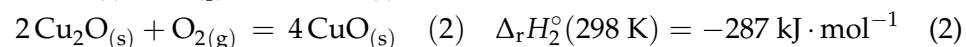
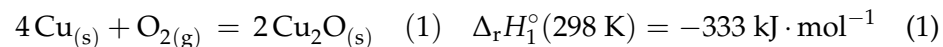
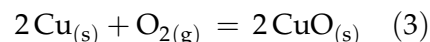


□ 1 – Combinaison de réactions

Soient les deux réactions entre le cuivre, le dioxygène et l'oxyde de cuivre (I) :



1. En déduire l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^\circ(298\text{ K})$ de la réaction d'équation :



2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
3. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^\circ(298\text{ K})$ de la réaction (3). Commenter son signe.
4. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^\circ(T)$ et sa valeur à 500 K. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

	$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuO}_{(s)}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$S_m^\circ(298\text{ K}) (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	33,2	42,6	93,1	205

□ 2 – Densité et coefficient de dissociation



Deux moles de pentachlorure de phosphore sont chauffées à la température de 230°C sous une pression de 1 bar ; à l'équilibre la densité du mélange gazeux par rapport à l'air est égale à 4,62.

1. Calculer dans cet état :
- le degré de dissociation du pentachlorure de phosphore ;
 - la constante d'équilibre K° ;
 - l'avancement de la réaction ;
 - la composition du mélange gazeux.

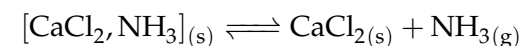
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et en déduire la valeur de la constante d'équilibre à 430°C dans l'approximation d'Ellingham.
3. Déterminer le degré de dissociation de PCl_5 à 430°C sous une pression de 1 bar. La dissociation du pentachlorure de phosphore est-elle favorisée à basse ou haute température ?
4. Déterminer le degré de dissociation de PCl_5 à 230°C sous une pression de 5 bar. La dissociation du pentachlorure de phosphore est-elle favorisée à basse ou haute pression ?

Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : P : 31 ; Cl : 35,5

	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{PCl}_{5(g)}$
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-287,0	-374,9

□ 3 – Dissociation d'un complexe solide

On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide



1. On mesure la pression en ammoniac à l'équilibre p_{eq} en fonction de la température T (en K) et on obtient la relation $\ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} \right) = 19,38 - \frac{9380}{T}$.
- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
 - Le signe de $\Delta_r S^\circ$ était-il prévisible ?
2. Dans un réacteur initialement vide, on introduit 0,10 mole du complexe solide. La température est fixée à 500 K et la pression totale constante et égale à 1 bar.
- L'équilibre chimique est-il réalisé ?
 - Quel est l'état final du système ?

□ 4 – Solutions acides et basiques

1. Une quantité n_0 d'acide méthanoïque HCOOH est versée dans un volume V d'eau. On note $C_0 = n_0/V$ la concentration initiale d'acide méthanoïque; le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égal à 3,8. Déterminer le pH de la solution finale ainsi que le taux de dissociation de l'acide pour les trois concentrations initiales C_0 suivantes : $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$ et $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Commenter la **loi d'Ostwald** : « la dilution augmente la dissociation de l'acide ».

2. Le pH d'une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène HF de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est de 2,7.

En déduire le $\text{p}K_A$ du couple HF/F^- .

3. Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est de 10,1.

En déduire le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

□ 5 – Synthèse du trioxyde de soufre

On étudie l'équilibre $2\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{g})}$ à la température $T = 730 \text{ K}$.

	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{SO}_{3(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-297	-396	0
$S_m^\circ (298 \text{ K})$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	248	257	205

1. On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial composé de $n_0 = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{O}_{2(\text{g})}$, n_0 moles de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ et $4n_0$ de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Quelle doit être la valeur de la pression p ?
2. Comment évolue le rendement lorsqu'on augmente la pression, tout en maintenant la température constante?
3. Calculer alors le rendement de la synthèse dans les conditions utilisées en industrie : pression de 1,0 bar et température de 730 K.

□ 6 – Dissociation du calcaire

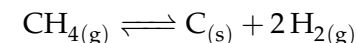
À $T = 1100 \text{ K}$, la constante de l'équilibre $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ vaut $K^\circ = 0,358$.

Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10,0 \text{ L}$, maintenu à 1100 K, on introduit n_0 moles de carbonate de calcium solide.

1. Donner l'état final lorsque
 - (a) $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$;
 - (b) $n_0 = 100 \text{ mmol}$.
2. Au mélange obtenu dans la question 1b, on ajoute 0,1 mole de $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Déterminer la nouvelle composition du système à l'état final.
3. Au mélange obtenu dans la question 1b, on ajoute 0,1 mole de $\text{CaO}_{(\text{s})}$. Déterminer la nouvelle composition du système à l'état final.

□ 7 – Craquage thermique du méthane

La réaction de craquage thermique du méthane s'écrit :



Au départ, le système ne contient que du méthane.

Proposer des conditions de travail pour obtenir un taux de craquage du méthane d'au moins 90%.

Données

Espèce	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{gr})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,8	0	0
S_m° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	186,2	5,7	130,6

□ 8 – Oxydes de cuivre

On étudie l'équilibre $4\text{CuO}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

1. À $T_1 = 1223 \text{ K}$, la pression vaut $p_1 = 46,6 \text{ hPa}$. À $T_2 = 1323 \text{ K}$, la pression vaut $p_2 = 296 \text{ hPa}$. Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.

2. Dans un récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$, à 1273 K , on introduit $0,1$ mole de CuO , $0,01$ mole de Cu_2O et n moles de O_2 . Prévoir le sens d'évolution du système pour $n = 0,01 \text{ mol}$ et $n = 0,02 \text{ mol}$. Déterminer les quantités de matière à l'état final dans chaque cas.
3. À partir de ces états finaux, on modifie la température de $\delta T = 1 \text{ K}$ à pression constante. Prévoir le sens d'évolution et décrire le nouvel état final.

