

## Examen de UE5 (CHEM3) : Thermodynamique et Chimie des solutions

2<sup>ème</sup> session 2008

Durée : 2 H

### I – Compression adiabatique réversible d'un gaz parfait

On dispose de dihydrogène  $H_2$ , assimilé à un gaz parfait, à  $T_i = 300$  K et  $P_i = 1$  bar. Le gaz est comprimé de manière adiabatique et réversible jusqu'à une pression  $P_f = 50$  bar.

1 – Déterminer la variation d'entropie du dihydrogène au cours de cette transformation (argumentez votre réponse)?

2 – Donner l'expression de  $dS$  obtenue à partir de la relation fondamentale exprimant la différentielle de l'enthalpie  $dH$  ?

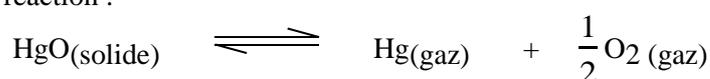
3 – En déduire l'expression de  $dS$  dans le cas du gaz parfait en fonction des variables  $T$  et  $P$ .

4 – Exprimer la température finale du gaz  $T_f$  en fonction de  $T_i$ ,  $P_i$ ,  $P_f$  et  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

Calculez  $T_f$  ( $\gamma = 1,4$ ).

### II. Décomposition thermique de l'oxyde mercurique HgO

A température élevée, l'oxyde mercurique solide HgO se dissocie en mercure gazeux et dioxygène gazeux suivant la réaction :



Dans une enceinte initialement vide de volume constant, on introduit de l'oxyde mercurique solide (le volume de l'oxyde solide est négligeable devant le volume du réservoir qui le contient).

1- A 900 K, la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction est égale à 53,31. Sachant que le volume de l'enceinte est  $V = 5$  L et que la masse initiale d'oxyde mercurique solide est  $m = 300$  g :

- Calculer, pour l'équilibre à 900 K, la pression partielle de mercure et celle d'oxygène. En déduire la pression totale à l'intérieur de l'enceinte puis la masse d'oxyde HgO solide qui reste.
- Toujours à 900 K, on rajoute 100 g d'oxyde mercurique solide. Est-ce que la composition à l'équilibre est modifiée ? Si oui, calculer la pression d'équilibre.
- Quelle aurait été la pression d'équilibre si l'on avait introduit initialement 200 g de HgO ?

2- Entre 900 et 950K, l'enthalpie standard de la réaction est une fonction linéaire de la température  $T$  :

$$\Delta_r H^\circ = \alpha + \beta T \quad (\Delta_r H^\circ \text{ en J mol}^{-1} \text{ et } T \text{ en Kelvin}).$$

Calculer la constante d'équilibre thermodynamique  $K_{950}^\circ$  de la réaction (1) à 950 K.

Données :  $M(\text{HgO}) : 216,6 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\alpha = 302\,374 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\beta = -207,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Loi de VANT HOFF :  $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$

**TSVP**

### III – Acidimétrie

Soit 1 L d'une solution aqueuse d'ammoniac à  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .

- 1 – Calculer le pH de cette solution, en justifiant les approximations réalisées.
- 2 – On ajoute  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de HCl sans variation notable de volume. Quel est le pH atteint?

Données à 298 K :  $\text{pK}_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,20$

### IV – Oxydo-réduction

L'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution aqueuse est un composé amphotère.

1 – Ecrire la demi réaction correspondant aux couples rédox **1** :  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  et **2** :  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ .  
Donner les expressions des potentiels de NERST correspondants  $E_1$  et  $E_2$  ?

2 – Montrer qu'une solution aqueuse d'eau oxygénée est instable du point de vue thermodynamique en calculant l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition.  
Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction et conclure.

Données à 298 K :

$$E^\circ_1(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,776 \text{ V/ESH}$$

$$E^\circ_1(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,695 \text{ V/ESH}$$

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96487 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log_{10} x$$