

## **1/ Réduction de la chromite:**

La chromite est oxydée, en milieu alcalin, en chromate de potassium et oxyde ferrique. Le chromate de potassium est séparé par dissolution dans l'eau puis précipité sous forme de dichromate de potassium qui est réduit par le carbone en oxyde de chrome (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qu'il s'agit de réduire en chrome métallique.

1/ Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome(III) fut le dihydrogène.

- Ecrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par  $\text{H}_2$  à 1300 K.
- Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K.
- Préciser l'influence de la température sur cet équilibre.
- Exprimer et calculer la constante associée à cet équilibre à 1300 K. Conclure.

2/ Le réducteur actuellement utilisé est l'aluminium.

Le diagramme d'Ellingham des systèmes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Cr et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Al est fourni.

Ce diagramme représente l'enthalpie libre standard de formation des oxydes pour une mole de dioxygène en fonction de la température.

- Écrire les équations donnant la réaction de formation de chaque oxyde avec la convention ci-dessus, sans indiquer les états physiques des espèces intervenant.
- Compléter ce diagramme en indiquant pour chaque graphe le couple correspondant, sachant que l'aluminium est meilleur réducteur que le chrome.
- Aux points **A**, **B** et **C**, on observe un faible changement de pente. Préciser les transformations physiques qui expliquent ces changements de pente.

Calculer à partir des données la valeur de la pente du segment **DB** puis celle du segment **BC**.

- On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont totalement non miscibles.

Ecrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par Al à 1300 K. Préciser s'il s'agit d'un équilibre chimique ou d'une réaction totale.

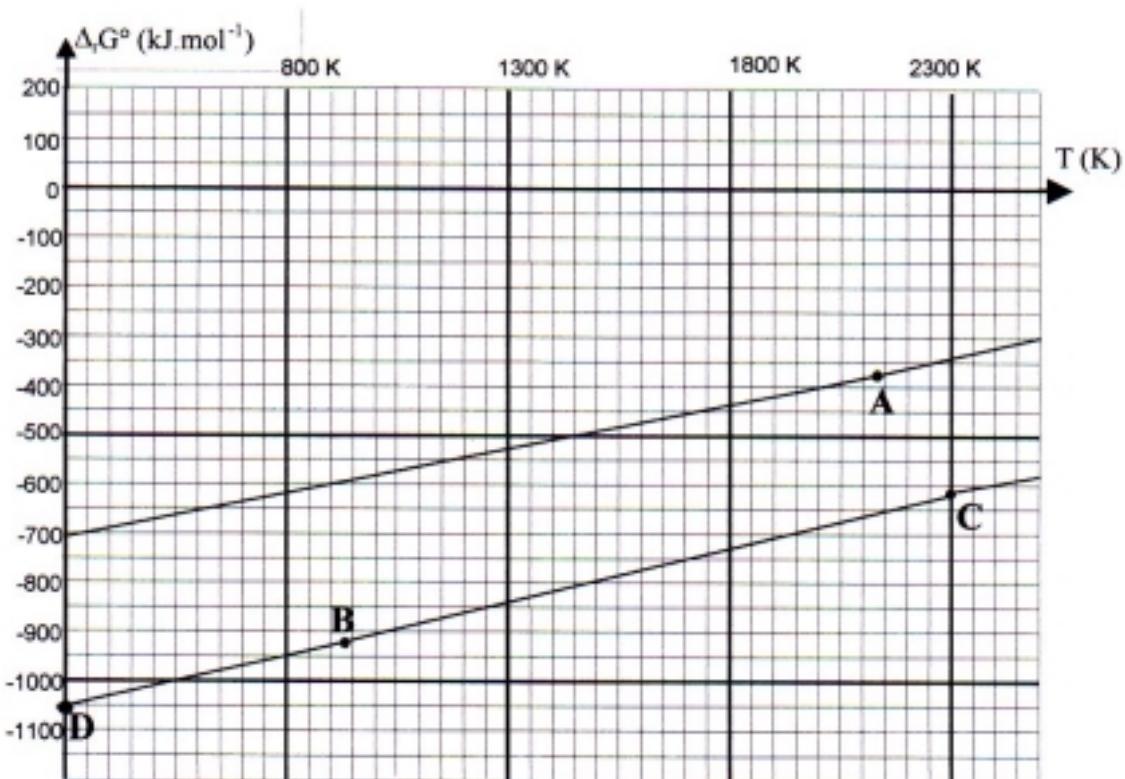
**pression de 1,0 bar :**

Corps pur	Température de fusion en K	Température d'ébullition en K
Aluminium Al	933	2740
Alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$	2290	3250
Chrome Cr	2130	2940
Oxyde de chrome (III) $\text{Cr}_2\text{O}_3$	2710	4270

### Données thermodynamiques :

	H <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	Al(s)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Cr(s)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
Δ <sub>f</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>			- 242		- 1676		- 1140
S° en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	131	205	189	28	51	24	81
Δ <sub>fus</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>				11	109	15	
Δ <sub>vap</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>				284		347	

Les enthalpies standard de formation Δ<sub>f</sub>H° et les entropies standard S° sont supposées indépendantes de la température. Δ<sub>fus</sub>H° et Δ<sub>vap</sub>H° désignent respectivement les enthalpies standard de fusion et de vaporisation du corps considéré.



### 2/ Déshydrogénéation de l'éthylbenzène:

L'éthylbenzène (A) est déshydrogéné catalytiquement en styrène (B) suivant l'équilibre:



Les constantes de cet équilibre ont été étudiés aux températures de 600 K et 750 K:

$$K_P \text{ 600 K} = 1,24 \cdot 10^{-4} \quad K_P \text{ 750 K} = 1,92 \cdot 10^{-2}$$

les pressions étant exprimées en pascals.

a/ Calculer la variation d'enthalpie de cet équilibre étudié dans le sens 1, en la supposant constante dans le domaine de température envisagé.

b/ Étudier qualitativement l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre.

### **3/ Le fer (III) dans les oxydes:**

Le fer au degré d'oxydation trois existe, entre autres, dans les oxydes de fer suivants:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite).

1/ Déterminer le pourcentage de fer (III) (par rapport à l'ensemble du fer présent) dans chacun de ces deux oxydes.

2/ Le monoxyde de carbone peut réduire  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

a/ Écrire l'équation bilan correspondante.

b/ Préciser l'influence de la pression sur cet équilibre (justifier).

c/ A l'aide des données, établir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction  $\Delta_f G^\circ$  (T) en fonction de la température T.

d/ Donner la valeur numérique de  $\Delta_f G^\circ$  (T) à 250 °C. Conclure.

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ \text{ en kJ.mol}^{-1}$	-394	-111	-823	-1121
$S^\circ \text{ en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	214	198	90	146

Les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et les entropies standard  $S^\circ$  sont supposées indépendantes de la température.

### **4/ Obtention du nickel de Sabatier:**

1/ Dissociation thermique du carbonate de nickel.



- Calculer la variation d'enthalpie de réaction à 298 K.
- Quelle est l'influence d'une augmentation de la température ?
- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression ?
- Calculer la variation d'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
- Indiquer le sens d'évolution spontanée de la réaction à 298 K.
- Calculer la température d'inversion.

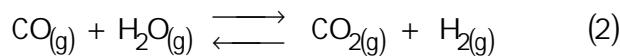
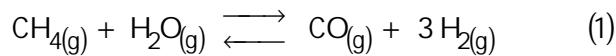
	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
NiO (s)	- 239,7	38,0
CO <sub>2</sub> (g)	- 393,5	213,6
NiCO <sub>3</sub> (s)	-680,0	118,0

### 5/ Obtention du dihydrogène:

Le dihydrogène, nécessaire à la synthèse industrielle de l'ammoniac, est obtenu à partir du méthane composé majoritaire du gaz naturel.

Le gaz naturel, d'abord désulfuré, subit les réactions de reformage qui s'effectuent en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire.

Les deux réactions essentielles impliquées dans le reformage primaire sont



1/ Pourquoi est-il nécessaire de désulfurer le gaz naturel ?

On s'intéresse dans ce qui suit à la réaction (1).

2/ Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction (1).

3/ Calculer l'entropie standard de réaction à 298 K de la réaction (1).

4/ Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre (1) ?

5/ Quelle est l'influence de la pression sur cet équilibre ?

6/ Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction de la température. (On suppose l'enthalpie et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température).

7/ Calculer la température d'inversion de l'équilibre (1).

8/ Calculer la valeur, à 800 °C, de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1).

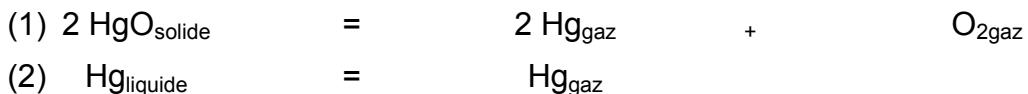
Données thermodynamiques: R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Grandeur	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H_{298K}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-110,6	-74,9	-241,9
$S_{298K}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	130,6	197,6	186,2	188,8

## **6/ Dissociation thermique de l'oxyde de mercure:**

Les pressions seront exprimées en bars et l'on admet que la pression de référence est égale à 1 bar.

On considère les équilibres chimiques suivants:



L'équilibre (1) est régi par une constante  $K_1$  dont la valeur numérique est donnée par:

$$\ln K_1 = 427,56 - 72738,4 / T - 49,82 \cdot \ln T \quad T(\text{Kelvin})$$

L'équilibre (2) est caractérisé par une pression d'équilibre  $P_{\text{Hg}}$  satisfaisant à:

$$\ln P_{\text{Hg}} = 17,69 - 4628,2 / T - 3,88 \cdot \ln T \quad T(\text{Kelvin})$$

1/ A l'aide des données précédentes établir la relation  $\ln K = f(T)$  où  $K$  représente la constante de l'équilibre suivant:



Calculer  $K$  à 850 K.

2/ Dans un récipient de volume constant où l'on a fait préalablement le vide, on introduit de l'oxyde de mercure II solide.

On porte ensuite ce récipient à 850 K, on a alors un équilibre entre l'oxyde de mercure solide, le mercure gazeux et le dioxygène.

A ce moment là, en maintenant la température à 850 K, on introduit du mercure jusqu'à ce qu'apparaissent les premières traces de mercure liquide: celui-ci est en équilibre avec l'oxyde de mercure II solide, le mercure gazeux et le dioxygène.

Calculer alors les pressions partielles de dioxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) et du mercure gazeux ( $P_{\text{Hg}}$ ).

## **7/ Synthèse industrielle du méthanol:**

Données thermodynamiques:  $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$

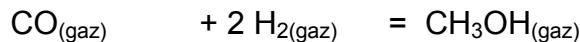
Grandeur	$\text{H}_2\text{gaz}$	$\text{CO}_{\text{gaz}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{gaz}}$
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		-110,5	-201,2
$\Delta G_f^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		-137,3	-161,9
$C_{\text{mp}} \text{ (J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}\text{)}$	29	29	56

$\Delta H_f^\circ$  enthalpie molaire standard de formation dans l'état de référence ( $T=298 \text{ K}$ ,  $p=1 \text{ bar}$ )

$\Delta G_f^\circ$  enthalpie libre molaire standard de formation dans l'état de référence ( $T=298 \text{ K}$ ,  $p=1 \text{ bar}$ )

$C_{\text{mp}}$  capacité calorifique molaire à pression constante

1/ La synthèse industrielle du méthanol à partir du monoxyde de carbone et du dihydrogène fait intervenir l'équilibre:



Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$  relative à l'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants du système.

2/ a/ Calculer la valeur de  $K_p$  à  $T = 298$  K.

b/ Établir l'expression de l'enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction en fonction de  $T$ . Quel est l'effet sur l'équilibre d'une élévation de température à pression constante ?

3/ Pour des raisons cinétiques, l'équilibre ne peut être atteint à 298 K.

La synthèse industrielle du méthanol à partir du monoxyde de carbone et du dihydrogène est réalisée à  $T_i = 530$  K, sous une pression totale  $p_i$ , en présence d'oxyde de zinc (catalyseur).

Le mélange alimentant le réacteur est formé de  $a$  moles de monoxyde et  $2a$  moles de dihydrogène.

On suppose que le mélange sortant du réacteur, formé de CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OH est en équilibre à  $T = T_i$  et  $P = p_i$ .

Soient:

- $x$  le nombre de moles de CO ayant réagi lorsque l'équilibre est atteint dans ces conditions.
- $r = x/a$  est appelé taux de conversion à l'équilibre du monoxyde de carbone.

a/ Établir les expressions des pressions partielles de CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OH dans le mélange sortant du réacteur en fonction de  $r$  et  $p_i$ .

b/ A partir des expressions des pressions partielles établir l'expression de  $K_p$  en fonction de  $r$  et  $p_i$ .

c/ Calculer la valeur à donner à  $p_i$  si l'on désire obtenir à l'équilibre à  $T = T_i$ .

- un taux de conversion  $r = 0,5$
- un taux de conversion  $r = 0,9$

Les résultats étaient-ils qualitativement prévisibles ? (on justifiera la réponse)

donnée: à  $T_i = 530$  K, la constante  $K_p$  vaut:  $K_p = 1,35 \cdot 10^{-3}$ .

## 8/ Réduction de la vapeur d'eau:

On étudie dans une enceinte à volume constant ( 20 L ), l'équilibre en phase gazeuse:



1°) A 500 K, avec un mélange initial de 1,2 mol de monoxyde de carbone et de 1,2 mol de vapeur d'eau, les pressions partielles de dioxyde de carbone et d'hydrogène obtenues à l'équilibre sont égales à 2,32 bar. Calculer, à la même température, la composition de la phase gazeuse à l'équilibre obtenue avec le mélange initial de 2 mol de monoxyde de carbone et de 1 mol de vapeur d'eau.

2°) Calculer la variation d'enthalpie libre  $\Delta_rG^\circ$  de cette réaction à 500 K.

3°) Calculer  $\Delta_rS^\circ$  en admettant que  $\Delta_rH^\circ$  et  $\Delta_rS^\circ$  sont indépendants de la température. Comparer avec la valeur calculée d'après les tables. L'approximation est-elle justifiée ?

### **9/ Énergie réticulaire du fluorure de lithium:**

Calculer l'énergie réticulaire du fluorure de lithium grâce au données suivantes:

chaleur latente de sublimation du lithium 155,2 kJ.mol<sup>-1</sup>

$D_{F-F} = 79,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie d'ionisation du lithium : 520 kJ.mol<sup>-1</sup>

Affinité électronique du fluor : 322 kJ.mol<sup>-1</sup>

Enthalpie standard de formation du cristal de fluorure de lithium: -612,3 kJ.mol<sup>-1</sup>

### **10/ Enthalpies standard de formation:**

Calculer les enthalpies standard de formation de HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CCl<sub>4</sub> à partir des énergies de dissociation de : ( en kJ.mol<sup>-1</sup> )

H-H	436	O=O	496	O-H	463
Cl-Cl	242	C-Cl	338		
H-Cl	431	N≡N	944		
O-O	157	N-H	388		

### **11/ Déshydrogénéation du propane:**

1°) Calculer l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre de la réaction de déshydrogénéation du propane en propène dans les conditions standard à 298 K.

Données:

	$\Delta H^\circ_f(298)$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$S^\circ(298)$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
propane	-103,7	270
propène	+20,5	267
dihydrogène	0	130

2°)

a) Exprimer  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , de la réaction en fonction de la température.

Données: Capacité calorifique molaire à P constante ( kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> )

propane	$0,0251 + 1,7 \cdot 10^{-4}T$
propène	$0,0251 + 1,25 \cdot 10^{-4}T$
dihydrogène	0,0293

b) Exprimer  $\ln K$  en fonction de la température.

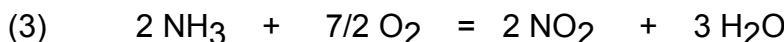
c) Calculer le taux de transformation du propane en propène à la température de 1000 K et sous la pression de 1 bar.

### **12/ Combinaison de réactions:**

Si les réactions



ont respectivement pour constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$ , quelle serait l'expression, en fonction de  $K_1$  et  $K_2$ , de la constante d'équilibre  $K_3$  pour la réaction:



### **13/ Énergie réticulaire du chlorure de potassium:**

Calculer l'énergie réticulaire du chlorure de potassium à partir des données suivantes:

Energie d'ionisation de K(g) : 418 kJ.mol<sup>-1</sup>

Affinité électronique du chlore : 349 kJ.mol<sup>-1</sup>

$E_f(\text{Cl-Cl}) = +242 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Chaleur latente de sublimation de K(s) : 89 kJ.mol<sup>-1</sup>

Enthalpie standard de formation du chlorure de potassium -437 kJ.mol<sup>-1</sup>

### **14/ Énergie réticulaire du fluorure de calcium:**

La valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation du fluorure de calcium CaF<sub>2</sub> est -1220 kJ/mol. Le fluorure de calcium est un solide cristallin ionique; quelle est la valeur de son énergie réticulaire? On donne:

Enthalpie de sublimation de Ca(s) = 193 kJ.mol<sup>-1</sup>

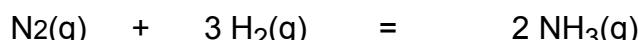
$D_{\text{F-F}} = 158 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energies de première et de deuxième ionisation du calcium: 590 et 1140 kJ.mol<sup>-1</sup>

Affinité électronique du fluor : 328 kJ.mol<sup>-1</sup>

### **15/ Enthalpie de réaction de la synthèse de l'ammoniac:**

A 25°C la variation d'enthalpie de la réaction suivante vaut -92,4 kJ.mol<sup>-1</sup>



1) Donner l'expression de la variation d'enthalpie de la réaction de synthèse de l'ammoniac à la température T.

2) Calcul à la température de 77°C.

Données:  $C_p(\text{H}_2(\text{g})) = 28,67 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \text{ J.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$

$$Cp(N_2(g)) = 27,83 + 4,18 \cdot 10^{-3} T \quad J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$Cp(NH_3(g)) = 24,78 + 3,75 \cdot 10^{-2} T \quad J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

### **16/ Combustion du coke:**

De l'air à 500°C entre dans un four à 500°C et réagit sur du coke en excès selon:



Déterminer la température des gaz sortants connaissant:

$$Cp(N_2(g)) = Cp(O_2(g)) = 28 + 4,2 \cdot 10^{-3} T \quad J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$Cp(CO_2(g)) = 44 + 9,0 \cdot 10^{-3} T \quad J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

On suppose que le four fonctionne dans des conditions adiabatiques.

### **17/ Énergie de liaison des hydrocarbures:**

Le méthane, l'éthane, l'éthène et l'éthyne gazeux ont respectivement -74,8 , -83,6 , 52,3 et 226,7 kJ/mol comme enthalpie standard de formation.

On donne :  $D_{HH} = 436 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$

et  $L_s = 719 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$  : chaleur latente de sublimation du carbone graphite.

On considère que la liaison C-H est la même dans les quatre composés. Déterminer les énergies des liaisons entre les atomes de carbone pour l'éthane, l'éthène et l'éthyne.

Conclusion ?

### **18/ Énergie réticulaire fluorure d'argent:**

Calculer l'énergie réticulaire du fluorure d'argent à partir des données suivantes :

- chaleur latente de sublimation de l'argent : 284 kJ/mol<sup>-1</sup>

- affinité électronique du fluor : 328 kJ/mol<sup>-1</sup>

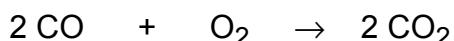
-  $D_{F-F} = 158 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$

- énergie d'ionisation de l'argent : 733 kJ/mol<sup>-1</sup>

- enthalpie standard de formation de AgF(s) : - 205 kJ/mol<sup>-1</sup>

### **19/ Température de flamme de combustion du monoxyde de carbone:**

Calculer la température de flamme maximale théorique de la combustion isobare ( 1 atm ) du monoxyde de carbone selon la réaction suivante avec la quantité théorique d'air :



### Données:

- enthalpie standard de formation à 298 K en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  
 $\text{CO}_2(\text{g}) \quad -393$        $\text{CO}(\text{g}) \quad -110,4$

- capacité calorifique molaire à pression constante en  $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$  :  
 $\text{CO}_2(\text{g}) \quad 30,53 + 1,299 \cdot 10^{-2} \text{ T}$   
 $\text{N}_2(\text{g}) \quad 27,17 + 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ T}$

- on prendra comme composition de l'air : 1 volume d'oxygène pour 4 volumes d'azote
- les gaz initiaux sont pris à 298 K.

### **20/ Pouvoir réducteur du monoxyde de carbone:**

On considère la réaction suivante :

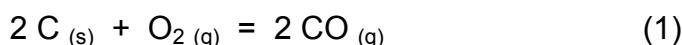


Comparer le pouvoir réducteur de CO avec celui de  $\text{H}_2$  en utilisant les données suivantes:



### **21/ Préparation du nickel:**

On considère les réactions:



a/ Exprimer  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  et  $\Delta_r G^\circ_2(T)$ . Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant (avec échelles de 1 cm  $\rightarrow$  100 K et 1 cm  $\rightarrow$  50  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

b/ Montrer qu'à partir d'une température  $T_0$  la réduction de l'oxyde de nickel par le carbone est possible.

c/ Que se passe-t-il si on met à  $T = 1000 \text{ K}$  de l'oxyde de nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière des espèces présentes et donner la pression partielle de dioxygène à l'équilibre si on introduit 0,4 moles d'oxyde de nickel et 0,2 moles de carbone dans une enceinte de 20 L.

	NiO <sub>(s)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	Ni <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	C <sub>(s)</sub>
$\Delta_f H_{298K}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-244,3	-110,5	0	0	0
$S_{298K}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	38	197,6	29,9	205	5,7

## **22/ Comparaison des pouvoirs réducteurs du chrome et du sodium:**

1/ Écrire les équations d'oxydation du sodium (1) et du chrome (2) relatives à la consommation d'une mole de dioxygène.

2/ Donner les expressions de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  et  $\Delta_r G^\circ_2(T)$  pour le domaine de température allant de 300 à 1100 K.

3/ Conclure quant au pouvoir réducteur relatif des deux métaux. Quelle est la température d'inversion ? Quelle est la pression de dioxygène à l'équilibre des 4 solides ?

	Na <sub>(s)</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Cr <sub>(s)</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H_{298K}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-415,89	0	-1139,7	0
$S_{298K}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	51,45	75,27	23,77	81,7	205

## **23/ Constante d'équilibre de dissociation du dioxyde d'azote :**

Le dioxyde d'azote se dissocie en oxyde et en dioxygène selon l'équilibre suivant :



On réalise cet équilibre sous une pression constante de 1 bar. Écrire la constante d'équilibre  $K_P$  et donner son expression en fonction du coefficient de dissociation  $\alpha$ .

On part de dioxyde pur et on chauffe à 400 °C. La masse volumique du mélange gazeux obtenu à l'équilibre est de 0,714 g.L<sup>-1</sup>. Calculer la valeur du coefficient de dissociation et en déduire la valeur de  $K_P$  à 400 °C.

$$M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

## **24/ Diagramme d'Ellingham du germanium :**



a/ Exprimer  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  et  $\Delta_r G^\circ_2(T)$ .

b/ Écrire l'équilibre (3) de dismutation du monoxyde de germanium en germanium et dioxyde de germanium.

Exprimer  $\Delta_r G^\circ_3 (T)$ .

c/ Conclure sur la dismutation de  $\text{GeO}$  selon la température.

Soit l'équilibre (4):  $\text{Ge (s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{GeO}_2(\text{s}) \quad (4)$

d/ Exprimer  $\Delta_r G^\circ_4 (T)$ .

e/ Indiquer dans quels domaines de température chacune des réactions (1), (2) et (4) est à envisager.

f/ Tracer le diagramme d'Ellingham complet du germanium pour  $T$  compris entre 500 et 1000 K. (avec échelles de  $4 \text{ cm} \rightarrow 100 \text{ K}$  et  $1 \text{ cm} \rightarrow 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Indiquer quelle est l'espèce solide stable dans chaque domaine.

g/ On oxyde du germanium avec  $\text{O}_2(\text{g})$ . Décrire qualitativement ce qui se passe à 800 K et à 950 K.

	$\text{Ge}_{(\text{s})}$	$\text{GeO}_{(\text{s})}$	$\text{GeO}_{2(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H_{298K}^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-255	-552	0
$S_{298K}^0 (\text{J.mol}^{-1}.K^{-1})$	21	73	77	205

## 25/ Synthèse de l'ammoniac:

On fait passer lentement, sous une pression de un bar, de l'ammoniac sur un catalyseur convenable porté à 500°C. A la sortie du tube à catalyse, le mélange obtenu est trempé. On trouve qu'un volume initial de 100 litres de gaz a fourni un volume de 199,75 litres de mélange, les deux volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

1/ Écrire l'équation associée à la réaction effectuée.

a/ Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de l'ammoniac. Exprimer le nombre de moles total à l'équilibre en fonction de  $\alpha$ .

b/ Calculer  $\alpha$ .

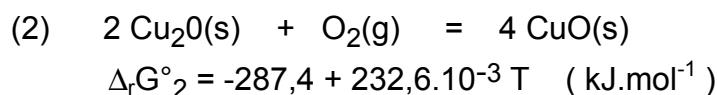
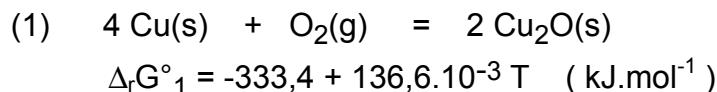
c/ Calculer la constante d'équilibre  $K_P$ , correspondant à la réaction de synthèse de l'ammoniac à 500°C.

2/ A partir des données fournies, déterminer la température d'inversion de l'équilibre de synthèse puis les influences sur l'équilibre d'une augmentation de température ou de pression.

espèces	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	191,5	130,6	192,3
Δ <sub>r</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	0	0	-46,1

## 26/ Oxydes de cuivre:

1) On donne les expressions en fonction de la température des enthalpies libres standard des réactions suivantes:



En déduire l'expression en fonction de la température de l'enthalpie libre standard Δ<sub>r</sub>G°<sub>3</sub> de la réaction:



2) Ecrire l'expression de la constante d'équilibre relative à l'équilibre (2). En déduire l'expression en fonction de la température de ln (P<sub>O<sub>2</sub></sub>)<sub>éq</sub>, (P<sub>O<sub>2</sub></sub>)<sub>éq</sub> étant la pression de dioxygène à l'équilibre pour (2).

3) Quel est l'effet sur l'équilibre (2) :

- a) d'une élévation de température ?
- b) d'un accroissement de la pression de dioxygène à une température fixée ?

Dans ces conditions quel est l'oxyde de cuivre stable à T = 298 K et P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,2 bar ?

4) Dans un récipient indéformable de volume V = 2 L on introduit 4,8 g d'oxyde de cuivre (II) CuO.

Après avoir fait le vide dans le récipient on porte le système à T = 1220 K.

- a) La quantité de CuO introduite est-elle suffisante pour que l'équilibre (2) soit atteint dans ces conditions ?
- b) Si oui, calculer le nombre de moles de CuO restant à l'équilibre.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Masses molaires: Cu: 63,5 g/mol  
O: 16 g/mol

$$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

## 27/ Oxydes de mercure:

1/ L'oxyde de mercure (II) est obtenu à partir du mercure, selon la température T, par l'une des réactions suivantes:



a/ L'enthalpie libre standard de la réaction (1) est notée  $\Delta_rG^\circ_1(T)$ . Établir son expression littérale. Calculer  $\Delta_rG^\circ_1(T)$ .

b/ Établir l'expression littérale de  $\Delta_rG^\circ_2(T)$ , enthalpie libre standard de la réaction (2). Montrer que l'on obtient:

$$\Delta_rG^\circ_2(T) = -299,8 + 0,4040 \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

2/ Calculer la température d'inversion de la réaction (2). Dans quelles conditions l'obtention du mercure (gaz) est-elle favorisée ?

3/ Dans une enceinte de volume constant  $V = 10 \text{ L}$ , initialement vide, on introduit 2,0 moles d'oxyde de mercure (II) solide. On porte la température à  $480^\circ\text{C}$ .

a/ Écrire l'équation de la réaction observée. Donner l'expression de sa constante thermodynamique  $K^\circ$  et la calculer.

b/ Déterminer la pression totale  $P$  régnant dans l'enceinte lorsque l'équilibre est atteint.

Quel est le taux de dissociation  $\alpha$  de  $\text{HgO}$  à l'équilibre dans ces conditions ?

Données:  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

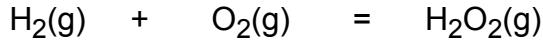
- ◆ mercure: liquide de température d'ébullition  $T_{eb} = 357^\circ\text{C}$  sous 1 bar
- ◆ oxyde de mercure (II): solide se décomposant sans fondre à partir de  $500^\circ\text{C}$
- ◆ enthalpie de vaporisation du mercure sous 1 bar:  $\Delta_{vap}H^\circ_{\text{Hg}} = 59,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- ◆ grandeurs thermodynamiques à 298 K sous 1 bar:

Composé	$\Delta_fH^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Hg liquide		75,9

HgO solide	- 90,8	70,3
O <sub>2</sub> gaz		205,2

## 28/ Synthèse peroxyde de dihydrogène:

Le peroxyde de dihydrogène est obtenu lors de la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène:



Calculer l'énergie de dissociation D'<sub>OO</sub> dans la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comparer avec D<sub>OO</sub> dans la molécule de dioxygène.

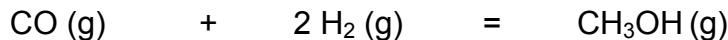
Données: à 298 K

$$\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) = -139,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad D_{\text{HH}} = 435 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad D_{\text{OO}} = 491 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## 29/ Équilibre de formation du méthanol:

Le méthanol est fabriqué par la réaction:



1/ Une expérience à 309 °C et à une pression constante de 172,2 bars a permis d'atteindre à l'équilibre la composition molaire suivante (exprimée en fractions molaires):

$$\text{H}_2 : 0,629 \quad \text{CO: 0,136} \quad \text{méthanol : 0,235}$$

Exprimer la constante d'équilibre puis en déduire sa valeur à 309 °C.

2/ a/ Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K après avoir donné son expression littérale en fonction de la température. Indiquer si besoin les hypothèses utilisées.

b/ Justifier le signe de  $\Delta_f S^\circ$ .

c/ En déduire la constante d'équilibre à 298 K.

d/ Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur le déplacement de l'équilibre ? A votre avis, pourquoi choisit-on des températures de l'ordre de 500 à 600 K pour réaliser industriellement la réaction ?

3/ On considère la composition initiale suivante dans une enceinte vide initialement:

$$\text{H}_2 : 2 \text{ moles} \quad \text{CO: 1 mole} \quad \text{méthanol : 0 mole}$$

La température est fixée à une valeur où la constante d'équilibre vaut 0,002 et on souhaite obtenir un avancement à l'équilibre de 0,80.

A quelle pression totale  $P$  faut-il travailler ?

Données:  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

♦ grandeurs thermodynamiques à 298 K sous 1 bar:

Composé	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
CO	-110,5	197,9
$\text{H}_2$	0	130,7
méthanol	-201,2	238,0

### 30/ Stabilité du cuivre (I):

1/ Connaissant les potentiels rédox standards des couples suivants:



Calculer la valeur du potentiel rédox standard  $E_3^\circ$  du couple  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}$  (3).

Quelle conclusion relative à la stabilité de l'ion cuivre I peut-on tirer de la comparaison des potentiels ?

2/ Dans une solution on introduit les trois formes de cuivre.

a/ Écrire l'équilibre qui peut d'établir entre les trois formes en considérant le couple (1) et le couple (3).

b/ Prévoir qualitativement dans quel sens préférentiel se produira la réaction.

c/ Calculer la constante associée à l'équilibre.

d/ Calculer la concentration des ions cuivre I que l'on obtiendra en fin d'évolution à partir d'une solution initialement molaire en cuivre II, dans laquelle l'on a introduit du cuivre métal.

donnée:  $[(R.T) / F] \cdot \ln x \approx 0,06 \log x$

### 31/ Diagramme d'Ellingham du zinc:

On considère l'intervalle de température 300 K, 2 000 K. On applique l'hypothèse d'Ellingham ( $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$  sont supposés indépendants de la température).

1/ Établir les expressions de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_f G_1^0(T)$  de formation de l'oxyde de zinc, pour la réaction de référence mettant en jeu une mole de dioxygène.

2/ Etablir l'expression de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_f G_1^0(T)$  de formation du monoxyde de carbone, pour la réaction de référence mettant en jeu une mole de dioxygène.

3/ Représenter sur le même graphe  $\Delta_f G_1^0(T)$  et  $\Delta_f G_1^0(T)$ .

Echelles : abscisses 1 cm → 100 K

Ordonnées 1 cm → 40 kJ.mol<sup>-1</sup>

4/ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre correspondant à la réaction entre C et ZnO, à 1 000°C (1273 K).

5/ Dans une enceinte de volume invariable dans laquelle on a fait préalablement le vide, on introduit du carbone et de l'oxyde de zinc en quantités suffisantes pour qu'à l'équilibre ces deux espèces soient encore présentes. L'enceinte est thermostatée et la température d'équilibre est fixée à 1 000°C.

Quelles seront les pressions partielles de zinc, de monoxyde de carbone à l'équilibre ? Quelle sera la pression totale à l'équilibre ?

6/ Que se passerait-il si on laissait réagir à 1 000°C un mélange de carbone et d'oxyde de zinc dans un récipient dont on maintiendrait la pression constante et égale à la pression atmosphérique de 1 bar ?

	Zn solide	ZnO solide	O <sub>2</sub> gaz	C graphite	CO gaz
$\Delta_f H^\circ_{(298)} (\text{kJ.mol}^{-1})$		- 348,3			- 110,5
$S^\circ_{(298)} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$$\Delta_f H_{\text{fus}}^0 (\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{vap}}^0 (\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{température de fusion : } t_f(\text{Zn}) = 420^\circ\text{C} (693 \text{ K})$$

$$\text{température d'ébullition : } t_E(\text{Zn}) = 907^\circ\text{C} (1180 \text{ K})$$

$$t_f(\text{ZnO}) = 1975^\circ\text{C} (2248 \text{ K})$$

### 32/ Synthèse du trioxyde de soufre:

On étudie l'équilibre  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$  dans un domaine de température où tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

1.
  - a) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter les signes obtenus.
  - b) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T (On suppose l'enthalpie et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température).
  - c) En déduire que la constante thermodynamique K associée à l'équilibre étudié suit la relation :

$$\ln K = \frac{2,379 \cdot 10^4}{T} - 22,61 \quad \text{avec } T \text{ en K}$$

2.
  - a) Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre étudié ?
  - b) Quelle est l'influence de la pression totale sur l'équilibre étudié (à température constante) ?
  - c) Quelle est l'influence de l'introduction de diazote sur l'équilibre étudié ?

On envisagera les deux cas :

- addition de  $\text{N}_2$  à température et pression totale constantes.
- addition de  $\text{N}_2$  à température et volume total constants.

3 - On considère la formation de trioxyde de soufre à pression P constante.

L'équilibre est obtenu à partir d'un mélange  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  pris dans les proportions stœchiométriques. On appelle  $\rho$  le rendement de la synthèse, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de moles de  $\text{SO}_3$  formées et le nombre de moles de  $\text{SO}_2$  initiales.

- a) Exprimer K en fonction des pressions partielles des constituants.
- b) En déduire l'expression de K en fonction de  $\rho$ ,  $P_T$ , pression totale et  $P^\circ$  pression de référence ( $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ).
- c) À quelle pression totale doit-on travailler pour obtenir  $\rho = 0,98$  à la température de  $450^\circ\text{C}$  ?

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

Données thermodynamiques

	SO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>3</sub> (g)
$\Delta_f H_{298K}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 296,8	0	- 395,7
$S_{298K}^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	248,1	205,0	256,6

$\Delta_f H_{298K}^0$  : enthalpie standard de formation du composé à 298 K.

$S_{298K}^0$  : entropie standard du composé à 298 K.

### **33/ Potentiels du cuivre:**

On donne à pH = 0:

$E^\circ_1 = 0,337$  V pour le couple Cu<sup>2+</sup> / Cu

$E^\circ_1 = 0,153$  V pour le couple Cu<sup>2+</sup> / Cu<sup>+</sup>

a/ Calculer  $E^\circ_3$  pour le couple Cu<sup>+</sup> / Cu

b/ Calculer la constante de l'équilibre: Cu + Cu<sup>2+</sup> = 2 Cu<sup>+</sup>

### **34/ Potentiels du manganèse:**

On considère les 3 couples MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>2</sub>(s) , MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> et MnO<sub>2</sub>(s)/Mn<sup>2+</sup> dont les potentiels rédox standard sont respectivement  $E_1^\circ$ ,  $E_2^\circ$  et  $E_3^\circ$ .

Calculer  $E_3^\circ$  sachant que  $E_1^\circ = 1,69$  V et  $E_2^\circ = 1,51$  V.

### **35/ Potentiels de l'argent:**

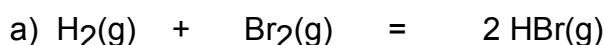
Donner l'expression littérale du potentiel rédox standard du couple AgCl (s)/Ag (s) en fonction du potentiel rédox standard du couple Ag<sup>+</sup>/Ag (s) et du produit de solubilité K<sub>s</sub> du chlorure d'argent. Vous utiliserez la méthode des enthalpies libres.

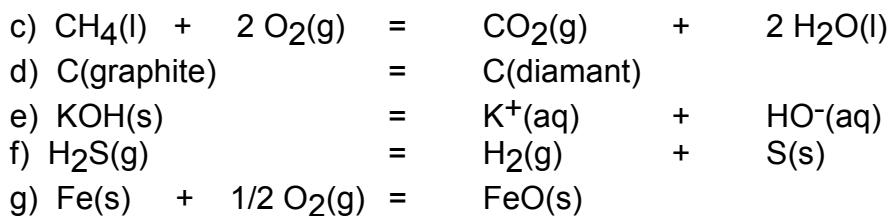
### **36/ Potentiels du fer complexé:**

Déterminer le potentiel rédox standard du couple Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup> en milieu cyanure sachant que Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> forment tous deux des complexes hexacyanés dont les constantes globales de formation sont respectivement 10<sup>31</sup> et 10<sup>24</sup>. Vous utiliserez la méthode des enthalpies libres. On donne  $E^\circ$  (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V.

### **37 Variations d'entropie:**

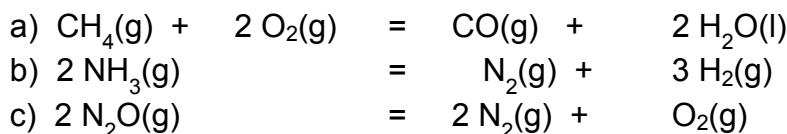
Prévoir sans calcul le signe de la variation d'entropie des réactions suivantes:





### 38/ Possibilité d'une réaction:

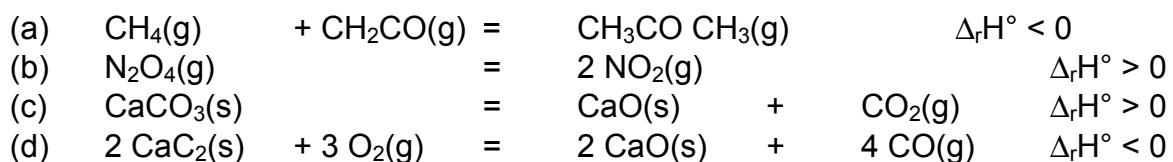
Discuter de la possibilité thermodynamique des réactions suivantes, en référence à la valeur de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_rG^\circ$  à 298 K pour chacune d'entre elles.



Les données suivantes sont fournies à 298 K:

$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = 82 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 219,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = -47,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 186,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 205 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 191,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 130,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{CO}(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 197,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta_fH^\circ = -258,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 69,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	$\Delta_fH^\circ = -41,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ = 192,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

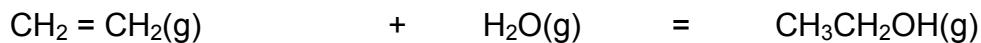
### 39/ Déplacement d'équilibres:



Déterminer quel est l'effet pour chaque réaction d'une augmentation de température à pression constante et d'une augmentation de pression à température constante.

### 40/ Synthèse de l'éthanol:

Une partie de l'éthanol est préparée par hydratation de l'éthylène en phase gazeuse. La réaction s'effectue à 300 °C et 70 bars à partir d'un mélange de 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène. On donne à 300°C  $K^\circ = 4 \times 10^{-3}$ .



a/ Déterminer les quantités de matière à l'équilibre.

b/ On ajoute 1 mole d'eau à T et P constantes au mélange à l'équilibre précédent. Calculer  $\Delta_rG$  et conclure.

c/ Déterminer le nouvel état d'équilibre après évolution.

d/ Le résultat de l'évolution était-il prévisible ?

#### **41/ Composés du tantalé:**

On étudie l'équilibre suivant :



a) Calculer à 298 K  $\Delta_rH^\circ$ ,  $\Delta_rS^\circ$  et  $\Delta_rG^\circ$ .

b) Calculer  $K^\circ$  à 298 K et  $K^\circ$  à 950 K en supposant l'approximation d'Ellingham vérifiée.

c) Dans un récipient indéformable de volume 0,5 L initialement vide on introduit 2,687 g de  $\text{TaCl}_5$  et un excès de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . On porte la température à 950 K et la pression se fixe à 1,318 bar.

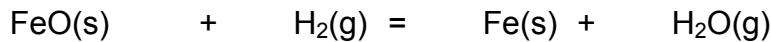
Calculer les pressions partielles de  $\text{TaCl}_5$  et  $\text{TaOCl}_3$  et en déduire la valeur de  $K^\circ$  à 950 K. Conclure.

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  : O : 16 Cl : 35,45 Ta : 180,95

composés	$\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s})$	$\text{TaCl}_5(\text{g})$	$\text{TaOCl}_3(\text{g})$
$\Delta_fH^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-2044	-765	-783
$S^\circ (\text{J.mol}^{-1}.K^{-1})$	143	418	362

#### **42/ Réduction par le dihydrogène d'un oxyde de fer:**

A 1000 K la constante d'équilibre de la réaction suivante vaut 0,52.



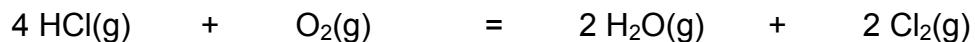
Dans un récipient initialement vide à 1000K, une quantité  $n_1$  de 1 mole de  $\text{FeO}$  et une quantité variable  $n_0$  de  $\text{H}_2$  sont introduites.

a/ Quelle quantité de dihydrogène faut-il introduire pour réduire tout le monoxyde de fer ?

b/ Indiquer comment varie la quantité de moles de fer formé en fonction de  $n_0$ . Donner les expressions des fractions molaires de vapeur d'eau et de dihydrogène en fonction de  $n_0$ .

#### **43/ Équilibre de Deacon:**

L'équilibre de Deacon a pour réaction:

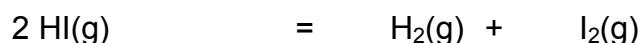


Un mélange de 1 mole de chlorure d'hydrogène et de 4 moles d'air (proportions habituelles en dioxygène et diazote) est mis à réagir à 600 K et sous une pression de 1 bar. A l'équilibre la fraction molaire du dichlore est 0,04.

Calculer la constante  $K^\circ$  de cet équilibre et en déduire  $\Delta_rG^\circ$ .

#### **44/ Décomposition de l'iodure d'hydrogène:**

Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse réalisée à 400 °C dans une enceinte fermée:



Après avoir attendu le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre à partir d'iodure d'hydrogène pur, on trouve que le coefficient de dissociation est 0,2. Calculer la constante  $K^\circ$  de cet équilibre.

#### **45/ Décomposition du carbonate de baryum:**

1/ Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction suivante:



$\Delta_fG^\circ$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) à 298 K    BaCO<sub>3</sub>(s): -1138,1    BaO(s): -525,3    CO<sub>2</sub>(g): -394,4

2/ La proportion du dioxyde de carbone dans l'air est en moyenne de 0,033 % en quantité de matière.

a/ Calculer la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'air à 298 K et 1 bar.

b/ Calculer dans ces conditions  $\Delta_rG$  et conclure sur la stabilité du carbonate de baryum

#### **46/ Dissociation du phosgène:**

A 400 °C sous une pression de 2 bars, le facteur de dissociation du phosgène  $\alpha$  vaut 0,174.



1/ Calculer à 400°C la constante d'équilibre.

2/ A quelle pression aurait-il fallu se placer à 400 °C pour obtenir un facteur de dissociation de 0,15 ?

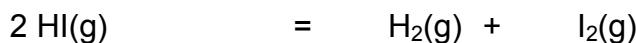
3/ Quelle doit-être la valeur de  $K^\circ$  pour obtenir  $\alpha = 0,1\%$  sous une pression de 2 bars ?

4/ A quelle température  $K^\circ$  vaut  $2 \times 10^{-6}$  ? On signale que  $\Delta_r S^\circ = 137 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et on considère  $\Delta_r C_p^\circ = 0$ .

5/ Un mélange de 10 mmol de phosgène et de 10 mmol de dichlore est porté à 400 °C sous 2 bars. Indiquer la composition en mmol à l'équilibre.

#### **47/ Équilibre de dissociation de l'iodure d'hydrogène:**

L'iodure d'hydrogène se décompose à partir de 500 K suivant la réaction suivante:



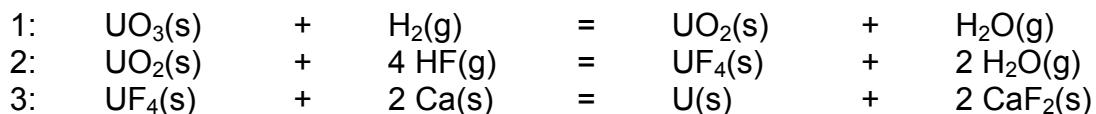
1/ A 800 K le taux de dissociation de HI est de 25 %. Exprimer la constante d'équilibre  $K_p$  et calculer sa valeur à cette température. Quelle est la densité du mélange gazeux à l'équilibre ? (densité d'un gaz par rapport à l'air:  $d = M/29$  et  $M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

2/ A 1300 K la valeur de  $K_p$  est 1,50. Calculer le taux de dissociation de HI à 1300 K. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (supposée constante dans l'intervalle de température considéré). Le signe de cette grandeur était-il prévisible en fonction des résultats obtenus ?

3/ Calculer à 1300 K  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ$ .

#### **48/ Uranium et dérivés:**

L'uranium est obtenu à partir de son trioxyde par les 3 réactions ci-dessous:



On admet que les variations d'entropie et d'enthalpie sont constantes dans un domaine où n'interviennent pas de changement de phase.

1/ Établir la relation littérale donnant la variation d'enthalpie libre  $\Delta_r 1 G^\circ$  en fonction de la température. Calculer  $\Delta_r 1 G^\circ$  à 800 °C. Que peut-on conclure de cette valeur ?

2/ Établir la relation littérale donnant la variation d'enthalpie libre  $\Delta_r 2 G^\circ$  en fonction de la température. Calculer la température d'inversion de cette réaction. Calculer  $\Delta_r 2 G^\circ$  à 500 °C. Que peut-on conclure ?

3/ Établir la relation littérale donnant la variation d'enthalpie libre  $\Delta_r 3 G^\circ$  en fonction de la température dans les 3 domaines suivants:

- $T < 839 \text{ }^\circ\text{C}$
- $839 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1132 \text{ }^\circ\text{C}$
- $1132 \text{ }^\circ\text{C} < T \leq 1300 \text{ }^\circ\text{C}$

Calculer  $\Delta_rG^\circ$  à 1300 °C et conclure.

4/ On s'intéresse à la réaction 2 qui est un équilibre:

a/ Définir la constante d'équilibre relative aux pressions partielles  $K_p$  et calculer la valeur à 500 °C.

b/ On appelle  $\alpha$  le rapport de la quantité de matière de HF qui a réagi à la quantité de matière initiale de HF.

Calculer la valeur de  $\alpha$  quand on part d'un excès de dioxyde d'uranium par rapport au fluorure d'hydrogène à 500 °C sous une pression totale à l'équilibre de 1 bar.

c/ Prévoir qualitativement l'évolution de  $\alpha$  avec la pression.

Données:

Le calcium fond à 839 °C et son enthalpie de fusion est de 9,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.  
L'uranium fond à 1132 °C et son enthalpie de fusion est de 12,1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

	UO <sub>3</sub> (s)	H <sub>2</sub> (g)	UO <sub>2</sub> (s)	H <sub>2</sub> O(g)	HF(g)	UF <sub>4</sub> (s)	Ca(s)	U(s)	CaF <sub>2</sub> (s)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	41,6	50,3	68,9
Δ <sub>r</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	-1264	0	-1130	-242	-269	-1854	0	0	-1215

#### 49/ Diagramme d'Ellingham du nickel:

Soit  $\Delta_rG^\circ_1$  (T) la variation d'enthalpie standard de formation de l'oxyde de nickel pour la réaction de référence faisant intervenir une mole de dioxygène.

Soit  $\Delta_rG^\circ_1$  (T) la variation d'enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau pour la réaction de référence faisant intervenir une mole de dioxygène.

On appliquera l'hypothèse d'Ellingham ( $\Delta_rH^\circ$  et  $\Delta_rS^\circ$  varient peu en fonction de T).

a/ Donner les expressions de  $\Delta_rG^\circ_1$  (T) sur l'intervalle [250 K, 1900 K].

b/ Donner les expressions de  $\Delta_rG^\circ_2$  (T).

c/ Tracer le graphe correspondant en utilisant comme échelles:

- ◆ abscisses: 1 cm → 125 K
- ◆ ordonnées 1 cm → 50 kJ.mol<sup>-1</sup>

d/ Que peut-on conclure ?

#### e/ Réduction de l'oxyde par l'hydrogène:



A 573 K la constante d'équilibre  $K_p$  vaut 529. Déterminer les valeurs des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre à 573 K, la pression totale étant 1,5 bar.

corps	NiO (s)	Ni (s)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)	O <sub>2</sub> (g)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	38,0	29,9	130,6	69,9	205,0
Δ <sub>f</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	-239,7			-285,2	
Δ <sub>fusion</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>		17,6			
Δ <sub>vap</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>				44	

température de fusion: Ni : 1453 K NiO : 1990 K

## 50/ Diagramme d'Ellingham de l'aluminium:

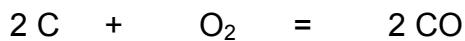
1/ La poudre d'aluminium brûle très facilement; la réaction est exothermique. Écrire l'équation (1) de la réaction du dioxygène sur l'aluminium.

Soit  $\Delta_f G^\circ_1 (T)$  la variation d'enthalpie standard de formation de l'oxyde d'aluminium pour la réaction de référence faisant intervenir une mole de dioxygène.

Donner l'expression de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  sur l'intervalle [250 K, 2500 K]. Tracer le graphe (1) correspondant en utilisant comme échelles:

- ◆ abscisses: 1 cm  $\rightarrow$  125 K
  - ◆ ordonnées 1 cm  $\rightarrow$  50 kJ.mol<sup>-1</sup>

2/ Soit  $\Delta_f G^\circ_1(T)$  l'enthalpie standard de la réaction:



Donner l'expression de  $\Delta_f G^\circ_2(T)$  sur l'intervalle [250 K, 2500 K]. Tracer le graphe (2) correspondant sur la même figure que le graphe (1).

3/ Le carbone peut-il réagir sur l'oxyde d'aluminium ? Si oui, à partir de quelle température la réduction de l'oxyde d'aluminium est-elle théoriquement possible ? (les conditions sont telles que le carbure d'aluminium ne se forme pas). Cette méthode est-elle utilisée ?

Les valeurs suivantes sont considérées comme constantes dans l'intervalle de température étudié [250 K , 2500 K]

corps	Al (s)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	C (s)	O <sub>2</sub> (g)	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	28	51	6	205	197	213
Δ <sub>f</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	0	-1674	0	0	-110	-393

température de fusion de l'aluminium sous 1 bar: 933 K

enthalpie molaire de fusion de l'aluminium à 933 K: Δ<sub>fusion</sub>H° = 10,9 kJ.mol<sup>-1</sup>

### **51/ Dismutation d'un oxyde de cuivre:**

A diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard Δ<sub>r</sub>G° (Δ<sub>r</sub>H° et Δ<sub>r</sub>S° seront considérées indépendantes de T) relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) : Cu<sub>2</sub>O (réaction 1) et CuO (réaction 2). ( les réactions ne font intervenir qu'une mole de dioxygène ).

T (K)	300	800	1300
Δ <sub>r</sub> G° <sub>1</sub> (kJ/mol)	-300	-230	-160
Δ <sub>r</sub> G° <sub>2</sub> (kJ/mol)	-260	-170	-80

1) Représenter graphiquement les variations de Δ<sub>r</sub>G°<sub>1</sub> et Δ<sub>r</sub>G°<sub>2</sub> en fonction de T.

Echelle : en abscisse 1 cm pour 100 K ( domaine de 0 à 1500 K)

en ordonnée 1 cm pour 20 kJ/mol ( domaine de 0 à - 500 kJ/mol )

2) Expliquer le signe des pentes des droites obtenues

3) Calculer les valeurs respectives de Δ<sub>r</sub>H° et Δ<sub>r</sub>S° pour les réactions (1) et (2).

4) Ecrire l'équilibre (3) de dismutation de l'oxyde de cuivre (I) en oxyde de cuivre (II) et en cuivre métal.

5) Exprimer la loi de variation de Δ<sub>r</sub>G°<sub>3</sub> en fonction de T.

6) Conclure que l'existence simultanée des trois solides est impossible. Conclure sur la dismutation de Cu<sub>2</sub>O.

### **52/ Oxydes de carbone:**

Les grandeurs molaires de référence du carbone et de ses oxydes sont indiquées ci-dessous.

corps	C (s)	O <sub>2</sub> (g)	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	5,7	205	197,9	213,7
Δ <sub>f</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	0	0	-111,6	-393,0

1/ Établir les relations donnant les enthalpies de réaction  $\Delta_rG^\circ(T)$  relatives à l'oxydation par une mole de dioxygène de l'espèce réduite des couples CO/C et CO<sub>2</sub>/C. En déduire l'expression correspondant au couple CO<sub>2</sub>/CO.

2/ Tracer ces diverses courbes entre 400 et 1600 K sur un même diagramme. En déduire le domaine de stabilité de chacun des deux oxydes de carbone.

3/ L'enthalpie libre du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> s'exprime par l'équation:

$$\Delta_rG^\circ(T) = - 492,4 + 0,110 T$$

Préciser dans quel domaine de température l'oxydation du carbone par la vapeur d'eau conduit à la formation du monoxyde puis du dioxyde de carbone.



joue un très grand rôle dans le choix des réducteurs industriels. Déterminer le domaine d'utilisation de chacun d'eux.

### **53/ Diagrammes d'Ellingham aluminium – silicium:**

corps	Al (s)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	O <sub>2</sub> (g)	Si (s)	SiO <sub>2</sub> (s)
S° J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	28,3	51,0	205,0	18,8	42,1
Δ <sub>f</sub> H° kJ.mol <sup>-1</sup>	0	-1673,2	0	0	-877,4

température de fusion de l'aluminium sous 1 bar: 930 K

enthalpie molaire de fusion de l'aluminium à 930 K:  $\Delta_{\text{fusion}}H^\circ = 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1/ Établir pour T < 1500 K, les relations donnant les enthalpies d'oxydation de l'aluminium et du silicium  $\Delta_rG^\circ_{\text{Al}}(T)$  et  $\Delta_rG^\circ_{\text{Si}}(T)$  ramenées à la combinaison d'une mole d'oxygène.

2/ Représenter graphiquement ces équations en prenant comme échelles:

- ◆ abscisses: 1 cm → 100 K
- ◆ ordonnées 1 cm → 100 kJ.mol<sup>-1</sup>

3/ Calculer la valeur numérique à T = 1000 K, de l'enthalpie libre  $\Delta_rG$  de la réaction:



Montrer qu'il est ainsi déconseillé de faire fondre de l'aluminium dans un creuset de silice.

4/ Évaluer la valeur numérique de la pression d'oxygène minimale à  $T = 1500$  K nécessaire pour que débute l'oxydation:

- a/ de l'aluminium pur
- b/ d'un alliage Fe – Al à 10 % d'aluminium en atomes soit une activité égale à 0,01.