

AD n°1:

a) b)	Mg(s)	Mg(l)	Mg(g)	O ₂ (g)	MgO(s)	MgO(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	9,2	147,1	0	-601,5	-524,1
S° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	32,7	42,66 42,7	148,5	205	27	51,73 51,7

Les colonnes Mg(s), Mg(g), O₂(g) et MgO(s) sont remplies à partir des tables thermodynamiques -B ($n_g(l) = n_g(e)$ fusion)

$$\bullet \Delta_f H^\circ(Mg(l)) = \Delta_f H^\circ(Mg(s)) + \Delta_{fus} H^\circ(Mg) = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\bullet \Delta_f H^\circ(MgO(l)) = \Delta_f H^\circ(MgO(s)) + \Delta_{fus} H^\circ(MgO) = -524,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les transformations sont isobares donc $n_{gO}(s) = n_{gO}(e)$

$$\bullet S^\circ(Mg(l)) = S^\circ(Mg(s)) + \frac{\Delta_{fus} H^\circ(Mg)}{T_{fus}(Mg)} = 42,66 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\bullet S^\circ(MgO(l)) = S^\circ(MgO(s)) + \frac{\Delta_{fus} H^\circ(MgO)}{T_{fus}(MgO)} = 51,73 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

c) Intervalle de T(°C)	0	500	650	800	1050	1200	2850	3000
(K)	273	773	923	1073	1323	1473	3123	3273
État de la matière	Mg(s) MgO(s)	Mg(l) MgO(s)	Mg(g) MgO(s)	Mg(g) MgO(l)	Mg(g) MgO(l)	Mg(g) MgO(l)	Mg(g) MgO(l)	Mg(g) MgO(l)
$\Delta_r H^\circ$	-601,5	-601,5	-601,5	-601,5	-601,5	-601,5	-601,5	-601,5
$\Delta_r S^\circ$	-108,32	-108,32	-108,32	-108,32	-108,32	-108,32	-108,32	-108,32

Car d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(MgO(l)) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(O_2(g)) - \Delta_f H^\circ(Mg(l)) \quad | \quad B$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(MgO(l)) - \frac{1}{2} S^\circ(O_2(g)) - S^\circ(Mg(l))$$

d) Il est considéré que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température $\rightarrow$ quasi! = L'approximation d'Ellingham

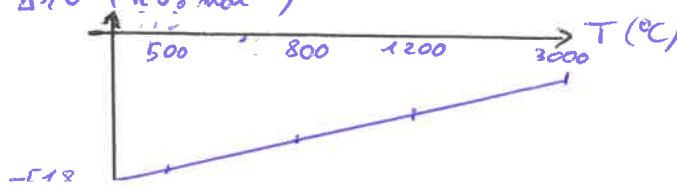
e) On a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ $\rightarrow$ lorsque il n'y a pas de changement d'état.

$$\bullet \Delta_r G^\circ(773) = -518 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \bullet \Delta_r G^\circ(1073) = -484 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\bullet \Delta_r G^\circ(3273) = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\bullet \Delta_r G^\circ(1473) = -426$$

$$f) \Delta_r G^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$$



$\rightarrow$ e) $\rightarrow$ TSV P
manque de précision.

IDENTITE _____

Nom _____ Prénom _____ Année 2025

CONCOURS _____

☐ Mines ☐ Centrale ☐ CCINP ☐ TIPE ☐ TP physique
☐ TP SI ☐ Autre _____

MATIERE _____

☐ Physique et ? ☐ SI ☐ Maths ☐ Lettres ☐ Entretien ☐ Langue vivante
☐ Chimie

NOTE :

COMMENTAIRES _____

C'est le moment de vous défouler. Allez-y !
Dites tout ce que vous avez sur le cœur.

Temps de préparation Enoncés ☐ sur fiches ☐ simultanés
de passage ☐ dictés ☐ successifs

e) Calculer (en kJ mol^{-1})

$$\Delta_r G^\circ(273) = -601,5 + 0,108 \times 273 \quad T \in [273; 923] \text{ K}$$
$$\Delta_r G^\circ(923) = -601,5 + 0,108 \times 923$$
$$\Delta_r G^\circ(923) = -610,7 + 0,118 \times 923 \quad T \in [923, 1363] \text{ K}$$
$$\Delta_r G^\circ(1363) = -610,7 + 0,118 \times 1363$$
$$\Delta_r G^\circ(1363) = -748,5 + 0,224 \times 1363 \quad T \in [1363, 3123] \text{ K}$$
$$\Delta_r G^\circ(3123) = -748,5 + 0,224 \times 3123$$

ENONCES _____

Ecrivez bien les énoncés sans résumer. Faites de belles figures. N'oubliez rien, notamment les données numériques. Précisez les questions de cours, quand elles sont posées, et si vous avez manipulé (informatique, logiciel...). En TP donnez une liste précise du matériel disponible, et des manipulations que vous avez dues réaliser. Avez-vous du faire les circuits électriques ? Différenciez clairement les parties théoriques des parties de manipulation.

$$\Delta_r G^\circ(3123) = -689,1 + 0,2 \times 3123 \quad T \in [3123; 3273] \text{ K}$$
$$\Delta_r G^\circ(3273) = -689,1 + 0,2 \times 3273$$

→ remarque : $\Delta_r G^\circ(T)$ est continue.
la pente est différente dans chaque intervalle

Détermination d'une constante d'acidité



b) On sait $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$

On sait $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$

d'où $\Delta_r G^\circ(T) = 52,2 \times 10^3 - 298 \times (-2,1)$
 $= 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+)$
 $= 52,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ selon la loi de Hess
 et $\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i S_i^\circ = 111,3 - 113,4 = -2,1$
 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ✓

c) On sait $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K(P, \xi)$

Soit K° la constante d'équilibre

Alors $K^\circ = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = K_a$. (comme $\Delta_r G(T, P, \xi) = 0$ à l'équilibre)

On a $RT \ln K_a(P, \xi) = -\Delta_r G^\circ(T)$

$\Leftrightarrow \ln K_a = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \Leftrightarrow K_a = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 5 \times 10^{-10}$ ✓

$\text{p}K_a = -\log(K_a) = 9,3$ — B

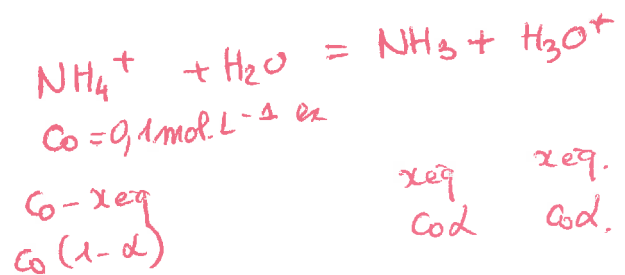
d) $\alpha = \frac{x_{\text{eq}}}{c_0}$ ^{au} $\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \alpha c_0$

$K^\circ = \frac{(\alpha c_0)^2}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{(\alpha c_0)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0 \alpha^2}{1-\alpha} = 10^{-9,3}$ | faible

^{donc} $\alpha \ll 1$. $K_0 \sim c_0 \alpha^2 \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K^\circ}{c_0}} \approx 7,45 \times 10^{-5}$ — on a bien $\alpha \ll 1$

$\text{pH} = -\log(x_{\text{eq}}) = -\log(\alpha c_0) = 5,15$

on étudie la réaction
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
 $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ex



$K^\circ = K_A = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = 10^{-9,3}$ très faible.

aucun sens sans un bilan de matière D

TD8 AD4

a.) Réaction : $EN = ED$

Ei n_0 0

E.t $n_0 - x$ x

E.équilibre $n_0 - x_{eq}$ x_{eq}

on définit le coefficient de dissociation par $\alpha = \frac{\text{quantité transformée de EN}}{\text{quantité initiale de EN}}$

À l'équilibre : $[EN]_{eq} = C_0(1-\alpha)$

$[ED]_{eq} = C_0\alpha$

À 44°C, il reste 50% de EN donc $1-\alpha_1 = 0,50$ soit $\alpha_1 = 0,50$

À 48°C, il reste 20% de EN donc $1-\alpha_2 = 0,20$ soit $\alpha_2 = 0,80$ B

$$K^0 = \frac{[ED]_{eq}}{[EN]_{eq}} = \frac{\alpha C_0}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\text{donc } K_1^0 = \frac{0,50}{1-0,50} = \frac{0,50}{0,50} = 1$$

$$K_2^0 = \frac{0,80}{1-0,80} = \frac{0,80}{0,20} = 4$$

$K^0(T)$ est croissante

b.) D'après la loi de Van't Hoff

trop rapide à calculer

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

expression numérique

après application numérique on trouve

$$\Delta_r H^0 \approx 293 \text{ kJ mol}^{-1} > 0 \text{ positif}$$

donc la réaction est endothermique