

## Mines MP 2005

1	<p>Par définition l'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle .</p> <p><math>\Delta_f H^\circ</math> de formation du dihydrogène gazeux est nulle car <math>H_2 (g)</math> sous la pression <math>P^\circ</math> est l'état standard de référence de l'élément hydrogène .Elle est nulle à toute température .</p> <p><i>Remarque</i>  <i>La réaction standard de formation d'une espèce chimique à une température T et dans un état physique donné est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps , dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondants aux éléments qui le constituent ; chacun de ces corps simples est dans l'état standard de référence de l'élément à la température T .</i></p>
2	<p><math>\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k^\circ</math> AN : <math>\Delta_r H^\circ = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p> <p>Approximation d'Ellingham <math>\Delta_r c_p^\circ = 0</math> (si pas de changement d'état) car <math>\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r c_p^\circ</math></p>
3	<p>Le signe de <math>\Delta_r S^\circ</math> est celui de <math>\sum_{\text{gaz}} \nu_k</math> donc positif : Si on admet que <math>S^\circ</math> d'une mole de gaz est de l'ordre de 200 <math>\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math> : <math>\Delta_r S^\circ \approx 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></p> <p><math>A \cdot d\xi &gt; 0</math> donc <math>A &gt; 0</math> pour sens 1 ; <math>A = A^\circ(T) - RT \ln Q = RT \ln K^\circ/Q</math></p> <p>Les pressions partielles étant égales toutes à 1 bar : <math>Q = 1</math></p> <p>Donc <math>A = A^\circ(T) = T \cdot \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ = -\Delta_r G^\circ</math> positif si <math>T &gt; T_i</math> avec <math>T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}</math></p> <p>On peut en déduire l'ordre de grandeur de <math>\Delta_r S^\circ = 183 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></p>
4	<p>L'enceinte est parfaitement adiabatique donc à pression constante <math>\Delta H = 0</math></p> <p>Pour un avancement d <math>\xi</math> de la réaction :</p> $d\xi \Delta_r H^\circ + d\xi (c_{\text{CO}_2} + 4 c_{\text{H}_2}) (T_F - T_i) = 0$ $T_2 = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{c_{\text{CO}_2} + 4c_{\text{H}_2}} = -5 \text{ K} ;$ <p>les besoins énergétiques pour maintenir la température constante restent faible .</p>
5	<p>loi de Le Châtelier <math>p</math> augmente <math>\rightarrow</math> sens 2 (<math>\Delta_r n_{\text{gaz}} &gt; 0</math>) :</p> $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ <p>Nombre de moles                      a                      b                      c                      d                      <math>n = a+b+c+d</math></p> <p><math>Q = (c \cdot d^4 / n^2 b^2 \cdot a) (P/P^\circ)^2</math></p> <p>Or <math>A = RT \ln (K^\circ/Q)</math> A l'équilibre <math>A = 0</math> ;</p> <p>On fait varier la pression de <math>dp &gt; 0</math> à composition fixée et température fixée</p> <p>L'affinité varie de : <math>dA = -2RT dp/P</math> <math>dp &gt; 0</math> <math>dA &lt; 0</math> donc l'équilibre se déplace dans le sens 2</p>
6	<p><math>\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCO}_3^-</math></p> <p><math>K^\circ = K_{A1} / K_{A2}</math> <math>K^\circ = 1,0 \times 10^4</math> ; La constante de cet équilibre est importante ; on peut considérer la réaction totale .</p> <p>On montre facilement qu'à l'équilibre <math>[H^+]^2 = K_{A1} K_{A2}</math> ; <math>\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})</math> <math>\text{pH} = 8,3</math></p>

Mines MP 2005

7

$\bar{O} = C = \bar{O}$  molécule linéaire  
 Ion carbonate avec les hybrides

de résonance

Ion hydrogénocarbonate avec un hybride de résonance

NO = 4

8

$K_{(i)}^{\circ}(T) = Q_{(i)\text{éq}}$  soit  $(p_{H_2O} / p_{H_2})_{\text{éq}} = K_{(i)}^{\circ}(T)$   
 vrai quelle que soit l'équation donc à l'équilibre ce rapport ne dépend que de la température

9

$d \ln K^{\circ}(T) / dT = \Delta_r H^{\circ} / RT^2$  on pose  $y = p_{H_2O} / p_{H_2}$   
 donc  $d \ln y / dT = \Delta_r H^{\circ} / RT^2$   
 On compare le  $\Delta_r H^{\circ}$  valeurs des enthalpies standard, liées à la variation des  $\ln K^{\circ}(T)$

10

Les droites correspondent à la valeur de  $y_e$  à l'équilibre  
 Pour un point M(y) situé entre les deux droites

Pour l'équilibre (2)  $A_2 = RT \ln (Y_{2e} / Y) > 0$  car  $Y < Y_{1e}$  donc  $Fe_3O_4$  disparaît avec formation de  $FeO$   
 Pour l'équilibre (3)  $A_3 = RT \ln (Y_{3e} / Y) < 0$  car  $Y > Y_{3e}$  donc  $Fe$  disparaît pour donner  $FeO$   
 $Fe_3O_4$  et le fer disparaissent pour donner uniquement de l'oxyde  $FeO$

Raisonnements identiques pour déterminer les domaines d'existence de  $Fe$  et de  $Fe_3O_4$

11  $v = k_2 \theta_A \theta_B - k_{-2} \theta_C^2$

12  $K_1 = \frac{\theta_B}{\theta_A} \frac{p^{\circ}}{p_{N_2}}$  et  $K_3 = \frac{\theta_A^2}{\theta_C^2} \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ}}{p_{H_2}^3}$   $v = \left( k_2 K_1 \frac{p_{N_2}}{p^{\circ}} - k_{-2} \frac{1}{K_3} \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ}}{p_{H_2}^3} \right) \cdot \theta_A^2$   
 La réaction ne possède pas d'ordre ni global ni d'ordre partiel.

13 Choc plus que bimoléculaire, la probabilité de choc est quasi impossible

