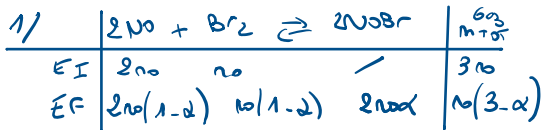


Ex T-1 :



*Penser à introduire  $\alpha$  ne connaissant pas mo!  
ne va pas en définit de la densité d'1 gaz.*

$$d = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}} = \frac{2n_0(1-\alpha)(M(N)+M(O)) + 2n_0(1-\alpha)M(Br) + 2n_0\alpha(M(O)+M(N)+M(Br))}{n_0(3-\alpha) \cdot 29}$$

$$= \frac{2(M(N)+M(O)+M(Br))}{29 \times (3-\alpha)} = \frac{2 \times 110}{29(3-\alpha)} = 3,2$$

$\Rightarrow$  on trouve  $\alpha = 0,63$

On peut aussi trouver  $K$  en exprimant  $Q$ .

$$K = Q_{eq} = \frac{m(NOBr)^2}{m(NO)^2 m(Br_2)} \frac{G_3}{m_{tot}} \frac{P^0}{P} = \frac{4\alpha^2(3-\alpha)P^0}{(1-\alpha)^3 P}$$

AN  $K = 18,4$

2/ Si on  $\uparrow P$  à  $T$  coh.  $Q \downarrow$  et  $K$  reste constante donc  $Q_F < Q_I = K_I = K_F$

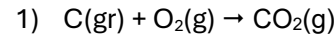
$$\Rightarrow \Delta_r G_F = RT \ln \frac{Q_F}{K_F} < 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

*évolue de le sens direct! on s'attend à ce que  $\alpha \uparrow$*

Quantitativement, on a toujours  $K = 18,4 = \frac{\alpha^2(3-\alpha)P^0}{(1-\alpha)^3 P}$  avec  $P = 1,1 P^0$

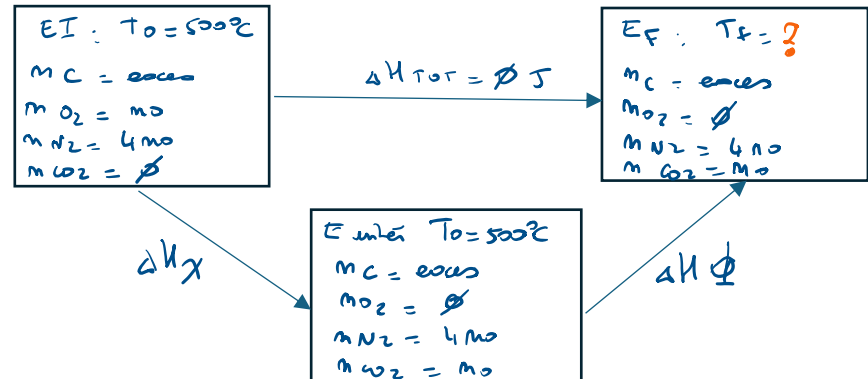
On résout le polynôme du 3<sup>ème</sup> degré et on trouve  $\alpha = 0,64$  ( $\alpha$  a bien légal  $\uparrow$ ).

Ex T-2 :



$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}$

2) Ça sent le calcul de température de flamme :



La transformation est considérée comme adiabatique isobare :  $\Delta H_{tot} = 0$

Or  $\Delta H_x = \Delta_r H^\circ \times \xi = n_0 \times \Delta_r H^\circ$  et  $\Delta H_\phi = n_0(4 \times C_p(N_2) + C_p(CO_2)) \times (T_F - T_0)$

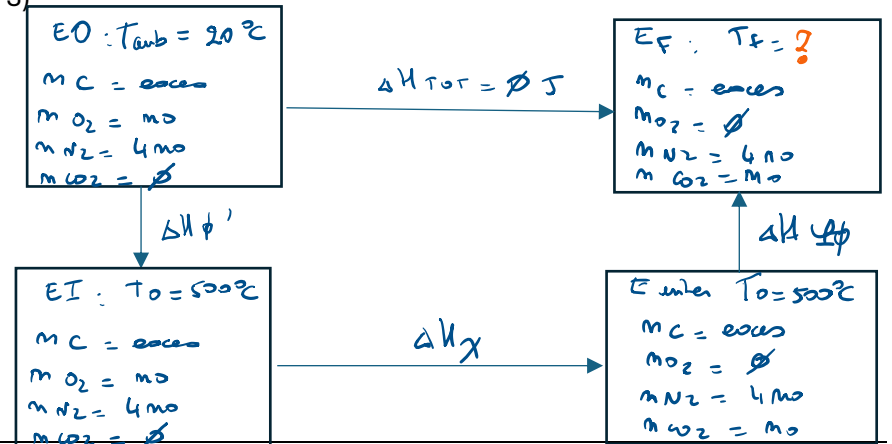
Donc :  $0 = n_0 \times \Delta_r H^\circ + n_0(4 \times C_p(N_2) + C_p(CO_2)) \times (T_F - T_0)$

$\Rightarrow T_F = T_0 - \Delta_r H^\circ / (4 \times C_p(N_2) + C_p(CO_2)) = 2.70 \cdot 10^3 \text{ °C}$

En réalité cette température est surestimée car on a négligé :

- Les pertes thermiques
- L'échauffement du charbon restant
- L'échauffement du réacteur

3)



## Correction Rev 4

On ajoute 1 étape physique d'échauffement des réactifs de  $T_{amb}$  à  $T_0$  :

$$\Delta H_{\phi}' = n_0(4 \times Cp(N_2) + Cp(O_2)) \times (T_0 - T_{amb}) = n_0(5 \times Cp(\text{Diatom})) \times (T_0 - T_{amb})$$

Et on a encore  $0 = \Delta H_{\phi}' + n_0 \times \Delta rH^{\circ} + n_0(4 \times Cp(N_2) + Cp(CO_2)) \times (T_F' - T_0)$

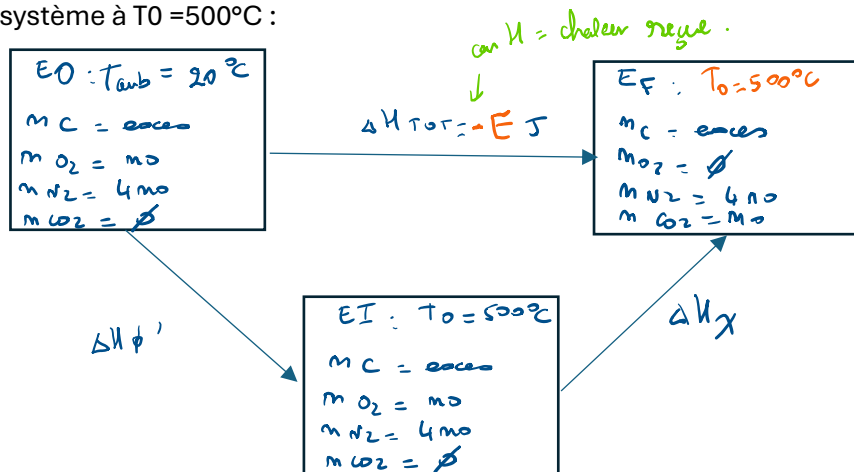
Alors  $T_F' = T_0 - \Delta rH^{\circ} / (4 \times Cp(\text{diatom}) + Cp(CO_2)) - (5 \times Cp(\text{Diatom})) \times (T_0 - T_{amb}) / (4 \times Cp(\text{diatom}) + Cp(CO_2))$

**$T_F' = 2.27 \cdot 10^3 \text{ °C} > 500 \text{ °C}$**

Donc la réaction est auto-entretenue : la chaleur dégagée par la réaction permet d'échauffer les gaz entrants.

4)  $E = 1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 10^3 \text{ W} \cdot \text{h} = 10^3 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{h} = 3600 \cdot 10^3 \text{ J} = 3.60 \cdot 10^6 \text{ J}$

On veut que l'excès d'énergie permette de produire E tout en gardant le système à  $T_0 = 500 \text{ °C}$  :



Alors  $-E = n_0(5 \times Cp(\text{Diatom})) \times (T_0 - T_{amb}) + n_0 \times \Delta rH^{\circ}$

$\Rightarrow n_0 = -E / (5 \times Cp(\text{Diatom})) \times (T_0 - T_{amb}) + \Delta rH^{\circ} = 11.4 \text{ mol}$

**Soit  $m = 136 \text{ g}$**

Cette masse est là sous-estimée .

**T-3 :**

1.

I : 1 phase gazeuse ( $H_2O + NH_3$ )<sup>V</sup>

III : 1 phase liquide ( $H_2O + NH_3$ )<sup>L</sup>

II : 1 phase liquide ( $H_2O + NH_3$ )<sup>L</sup> + 1 phase gazeuse ( $H_2O + NH_3$ )<sup>V</sup>

a : courbe de rosée      b : courbe d'ébullition

2. Paramètres intensifs de description : 6 : ( $P, T, x_{H_2O}^l, x_{NH_3}^l, x_{H_2O}^g, x_{NH_3}^g$ )

Relations entre ces paramètres : 4

$$x_{H_2O}^l + x_{NH_3}^l = 1P_{H_2O}^{\square} + P_{NH_3}^{\square} = P$$

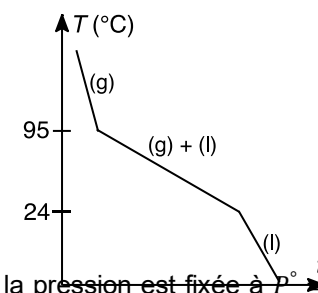
$$H_2O(l) = H_2O(g) : K_1 = \frac{P_{H_2O}^{\square}}{x_{H_2O}^l P^{\circ}}$$

$$NH_3(l) = NH_3(g) : K_1 = \frac{P_{NH_3}^{\square}}{x_{NH_3}^l P^{\circ}}$$

Variance :  $v = 6 - 2 - 2 = 2$

Nombre de degrés de liberté :  $v' = v - 1 = 1$  car la pression est fixée à  $P = 1 \text{ bar}$ , de sorte que la température peut encore varier pendant cette phase de refroidissement isobare.

Cependant le refroidissement est moins rapide car la liquéfaction est exothermique



3. On se place sous une pression  $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$  à  $T = 20 \text{ °C}$ , à l'équilibre liquide/vapeur. D'après le théorème de l'horizontale, la fraction massique de l'eau en phase liquide est :  $w_{H_2O}^l \approx 0,68$  (courbe d'ébullition). Si la masse d'eau en phase liquide est  $m_{H_2O}^l = 1 \text{ 000 g}$ , la masse totale de la phase liquide est :

est :  $m^l = \frac{m_{H_2O}^l}{w_{H_2O}^l}$ , donc la masse d'ammoniac dissoute est :

$$m_{NH_3}^l = w_{NH_3}^l \cdot m^l = \frac{1 - w_{H_2O}^l}{w_{H_2O}^l} \cdot m_{H_2O}^l \approx 4,7 \times 10^2 \text{ g} :$$

**on dissout environ 470 g d'ammoniac dans 1 000 g d'eau à 20 °C sous  $P^{\circ}$ .**

4. Donc pour 1L de solution  $m^l = 900 \text{ g}$  et  $m_{NH_3}^l = w_{NH_3}^l \cdot m^l =$

$$0,32 \times 900 = 288 \text{ g}$$
 soit  $n(NH_3) = 288/17 = 17 \text{ mol}$

On a donc une solution de  $NH_3$  à  $C_0 = 17 \text{ mol/L}$  !!!

	$NH_3$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+$	+	$HO^-$	$K = K_e / K_a$
EI	$C_0$		Ex	0			0	
EF	$C_0 - \xi$		Ex	$\xi$			$\xi$	
EF <sub>H</sub>	$\approx C_0$		Ex	$\varepsilon$			$\varepsilon$	H : peu avancé

D'où  $\varepsilon = w = \sqrt{C_0 \times \frac{K_e}{K_a}} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \ll C_0$

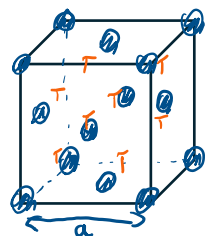
Alors **pH = pKe + logw = 12.2**

pH > 7.5 : donc APE négligeable

Cette valeur est à prendre avec des pincettes ! car avec une valeur de  $C_0$  aussi grande, il est difficile de considérer la solution comme idéale, on a alors  $a(NH_3) \neq C_0$  !!!

**Cr-1 :**

1)



● atome de base  
 T site tétraédrique sur les  $\frac{1}{4}$  de gr. diagon  
 Donc au **centre des 1/8<sup>ème</sup> de cube** d'arête a/2  
 Il y a donc **8×1=8 sites T** par maille

Tangence des atomes de base :  $\frac{1}{2}$  diagonale d'1 face :  $a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2R$

Tangence site T et atome de base :  $\frac{1}{4}$  grande diagonale :  $a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r_T$

Alors  $\frac{r_T}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$

2) a)  $Z(U^{4+}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  et  $Z(O^{2-}) = 8$ , donc  $U_4O_8$  soit  $UO_2$   
 La structure est bien électriquement neutre

b) contact anion cation sur  $\frac{1}{4}$  de la grande diagonale :

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_-$$

⇒ on trouve **a = 550 pm**

1 cation est en contact avec 8 anions

1 anion est en contact avec 4 cations (au centre d'1 site tétraédrique : 4 sommets)

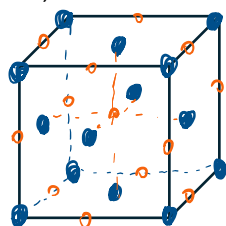
c)  $\rho = \frac{4M(U) + 8M(O)}{Na \times a^3} \times 10^{-3} = 10.8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , soit **d=10.8**

**Cr-2 :**

1) Ti :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Les no de Ti possible sont 0, +I ([Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>2</sup>), +II ([Ar]3d<sup>2</sup>), +III ([Ar]3d<sup>1</sup>) et la plus stable +IV ([Ar])

2)



●  $O^{2-}$  ●  $Ti^{2+}$   
 Les sites octaédriques sont au milieu des 8 arêtes  
 Et 1 au centre de la maille  
 $Z(Ti) = 12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4$   
 $Z(O^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

$$\rho = \frac{4M(Ti) + 4M(O)}{Na \times a^3} \times 10^{-3} = 5.73 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$
, soit **d=5.73**

c) contact anion cation sur  $\frac{1}{2}$  de l'arête :

$$\frac{a_{ion}}{2} = r_+ + r_-$$

⇒ on trouve **a<sub>ion</sub> = 432 pm**

On a donc  $a_{réel} < a_{ion}$  mais l'ordre de grandeur est respecté.

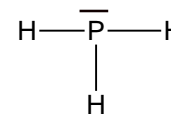
La liaison est donc **fortement ionique mais elle a un léger caractère covalent.**

**Ex A**

1)  $N_V = 5 + 3 \times 1 = 8$

⇒  $HO = \psi_4$  avec  $E(HO) = -10.54 \text{ eV}$  et  $BV = \psi_5$ ,  $E(BV) = 1.19 \text{ eV}$

2) La structure de Lewis indique 3 liaisons  $\sigma$  P-H représentées par les 3 OM  $\psi_{1,2,3}$  et un dnl sur P représenté par  $\psi_4$ .



3)  $PH_3$  est monodentate, cad qu'il ne se lit que par 1 atome au métal lors de la complexation. Il est de plus  $\sigma$ -donneur, cad qu'il est capable de partager 2 de ses e- (ceux de la HO) pour former une liaison  $\sigma$  entre M et  $PH_3$ .

4) No(Ni) = +II, car seuls les  $Cl^-$  sont des ligands anioniques

5) Bilan :  $RSH + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2SH$

