigma - \alpha/2) P^\circ}{(1-\alpha)^2 (\sigma - \alpha/2) P}$$

Q4. $\Delta_r H^\circ < 0$, relation de Van't Hoff $\Rightarrow$ réaction favorisée à basse température.
 $\Delta_r G^\circ = RT \ln K^\circ$ et $Q_r = \frac{n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{CO}}^2 n_{\text{O}_2}} \frac{P^\circ}{P}$: une augmentation de P a pour effet une diminution de Q_r et donc une augmentation de $\Delta_r G^\circ$.
 $\Rightarrow$ réaction favorisée à haute pression.

A basse température, la cinétique est lente : l'introduction d'un catalyseur permet d'augmenter la vitesse.

Q5. L'expression de $F(\alpha)$ s'identifie à celle de $Q_{r,eq} = K^\circ$ pour $P = P^\circ$.

Commentaires - Observations du graphique :

- Quelle que soit la valeur de σ , $F(\alpha)$ est une fonction croissante de α ; on retrouve que la valeur de K° est d'autant plus élevée que celle de α est élevée.
- L'allure de la courbe pour $\sigma = 0,2$ est différente des autres : le taux de conversion reste faible ($\alpha \leq 0,4$) même pour des valeurs élevées de F .

- ③ Le taux de conversion peut prendre des valeurs élevées (proches de 1) pour $\sigma \geq 0,5$. On peut noter que les proportions stœchiométriques correspondent précisément à $\sigma = 0,5$.
- ④ Pour une valeur de $F(d)$, la valeur de α est d'autant plus élevée que la valeur de σ augmente, ce que l'on peut interpréter par une augmentation du taux de conversion pour l'introduction de O_2 en excès / à CO
- ⑤ Pour $\sigma \geq 5$, les courbes se superposent : il est vain d'introduire un très grand excès de O_2 , la valeur de α n'est pas modifiée.

En conclusion : à une température donnée (valeur de $F(d)$ fixée), le taux de conversion maximal est obtenu pour $\sigma = 5,0$: on a intérêt à introduire O_2 en excès, dans les proportions $m(O_2) = 5 m(CO)$.

Exercice 5

Centrale PSI, 2021

Q23. La donnée fournie est la masse volumique $\mu_{\text{Pb}} = 11,35 \text{ g cm}^{-3}$.
En se plaçant à l'échelle d'une maille, cette masse volumique s'exprime selon

$$\mu_{\text{Pb}} = \frac{4 M(\text{Pb})}{N_A a^3}$$

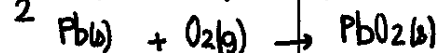
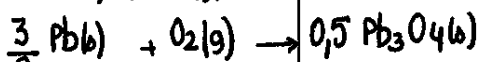
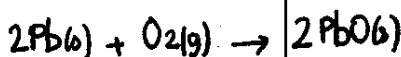
d'où

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 M(\text{Pb})}{N_A \mu_{\text{Pb}}}}$$

A.N. $a = 495 \text{ pm}$

Q24. $T_f = 327^\circ\text{C} < 800^\circ\text{C} < T_{\text{eb}} = 1749^\circ\text{C}$: le plomb est à l'état liquide

Q25. Conservation des éléments :



Q26. En affectant le degré d'oxydation -II à l'oxygène et en appliquant la règle $\sum \text{do} = \text{charge algébrique de l'espèce}$, on obtient :

espèce	$\text{PbO}(s)$	$\text{Pb}_3\text{O}_4(s)$	$\text{PbO}_2(s)$
do(Pb)	+II	$+\frac{8}{3}$	+IV

Les calculs conduisent au degré d'oxydation moyen

Pour Pb_3O_4 , la valeur fractionnaire s'explique par le fait que tous les atomes de plomb n'ont pas le même degré d'oxydation : on parle d'oxyde mixte.

1 Pb au degré +IV
2 Pb au degré +II

degré d'oxydation moyen : $\frac{1 \times 4 + 2 \times 2}{3} = \frac{8}{3}$

Q27. A partir des grandeurs standard fournies : $K^\circ = \exp\left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right]$ avec :

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

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \tilde{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum \tilde{\nu}_i S_i^\circ$$

A.N. $\Delta_r H^\circ = -436 \text{ kJ mol}^{-1}$

(à 298 K) $\Delta_r S^\circ = -201 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -376,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) = 8,5 \cdot 10^{65}$$

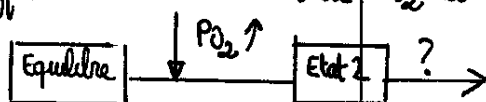
Q28. Si on suppose que les solides ne sont pas miscibles et que O_2 est le seul gaz, le calcul de variance est identique pour les 3 systèmes

Paramètres intensifs : T, P , 3 fractions molaires $N = 5$

Relations $\alpha_{O_2} = 1$, $\alpha = 1$ pour les 2 solides $R = 4$

Variance = 1 pour les 3 équilibres

Effet d'une diminution de P_{O_2} à T constante



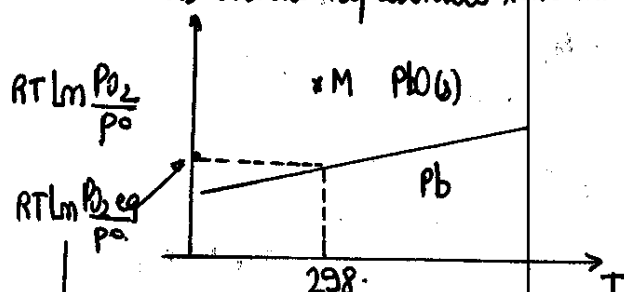
Condition d'évolution $dG > 0$
 $dG = RT \ln \frac{K^0}{Q_r}$

Or $Q_{r1} = K^0$ et dans un état quelconque $Q_r = \frac{P}{P^0}$
 Ainsi $dG = RT \ln \frac{P_{O_2,2}}{P_{O_2,1}}$; $P_{O_2,2} > P_{O_2,1} \Leftrightarrow dG > 0$

La formation des oxydes de plomb est favorisée à haute pression

Q29. Pour l'équilibre $2Pb(s) + O_2(g) \rightarrow 2PbO(s)$, $dG = RT \ln \frac{K^0}{Q_r} = RT \ln K^0 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$
 A une température fixée, on a $RT \ln K^0 = RT \ln \frac{P^0}{P_{O_2,eq}}$ ou $dG = 0$
 $\rightarrow RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = RT \ln \frac{P_{O_2,eq}}{P^0}$

Les droites représentées sont associées à $P_{O_2,eq}$.



Considérons le point M (au dessus de la droite)
 On a $RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} > RT \ln \frac{P_{O_2,eq}}{P^0}$

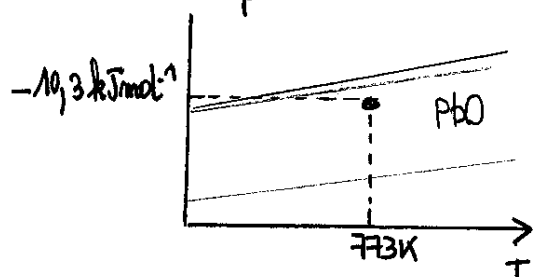
alors $dG > 0$: évolution dans le sens direct, autrement dit on est dans le domaine de stabilité de $PbO(s)$

sur le graphique on lit $RT \ln \frac{P_{O_2,eq}}{P^0} \approx -380 \text{ kJ mol}^{-1}$ soit $-RT \ln K^0 = -380 \text{ kJ mol}^{-1}$

et $K^0 = \exp(153) \approx 4 \cdot 10^{66}$
 Valeur compatible avec la précédente

Q30 A 500°C ou 773 K on évalue $RT \ln \frac{P_{O_2,air}}{P^0}$ et on place le point correspondant sur le diagramme.

$$RT \ln \frac{P_{O_2,air}}{P^0} = -10343 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



le point se trouve dans le domaine d'existence de PbO

Exercice 6

Centrale PC 2021

Q16. L'air est constitué de 20% de O_2 et 80% de N_2 .

La masse d'une mole d'air s'exprime alors selon

$$M = 0,2 \times 32 + 0,8 \times 28$$

$$M_{air} = 0,2 M(O_2) + 0,8 M(N_2) = 29 \text{ g mol}^{-1}$$

La densité d'un gaz s'exprime par définition selon

$$\text{Autrement dit: } d = \frac{m \times M_{\text{gaz}}}{m_{air} M_{air}}$$

où m est la quantité de matière du gaz occupant un volume V mais la quantité d'air occupant le même volume V Dans l'hypothèse de gaz parfaits, on a $n = n_{air}$ d'où

$$d = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}}$$

$$d = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{air}} \text{ ou } d = \frac{M}{29} \quad (M \text{ en g mol}^{-1})$$

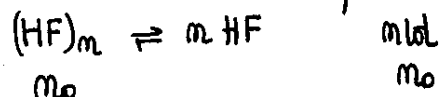
$$\text{Q17. Initialement: } d_i = \frac{M((HF)_m)}{29} = \frac{n M(HF)}{29}$$

$$\text{A.N. } M(HF) = 20 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = 6,0$$

Q18. On note m_0 la quantité de matière initial en $(HF)_m$ et α le taux de dissociation à l'équilibre. On suppose que l'état final est un état d'équilibre.

Un bilan de matière à l'équilibre conduit à



$$\begin{array}{ccc} m_0(1-\alpha) & n m_0 \alpha & m_0(1-\alpha + n\alpha) \end{array}$$

$$\rightarrow \text{Expression de la densité du mélange: } d = \frac{1}{29} \left[\frac{m_0(1-\alpha) M((HF)_m)}{m_{\text{tot}}} + \frac{n m_0 \alpha M(HF)}{m_{\text{tot}}} \right]$$

$$\text{soit } d = \frac{M(HF)}{29} \left[\frac{m(1-\alpha)}{1-\alpha + n\alpha} + \frac{n\alpha}{1-\alpha + n\alpha} \right]$$

$$\alpha = \frac{1}{n-1} \left[\frac{n M(HF)}{29d} - 1 \right]$$

$$d = \frac{M(HF)}{29} \frac{n}{1 + \alpha(n-1)}$$

A.N.

$$d = 2,07$$

$$n = 6$$

$$\alpha = 0,20$$

→ Expression de la constante d'équilibre

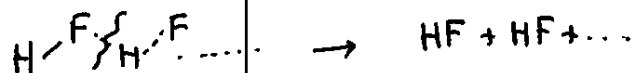
$$K^0 = \frac{P_{HF}^n}{P_{(HF)_m} (P^0)^{n-1}} = \frac{n_{HF}^n}{n_{(HF)_m} n_{\text{tot}}^{n-1}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{n-1}$$

$$\text{A.N. } K^0 = 0,12$$

$$K^0 = \frac{(n\alpha)^n}{(1-\alpha) [1 + \alpha(n-1)]^{n-1}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{n-1}$$

Q19. La question revient à déterminer l'influence de T sur la constante d'équilibre : elle est donnée par la relation de Van't Hoff et il faut connaître le signe de ΔH^0 .

La réaction envisagée consiste à rompre les assemblages, c'est à dire rompre les liaisons entre molécules de HF :

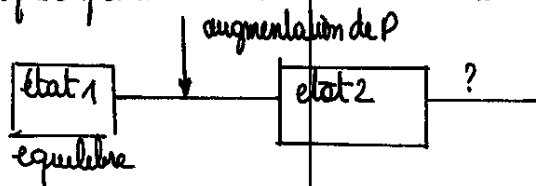


Il faut donc apporter de l'énergie : $\Delta_r H^\circ > 0$

Réaction endothermique favorisée par une élévation de T

Q20. Influence de P

"Justifier précisément" : raisonnement sur l'affinité



$$A_2 d\mathcal{F} > 0$$

$$A_2 = RT \ln \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}$$

$$\text{avec } Q_r = \frac{P_{\text{HF}}^m}{P_{\text{HF}}^m (P^\circ)^{m-1}}$$

$$K^\circ = Q_{r1} \text{ d'où } A_2 = RT \ln \frac{Q_{r1}}{Q_{r2}} = RT \ln \frac{P_1^{m-1}}{P_2^{m-1}} = (m-1) RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$P_2 > P_1 : A_2 < 0 : \text{évolution dans le sens } d\mathcal{F} < 0$$

Si on augmente P, le taux de dissociation diminue