

I - Exercice 1 : Oxydation du plomb

| | $2Ag^+(aq)$ | + | $Pb(s)$ | = | $2Ag(s)$ | + | $Pb_{(aq)}^{2+}$ |
|---------------|---------------------|---|----------------|---|----------|---|------------------|
| $c_{initial}$ | $c = 5.0 * 10^{-2}$ | | c_{Pb} | | 0 | | 0 |
| c_{final} | $c - 2x_v$ | | $c_{Pb} - x_v$ | | $2x_v$ | | x_v |

Si la réaction est finalement à l'équilibre, on a

$$Q_{eq} = \frac{[Pb^{2+}]c^\circ}{[Ag^+]^2} = \frac{x_{v,eq}}{(c - 2x_{v,eq})^2} = K^\circ$$

On obtient $x_{v,eq} = 0.025 - 7 * 10^{-33} \simeq 0.025 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, c'est une réaction quasi-totale car $c - 2x_{v,eq} \simeq 0$

I.A -

Pour le cas $m_1 = 1.20 \text{ g}$, on a $n_{Pb} = \frac{m_1}{M(Pb)} = \frac{1.20}{207.2} = 5.79 * 10^{-3} \text{ mol}$.

On a donc $c_{Pb} = \frac{n_{Pb}}{V} = 5.79 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} > x_{v,eq}$, tous les $Ag_{(aq)}^+$ a été consommé. On a finalement :

- dans la solution : $\boxed{c_{Pb^{2+}} = 2.5 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$, $\boxed{c_{NO_3^-} = 5.0 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$
- Ag_s : $n_{Ag} = cV = 5.0 * 10^{-3} \text{ mol}$, donc $\boxed{m_{Ag} = n_{Ag}M_{Ag} = 0.54 \text{ g}}$
- Pb_s : $c_{Pb} = c_{Pb} - x_v = 3.29 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, donc $\boxed{m_{Pb} = n_{Pb}M_{Pb} = 0.682 \text{ g}}$

I.B -

Pour le cas $m_2 = 0.410 \text{ g}$, on a $n_{Pb} = \frac{m_2}{M(Pb)} = \frac{0.410}{207.2} = 1.98 * 10^{-3} \text{ mol}$.

On a donc $c_{Pb} = \frac{n_{Pb}}{V} = 1.98 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} < x_{v,eq}$, tous les $Pb_{(s)}$ a été dissous, donc on a $x_v = 1.98 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On a finalement :

- dans la solution : $\boxed{c_{Pb^{2+}} = 1.98 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$, $\boxed{c_{Ag^+} = c - 2x_v = 1.04 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$,
 $\boxed{c_{NO_3^-} = 5.0 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$.
- Ag_s : $c_{Ag_s} = 2x_v = 3.96 * 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, donc $\boxed{m_{Ag} = c_{Ag}VM_{Ag} = 0.427 \text{ g}}$

II - Exercice 2 : Équilibre entre deux oxydes de cobalt

| | $6CoO(s)$ | + | $O_{2(g)}$ | = | $2Co_3O_{4(s)}$ |
|---------------|------------------------------|---|------------------------------|---|-----------------------|
| $n_{initial}$ | $n_{1,i} = 1.00$ | | $n_{2,i} = 0.300$ | | $n_{3,i} = 0$ |
| n_{final} | $n_{1,f} = 1.00 - 6\xi_{eq}$ | | $n_{2,f} = 0.300 - \xi_{eq}$ | | $n_{3,f} = 2\xi_{eq}$ |

II.A -

à la température $T = 1150 \text{ K}$, on a $\Delta_r G^\circ = -354.6 + 0.3182 * 1150 = 11.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\text{donc } K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{11.33 * 10^3}{8.314 * 1150}\right) = 0.3057$$

$$\text{Car on a } Q_{eq} = \frac{P^\circ}{P_{eq}} = K^\circ(T), \text{ on a donc } P_{eq} = \frac{P^\circ}{K^\circ(T)} = 3.271 \text{ bar}$$

II.B -

Si l'on suppose que la réaction soit à l'équilibre, on a donc $n_{O_2} = 0.300 - \xi_{eq}$

Si O_2 est considéré comme gaz parfait, on a

$$Q = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} = \frac{P^\circ V}{n_{O_2} RT} = \frac{10^5 * 10.0 * 10^{-3}}{(0.3 - \xi_{eq}) * 8.314 * 1150} = K^\circ(T)$$

On obtient $\xi_{eq} = -0.042 < 0$, ce n'est pas possible.

Donc CoO ne peut pas être oxydé dans ces conditions.

De plus, car on a $\Delta_r G^\circ > 0$, la réaction tend à évoluer dans le sens indirect, ce qui nous donne le même résultat.

II.C -

Pour la volume donnée, on a toujours

$$K^\circ(T) = Q(V) = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} = \frac{P^\circ V}{n_{O_2} RT} = \frac{10^5 * V}{(0.3 - \xi_{eq}) * 8.314 * 1150}$$

Pour que ξ_{eq} soit positif, il faut $V \leq K^\circ(T) \frac{n_{2,i} RT}{P^\circ}$. A.N. $V_{max} = 0.3057 * \frac{0.300 * 8.314 * 1150}{10^5} = 8.77 * 10^{-3} \text{ m}^3$, soit 8.77 L (On peut avoir le même résultat pour que $\Delta_r G > 0$)

II.D -

Il faut que $n_{1,f} = 1.00 - 6\xi_{eq} > 0$, soit $\xi_{eq} < \frac{1}{6}$. Sinon, CoO devient limitant. Alors, on a $V > \frac{K^\circ(T) RT}{P^\circ} = 3.90 * 10^{-3} \text{ m}^3$. Donc $V_{min} = 3.90 \text{ L}$

- Pour $V > V_{max} = 8.77 \text{ L}$, CoO ne peut pas être oxydé dans ces conditions.

$n_{CoO} = 1.00 \text{ mol}$, $n_{O_2} = 0.300 \text{ mol}$, les conditions initiaux.

$$\text{Donc } P = \frac{n_{O_2} RT}{V}, \text{ soit } P = 0.287 \frac{1}{V} \text{ (V en L)}$$

- Pour $V < V_{min} = 3.90 \text{ L}$, cette réaction est totale. $n_{O_2} = 0.300 - 1.00/6 = 0.133 \text{ mol}$,

$$\text{donc } P = \frac{n_{O_2} RT}{V} = 1.27 \frac{1}{V} \text{ (V en L)}$$

- Pour $0 < V_{min} \leq V_{max}$, on a $n_{O_2} = \frac{P^\circ V}{RT K^\circ(T)} = n_{i,O_2} - \xi_{eq}$, où $0 < \xi_{eq} = n_{i,O_2} - \frac{P^\circ V}{RT K^\circ(T)} < 0.300 \text{ mol}$. et $\xi_{eq} = 0.300 - 34.2V \text{ (V en m}^3\text{)}$

Ainsi, un mélange de CoO , O_2 , Co_3O_4 sont présents dans le récipient.

A.N. $n_{CoO} = (205V - 0.800) \text{ mol}$, $n_{O_2} = (34.2V) \text{ mol}$, $n_{Co_3O_4} = (0.600 - 68.4V) \text{ mol}$, avec V en m^3 .

Finalement, car $P = \frac{n_{O_2}RT}{V}$, on a $P = \frac{34.2V * 8.314 * 1150}{V} = 3.27 \text{ bar}$