Exercice T-2 :

On considère la réaction : $CaCO_3$ (s) ⇆ CaO(s) +CO_2 (g)

1) Quels sont les noms usuels de CaO et $CaCO_3$? Quelles sont leurs utilisations industrielles ?

2) On donne les pressions suivantes à l'équilibre : P(1000 K) = 0,119 et P(1200 K) = 4,25 bar. Calculer ΔrH° et ΔrS°, supposés indépendants de T.

3) On donne P(1080 K) = 0,583. Vérifier que cela correspond.

4) Dans une enceinte initialement vide de volume de V = 40 L maintenue à 1080 K, on place 1 mol de CaO(s) .

a) On ajoute n mol de CO_2 (g). Rien ne se passe avant qu'on atteigne la pression d'´equilibre. Pourquoi ?

b) Calculer n minimal pour atteindre la pression d'équilibre.

c) Calculer n maximal pour rester à la pression d'équilibre.

Exercice T-4 :

Le but de cet exercice est d'étudier la combustion du charbon afin, par exemple, de produire de l'électricité.

1. Écrire la réaction de combustion du charbon et calculer son enthalpie standard ΔrH°(à 298 K).

2. De l'air à 500 °C entre dans un four à même température et réagit sur du charbon en excès. Estimer la température des gaz sortant après réaction.

3. La réaction permet-elle de chauffer aussi l'air rentrant ?

4. Quelle quantité de charbon faut il alors brûler dans la centrale au charbon pour produire 1 kW.h ?

Quelques données utiles :

- à 298 K, $\Delta_f H°(CO_2\ (g)) = -393{,}5$ kJ.mol^{-1}
- Cp°(Gaz Parfait Diatomique) = 32 J.K^{-1}.mol^{-1}
- Cp°(CO_2 (g)) = 51 J.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 1 A-2 + Ciné

1) Tracer et remplir le diagramme de O_2. Représenter les orbitales moléculaires et les nommer.

2) Donner la formule de Lewis de O_2^{2-}

Est-elle en accord avec le diagramme des OM ?

3) d(OO) = 121 pm pour O_2

d(OO) = 146 pm pour O_2^{2-}

Ces valeurs sont-elles en accord avec le diagramme ?

Que peut-on prévoir pour O_2^- ?

4) (1) $O_2^- + SOD \rightarrow O_2 + SOD^-$ k_1

(2) $O_2^- + SOD^- \rightarrow O_2^{2-} + SOD$ k_2

Donner la réaction de dismutation de O_2^-

Justifier qu'il s'agit d'une réaction de dismutation

Donner la constante d'équilibre en fonction des potentiels standards

5) Donner les vitesses de disparitions de O_2^- et de SOD^-

6) SOD^- ne s'accumule pas

Etablir une relation entre k_1, k_2, [SOD^-] et [SOD]

Exercice Ciné-1 : La décomposition thermique du pentaoxyde de diazote

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

a lieu selon de mécanisme suivant:

$N_2O_5(g) \leftrightarrows NO_2(g) + NO_3(g)$ (k_1, k_{-1})

$NO_2(g) + NO_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g) + NO(g)$ (k_2)

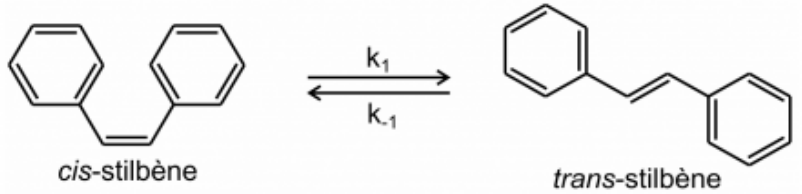
$NO(g) + N_2O_5(g) \rightarrow 3\ NO_2(g)$ (k_3)

1) Pourquoi n'envisage-t-on pas les réactions inverses de (2) et (3)?

2) Montrer qu'au prix d'hypothèses qu'on explicitera, le mécanisme ci-dessus est compatible avec une réaction d'ordre global égal à 1.

Exercice Ciné-4:

On étudie dans ce problème la cinétique d'isomérisation du stilbène.



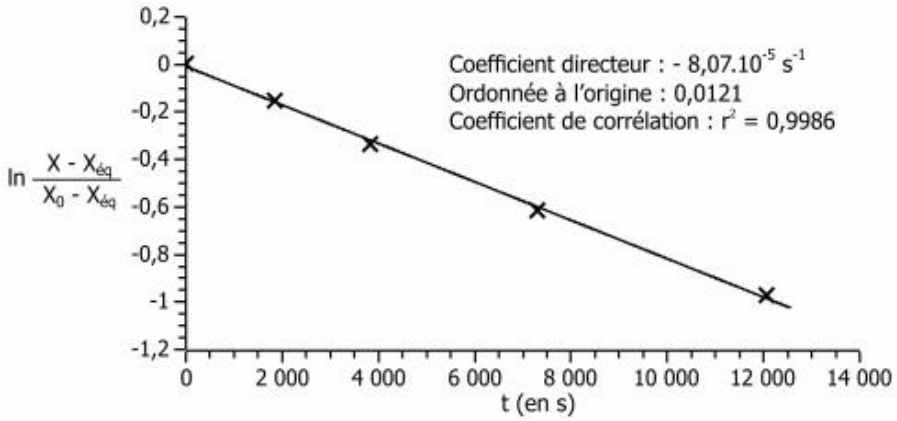
temps t (en s)	0	1 830	3 816	7 260	12 006	∞
% isomère *cis*	100	88,1	76,3	62	48,5	17

La concentration initiale en isomère *cis* est notée $[cis]_0$ et à un instant t quelconque elle vaut $[cis]_t$. La concentration initiale en isomère *trans* est nulle.

1. A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la loi de vitesse de disparition de l'isomère *cis* en fonction de k_1, k_{-1}, $[cis]_0$ et $[cis]_t$
2. Définir le pourcentage X en isomère *cis*. Établir l'équation différentielle suivante :

$$dX/dt = -(k_1+k_{-1})X + 100k_{-1}$$

3. Quel est le pourcentage $X_{éq}$ en isomère *cis* à l'équilibre ? Quel est celui en isomère *trans* ?
4. On donne ci-dessous l'évolution de $\ln((X-X_{éq})/(X_0-X_{éq}))$ en fonction du temps (croix) et la régression linéaire associée (ligne). Ces résultats sont-ils en accord avec la question 2 ?
5. Quelle grandeur thermodynamique peut-on mettre en évidence ici ?
6. En déduire les valeurs de k_1 et de k_{-1}.



Exercice cristallo-2

Le titane cristallise avec l'oxygène et le plomb. Les atomes de plomb occupent les sommets du cube, ceux d'oxygène sont au centre des faces et le titane est au centre du cube.

1. Dessiner la maille.
2. Donner la formule du cristal.
3. Donner la coordinence Ti/O et Pb/O.
4. Calculer le paramètre de maille.

Données :

Elément	Pb	Ti	O
Rayon ionique (pm)	119	61	140