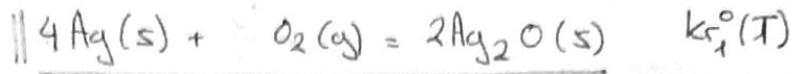


### Exercice 1.A

1] À  $T < 1285\text{K}$ , on a

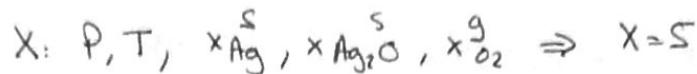


Calcul de la variance

$$v = X - Y$$

X: nb de paramètres intensifs

Y: nb de relations entre ces paramètres



Y: Conservation:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{\text{Ag}}^s = 1 \\ x_{\text{Ag}_2\text{O}}^s = 1 \\ x_{\text{O}_2}^g = 1 \end{array} \right.$$

$$\left. \right\} \Rightarrow Y=3$$

Rq: La question ne donne aucune information sur le gaz, on considère ici  $\text{O}_2$  pur

Chimie:

$$k_{r_1}^{\circ}(T) = \frac{a^2(\text{Ag}_2\text{O})}{a(\text{O}_2) a^1(\text{Ag})}$$

$$\text{On a } \boxed{v = 5 - 3 = 2}$$

L'expérimentateur ne peut fixer qu'un seul paramètre intensif

2] On a accès aux enthalpies et entropies de formations

Avec la loi de Hess, on a

$$\Delta rH_1^{\circ} = 2\Delta fH^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O}) - \Delta fH^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) - 4\Delta fH^{\circ}(\text{Ag}, \text{s}) \\ = 0 \text{ corp. simpl.} = 0$$

$$\text{A.N. } \underline{\Delta rH_1^{\circ} = 2 \times (-31.1) = -62.2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta rS_1^{\circ} = 2Sm^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) - Sm^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) - 4Sm^{\circ}(\text{Ag}, \text{s})$$

$$\text{A.N. } \underline{\Delta rS_1^{\circ} = 212.1 - 205 - 4 \times 42.5}$$

$$\underline{\Delta rS_1^{\circ} = -133.0 \text{ J.K}^{-1}. \text{mol}^{-1}}$$

On se place dans le cadre de l'approximation d'Fluifest, on considère que  $\Delta rH^{\circ}$  et  $\Delta rS^{\circ}$  sont indépendant de T sur l'intervalle de température

$$\boxed{\Delta rG_1^{\circ} = \Delta rH_1^{\circ} - T \Delta rS_1^{\circ}}$$

$$\text{On a } \frac{d\Delta rG_1^{\circ}}{dT} = -\Delta rS_1^{\circ} > 0$$

- L'enthalpie libre de réaction augmente avec la température, c-à-d  $\exists$  une température d'inversion  $T_i^{\circ}$  /  $\Delta rG_1^{\circ}(T_i^{\circ}) = 0$  (conditions standard)
- $\Delta rS_1^{\circ} < 0$  est en accord avec la diminution du nombre de moles de gaz, on diminue le désordre de ce système

On va se placer dans l'air (conditions réelles)

$$\Delta r G = \Delta r G^\circ + RT \ln(Q_r) = \Delta r H^\circ - T \Delta r S^\circ + RT \ln(Q_r)$$

À l'équilibre, sous pression partielle d' $O_2$  constante

$$Q_r = \frac{P^o}{P_{O_2}} = \alpha \quad \text{avec } \alpha_O = 0.2 \text{ (valeur)}$$

On cherche si  $\Delta r G$  est négatif à 298K

A.N.:

$$\begin{aligned} \Delta r G(298K) &= -62\,200 - 298 \times (-133,0) \\ &\quad + 8,31 \times 298 \times \ln(5) \\ &= -18,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta r G(298K) < 0 \Rightarrow$  On a une réaction qui va dans le sens direct jusqu'à disparition totale de  $Ag(s)$ .

Calcul de la température d'inversion:

$$\Delta r G(T_i) = 0$$

$$T_i = \frac{\Delta r H^\circ}{\Delta r S^\circ - R \ln(Q_r)}$$

$$T_i = \frac{\Delta r H^\circ}{\Delta r S^\circ + R \ln(\alpha_O)}$$

A.N.:  $T_i = \frac{-62\,200}{-133 + 8,31 \times \ln(0,2)}$

$$T_i = 520 \text{ K}$$

À partir de  $T > T_i$ , la réaction devient endergomique dans le sens direct.  $Ag_2O$  est devenu instable

3) On cherche la pression partielle /  $\Delta r G = 0$

$$\Delta r H^\circ - T \Delta r S^\circ + RT \ln\left(\frac{P^o}{P_{O_2}}\right) = 0$$

$$P_{O_2} = P^o \exp\left\{-\frac{\Delta r H^\circ - T \Delta r S^\circ}{RT}\right\}$$

A.N.  $P_{O_2} = P^o \exp\left\{-\frac{18\,600}{8,314 \times 298}\right\}$

$$P_{O_2} = 5,47 \times 10^{-4} \text{ bar}$$

$Ag(s)$  est corradié pour toute pression supérieure à  $P_{O_2} \sim 10^{-4} \text{ bar}$ . À part l'air, l'argent se corradié selon la thermodynamique

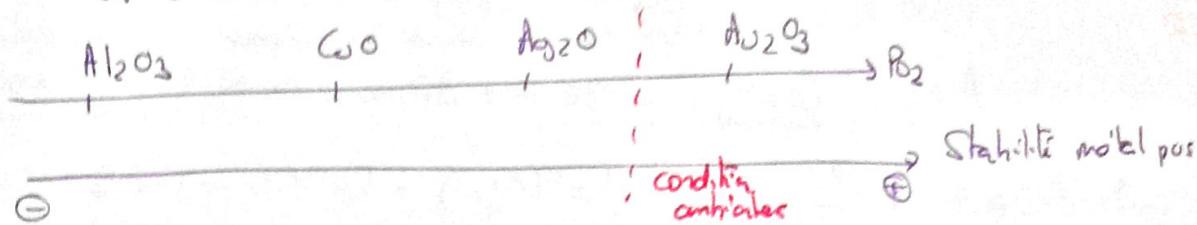
9 Avec Q3

$$P_{O_2}(Al_2O_3) = P^0 \exp \left\{ - \frac{\Delta G^\circ(Al_2O_3)}{RT} \right\}$$

$$\underline{\text{A.N.}}: \quad \text{P}_{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.3 \times 10^{-190} \text{ bar}$$

$$P_{\text{O}_2}(\text{CuO}) = 3.2 \times 10^{-46} \text{ bar}$$

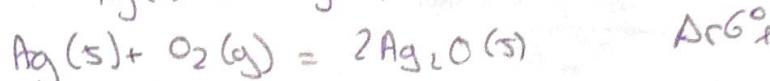
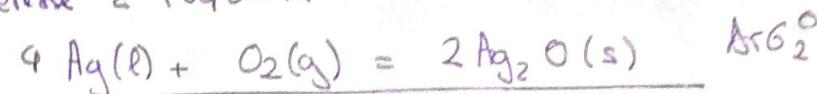
$$P_{O_2}(Au_2O_3) = 1.2 \times 10^{-19} \text{ bars}$$



On voit que les métaux nobles Ag, Au sont très stables face à l'oxydation.

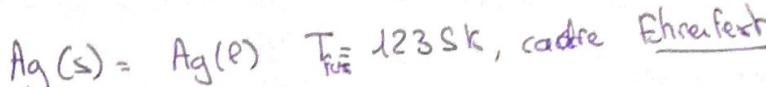
§) A  $P_{O_2} = 0.2$  bar, seut Al, Cu et Ag soit corrodés

6] On s'intéresse à l'acquisition



$$\text{on a directenent} \quad \Delta rG_2^{\circ} = \Delta f_{\text{fus}} G + \Delta rG^{\circ}$$

## Fusion:



$$\text{or } \Delta_{\text{fus}} G = \Delta_{\text{fus}} G^\circ + RT \ln(Q_c) \quad \text{or} \quad Q_c = \frac{a}{\left(\frac{\Delta_{\text{fus}} G}{RT}\right)} = 1 \text{ (car CP)}$$

$$\Delta_{EKS} G = \Delta_{FSS} G^o$$

$$\text{On a } \Delta f_{\text{fus}} 6^\circ (T_{\text{fus}}) = 0 \Rightarrow \frac{\Delta f_{\text{fus}} 6^\circ}{T_{\text{fus}}} = \Delta S^\circ$$

$$\text{dare } \Delta_{\text{fus}} G^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}} \right)$$

On a déduit

$$\Delta r G_2^\circ = \underbrace{\Delta r H_1^\circ - 4 \Delta_{\text{fus}} H^\circ}_{\Delta r H_2^\circ} - \left( \underbrace{\Delta S_1^\circ - \frac{4 \Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}} }_{\Delta r S_2^\circ} \right) T$$

A.N

$$\Delta r H^\circ = -62.2 - 4 \times 1.3 = -107.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{2.}^{\circ} = -133 - \frac{401300}{1235} = -169.6 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Même chose qu'en Q +

7] On regarde l'équilibre :



Loi de Nernst

$$\Delta rH_3^\circ = \Delta fH^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) + \Delta fH^\circ(\text{Ag}, \text{s}) - \Delta fH^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ - \Delta fH^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{s})$$

$$\underline{\text{A.N. : } \Delta rH_3^\circ = -296.8 + 32.6 = -264.2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta rS_3^\circ = \Delta fS^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) + \Delta fS^\circ(\text{Ag}, \text{s}) - \Delta fS^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta fS^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{s})$$

$$\underline{\text{A.N. : } \Delta rS_3^\circ = 248 + 42.5 - 205.0 - 121.0 \\ = -35.5 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}}$$

$$\Delta rG_3^\circ = \Delta rH_3^\circ - T\Delta rS_3^\circ$$

$$\underline{\text{A.N. : } \Delta rG_3^\circ = -264.2 - 298 \times (-35.5) \times 10^{-3}}$$

$$\underline{\Delta rG_3^\circ = -253.6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\text{On a déduit } k_r^o(T) = e^{\frac{-\Delta rG_3^\circ}{RT}}$$

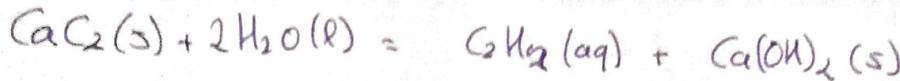
$$\underline{\text{A.N. : } k_r^o(298\text{K}) = e^{+\frac{253600}{8.31 \times 298}}}$$

$$\underline{4k_r^o(298\text{K}) = 3.0 \cdot 10^{44} \gg 1.}$$

La réaction est fortement favorisée dans le sens direct.

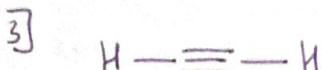
## Exercice 2.A

1] On peut proposer une hydrolyse du carbure de calcium

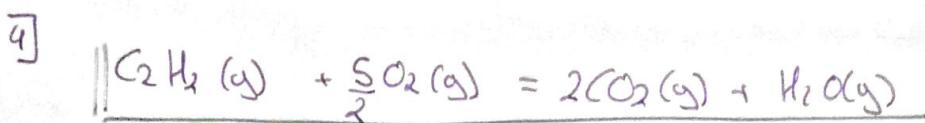


2] L'intérêt est de pouvoir utiliser:

- des produits peu toxique et peu volatil (sauf l'éthylène qui est consommé directement par combustion).
- des réactifs simples de manipulation et peu toxiques.
- possibilité de rendre portatif l'équipement



On a une liaison triple et une géométrie linéaire



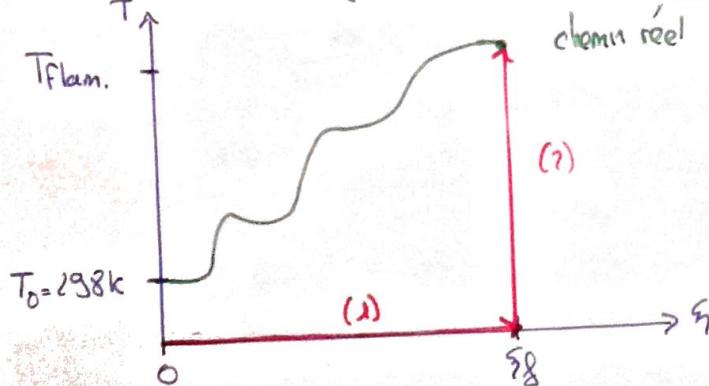
5] Loi de Hess:

$$\Delta rH_{\text{comb}}^{\circ} = \Delta fH^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2\Delta fH^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta fH^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$$

A.N.:

$$\begin{aligned} \Delta rH_{\text{comb}}^{\circ} &= -290 + 2 \times (-390) - 230 \\ &= -1250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6] Si on trace le diagramme  $(T, \xi)$  à  $P = P^{\circ}$



Chemin du modèle de la température de flamme:

- (1) Réaction
- (2) Echauffement des produits

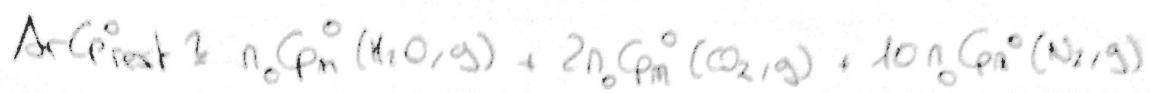
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$(1): \Delta H_1 = \int_0^{x_f} \Delta rH_{\text{comb}}^{\circ} d\xi' \approx \Delta rH_{\text{comb}}^{\circ} x_f$$

or  $x_f = n_0$  (qté de mole d'éthylène introduite)

$$\Delta H_1 = \Delta rH_{\text{comb}}^{\circ} n_0$$

$$(2) \Delta H_2 = \int_{T_0}^{T_{\text{flame}}} \Delta C_{P_{\text{real}}}^{\circ} dT \approx \Delta C_{P_{\text{real}}}^{\circ} (T_{\text{flame}} - T_0)$$



On utilise l'hypothèse d'adiabatique

$$Q_{re} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$T_{\text{flame}} = T_0 - \frac{\Delta K^{\circ}_{\text{comb}}}{C_p^{\circ}(H_2O, g) + 2C_p^{\circ}(CO_2, g) + 10C_p^{\circ}(N_2, g)}$$

A.N.:

$$T_{\text{flame}} = 298 - \frac{1250}{40 + 2 \times 40 + 10 \times 30}$$

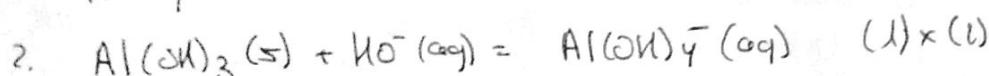
$$T_{\text{flame}} \approx 3300 \text{ K}$$

### Exercice 1B:

1.  $K_s$ : Produit de solubilité

$\beta$ : constante de formation du complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

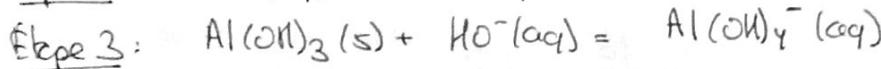
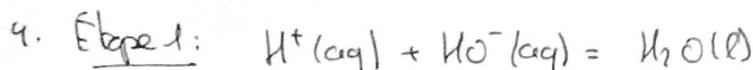
Tetrahydroxocomplexoaluminote (III) :  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$



$$\text{donc } K_s = K_s \times \beta$$

3. Le pH-mètre est un voltamètre. Il mesure donc une tension  
En particulier, on a

$$|| \text{pH} = aV + b \quad , \quad a, b \in \mathbb{R} \quad \text{avec } V : \text{la tension aux bornes des 2 électrodes}$$



5. Travail préliminaire :

Étape 1	$\text{H}^+$	$+$	$\text{HO}^-$	$=$	$\text{H}_2\text{O}$
$V=0$	$C_0 V_0$		0		$\times S$
$0 < V < 3.7$	$C_0 V_0 - C(V-V_1)$		0		$\times S$
$V=3.7 \text{ mL}$	0		0		$\times S$
Étape 2	$\text{Al}^{3+}(aq)$	$+$	$3\text{HO}^-$	$=$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$V=V_1=3.7 \text{ mL}$	$C_0' V_0$		0		0
$3.7 < V_1 < 13.8 \text{ mL}$	$C_0' V_0 - \frac{C(V-V_1)}{3}$		0		$\frac{C(V-V_1)}{3}$
$V_2=13.8 \text{ mL}$	$= \frac{C(V_2-V)}{3}$		0		$\frac{C(V_2-V_1)}{3}$
Étape 3	$\text{Al}(\text{OH})_3(s)$	$+$	$\text{HO}^-$	$=$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-(aq)$
$V_2=13.8 \text{ mL}$	$C_0' V_0$		0		0
$V_2 < V < 17.2 \text{ mL}$	$C_0' V_0 - C(V-V_2)$		0		$C(V_3-V)$
$V=V_3=17.2 \text{ mL}$	$= C(V_3-V)$		0		$C(V_3-V_2)$
	0		0		$= C_0' V_0$
Étape 4	$\text{HO}^-$			$=$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-(aq)$
$V > V_3$	$C(V-V_3)$				$C_0' V_0$
					$= C(V_3-V_2)$

V: Volume introduit  
 $C_0$ : concentration acide nitrique // sulfate d'aluminium  
 1<sup>e</sup> équivalence.  
 $C_0 V_1 = C_0' V_0$

2<sup>e</sup> équivalence  
 $\frac{C}{3} \cdot \text{concentration initiale en aluminium}$

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}^{3+}} &= \frac{n_{\text{HO}^-}}{3} \\ C_0' V_0 &= \frac{C(V_2-V_1)}{3} \end{aligned}$$

3<sup>e</sup> équivalence  
 $\frac{C}{3} \cdot n_{\text{Al}(\text{OH})_3} = n_{\text{HO}^-}$   
 $C_0' V_0 = C(V_3-V_2)$

À partir de la 2<sup>e</sup> équivalence, on a accès à la concentration en aluminium  $C_0'$

$$3. \quad n_{\text{Al}^{3+}}^{\text{TOT}} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{tot}}}{3}$$

$$\Rightarrow C_0' V_0 = \frac{C(V_2-V_1)}{3} \Rightarrow || C_0' = \frac{C(V_2-V_1)}{3 V_0}$$

$$\text{A.N.: } C_0' = \frac{1 \times (13.8-3.7)}{3 \times 40} = 8.2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour déterminer la concentration en sulfate d'aluminium, on voit directement

$$c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{c(\text{Al}^{3+})}{2} = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. Apparition du solide à  $V_1 = 3.7 \text{ mL}$  (on note à  $\text{Q}_{\text{éq}} = K_S$  pour rappel cf cours de la année avec ce document d'existence)

$$K_S = c(\text{Al}^{3+}) c^3(\text{H}^+) \\ = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{c^4} \omega^3$$

On a à l'équivalence,

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_1} \\ \omega = 10^{-(14-\text{pH})} c^0 \quad (\text{lire graphiquement})$$

d'où  $K_S = \frac{8.4 \times 10^{-2} \times 40}{40 + 3.7} \times (10^{-(14-3.7)})^3$

$$\| K_S = 9.7 \times 10^{-33} \approx 10^{-32} \Rightarrow \| \text{p}K_S = 32.0$$

Apparition du complexe à  $V_2$

$$k = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{éq}}}{\omega_{\text{éq}}}$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_2} \\ \omega = c^0 10^{-(14-\text{pH})}$$

A.N :  $k = \frac{8.4 \times 10^{-2} \times 40}{40 + 13.8} 10^{14-11.2} = 39.5$

On a alors  $\beta = \frac{k}{K_S} = 39.5 \times 10^{32} \Rightarrow \| \log(\beta) = 33.6$

### Exercice 2B

1. Le principe de Koffler permet de s'intéresser à l'équilibre



La présence d'impureté dans les cristaux implique que

$$\mu_s(T) = \mu_s^0(T) + RT \ln(\chi_{\text{chalcone}})$$

$$\mu_s(T, \epsilon) = \mu_s^0(T) + RT \ln(1 - \epsilon) \quad \text{avec } \chi_{\text{chalcone}} + \epsilon = 1$$

fraction moléculaire des impuretés

Le liquide est lui une phase pure.

$$\mu_p(T) \approx \mu_p^0(T)$$

À l'équilibre

$$\mu_s(T, \epsilon) = \mu_p(T)$$

$$R \ln(1 - \epsilon) = -\frac{\mu_s^0(T) - \mu_p^0(T)}{T}$$

i.e.  $\epsilon \ll 1$

$$\ln(1 - \epsilon) \approx -\epsilon$$

$$-R\epsilon(T) = \frac{\mu_s^0(T) - \mu_p^0(T)}{T}$$

Avec la relation de Gibbs-Helmholtz:

$$\left. \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right|_P = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \left. \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \right|_P = -\frac{H_m^0}{T^2}$$

D'où

$$R \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{d}{dT} \left[ \frac{\mu_s^0(T) - \mu_p^0(T)}{T} \right]$$

$$R \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{H_m^0 - H_m^0}{T^2} \quad \Delta_{\text{fus}} H^0 \approx H_m^0 - H_m^0$$

$$\frac{d\epsilon}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{RT^2}$$

décalage du couple pur petit  
 $\Delta T \ll T_{\text{fus}}^*$

$$\int d\epsilon = \int \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{RT^2} dT$$

$T_{\text{fus}}^*$

$$\epsilon = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{fus}}^*} - \frac{1}{T_{\text{fus}}^* + \Delta T} \right]$$

$$\boxed{\epsilon = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}^*(T_{\text{fus}}^* + \Delta T)} \approx \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{R T_{\text{fus}}^*} \Delta T}$$

Rq: On se place dans le cadre des gaz incompressibles et inélastiques

$$\text{On a } \mathcal{E} = g (\Delta t)$$

$$\text{H}\mathcal{E} = k \Delta t$$

a)  $k$  ne dépend que des propriétés de la chalcone

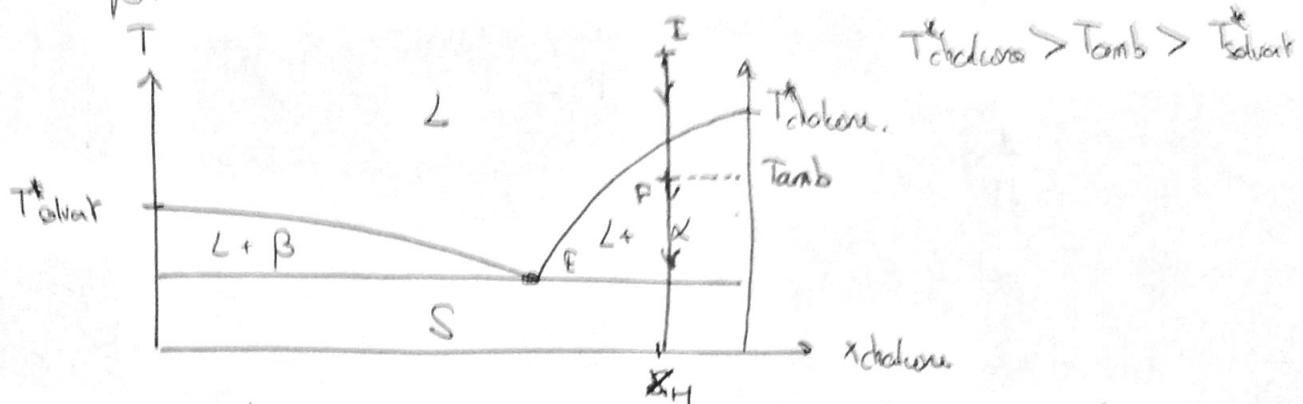
On appelle ce type de propriétés des propriétés colléphines

- 2) On peut utiliser une recristallisation avec un solvant de recristallisation tel que:
- impuretés insolubles à toute température (toujours le cas car si soluble qualité)
  - produit d'intérêt instable à chaud et non soluble à froid
  - solvant en petite quantité pour résoudre un minimum de température

On peut représenter en binnaire les deux phases

$\alpha$ : Chalcone pure

$\beta$ : Solvant de recristallisation contenant les impuretés



Intérêt est de s'arrêter au point F où on a chalcone pure solide et le solvant de recristallisation avec les impuretés lors du refroidissement

### Exercice 1C:

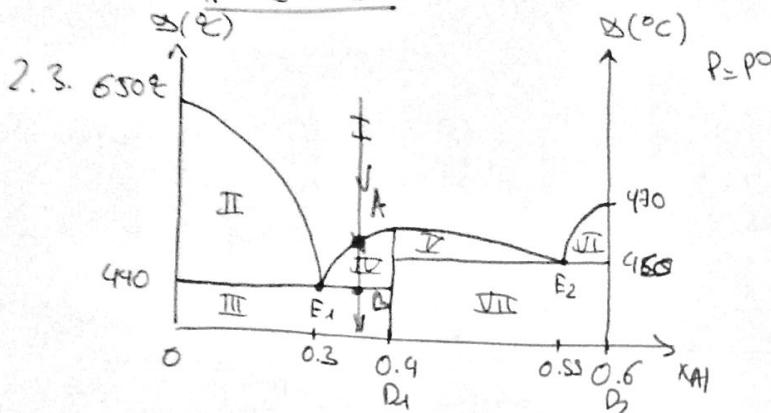
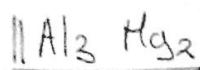
1. D<sub>1</sub>

$$\chi_{Al} = 0.4$$



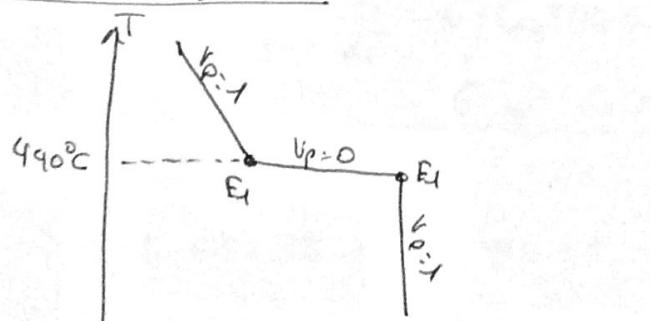
D<sub>2</sub>

$$\chi_{Al} = 0.6$$

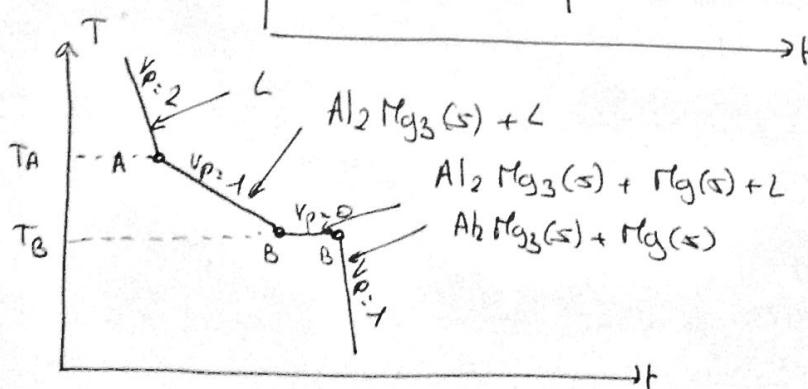


I:	<del>Mg + Al</del>	1φ	v = 3	v <sub>p</sub> = 2
II:	Mg(s) + L (Mg + Al)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1
III:	Mg(s) + $Al_2 Mg_3$ (s)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1
IV:	$Al_2 Mg_3$ (s) + L (Mg + Al)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1
V:	$Al_2 Mg_3$ (s) + L (Mg + Al)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1
VI:	$Al_3 Mg_2$ (s) + L (Mg + Al)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1
VII:	$Al_2 Mg_3$ (s) + $Al_3 Mg_2$ (s)	2φ	v = 2	v <sub>p</sub> = 1

Eutectique: Le point eutectique est un point commun aux liquidus-solides où le système se comporte comme un corps pur du point de vue de son refroidissement / fusion.



4.



### Exercice 2G:

$$1. M(H_2O) = 18 \text{ g/mol}^{-1} = M_1$$

$$M(Ca_3Si_2O_5) = 218 \text{ g/mol}^{-1} = M_2$$

$$\eta_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

AN:  $\begin{cases} \eta_1 = 1 \text{ mol} \\ \eta_2 = 5 \text{ mol} \end{cases}$

$$\eta_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

$$2. On a \quad \frac{\eta_2}{6} > \frac{\eta_1}{2}$$

donc le caillat est l'espèce limitante  $\Rightarrow S_{\max} = \frac{M_1}{2}$

Rés: On a pris  $\eta_1$   
 $S_{\max} = \frac{M_1}{2}$



3. On a à considérer deux phases

- 1) La réaction se fait (cf cycle Tflamme pour chemin choisi !)
- 2) Échauffement du système

$$\Delta H_1 = \int_0^{M_1/2} \Delta cH \, d\xi \approx \Delta cH^\circ \frac{\eta_1}{2}$$

$$\Delta H_2 = \int_0^{M_1/2} \Delta cP \, dT \approx \frac{[(\eta_2 - 3\eta_1) C_m^\circ(K_2O, l) + \eta_1 C_m^\circ(CaSi_2, l)]}{+ 3\eta_1 C_m^\circ(Ca(OH)_2, s)} \Delta Q.$$

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow \Delta H = Q_{pe} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta cH^\circ = - \left[ \left( \frac{2\eta_2}{\eta_1} - 6 \right) C_m^\circ(K_2O, l) + C_m^\circ(CaSi_2, l) \right. \\ \left. + 6 C_m^\circ(Ca(OH)_2, s) \right] \Delta Q$$

AN:

$$\Delta cH^\circ = - [(2 \times 5 - 6) \times 75 + 340 + 3 \times 80] \text{ J/K}$$

$$\Delta cH^\circ = 13.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$$