

Exercice 5

Centrale PC 2021



1. L'air est composé de 20% de O_2 et 80% de N_2 : $M_{air} = 0,2 M_{O_2} + 0,8 M_{N_2} = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$

Pour une espèce gazeuse, la densité est définie par la relation $d = \frac{\mu_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{air}}}$

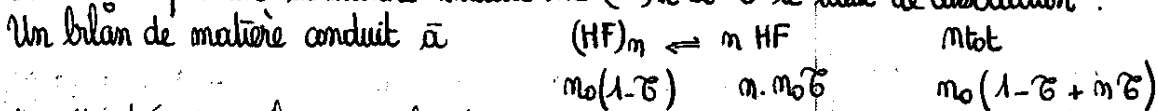
Or dans le cadre du modèle du gaz parfait, le volume occupé par une mole de gaz (quel qu'il soit) est égal au volume occupé par une mole d'air.

Alors $d = \frac{M}{M_{air}}$

2. Initialement $d_i = 4,14 \Leftrightarrow M = 4,14 M_{air}$ et $M = m M_{HF}$

Soit $m = \frac{d M_{air}}{M_{HF}} \quad \boxed{m = 5,96 \pm 6}$

3. Soit m_0 la quantité de matière initiale de $(HF)_m$ et ξ le taux de dissociation.



La densité du mélange final s'exprime alors selon

$$d_f = \frac{m m_0 \xi \cdot M_{HF} + m_0(1-\xi) M_{(HF)_m}}{m_0(1-\xi + m\xi) M_{air}} = \frac{m \cdot m_0 \xi M_{HF} + m_0 m (1-\xi) M_{HF}}{m_0(1-\xi + m\xi) M_{air}}$$

$$d_f = \frac{m/m M_{HF}}{m_0(1-\xi + m\xi) M_{air}}$$

$$1 + \xi(m-1) = \frac{m M_{HF}}{d_f \cdot M_{air}}$$

$$\boxed{\xi = \frac{1}{m-1} \left[\frac{m M_{HF}}{d_f M_{air}} - 1 \right]}$$

$\xi = 0,202$
ou
 $20,2\% \approx 20\%$

K° s'exprime par définition selon $K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{(m_{HF})^m}{m_{(HF)_m} m_{tot}^{m-1}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^m$

$$\boxed{K^\circ = \frac{(m\xi)^m}{(1-\xi)[1+\xi(m-1)]^{m-1}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^m}$$

$K^\circ = 0,17$

4. Influence de T : relation de Van't Hoff, il faut connaître le signe de $\Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ \approx (m-1) \Delta_{\text{liq}} H^\circ (HF \dots HF)$
énergie d'une liaison : > 0

$\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique
favorisée par une augmentation de T

5. $\sum \bar{\nu}_{\text{gaz}} = m-1 = 5 > 0$ la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles de gaz : elle est favorisée par une diminution de P.

Exercice 4

Centrale MP 2021



1. Figure 4 : elle représente les variations de K° en fonction de $\frac{1}{T}$ mais avec une échelle logarithmique ; ce qui revient à avoir les valeurs de $\log K^\circ$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Par définition K° vérifie la relation $-RT \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ(T)$

Et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Soit $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ ou $\log K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln 10} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R \ln 10}$

$\log K^\circ$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$: ce qui est bien observé, alors

$$\Delta_r H^\circ = -R \ln 10 \times \text{Coef. directeur} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = R \ln 10 \cdot \text{ordonnée à l'origine} \quad (\log K^\circ = \frac{a}{T} + b)$$

ou alors on utilise 2 points.

A partir des 2 points aux 2 extrêmes : $1/T = 0,001$ $K^\circ = 8 \cdot 10^{-1}$
 $1/T = 0,0025$ $K^\circ = 4 \cdot 10^{-10}$

D'où $\begin{cases} \log(8 \cdot 10^{-1}) = 0,001a + b \\ \log(4 \cdot 10^{-10}) = 0,0025a + b \end{cases} \Rightarrow a = -6200 \text{ et } b = 6,10$

$$\Delta_r H^\circ = 118,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 117,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2. Influence de T : Relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$: $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction favorisée par une élévation de température

3. Influence de P.
 $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$ avec $Q_r = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{S}}}{P_{\text{E}} P^\circ} = \frac{\alpha_{\text{H}_2} \alpha_{\text{S}}}{\alpha_{\text{E}}} \frac{P}{P^\circ}$

Si on augmente la pression à partir d'un état d'équilibre ; dans l'état 2 après perturbation
 $\Delta_r G_2 = RT \ln \frac{Q_{r2}}{Q_{r1(\text{eq})}} = RT \ln \frac{P_2}{P_{1\text{eq}}}$ $P_2 > P_1 \Leftrightarrow \Delta_r G_2 < 0$.

La condition d'évolution $\Delta_r G_2 d\xi < 0$ se recrit $d\xi < 0$: la réaction est favorisée en sens inverse
 Conclusion : la réaction est défavorisée par une augmentation de pression

4. Température élevée } conditions permettant de favoriser la réaction d'un point de vue thermodynamique
 Pression pas augmentée } conformément à ce qui précède.

Influence de l'introduction de vapeur d'eau

• Grand Excès, on a alors $\alpha_{\text{eau}} \rightarrow 1$ et $P \approx P_{\text{eau}}$: la quantité d'eau permet de contrôler la pression

• $\Delta_r G_2 = RT \ln \frac{Q_{r2}}{Q_{r1\text{eq}}}$ et $Q_r = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{S}}}{n_{\text{E}} \cdot n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}$ $\Delta_r G_2 = RT \ln \frac{n_{\text{tot}1}}{n_{\text{tot}2}}$

Introduction d'un gaz inerte $n_{\text{tot}2} = n_{\text{tot}1} + n_{\text{eau}} > n_{\text{tot}1} \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$

La présence d'un gaz inerte a pour effet de favoriser la réaction en sens direct

Exercice 6

1. Par définition $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$; par dérivation $\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} - \Delta_r S^\circ - T \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT}$
 Or $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T)$

D'où $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = T \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT}$: si $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de T , il en sera de même pour $\Delta_r S^\circ$.

2. En considérant $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ indépendantes de T : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}$

avec $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = -354,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = -318,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(T) = -354,6 + 0,3182T \text{ kJ mol}^{-1}$

3. La constante d'équilibre vérifie $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_1^\circ$ ou

$K_1^\circ = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right]$

A.N à $T = 1150 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ = 1,33 \text{ kJ mol}^{-1}$

$K_1^\circ = 9306 \approx 0,31$

4. Par définition, $K_1^\circ = Q_{r,eq}$ et en supposant les 2 solides non miscibles $Q_r = \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$
 Ainsi

$P_{eq} = \frac{P^\circ}{K_1^\circ}$; $P_{eq} = 3,3 \text{ bar}$

5. Variance: nombre de paramètres intensifs indépendants dont il faut se fixer la valeur pour pouvoir caractériser complètement le système.

Paramètres intensifs: $T, P, \alpha_{O_2}, \alpha_{Co}, \alpha_{Co_3O_4}$ $N = 5$

Relations $\begin{cases} \alpha_{O_2} = 1 \text{ (O}_2 \text{ est le seul gaz)} \\ \alpha_{Co} = 1 = \alpha_{Co_3O_4} \\ K^\circ(T) \end{cases}$ $R = 4$

variance = 1.

Si T est fixée, tous les autres paramètres sont fixés lorsque l'équilibre

6. a. Pour le système initial $Q_r = \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$ et $P_{O_2} V = n_2 RT \Leftrightarrow P_{O_2} = 2,87 \text{ bar}$

$Q_r \neq K_{eq}$: le système n'est pas à l'équilibre (! normal, il n'y a pas de Co_3O_4)

$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$: $Q_r > K^\circ \Leftrightarrow \Delta_r G > 0$: évolution dans le sens d' $\Delta_r G < 0$
 et condition d'évolution $\Delta_r G < 0$

L'oxyde de cobalt ne va pas s'oxyder

6b. Pour que l'oxydation de CoO soit possible, il faut $P_{O_2} > P_{O_2,eq} \Leftrightarrow \frac{0,31RT}{V} > P_{O_2,eq} \Leftrightarrow V < \frac{0,31RT}{P_{O_2,eq}}$

$V < 8,96 \text{ Litres}$

6c. Pour $8,96 < V < 10 \text{ L}$, il n'y a pas de réaction. On a alors $P = P_{O_2} = \frac{0,3RT}{V}$ (1)

Pour $V < 8,96 \text{ L}$, l'oxydation se produit

Autrement dit l'équilibre s'établit : il y a coexistence de CoO , Co_3O_4 et O_2 .
Tant que l'équilibre est observé, la pression reste fixe et égale à $P_{eq} = 3,3 \text{ bar}$

L'équilibre persiste jusqu'à disparition de CoO (réactif limitant)

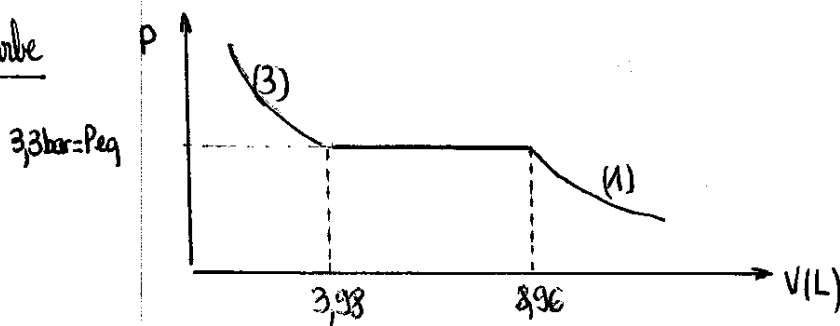
à la limite de disparition, $3 = \frac{n_1}{6}$ et $n(\text{O}_2) = n_2 - \frac{n_1}{6}$.

$$\text{Alors } P_{O_2} V = n(P_{O_2}) RT \Leftrightarrow V_{\lim} = \left(n_2 - \frac{n_1}{6} \right) \frac{RT}{P_{O_2,eq}} = 3,98 \text{ litres}$$

Pour $V < 3,98 \text{ L}$. le système n'est constitué que de Co_3O_4 ($\frac{0,1}{3} \text{ mol}$) et O_2 ($n_2 - \frac{n_1}{6} \text{ mol}$)
Pas d'évolution chimique

$$\text{On a alors } P_{O_2} V = \left(n_2 - \frac{n_1}{6} \right) RT \text{ soit } P = P_{O_2} = \left(n_2 - \frac{n_1}{6} \right) \frac{RT}{V} \quad (3)$$

Allure de la courbe



Exercice 7

CCP TPC 2024

Q38.

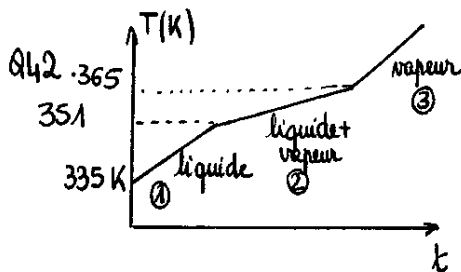
Domaine	Phase (composition)
A	1 phase liquide (eau, méthanol)
B	1 phase liquide (") 1 phase vapeur (")
C	1 phase vapeur (")

D: courbe d'ébullition
E: courbe de rosée.

Q39: L'allure monofuséau indique que les 2 espèces sont miscibles à l'état liquide

Q40. Méthanol et eau sont des molécules polaires : $\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,7 \text{ D}$ $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \text{ D}$
Les deux espèces donnent lieu à des liaisons H, interactions prépondérantes
Les volumes de polarisabilité fournis ($3,3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ pour méthanol, $1,45 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ pour l'eau) montrent que le méthanol est plus polarisable que l'eau; ce qui laisse envisager des interactions de type Debye entre les 2 types de molécule

Q41. $\rho_{\text{eau}} = 998,2 \text{ kg m}^{-3}$; $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = 791,4 \text{ kg m}^{-3}$
Mélange liquide : 50 ml CH_3OH $n_{\text{meth}} = \frac{50 \times 0,7914}{32} = 1,236 \text{ mol}$
50 ml H_2O $n_{\text{eau}} = \frac{50 \times 0,9982}{18} = 2,773 \text{ mol}$ $x_{\text{meth}} = 0,310$
 $\rightarrow n_{\text{tot}} = 4,009 \text{ mol}$



- ① $T, P, 2 \alpha$ $P_{\text{fixée}}; \sum \alpha_i = 1$ $4 - 2 = 2$
- ② $T, P, \alpha_{\text{meth}}^l, \alpha_{\text{meth}}^g, \alpha_{\text{eau}}^l, \alpha_{\text{eau}}^g$ $6 - 5 = 1$
 $P_{\text{fixée}}; \alpha_{\text{meth}}^l + \alpha_{\text{eau}}^l = 1$
 $\alpha_{\text{meth}}^g + \alpha_{\text{eau}}^g = 1$
 $\mu_{\text{meth}}^l = \mu_{\text{meth}}^g$ et $\mu_{\text{eau}}^l = \mu_{\text{eau}}^g$
- ③ $T, P, \alpha_{\text{eau}}^g, \alpha_{\text{meth}}^g$ $4 - 2 = 2$
 $P_{\text{fixée}}; \sum \alpha_i^g = 1$

Q43. A 358 K, le point représentatif du système est à l'intérieur du fuseau: coexistence d'une phase liquide et d'une phase gazeuse contenant les 2 espèces

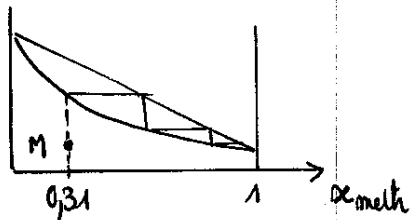
- Théorème de l'horizontale $\alpha_{\text{meth}}^l = 0,14$ $\alpha_{\text{meth}}^g = 0,5$.
- Théorème des segments inverses:

$$\frac{n^l}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,5 - 0,31}{0,5 - 0,14} = \frac{0,19}{0,36} = 0,53$$

On en déduit

$$\begin{aligned} n^l &= 0,53 \times 4,009 = 2,125 \text{ mol} \\ n^g &= 4,009 - 2,125 = 1,884 \text{ mol} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} n_{\text{meth}}^l &= 0,14 \times 2,125 = 0,298 \text{ mol} \\ n_{\text{eau}}^l &= 0,86 \times 2,125 = 1,827 \text{ mol} \\ n_{\text{meth}}^g &= 0,5 \times 1,884 = 0,942 \text{ mol} \\ n_{\text{eau}}^g &= 0,942 \text{ mol} \end{aligned} \right.$$

Q44.

En tête de colonne: CH3OHNombre de plateaux pour $x_{\text{meth}}^g = 0.95$: 4 (notée)

Q45. Lorsque les deux phases liquide et vapeur sont en équilibre, on obtient:

$$\mu_i^l = \mu_i^g \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \mu_i^g = \mu_i^{g,p}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} = \mu_i^{g,p}(T) + RT \ln \frac{x_i^g P}{P^0} \\ \mu_i^l = \mu_i^{l,p}(T) + RT \ln x_i^l \end{cases}$$

$$\text{Soit} \quad \mu_i^{l,p}(T) - \mu_i^{g,p}(T) = RT \ln \frac{x_i^g P}{x_i^l P^0}$$

D'autre part $\mu_i^{l,p}(T) - \mu_i^{g,p}(T) = -\Delta_{\text{vap}} G_i^0$: enthalpie libre standard de la réaction de vaporisation du constituant i et si on note K_i^0 la constante d'équilibre de cette réaction, elle vérifie par définition: $\Delta_{\text{vap}} G_i^0 = -RT \ln K_i^0$

On retrouve alors la relation indiquée dans l'énoncé.

Rem.: on peut obtenir directement la relation en écrivant la loi d'action des masses:

$$C_i^l \rightleftharpoons C_i^g \quad K_i^0 = \frac{a_{C_i^g, \text{eq}}}{a_{C_i^l, \text{eq}}} = \frac{P_i / P^0}{x_i^l} = \frac{x_i^g P_i}{x_i^l P^0}$$

(mélange idéal)

$$\text{Q46. Relation de Van't Hoff:} \quad \frac{d \ln K_i^0}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^0}{RT^2}$$

Q47. On note T_{eb} la température d'ébullition du constituant i pur sous $P^0 = 1 \text{ bar}$. A cette température l'équilibre est effectivement réalisé; on peut écrire $\frac{x_i^g P_i}{x_i^l P^0} = K_i^0(T_{\text{eb}})$ avec $\frac{x_i^l}{P_i} = 1$; $\frac{x_i^g}{P_i} = 1$ Par intégration de la relation de Van't Hoff entre T_{eb} et T :

$$\ln K_i^0(T) - \underbrace{\ln K_i^0(T_{\text{eb}})}_0 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{eb}}} \right] \quad : \text{on retrouve la relation de l'énoncé.}$$

La figure 7 montre que la courbe modélisée ne se superpose pas à la courbe expérimentale, ce qui s'interprète par la non idéalité du mélange