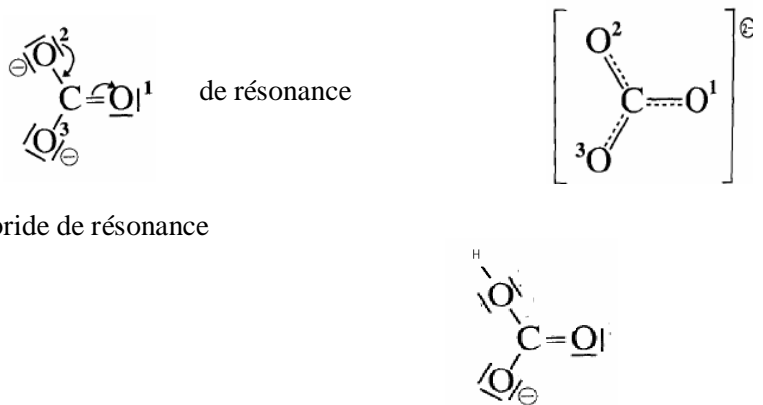


## Mines MP 2005

1	<p>Par définition l'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle .</p> <p><math>\Delta_f H^\circ</math> de formation du dihydrogène gazeux est nulle car <math>H_2 (g)</math> sous la pression <math>P^\circ</math> est l'état standard de référence de l'élément hydrogène .Elle est nulle à toute température .</p> <p><i>Remarque</i>  <i>La réaction standard de formation d'une espèce chimique à une température T et dans un état physique donné est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps , dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondants aux éléments qui le constituent ; chacun de ces corps simples est dans l'état standard de référence de l'élément à la température T .</i></p>
2	<p><math>\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k^\circ</math> AN : <math>\Delta_r H^\circ = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p> <p>Approximation d'Ellingham <math>\Delta_r c_p^\circ = 0</math> (si pas de changement d'état) car <math>\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r c_p^\circ</math></p>
3	<p>Le signe de <math>\Delta_r S^\circ</math> est celui de <math>\sum_{\text{gaz}} \nu_k</math> donc positif : Si on admet que <math>S^\circ</math> d'une mole de gaz est de l'ordre de 200 <math>\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math> : <math>\Delta_r S^\circ \approx 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></p> <p><math>A \cdot d\xi &gt; 0</math> donc <math>A &gt; 0</math> pour sens 1 ; <math>A = A^\circ(T) - RT \ln Q = RT \ln K^\circ/Q</math></p> <p>Les pressions partielles étant égales toutes à 1 bar : <math>Q = 1</math></p> <p>Donc <math>A = A^\circ(T) = T \cdot \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ = -\Delta_r G^\circ</math> positif si <math>T &gt; T_i</math> avec <math>T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}</math></p> <p>On peut en déduire l'ordre de grandeur de <math>\Delta_r S^\circ = 183 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></p>
4	<p>L'enceinte est parfaitement adiabatique donc à pression constante <math>\Delta H = 0</math></p> <p>Pour un avancement d <math>\xi</math> de la réaction :</p> $d\xi \Delta_r H^\circ + d\xi (c_{\text{CO}_2} + 4 c_{\text{H}_2}) (T_F - T_i) = 0$ $T_2 = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{c_{\text{CO}_2} + 4c_{\text{H}_2}} = -5 \text{ K} ;$ <p>les besoins énergétiques pour maintenir la température constante restent faible .</p>
5	<p>loi de Le Châtelier <math>p</math> augmente <math>\rightarrow</math> sens 2 (<math>\Delta_r n_{\text{gaz}} &gt; 0</math>) :</p> $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ <p>Nombre de moles                      a                      b                      c                      d                      <math>n = a+b+c+d</math></p> <p><math>Q = (c \cdot d^4 / n^2 b^2 \cdot a) (P/P^\circ)^2</math></p> <p>Or <math>A = RT \ln (K^\circ/Q)</math> A l'équilibre <math>A = 0</math> ;</p> <p>On fait varier la pression de <math>dp &gt; 0</math> à composition fixée et température fixée</p> <p>L'affinité varie de : <math>dA = -2RT dp/P</math> <math>dp &gt; 0</math> <math>dA &lt; 0</math> donc l'équilibre se déplace dans le sens 2</p>
6	<p><math>\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCO}_3^-</math></p> <p><math>K^\circ = K_{A1} / K_{A2}</math> <math>K^\circ = 1,0 \times 10^4</math> ; La constante de cet équilibre est importante ; on peut considérer la réaction totale .</p> <p>On montre facilement qu'à l'équilibre <math>[H^+]^2 = K_{A1} K_{A2}</math> ; <math>\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})</math> <math>\text{pH} = 8,3</math></p>

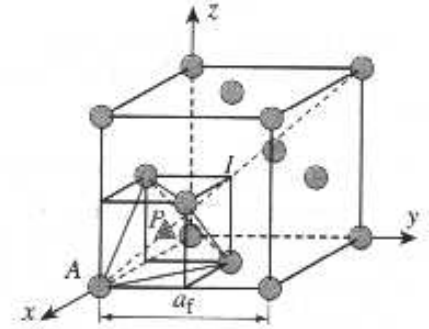
Mines MP 2005

<p>7</p>	<p><math>\bar{O} = C = \bar{O}</math> molécule linéaire                  Ion carbonate avec les hybrides</p> <p>de résonance</p> <p>Ion hydrogéno carbonate avec un hybride de résonance</p> <p>NO = 4</p> 
<p>8</p>	<p><math>K_{(i)}^{\circ}(T) = Q_{(i)éq}</math> soit <math>(p_{H_2O} / p_{H_2})_{éq} = K_{(i)}^{\circ}(T)</math></p> <p>vrai quelle que soit l'équation donc à l'équilibre ce rapport ne dépend que de la température</p>
<p>9</p>	<p><math>d \ln K^{\circ}(T) / dT = \Delta_r H^{\circ} / RT^2</math> on pose <math>y = p_{H_2O} / p_{H_2}</math>                  donc <math>d \ln y / dT = \Delta_r H^{\circ} / RT^2</math></p> <p>On compare le <math>\Delta_r H^{\circ}</math> valeurs des enthalpies standard, liées à la variation des <math>\ln K^{\circ}(T)</math></p>
<p>10</p>	<p>Les droites correspondent à la valeur de <math>y_e</math> à l'équilibre                  Pour un point M(y) situé entre les deux droites</p> <p>Pour l'équilibre (2) <math>A_2 = RT \ln (Y_{2e} / Y) &gt; 0</math> car <math>Y &lt; Y_{1e}</math> donc <math>Fe_3O_4</math> disparaît avec formation de <math>FeO</math>                  Pour l'équilibre (3) <math>A_3 = RT \ln (Y_{3e} / Y) &lt; 0</math> car <math>Y &gt; Y_{3e}</math> donc <math>Fe</math> disparaît pour donner <math>FeO</math>  <math>Fe_3O_4</math> et le fer disparaissent pour donner uniquement de l'oxyde <math>FeO</math></p> <p>Fig. 1</p> <p>Raisonnements identiques pour déterminer les domaines d'existence de Fe et de <math>Fe_3O_4</math></p>
<p>11</p>	<p><math>v = k_2 \theta_A \theta_B - k_{-2} \theta_C^2</math></p>
<p>12</p>	<p><math>K_1 = \frac{\theta_B}{\theta_A} \frac{p^{\circ}}{p_{N_2}}</math> et <math>K_3 = \frac{\theta_A^2}{\theta_C^2} \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ}}{p_{H_2}^3}</math> <math>v = \left( k_2 K_1 \frac{p_{N_2}}{p^{\circ}} - k_{-2} \frac{1}{K_3} \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ}}{p_{H_2}^3} \right) \cdot \theta_A^2</math></p> <p>La réaction ne possède pas d'ordre ni global ni d'ordre partiel.</p>
<p>13</p>	<p>Choc plus que bimoléculaire, la probabilité de choc est quasi impossible</p>

Mines MP 2005

14

Nombre d'ions par maille  $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$



15

Les sites tétraédriques se trouvent au centre des 8 cubes élémentaires de côté  $a/2$  :

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

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

16

8 anions,

La coordinence d'un atome A ou d'un ion exprime le nombre x de ses premiers voisins. Elle se note  $A/V = [x]$

La coordinence d'un anion A par rapport à un cation C est 4 :  $A/C = [4]$

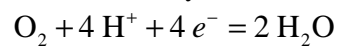
La coordinence d'un cation par rapport à un anion est de 8 :  $C/A = [8]$

17

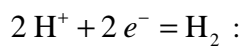
$$\mu = \frac{4M_{Zr} + 8M_O}{N_A a^3}$$

18

À l'anode : oxydation ;



à la cathode : réduction

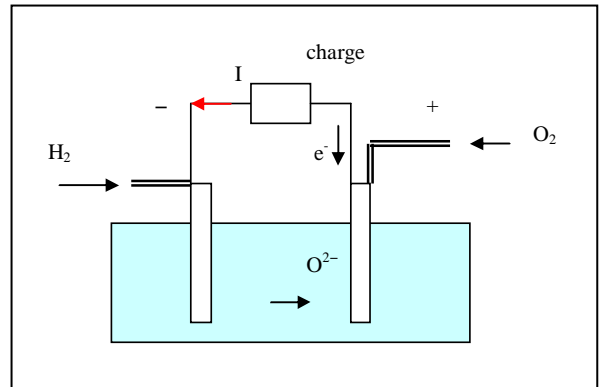


19

À l'anode,  $H_2O + 2 e^- = H_2 + O^{2-}$  ;

À la cathode :  $O_2 + 4 e^- = 2 O^{2-}$

20



21

Les avantages peuvent être écologiques  
mais inconvénients avec la production et le stockage de dihydrogène