

PREMIER PROBLEME: Le Fer (d'après banque PT 2011)

I) Elément et cristallographie:

I-1-1) * 26 = nombre de charges dans le noyau

⇒ 26 protons

* 56 = nombre de masses dans le noyau

⇒ 56 protons + neutrons

⇒ 26 protons et 30 neutrons

I-1-2)

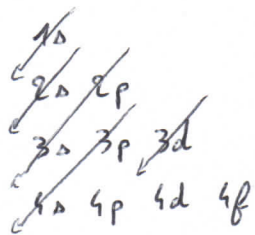
* régle de Klechkowski: les sous-couches sont remplies

à $(n+l)$ croissant, avec n le nombre quantique principal et l le nombre quantique secondaire.

A $(n+l)$ constant, on remplit à n croissant.

* régle de Hund: Dans une sous-couche donnée, les électrons se placent d'abord avec des spins identiques avant de se placer avec des spins contraires.

* principe d'exclusion de Pauli: Deux électrons ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques.



fer ⇒ 26 protons ⇒ 26 e⁻
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

⇒ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

I-1-3) Le fer a 8 électrons de valence. $2+6=8$

En effet, $n_{max} = 4$ ($4s^2 \Rightarrow 4s^2 + 3d^6$).

ion ferreux Fe^{2+} : on retire les 2 e⁻ les + externes ($4s$)

Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

ion ferrique Fe^{3+} : on retire 3 e⁻ les + externes (2: $4s$ et 1: $3d$)

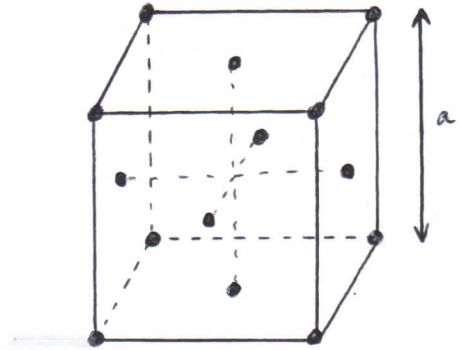
Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

I-1-4) Le fer appartient aux métaux de transition.

En effet, on termine le remplissage par un électron d.

I-1-5) $M_E \neq 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ car il y a d'autres isotopes pour le fer que ^{56}Fe .

I-2-1)



1 atome à chaque sommet du cube
 + 1 atome au centre de chaque face

I-2-2) * compacité $C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$

* sommets du cube: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome
 ↙ partagé dans 8 mailles

centre des faces: $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes
 ↙ partagé dans 2 mailles

⇒ 4 atomes par maille.

* $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$ avec a le paramètre de maille

et r le rayon d'un atome

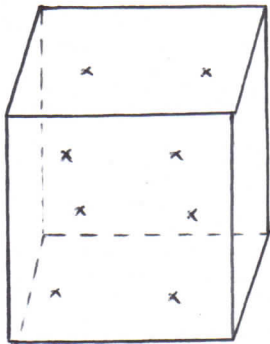
* contact entre 2 atomes sur la diagonale d'une face

⇒ $a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$

* $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$

⇒ $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

I-2-3) Il y a 8 sites tétraédriques au centre des 8 petits cubes de côté $\frac{a}{2}$.



I-2-4) sites octaédriques :

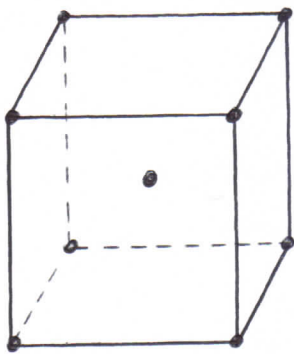
* 1 au centre de la maille

* au milieu de chaque arête $\Rightarrow 12 \times \frac{1}{4} = 3$
↑ partagé dans 4 mailles

\Rightarrow 4 sites octaédriques

I-2-5) Il y a donc 2 fois plus de sites tétraédriques que de sites octaédriques.

I-3-1)



1 atome à chaque sommet du cube
 + 1 atome au centre du cube

I-3-2) * sommets du cube : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome

centre du cube : 1 atome

\Rightarrow 2 atomes par maille

$$* C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

* contact entre 2 atomes sur la diagonale du cube

$$\Rightarrow a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$* C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} \Rightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

I-3-3) Pour la structure cubique centrée, les sites octaédriques ne sont pas symétriques.

Ce sont les centres de chaque face et les milieux de chaque arête.

* centre des faces : $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites par maille
↑ partagés dans 2 mailles

* milieu des arêtes : $12 \times \frac{1}{4} = 3$ sites par maille
↑ partagés dans 4 mailles

\Rightarrow 6 sites octaédriques dans la maille.

$$I-4) 0,147 \times 359,1 > 0,067 \times 286,6 !!$$

donc les sites octaédriques sont de dimension plus grande dans l'austénite que dans le fer α .
 Davantage de type d'atomes vont pouvoir se loger dans les sites octaédriques de l'austénite (notamment des atomes de rayon "important").

I-5-1)

$$* \text{fer } \alpha: \mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{2 \text{ atomes par maille} \times \text{masse d'un atome}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{2 \times \frac{M_{Fe}}{N_A}}{a^3} = \frac{2 \times 55,847 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (286,6 \cdot 10^{-12})^3} = 7,88 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

* austénite : 4 atomes par maille :

$$\mu = \frac{4 M_{Fe}}{N_A a^3} = \frac{4 \times 55,847 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (353,1 \cdot 10^{-12})^3} = 8,01 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I-5-2) Si les densités (donc les masses volumiques) des 3 variétés sont identiques, alors que les compacités sont différentes, c'est que le rayon des atomes de fer varie selon les variétés (car dans 1 m^3 , même masse, mais pas le même taux d'occupation).

II) Oxydation en voie sèche :

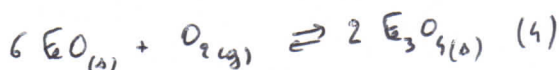
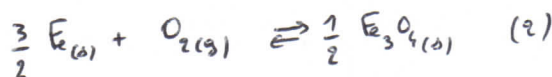
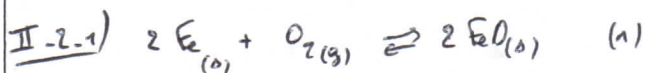
II-1-1) * approximation d'Ellingham : si aucun des constituants ne subit de changement d'état entre T° et T , alors $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) = c^k$
 $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) = c^k$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) - T \Delta_r S^\circ(T^\circ)$$

* ordonnée à l'origine : $\Delta_r H^\circ$
 pente : $-\Delta_r S^\circ$

II-1-2)

no (Fe dans $Fe_{(s)}$)	= 0	
no (Fe dans $FeO_{(s)}$)	= +II	($x-2=0$)
no (Fe dans $Fe_3O_4_{(s)}$)	= $+\frac{VIII}{III}$	($3x-4 \times 2=0$)



(4) = $4 \times (2) - 3 \times (1)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_r G^\circ_4(T) &= 4 \Delta_r G^\circ_2(T) - 3 \Delta_r G^\circ_1(T) \\ &= 4 \times (-545,1 + 0,1564 T) \\ &\quad - 3 \times (-518,7 + 0,1251 T) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ_4(T) = -624,3 + 0,2503 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II-2-2)

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_1(500K) &= -456,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ_1(1000K) &= -393,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ_2(500K) &= -466,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ_2(1000K) &= -388,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ_4(500K) &= -499,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ_4(1000K) &= -374,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

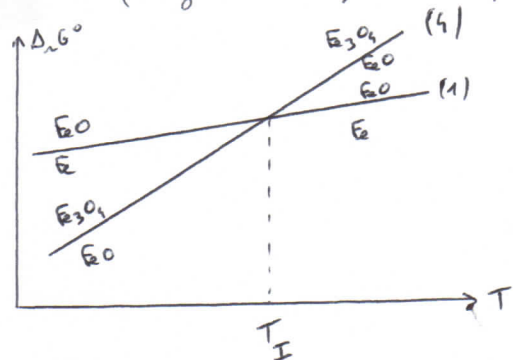
d'où les courbes (cf annexe).

II) 3) 1) Pour l'équilibre (1) par exemple :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K^\circ = -RT \ln \frac{P_{O_2(s)}}{P_{O_2(g)}} \\ &= RT \ln \frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ} \end{aligned}$$

↳ correspond à la droite d'équilibre solide

Pour un point au-dessus de la droite : $P_{O_2} > P_{O_2(g)}$
 et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{P_{O_2(g)}}{P_{O_2}} < 0$
 \Rightarrow évolution dans le sens 1
 \Rightarrow au-dessus de la droite : domaine d'existence de FeO (oxydant du couple FeO/Fe).



L'oxydant est au-dessus de la courbe, le réducteur en dessous.

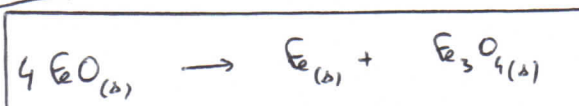
Pour $T < T_I$, FeO oxydant de FeO/Fe et FeO réducteur de Fe3O4/FeO ont des domaines disjoints \Rightarrow FeO n'est pas stable thermodynamiquement.

T_I telle que $\Delta_r G^\circ_4(T_I) = \Delta_r G^\circ_1(T_I)$

$$-624,3 + 0,2503 T_I = -518,7 + 0,1251 T_I$$

$$T_I = 843,5 \text{ K} \quad (850 \text{ K graphiquement})$$

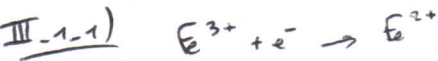
II-3-2)



II-3.3) C'est une dismutation, c'est-à-dire une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une espèce chimique (ici FeO) joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Cette espèce, initialement présente à un seul degré d'oxydation, se trouve, après la réaction, sous forme de 2 espèces de degrés d'oxydation différents.

II-3.4) Pour $T < T_I$, il faut s'intéresser au couple Fe_3O_4 / Fe , donc à l'équilibre (2).
D'où les domaines de stabilité.

III) Corrosion en voie aqueuse:



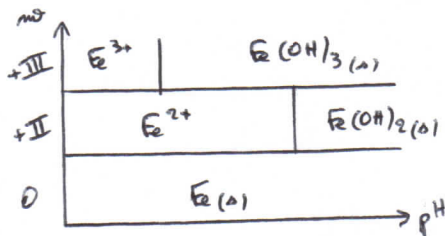
relation de Nernst: $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

On sur la frontière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} , $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ quelle que soit la convention choisie

$\Rightarrow E = 0,77 V$

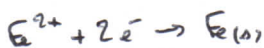
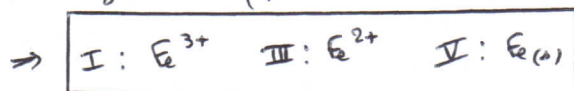
Cette valeur ne dépend pas de la concentration de trace.

- III-1.2) no (Fe dans $Fe_{(s)}$) = 0
- no (Fe dans Fe^{2+} et $Fe(OH)_2_{(s)}$) = +II
- no (Fe dans Fe^{3+} et $Fe(OH)_3_{(s)}$) = +III



les hydroxydes sont à droite: $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3_{(s)}$

Si on ajoute OH^- (pH ↑) à Fe^{3+} , on forme $Fe(OH)_3_{(s)}$



$E = E^0(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{a_{Fe_{(s)}} \rightarrow 1 \text{ (solide)}}$

$\Rightarrow E = E^0(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) + 0,03 \log 0,01$

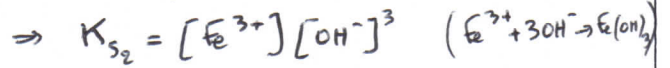
$= -0,44 + 0,03 \log 0,01$

$E = -0,5 V$

III-2.1) Sur la frontière entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3_{(s)}$:

* $[Fe^{3+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

* il apparaît le premier grain de précipité



$\Rightarrow [OH^-] = \left(\frac{K_{S_2}}{C_0}\right)^{1/3}$

ou $pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = pK_e + \log[OH^-]$

$pH = pK_e + \log \left(\frac{K_{S_2}}{C_0}\right)^{1/3} = 14 + \log \left(\frac{10^{-38}}{10^{-2}}\right)^{1/3}$

$pH = 14 + \log 10^{-12} \Rightarrow pH = 2$ OK of graph

III-2.2) De la même manière ($Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2_{(s)}$)

$K_{S_1} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = C_0 [OH^-]^2$

$\Rightarrow [OH^-] = \left(\frac{K_{S_1}}{C_0}\right)^{1/2}$

$\Rightarrow pH = pK_e + \log \left(\frac{K_{S_1}}{C_0}\right)^{1/2} = 14 + \log \left(\frac{10^{-15}}{10^{-2}}\right)^{1/2}$

$pH = 7,5$ OK of graph

III-2.3) cf III-1.2): II: $Fe(OH)_3_{(s)}$ IV: $Fe(OH)_2_{(s)}$

III-3.1) * corrosion: l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles.

* immunité: le métal ne subit aucune transformation chimique au contact de son milieu. Il est stable thermodynamiquement.

* passivation: l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à la formation d'une couche de composé solide plus ou moins adhérent donc plus ou moins protecteur (oxyde ou hydroxyde) qui protège le métal d'une attaque ultérieure.

III-3-2) immunité: $Fe(s)$

corrosion: Fe^{2+} et Fe^{3+}

passivation: $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$

III-3-3) * il faut imposer le potentiel et le pH de telle sorte que l'on se trouve dans le domaine d'immunité du fer (protection cathodique par courant imposé).

* on peut aussi imposer le potentiel et le pH de telle sorte que l'on se trouve dans un domaine de passivation. Mais les hydroxydes de fer sont poreux, et donc l'oxydation se poursuivra.

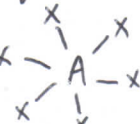
* on peut recouvrir le fer avec du zinc (cf galvanisation, électrolyse, ...)

* protection cathodique par anode sacrificielle, ... etc!

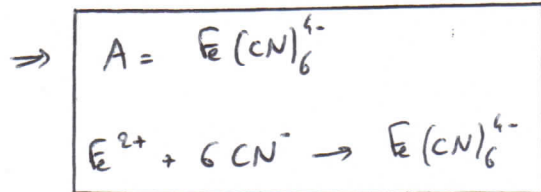
III-3-4) L'aspect thermodynamique n'est pas suffisant pour bien décrire le phénomène de corrosion. Il faudrait prendre en compte l'aspect cinétique.

IV) Stabilité des complexes cyanés du fer:

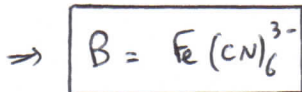
IV-1.1) $Fe(H_2O)_6^{2+}$ de type AX_6



⇒ A est de type AX_6 (même géométrie)



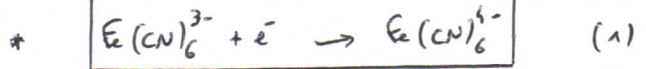
IV-1.2) oxydation du fer(II) en fer(III)



IV-2.1) * $Fe(H_2O)_6^{3+} + e^- \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$ (2)

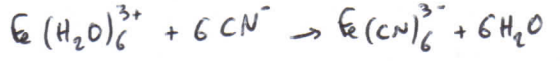
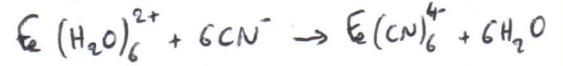
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe(H_2O)_6^{3+}]}{[Fe(H_2O)_6^{2+}]}$$

$$E_2 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe(H_2O)_6^{3+}]}{[Fe(H_2O)_6^{2+}]}$$



$$E_1 = 0,35 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

IV-2.2)



$$K_1 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(H_2O)_6^{2+}][CN^-]^6}$$

$$K_2 = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(H_2O)_6^{3+}][CN^-]^6}$$

car l'activité de l'eau est 1 (solvant).

IV-2.3) on a unité du potentiel à l'équilibre

$$\Rightarrow E_2 = E_1$$

$$\Rightarrow E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(H_2O)_6^{3+}]}{[Fe(H_2O)_6^{2+}]} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$\Rightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}][Fe(H_2O)_6^{2+}]}{[Fe(CN)_6^{4-}][Fe(H_2O)_6^{3+}]}$$

$$\frac{K_2}{K_1}$$

$$\Rightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{K_2}{K_1}$$

$$IV-2.4) \Rightarrow \frac{K_2}{K_1} = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}} = 10^{\frac{0,77 - 0,35}{0,06}} = 10^7$$

$$\Rightarrow K_2 \gg K_1$$

⇒ B ($Fe(CN)_6^{3-}$) est beaucoup plus stable que A ($Fe(CN)_6^{4-}$).

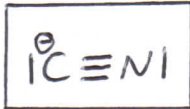
IV-3.1) $KFe_2(CN)_6 \rightleftharpoons K^+, 6 CN^-, Fe^{2+}, Fe^{3+}$
(globalement neutre)

⇒ le fer est présent pour moitié au degré d'oxydation +II et " " " " " " " " +III

IV-3.2)



CN⁻ :



* La géométrie de cet ion est nécessairement linéaire car il n'est constitué que de 2 atomes !!

* les électrons susceptibles d'être engagés dans une liaison chimique sont le doublet porté par le carbone (le doublet non liant).

Si on considère le carbone comme l'atome central, ça sera du type linéaire (AX₂ : X-A-X)

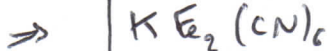
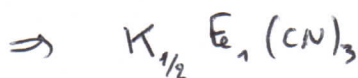
⇒ les e⁻ susceptibles d'être engagés dans une liaison chimique lors de la formation d'un complexe avec le fer seront alignés avec l'ion CN⁻.

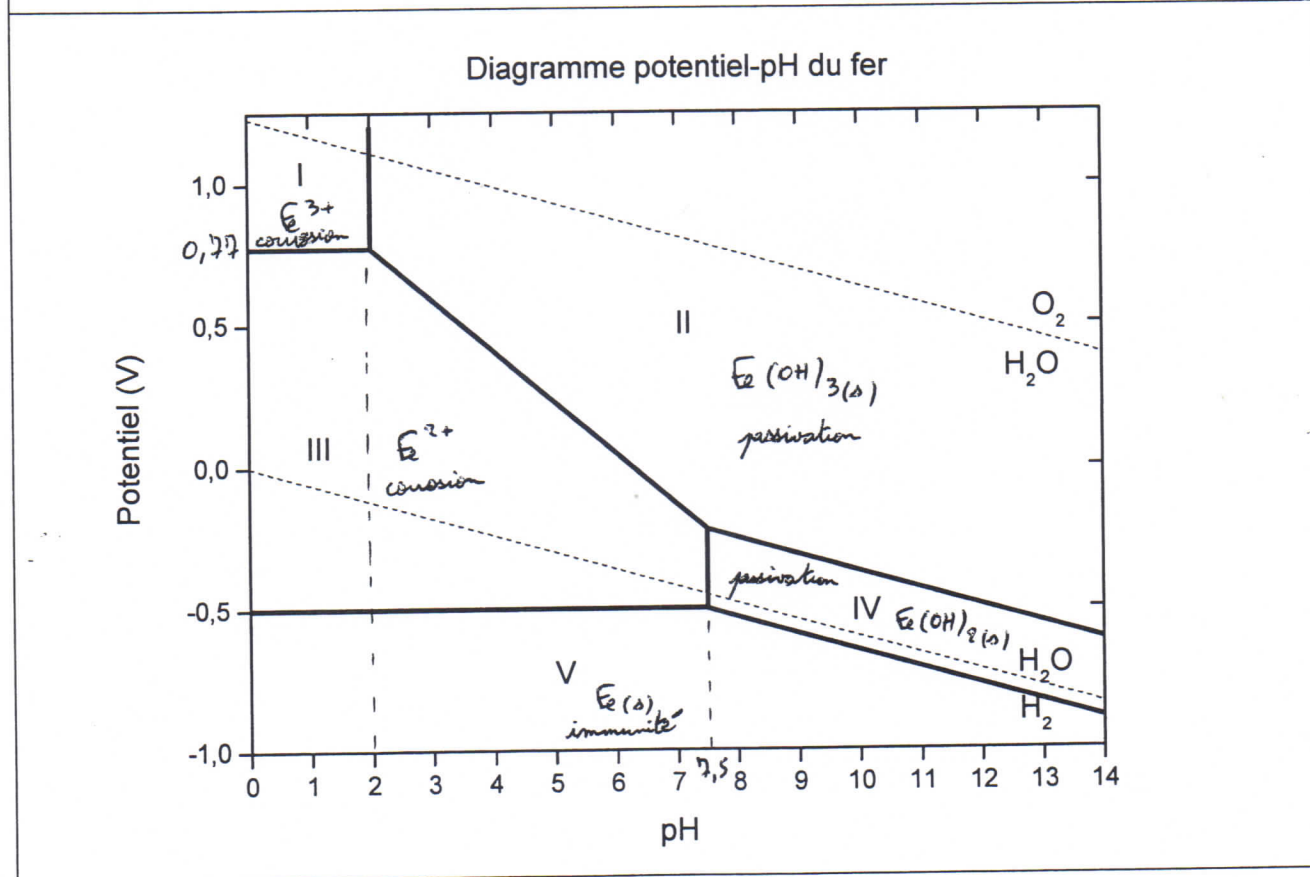
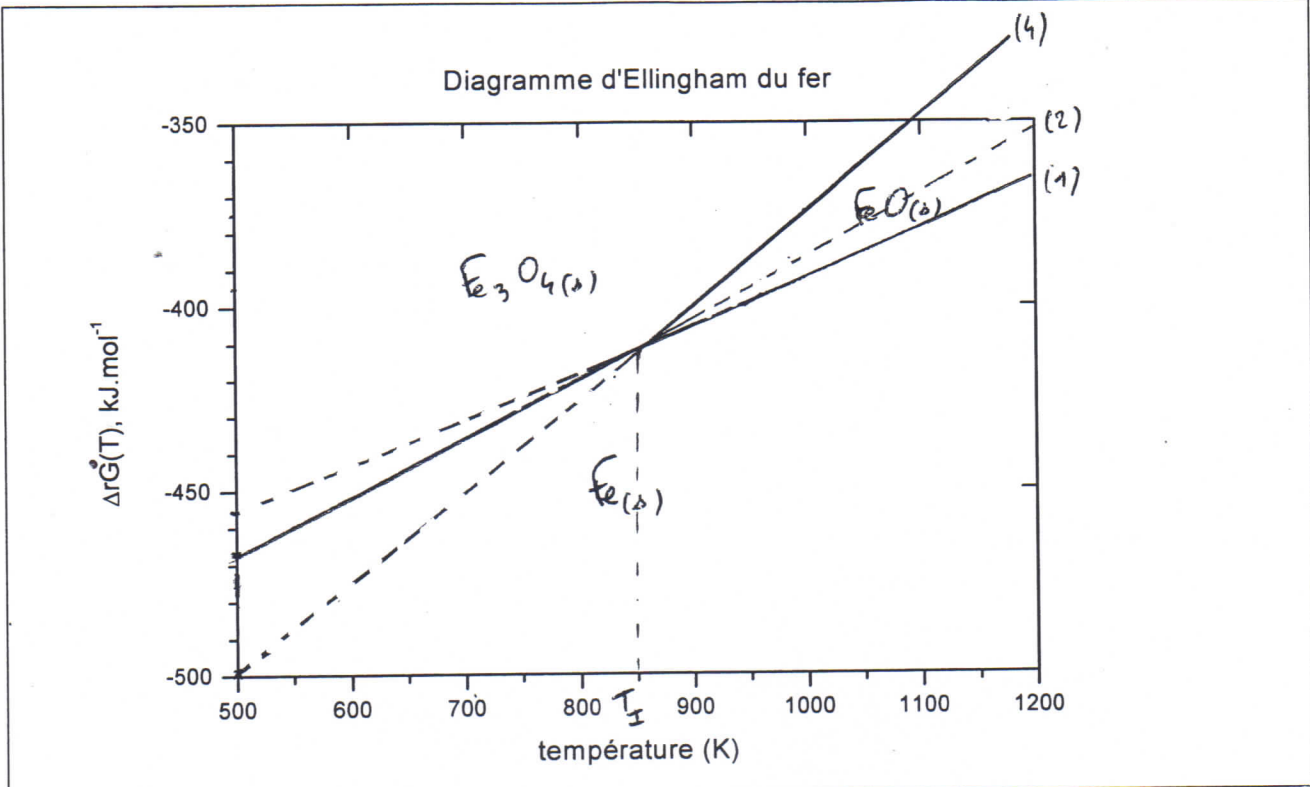
IV-3.3) Dans une maille :

$$\begin{aligned} * \text{ fer} : 8 \text{ sommets} \times \frac{1}{8} &= 1 \\ &\uparrow \\ &\text{appartient à 8 mailles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \text{ cyanure} : 12 \text{ arêtes} \times \frac{1}{4} &= 3 \\ &\uparrow \\ &\text{appartient à 4 mailles} \end{aligned}$$

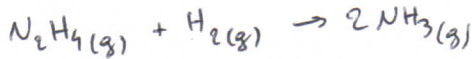
$$\begin{aligned} * \text{ potassium} : 6 \text{ faces} \times \frac{1}{6} \text{ des faces} \times \frac{1}{2} &= \frac{1}{2} \\ &\uparrow \\ &\text{appartient à 2 mailles} \end{aligned}$$





DEUXIEME PROBLEME: Décomposition de l-hydrazine

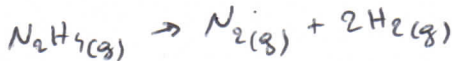
1) * réaction (1) seule:



EI	n_0	n_0	0
EF	0	0	$2n_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

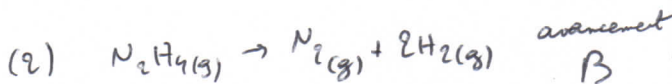
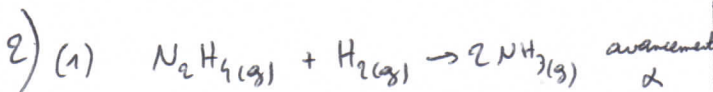
⇒ uniquement NH_3 : $n_{\text{NH}_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

* réaction (2) seule:



EI	n_0	0	n_0
EF	0	n_0	$3n_0$

⇒ $n_{\text{N}_2} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n_{\text{H}_2} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$



$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{N}_2\text{H}_4} = n_0 - \alpha - \beta = 0 \Rightarrow \beta = n_0 - \alpha \\ n_{\text{H}_2} = n_0 - \alpha + 2\beta \quad \uparrow \text{décomposition totale} \\ n_{\text{NH}_3} = 2\alpha \\ n_{\text{N}_2} = \beta \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \\ n_{\text{H}_2} = n_0 - \alpha + 2\beta = n_0 - \alpha + 2(n_0 - \alpha) \\ \quad = 3n_0 - 3\alpha \\ n_{\text{NH}_3} = 2\alpha \\ n_{\text{N}_2} = \beta = n_0 - \alpha \end{cases}$$

$$\Rightarrow n_{\text{total}(\text{g})} = 0 + (3n_0 - 3\alpha) + (2\alpha) + (n_0 - \alpha)$$

$$\Rightarrow n_{\text{total}(\text{g})} = 4n_0 - 2\alpha = 2(2n_0 - \alpha)$$

équation d'état des GP: $PV = nRT$

$$\Rightarrow PV = 2(2n_0 - \alpha)RT$$

$$\Rightarrow \alpha = 2n_0 - \frac{PV}{2RT}$$

$$3) \alpha = 2 \times 1,00 \cdot 10^{-2} - \frac{100251 \times 2,315 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,314 \times (427 + 273)}$$

$$\Rightarrow \alpha = 6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \ll n_0$$

$$\Rightarrow \beta = n_0 - \alpha \approx n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

⇒ la réaction (2) est prépondérante.

$$4) P_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} P = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{total}(\text{g})}} P = \frac{2\alpha}{2(2n_0 - \alpha)} P$$

$$\Rightarrow P_{\text{NH}_3} = 307 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{total}(\text{g})}} P = \frac{3n_0 - 3\alpha}{2(2n_0 - \alpha)} P$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = 750 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}(\text{g})}} P = \frac{n_0 - \alpha}{2(2n_0 - \alpha)} P$$

$$\Rightarrow P_{\text{N}_2} = 2,50 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$5) K^\circ = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{O}_2}^2} = 1,12 \cdot 10^4$$

équilibre: $K^\circ = Q_r$

loi d'action des masses: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(427^\circ\text{C}) = -8,314 \times (427 + 273) \ln 1,12 \cdot 10^4 = -5,43 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(427^\circ\text{C}) = -54,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6) a) La relation qui permet d'obtenir κ°
($\kappa^\circ = Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$) fait intervenir les
activités a_i qui ne sont pas rigoureusement
égales à $\frac{P_i}{P^\circ}$ pour un gaz réel (gaz non
parfait).

b) Ici, les pressions partielles sont relative-
ment faibles, donc le comportement des
gaz est proche de celui d'un gaz parfait,
d'où l'approximation acceptable $a_i \approx \frac{P_i}{P^\circ}$.

$\rightarrow D_r G^\circ (497^\circ\text{C})$ calculée est proche de la
valeur tabulée.

TROISIEME PROBLEME: Etude de l'équilibre

de Boudouard: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2 \text{CO}(\text{g})$

$$1) Q_r = \frac{a_{\text{CO}(\text{g})}^2}{a_{\text{C}(\text{s})} a_{\text{CO}_2(\text{g})}}$$

$$2) a_{i(\text{g})} = \frac{P_i}{P^0} \quad \text{et } a_{\text{C}(\text{s})} = 1 \quad (\text{solide seul dans sa phase})$$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^0}$$

$$3) \Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{s}))$$

(état standard de référence)

$$= 2 \times (-110,5) - (-393,5)$$

$$\Delta_r H^\circ = 172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction est:

\rightarrow endothermique dans le sens 1

\rightarrow exothermique dans le sens 2

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{C}(\text{s}))$$

$$= 2 \times 197,6 - 213,7 - 5,7$$

$$\Delta_r S^\circ = 175,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ > 0, \text{ OK car } \sum_i \nu_i(\text{g}) = 2 - 1 = 1 > 0$$

\Rightarrow + de gaz à droite qu'à gauche

\Rightarrow " désordre " "

\Rightarrow " entropie " "

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0$$

$$4) \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 172,5 - 298 \times 175,8 \cdot 10^{-3}$$

$$= 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

loi d'action des masses: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-120 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

$$\Rightarrow K^\circ = 8,82 \cdot 10^{-22} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

$$5) \alpha) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

Initialement, il n'y a pas de CO $\Rightarrow P_{\text{CO}} = 0$

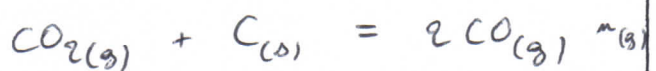
$$\Rightarrow Q_r = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^0} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G \rightarrow -\infty$$

$\Delta_r G(t=0) < 0 \Rightarrow$ la réaction se fait spontanément dans le sens 1 pour former CO.

$$B) \text{ Toutefois, } K^\circ = 8,82 \cdot 10^{-22} \ll 1$$

\Rightarrow on fait l'hypothèse (validée ultérieurement) que l'avancement est très faible, c'est-à-dire que l'équilibre est très déplacé vers la gauche.



$$\text{EI } 0,10 \quad \text{encés} \quad 0 \quad 0,10$$

$$\text{EF } 0,10 - \xi \quad \text{encés} \quad 2\xi \quad 0,10 + 2\xi$$

hypothèse: $\xi \ll 0,10 \text{ mol}$

À l'équilibre, $Q_r = K^\circ$

$$\Rightarrow \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^0} = \frac{\pi_{CO}^2 P^2}{\pi_{CO_2} P P^0} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{n(g)}\right)^2 P}{\frac{n_{CO_2}}{n(g)} P^0}$$

$$= \frac{(2g)^2}{(0,10-g)} \frac{P}{n(g) P^0} = \frac{4g^2}{0,10-g} \frac{RT}{VP^0}$$

$$= K^0$$

$$\Rightarrow g = \sqrt{\frac{K^0 VP^0_{0,10}}{4RT}} = \sqrt{\frac{8,82 \cdot 10^{-22} \times 10 \cdot 10^3 \times 10^5}{4 \times 8,314 \times 298}}$$

$$\Rightarrow g = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

$\Rightarrow g \ll 0,10 \text{ mol} \Rightarrow$ l'hypothèse est validée

$$P_{CO_2} = \frac{(0,10-g) RT}{V} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{CO_2} = 0,25 \text{ bar}$$

$$P_{CO} = \frac{2g RT}{V} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$$

$$P_{CO} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ bar}$$

$$b) \times) Q_n = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^0} \text{ or } P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow Q_n = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2}} \frac{RT}{VP^0}$$

De plus, $T = c^k \Rightarrow K^0(T) = c^k$

\rightarrow si on ajoute $CO(g)$, $n_{CO} \uparrow$
 $n_{CO_2} = c^k \rightarrow Q_n \uparrow$

$\Rightarrow Q_n$ devient supérieur à K^0 (on partait d'un état d'équilibre $Q_n = K^0$)

$$\Rightarrow \Delta_n G = RT \ln \frac{Q_n}{K^0} > 0 \text{ (car } Q_n > K^0)$$

\Rightarrow évolution dans le sens 2, sens de

consommation de $CO(g)$, on a une loi de modulation

* si on ajoute $C(s)$, Q_n est inchangé, pas d'évolution de l'équilibre.

* si on ajoute $N_2(g)$, Q_n est inchangé, pas d'évolution de l'équilibre.

$$B) Q_n = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^0} = \frac{\pi_{CO}^2 P^2}{\pi_{CO_2} P P^0} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{n(g)}\right)^2 P}{\frac{n_{CO_2}}{n(g)} P^0}$$

$$Q_n = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2} n(g)} \frac{P}{P^0}$$

On ajoute $N_2 \Rightarrow n(g) \uparrow$, $n_{CO} = c^k$,
 $n_{CO_2} = c^k$, $P = c^k \Rightarrow Q_n \downarrow$

$$T = c^k \Rightarrow K^0(T) = c^k$$

$$\Rightarrow Q_n < K^0 \Rightarrow \Delta_n G = RT \ln \frac{Q_n}{K^0} < 0$$

\Rightarrow évolution dans le sens 1

d) * D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de T (à P et composition constantes) fera évoluer l'équilibre dans le sens endothermique, ici le sens 1 (car $\Delta_n H^0 > 0$).

\Rightarrow évolution dans le sens 1

* relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_n H^0}{RT^2}$

$$\Rightarrow \ln \frac{K^0(800K)}{K^0(298K)} = \frac{\Delta_n H^0}{R} \left[-\frac{1}{800} + \frac{1}{298} \right]$$

$$\Rightarrow K^0(800K) = 8,31 \cdot 10^{-3} \gg K^0(298K)$$

\Rightarrow on a bien évolution de l'équilibre dans le sens 1 par une élévation de température.

e) D'après la loi de Le Chatelier, une élévation de P (à T et composition constantes) fera

évaluer l'équilibre dans le sens qui s'accom-
 pagne d'une diminution de la quantité de
 gaz, ici le sens 2 car $\sum_i \nu_i(g) = 2 - 1 > 0$

⇒ évolution dans le sens 2

$$P_7: Q_n = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2} n_{O_2}} \frac{P}{P^0} \Rightarrow Q_n \nearrow$$

$\underbrace{\quad}_{c=}$ $\underbrace{\quad}_{P \nearrow}$

$$\pi^0(T) = c^{\frac{b}{c}} \quad (T = c^{\frac{b}{c}})$$

$$\Rightarrow Q_n > \pi^0 \Rightarrow \Delta_n G = RT \ln \frac{Q_n}{\pi^0} > 0$$

⇒ évolution dans le sens 2.

7) Pour tous les cas de la question 6),
 on aura des déplacements d'équilibre

(et pas des ruptures d'équilibre) car:

variance $\nu = \text{nb de variables intensives} - \text{nb de}$
 relations entre ces variables

$$P, T, x_c, x_{CO}, x_{CO_2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi^0(T) = Q_n \\ x_c = 1 \\ x_{CO} + x_{CO_2} = 1 \end{array} \right.$$

$$\nu = 5 - 3 = 2$$

⇒ on peut fixer librement P et T sans
 rompre l'équilibre.

QUATRIEME PROBLEME: Cinétique
d'hydrolyse du 2-chloro 2-méthyl propane

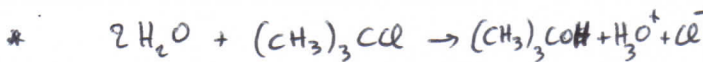
1) * Par définition: $v = \frac{1}{V_i} \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{d[(CH_3)_3CCl]}{dt}$
 $= -\frac{dC}{dt}$

* H_2O est le solvant, il est en très large excès, on a réalisé une dégénérescence de l'ordre.

Or la cinétique est supposée d'ordre 1, donc $v = k[(CH_3)_3CCl]^1 = kC$

* $\Rightarrow -\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \frac{dC}{C} = -k dt$

$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt$ $C = C_0 e^{-kt}$



t=0	excès	C_0	0	0	0
t	excès	$C = C_0 - x$	x	x	x

(avec $x = C_0 - C$)

$\Rightarrow [H_3O^+] = [Cl^-] = x = C_0 - C$
 $= C_0 (1 - e^{-kt})$

* $\sigma = 1000 \sum_i \lambda_i^\circ |z_i| C_i$

$\sigma = 1000 (\lambda^\circ(H_3O^+) \times 1 \times [H_3O^+] + \lambda^\circ(Cl^-) \times 1 \times [Cl^-])$

$\sigma = 1000 (\lambda^\circ(H_3O^+) + \lambda^\circ(Cl^-)) C_0 (1 - e^{-kt})$

* $\Rightarrow \sigma_\infty = 1000 (\lambda^\circ(H_3O^+) + \lambda^\circ(Cl^-)) C_0$
 $(e^{-kt} \rightarrow 0 \text{ quand } t \rightarrow \infty)$

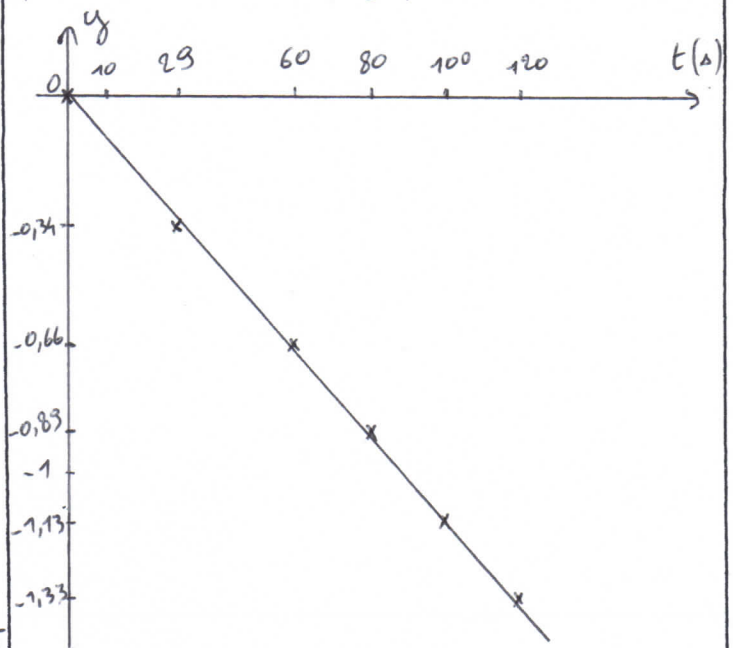
* $\Rightarrow \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = \frac{C_0 - C_0(1 - e^{-kt})}{C_0} = e^{-kt}$

* or $C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow e^{-kt} = \frac{C}{C_0}$

* $\Rightarrow \frac{C}{C_0} = \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$

* or $\ln \frac{C}{C_0} = -kt \Rightarrow \ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = -kt$

2) On trace $y = \ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} \right)$ en fonction de t:



* On obtient une droite, ce qui valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1.

* On obtient une droite de pente:

$\approx \frac{-1,13}{100} \approx -1,1 \cdot 10^{-2} \Delta^{-1}$

$= -k$

$\Rightarrow k = 1,1 \cdot 10^{-2} \Delta^{-1}$