

ch01.

①  $S_i$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  structure externe identique à celle de C.  
 $S_i$  est tout simplement ajouté sous C ds le tableau de Mendeleïev.

② ③ Un atome dans un site tétraédrique a 4 plus proche voisins.  
↳ coordination : 4.

④ Diamant : cfc + 1 site tétraédrique sur 2.  
Sommet :  $8 \times \frac{1}{8}$     Faces :  $6 \times \frac{1}{2}$     sites T : 4. 8  
atomes par maille

⑤ Cube de côté  $a \rightarrow$  8 petits cubes de côté  $\frac{a}{2}$   
de diagonale  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$

Dans les sites T occupés, il y a un atome au centre au contact avec un atome à un sommet  $\Rightarrow 2r(S_i) = \frac{1}{2} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2}$      $r(S_i) = \frac{a\sqrt{3}}{8}$

⑥ Volume de la maille :  $V = a^3$   
Volume des 8 atomes :  $V_{at} = 8 \times \frac{4\pi}{3} r(S_i)^3$

↳ Compacité =  $\frac{V_{at}}{V} = \frac{32\pi}{3} \left(\frac{r(S_i)}{a}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$ .

② Analyse préliminaire :

\* Le nbr de moles gazeuses ne varie pas  $\Rightarrow$  Pression totale  $P_0$  constante

(E)  $\Rightarrow P_0 \approx 25 \text{ bars}$

$K_{I_2}$  et  $H_2$  produits en même temps, m<sup>e</sup> coefficient stoechiométrique.

$\hookrightarrow P_{I_2} = P_{H_2} = 3,1 \text{ bars}$

ce qui nous permet de calculer  $P_{HI} = 25 - 2(3,1) \approx 18,8 \text{ bars}$ .

Au départ :  $n_0$  mol de HI  
 A l'équilibre :  $n_0(1-\alpha)$  mol de HI  
 $\alpha$  : coefficient de dissociation  
 (G)  $\Rightarrow \alpha = 1 - \frac{P_{HI}}{P_0} \approx 25\%$

Puis  $K_1 = \frac{\alpha(H_2) \cdot \alpha(I_2)}{\alpha(HI)^2} = \frac{P(H_2) \cdot P(I_2)}{P(HI)^2} = \left(\frac{3,1}{18,8}\right)^2 \approx 2,72 \cdot 10^{-2}$

(B) On calcule le quotient de réaction  $Q$  au départ.

$Q(t=0) = \frac{\alpha(H_2) \cdot \alpha(I_2)}{\alpha(HI)^2} = \frac{n(I_2) \cdot n(H_2)}{n(HI)^2} = \frac{1}{4} = 0,25 > K$

EVOLUTION ULTERIEUR DANS SENS 2.  $\leftarrow 2.$

(C) Indice 1 pour 900 K, indice 2 pour 763 K

$K$  est une f<sup>o</sup> de  $T$  donc  $\Delta_r H^\circ > 0$  REACTION ENDO THERMIQUE FAVORISEE A HAUTE TEMPERATURE

Pour pouvoir achever les calculs, nous devons prendre l'hypothèse d'Ellingham.

$\hookrightarrow \begin{cases} \Delta_r G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1 = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G_2^\circ = -RT_2 \ln K_2 = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ \end{cases} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2 \ln(K_2/K_1)}{T_2 - T_1} \approx 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = \frac{R(T_2 \ln K_2 - T_1 \ln K_1)}{T_2 - T_1} \approx 93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(D)  $\Delta G$  : variation d'enthalpie libre d'un système lors d'une transformation.

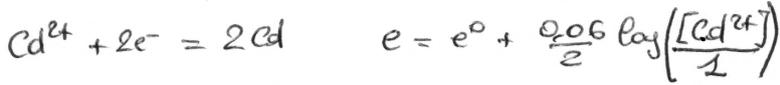
$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi}$  : pour un système réactionnel, variation de la f<sup>o</sup>  $G$  pour une variation de 1 mol de l'avancement.

$\Delta_r G^\circ = \frac{dG^\circ}{d\xi}$  : id mais ds les conditions standards.

ch04.

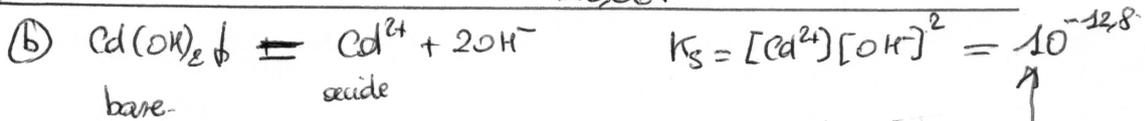
Cd et Cd(OH)<sub>2</sub> sont solides donc activité égale à 1.

Ⓐ ATT = -0,46 V N'EST PAS  $e^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$



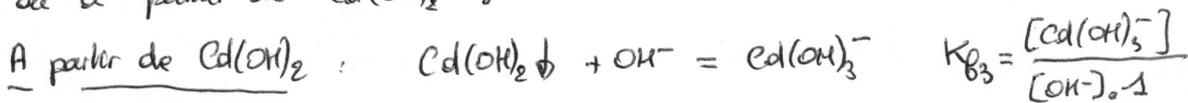
A la frontière  $e = e^\circ + \frac{0,06}{2} \log C_0 = -0,46 \text{ V}$   $e^\circ = -0,4 \text{ V}$

-0,06V

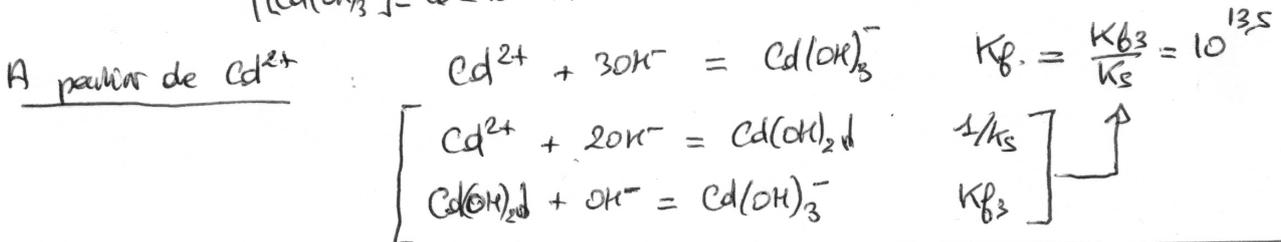


A la frontière verticale  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cd}^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ M} \\ \text{pH} = 8,6 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 8,6 = 5,4 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5,4} \text{ M} \end{array} \right.$

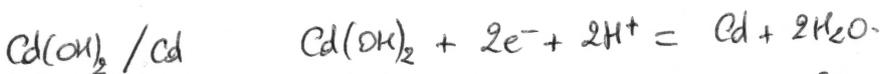
Ⓒ L'énoncé ne dit quelle réaction de formation : à partir de Cd<sup>2+</sup> ou à partir de Cd(OH)<sub>2</sub> ?



à la frontière  $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 11,3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2,7} \text{ M} \\ [\text{Cd}(\text{OH})_3^-] = C_0 = 10^{-2} \text{ M} \end{array} \right. \rightarrow \left[ K_{B3} = 10^{0,7} \right]$

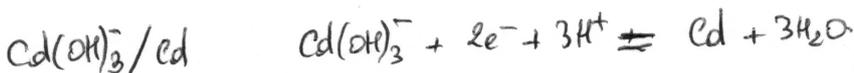


Ⓓ ATT : COMPLETER AVEC H<sup>+</sup>, PAS AVEC OH<sup>-</sup> - La référence (pH=0)



NERNST  $\rightarrow e = e^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = e^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) - 0,06 \text{ pH}$

PENTE -0,06



NERNST  $\rightarrow$  pente -0,09

Rem : les potentiels standard ne sont pas connus.

Ⓔ Si on ajoute la zone de stabilité de l'eau, on s'aperçoit que l'eau et Cd n'ont pas de zone commune Cd + eau  $\rightarrow$  forme oxydée + H<sub>2</sub>

Ds la zone de stabilité de Zn(OH)<sub>2</sub> ↓, on peut espérer une passivation.



ch07.

a) A l'équilibre, on a  $Q_{eq} = \frac{P(O_2)}{p^\circ} = K$ . On obtient donc en supposant l'équilibre atteint, ce qui n'est pas sûr :  $K=0,17$ .

b) On introduit la matière à volume et température constants.

Si on introduit BaO ou BaO<sub>2</sub>, il ne se passe rien (en négligeant le volume des phases solides devant celui de la phase gazeuse).

Si on introduit O<sub>2</sub>, la loi des GP indique que P(O<sub>2</sub>) augmente donc Q>K donc évolution ultérieure dans le sens 2 ou indirect.

c) Le tableau est en fait K en fonction de la température. On remarque que K(T) est une fonction croissante de T donc la réaction est endothermique ou  $\Delta_r H^\circ > 0$ . D'autre part, le bilan de matière gazeuse indique aussi  $\Delta_r S^\circ > 0$ .

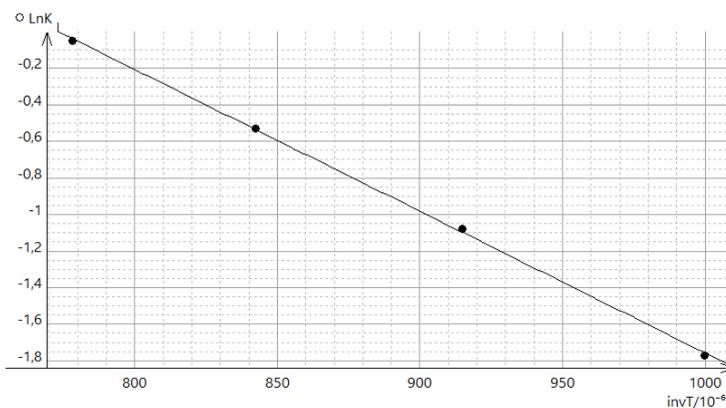
En se plaçant dans l'hypothèse (réaliste) d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ(T) = Cte1$  et  $\Delta_r S^\circ(T) = Cte2$  la loi de Guldberg-Waage donne :

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Ln(K) en fonction de (1/T) est une droite de pente  $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ .

On fait maintenant à la calculatrice ou ordi la régression linéaire :

theta	K	invT	LnK
727	0,170	0,001	-1,77
820	0,340	0,000915	-1,08
914	0,590	0,000842	-0,528
1,01·10 <sup>3</sup>	0,950	0,000778	-0,0513



On obtient :

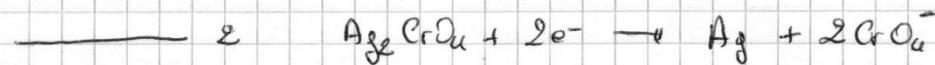
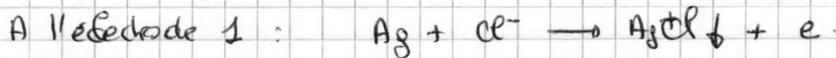
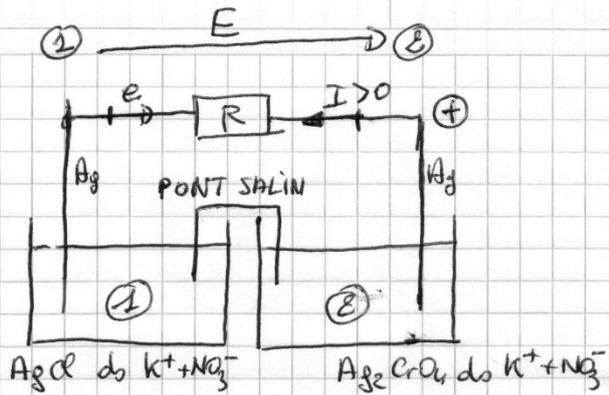
$$\ln(K) \approx a \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + b \quad \text{avec } a \approx -7800 \quad \text{et } b \approx 6$$

ce qui donne :

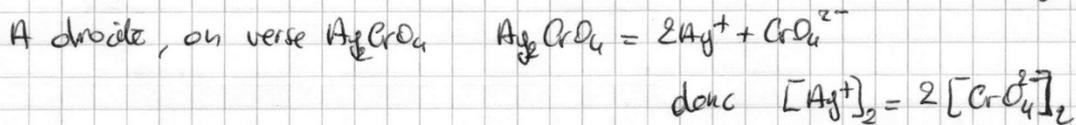
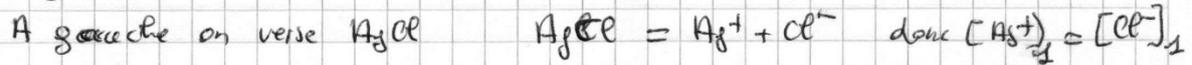
$$\Delta_r H^\circ \approx 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ \approx 50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les résultats qualitatifs de la question b sont vérifiés. La régression linéaire n'est pas fantastique donc ne pas prendre trop de chiffres significatifs.

ⓑ  $K^+, NO_3^-$  : ions pour assurer la conduction électrique dans la solution



ⓐ AVANT L'EXPERIENCE -



Donc Au DÉBUT DE L'EXPERIENCE

①  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$   $K_{s1} = [Ag^+]_1 [Cl^-]_1 = [Ag^+]_1^2$

②  $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$   $K_{s2} = [Ag^+]_2^2 [CrO_4^{2-}]_2 = \frac{[Ag^+]_2^3}{2}$

ⓓ On applique la loi de Nernst aux deux électrodes au début de l'expérience :

$e_1 = e^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_1 = e^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log \sqrt{K_{s1}}$

$e_2 = e^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_2 = e^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log (2K_{s2})^{1/3}$

et on a  $E = e_2 - e_1$ .

$\rightarrow pK_{s2} = \frac{0,02 \log 2 + 0,03 pK_{s1} - E}{0,02} = 10,8$

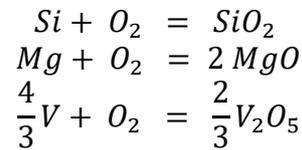
$K_{s2} = 10^{-10,8}$

ch09.

On aborde ici la base de la métallurgie. On a besoin de structures métalliques, mais celles-ci existent rarement à l'état natif sur Terre. Les minerais disponibles sur Terre sont généralement des oxydes et/ou sulfures métalliques. Il faut purifier et réduire ces minerais.

Pour obtenir un métal, il faut trouver un réducteur disponible :  $H_2$  (sous-produit des pétroles), graphite C, métal initial... Si on ne le trouve pas, il ne reste que l'électrolyse, très efficace mais très chère.

1) Avec les critères de l'énoncé :

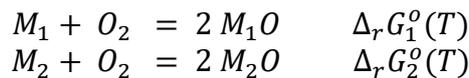


C'est en fait de l'oxydoréduction en phase sèche haute température : le réducteur est le métal, l'oxydant est l'oxyde métallique,  $O_2$  joue le rôle de l'électron en phase aqueuse. L'équation définit un couple Ox/Red. Pour obtenir la réaction directe entre deux couples, il suffit de retrancher les équations correspondantes.

Ce qu'on va faire ...

2) En supposant l'hypothèse d'Ellingham valide,  $\Delta_r G^\circ(T)$  est une fonction linéaire de  $T$  de pente positive : d'après le bilan de matière gazeuse  $\Delta_r S^\circ < 0$ .  
On dessine donc une droite de pente positive.

3)



Si on fait la différence :

$$M_1 + 2 M_2O = M_2 + 2 M_1O \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G_1^\circ(T) - \Delta_r G_2^\circ(T) = -RT \ln(K)$$

Toutes les espèces sont solides (éventuellement liquides), donc les activités valent 1 et  $Q=1$ .

Si  $\Delta_r G_1^\circ(T) > \Delta_r G_2^\circ(T)$ , soit droite 1 au-dessus de la droite 2,  $K > 1=Q$ , donc évolution totale vers la gauche : on n'obtiendra pas  $M_2$ .

Si  $\Delta_r G_1^\circ(T) < \Delta_r G_2^\circ(T)$ , soit droite 1 au-dessous de la droite 2,  $K < 1=Q$ , donc évolution totale vers la droite : la réaction d'obtention de  $M_2$  à partir de  $M_1$  et de  $M_2O$  est totale.

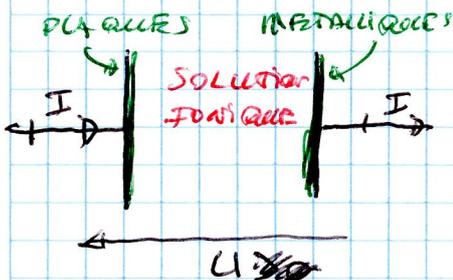
En exercice de cours, on a vu le cas particulier d'obtention de Mg (et accessoirement de  $SiO_2$ , du sable en fait) à partir de Si et  $MgO$ . En phase solide ou liquide, la réaction est impossible. On peut la rendre totale à haute température (Mg gazeux) et basse pression (nécessité d'une pompe). Le magnésium est un métal cher.

ca 10

① REPRENDRE LE MODÈLE DE DRONE (cf cours) EN RENPLAÇANT L'ELECTRON DE CONDUCTION PAR UN ION DE CHARGE q.

⇒ CONDUCTIVITÉ POSITIVE // INDEPENDANTE DU SIGNE DE q  
PROPORTIONNELLE À LA CONCENTRATION DE L'ION (LOI DE KOHLRAUSCH)

ON PREND EN COMPTE RAUTOURNANT TOUS LES IONS  
⇒ ON ADDITIONNE LES CONDUCTIVITÉS



ON MESURE U, I, ET ON CALCULE LE RAPPORT I/U. PAR ETALONNAGE AVEC SOLUTION CONNUE ON RENONTE À LA CONDUCTIVITÉ σ

SUR LES GRAPHES, ON AFFICHE SUR γ x (VOLUME TOTAL) C'EST LE CAS ICI

② NH3 BASE DU COURSE NH4+/NH3.

PREMIER DOSAGE :  $NH_2 + NH_3 \rightarrow NH_2^- + NH_4^+$   
CREATION NETTE D'IONS, LA CONDUCTIVITÉ AUGMENTE  
CE N'EST PAS LE CAS

SECOND DOSAGE :  $NH_2^- + NH_3 \rightarrow NH_2^{2-} + NH_4^+$   
MÊME CONCLUSION, OK

TROISIÈME ÉTAPE, PAS DE RÉACTION QUANTITATIVE, LA CONDUCTIVITÉ N'ÉVOLUE PLUS. OK

③ CALCUL TRÈS LÉGER, LE pH ≈ 1,2 ET ON A EU FAIT AU DÉPART ACCIDENTELLEMENT UN MÉLANGE ÉQUILIBRÉ NH2/H3O+

④ NH3 VERSÉE ATTAQUE // NH2 SELON  $NH_2 + NH_3 \rightarrow NH_2^- + NH_4^+$   
 $NH_2 + H_3O^+ \rightarrow NH_2^- + H_2O$

DISPARITION D'UN ION TRÈS CONDUCTEUR  
⇒ LA CONDUCTIVITÉ BAISSÉ

⑤ DEJA FAIT

⑥ DOSAGE POUR UN VOLUME ÉQUIVALENT  $N_e \approx 9 \text{ mL}$

⇒  $C_a \approx 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$