

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 1995

2^{ème} année de 1^{er} cycle.

Date du D.S. : Vendredi 17 novembre 1995

Durée : 4 heures de 8h. à 12h.

Les PARTIES A et B sont à traiter sur des COPIES SEPARÉES.
Toutes les CALCULETTES autorisées.

2 FEUILLES de PAPIER MILLIMETRE. (pour PARTIE A)

PARTIE A 10 points

Les données thermodynamiques nécessaires à la résolution de ces problèmes sont en annexe.

I) Dans le diagramme $(P(O_2); T)$ établir les domaines d'existence respectifs de :

Fe_2O_3 pur

Fe_3O_4 pur

$Fe_2O_3 + Fe_3O_4$

On étudiera le domaine :

$$10^{-12} \text{ bar} \leq P(O_2) \leq 2 \text{ bars}$$

$$1000 \text{ K} \leq T \leq 1800 \text{ K}$$

II) Le monoxyde de fer FeO possède la structure cubique à faces centrées de $NaCl$. Dans la structure de FeO une partie des sites octaédriques occupés par le fer est vacante. Il en résulte que la formule chimique n'est pas exactement FeO mais peut s'écrire $Fe_{(1-x)}O$. Les valeurs des fonctions thermodynamiques de l'oxyde dépendent des valeurs de x .

On réalise un équilibre chimique (par exemple dans le montage présenté en cours) entre Fe ; $Fe_{(1-x)}O$ et un mélange CO/CO_2 . L'expérience est réalisée à 1200 K sous la pression de 1 bar. Les analyses chimiques effectuées montrent :

– Que la formule de l'oxyde Fer est $Fe_{0.954}O$.

– Que la fraction molaire de CO dans la phase gazeuse a pour valeur $x_{CO} = 0.69$.

On demande :

- 1) de calculer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de $Fe_{0.954}O$ à 1200 K.
- 2) De calculer la composition du mélange H_2/H_2O qui serait en équilibre avec Fe et $Fe_{0.954}O$ dans les mêmes conditions.
- 3) De montrer que la pression partielle d'oxygène (évidemment très faible) à l'équilibre est la même dans les 2 expériences.
- 4) De calculer la valeur de cette pression d'oxygène.

Extrait des Tables à 1200 K

	g°	ΔfG°	(Joules mole ⁻¹)
Fe _{cr}	-56656	0	
H ₂	-179352	0	
O ₂	-270251	0	
H ₂ O _g	-496049	-181572	
CO ₂	-370937	-217796	
CO _{2g}	-684274	-396007	

III) Pour déterminer les fonctions thermodynamiques d'une solution d'ammoniac de composition $x_{\text{NH}_3} = 0.20$. On réalise une série d'expériences.

1) A 298 K, sous la pression de 1 bar, on mesure la chaleur de mélange de NH_3 pur et H_2O liquide \rightarrow solution d'ammoniac. Les résultats obtenus sont les suivants :

n_1	n_2	ΔH^m
2	1	-31545 J
5	1	-33156 J

où n_1 et n_2 désignent les nombres de moles de H_2O et NH_3 respectivement et ΔH^m la chaleur intégrale de mélange.

- En déduire les valeurs des enthalpies molaires partielles de H_2O et NH_3 . Pour faire les calculs on confondra, dans la représentation choisie, l'arc de courbe avec un segment de droite.

2) A 298 K on mesure les pressions partielles de NH_3 et H_2O en équilibre avec une solution aqueuse contenant 20 moles % de NH_3 . Les résultats obtenus sont les suivants :

$$P(\text{NH}_3) = 277 \text{ mm Hg} \quad P(\text{H}_2\text{O}) = 12 \text{ mm Hg}$$

- En déduire les valeurs des enthalpies libres molaires partielles de H_2O et NH_3 .

3) En tenant compte des résultats précédents :

- En déduire les entropies molaires partielles de H_2O et NH_3 .

Extrait des Tables à 298 K

	NH_3	$\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$
h°	-45940	-285830	
g°	-103417	0	-298164

PARTIE B 10 points

Exercice I

Sur notre planète "terre" on observe que le magnésium existe sous les formes isotopiques ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg ayant respectivement les masses atomiques suivantes : 23.9850, 24.9858, 25.9826 uma.

1°) Déterminer les nombres de particules élémentaires (électrons, neutrons, protons) présents dans chaque isotope.

2°) On détermine expérimentalement que la proportion relative de l'isotope minoritaire est de 10.00%. Déterminer les proportions relatives de chaque isotope dans la nature.

3°) Si on avait pris comme référence l'oxygène ^{16}O avec une masse atomique de 10. Quelles auraient été les valeurs des masses atomiques des divers isotopes du Magnésium.

Exercice II

Au début du siècle, on a observé les raies spectrales suivantes pour l'atome d'hydrogène. Leurs nombres d'onde exprimés en cm^{-1} sont donnés dans le tableau ci-dessous :

ν	82258	97491	102822	105291	15233
en cm^{-1}	20564	23033	5331	7800	2469

1°) Montrer que toutes ces transitions sont combinaison linéaire de quatre d'entre elles.

2°) Tracer le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène à partir de ces données et indiquer les transitions qui correspondent à ces dix raies. Commenter votre construction.

Exercice III

Un composé cristallise dans un groupe spatial (14/m) ayant les propriétés suivantes :

- système cristallin : quadratique
- réseau de Bravais : I
- l'axe d'ordre 4 situé suivant l'un des axes cristallographique
- un plan miroir perpendiculaire à cet axe.

a°) Quel est l'axe qui porte l'axe 4 ?

b°) Montrer qu'il existe de fait aussi un centre de symétrie

c°) Déterminer analytiquement les positions équivalentes dans ce groupe à un atome situé en position générale (x, y, z). Dénombrer les.

d°) Même question pour des atomes situés en positions particulières

- (x, y, 0),
- (0, 0, z),
- (0, 0, 0),
- (0, 0, 1/2)

Exercice IV

Un composé constitué de Baryum (Ba), de Titane (Ti) et d'Oxygène (O) cristallise dans le système cristallin cubique.

On y trouve : un atome de Ba à chaque sommet du cube, un atome de Ti au centre du cube et un atome d'oxygène au centre de chaque face du cube.

a) Déterminer la formule chimique de ce composé.

b) Quelle est la coordonnée du Titane et du Baryum ?

Le fluorure double de Manganèse et de Potassium a pour formule générale $K_xMn_yF_z$ et cristallise aussi dans un système cubique. La coordonnée de K est de 12 et celle de Mn de 6.

c) Quelle est la formule chimique de ce composé $K_xMn_yF_z$?

d) Comparer ces 2 structures.

En admettant que r_K , r_{Mn} , r_F sont respectivement les rayons ioniques de K^+ , Mn^{2+} , F^- et que les ions K^+ , Mn^{2+} sont séparément au contact avec les ions F^- .

e) Etablir une relation simple liant r_K , r_{Mn} , r_F .

f) Calculer r_K dans cette hypothèse sachant que $r_{Mn}=0.78 \text{ \AA}$ et $r_F=1.33 \text{ \AA}$.

g) Calculer le côté de la maille (a) de ce fluorure double sachant que sa masse volumique est de 3.412 g cm^{-3} .

h) Le résultat est-il compatible avec les données préalables ; discuter.

* * * * *

Fe₃O₄

MAGNETITE

Phase	T [K]	C _p	S J/(K mol)	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _f	ΔG _f	log K _f
SOL-A	298.15	150.730	146.147	146.147	-1118.393	0.000	-1181.957	-1118.393	-1015.227	17.664
	300.00	151.544	147.082	146.150	-1118.103	0.290	-1182.228	-1118.351	-1014.587	17.633
	400.00	175.652	184.497	152.455	-1101.566	16.817	-1179.365	-1115.534	-980.368	128.023
	500.00	192.628	235.548	165.058	-1083.138	35.245	-1200.812	-1111.680	-846.969	98.929
	600.00	208.442	272.062	178.902	-1063.087	55.296	-1228.324	-1107.412	-814.395	79.805
	700.00	228.936	305.605	195.488	-1041.301	77.082	-1255.225	-1102.124	-882.629	65.863
	800.00	266.769	338.365	211.294	-1016.726	101.657	-1287.418	-1095.071	-851.723	55.612
	850.00	287.361	355.406	219.268	-1002.653	115.720	-1304.759	-1090.254	-836.856	51.415
			0.000		0.000					
SOL-B	850.00	229.894	355.406	219.266	-1002.653	115.720	-1304.759	-1090.254	-836.856	51.415
	900.00	220.730	368.277	227.162	-991.407	126.976	-1322.858	-1088.659	-821.789	47.695
	1000.00	207.916	380.814	242.459	-970.027	148.356	-1360.842	-1088.531	-792.164	41.379
	1100.00	200.321	410.241	256.848	-949.651	168.732	-1400.916	-1091.822	-762.355	36.207
	1200.00	196.280	427.477	270.362	-929.845	188.538	-1442.817	-1094.501	-732.345	31.876
	1300.00	194.744	443.113	283.058	-910.312	208.071	-1486.358	-1092.463	-702.253	28.277
	1400.00	195.024	457.545	295.012	-890.836	227.547	-1531.400	-1090.796	-672.301	25.064
	1500.00	196.652	471.049	306.302	-871.262	247.121	-1577.836	-1089.336	-642.460	22.372
	1600.00	189.302	483.821	317.001	-851.472	266.911	-1625.565	-1087.953	-612.713	20.093
	1700.00	202.739	496.003	327.175	-831.375	287.007	-1674.581	-1089.437	-582.996	17.910
	1800.00	206.794	507.704	336.882	-810.903	307.480	-1724.770	-1089.987	-553.218	16.054
	1870.00	209.931	515.652	343.425	-798.319	322.064	-1760.586	-1130.625	-530.953	14.832
			73.635		138.072					
LIQ	1870.00	213.384	589.487	343.425	-798.319	322.064	-1760.586	-1130.625	-530.953	14.832
	1900.00	213.384	592.853	347.337	-785.846	486.537	-1778.324	-892.542	-523.578	14.394
	2000.00	213.384	603.828	359.891	-763.507	487.876	-1838.164	-992.535	-498.896	13.030

HEMATITE

Fe₂O₃

59.692

Phase	T [K]	C _p	S J/(K mol)	-(G-H298)/T	H	H-H298	G	ΔH _f	ΔG _f	log K _f
SOL-A	298.15	103.855	87.404	87.404	-824.248	0.000	-850.307	-824.248	-742.294	130.047
	300.00	104.182	88.047	87.406	-824.056	0.192	-850.470	-824.230	-741.785	129.156
	400.00	120.120	120.295	91.694	-812.808	11.440	-860.826	-822.691	-714.507	92.305
	500.00	131.805	148.420	100.286	-800.182	24.066	-874.392	-820.357	-687.720	71.846
	600.00	141.147	173.297	110.422	-786.523	37.725	-890.501	-817.614	-661.445	57.584
	700.00	149.751	195.704	121.030	-771.876	52.272	-908.969	-814.607	-635.651	47.433
	800.00	158.206	216.254	131.665	-756.577	67.671	-929.590	-811.447	-610.301	39.849
	900.00	168.492	235.369	142.138	-740.340	83.908	-952.172	-808.381	-585.344	33.973
	960.00	171.244	246.267	148.308	-730.207	94.041	-966.623	-806.838	-570.527	31.043
			0.000		0.000					
SOL-B	960.00	171.372	246.267	148.308	-730.207	94.041	-966.623	-806.838	-570.527	31.043
	1000.00	150.750	252.786	152.360	-723.821	100.427	-976.608	-806.608	-560.690	29.257
	1100.00	140.891	266.442	162.127	-709.501	114.747	-1002.587	-808.651	-535.960	25.459
	1200.00	141.458	278.716	171.338	-695.394	128.854	-1029.853	-810.124	-511.164	22.250
	1300.00	142.203	290.059	180.040	-681.210	143.038	-1058.300	-806.201	-486.330	19.541
	1400.00	142.908	300.633	188.261	-666.955	157.293	-1087.841	-806.420	-461.638	17.224
	1500.00	143.671	310.516	196.104	-652.626	171.622	-1118.404	-804.775	-437.059	15.202
	1600.00	144.490	319.817	203.548	-638.216	186.030	-1149.925	-803.257	-412.606	13.470
	1700.00	145.193	328.598	210.648	-623.732	200.516	-1182.550	-803.766	-388.196	11.925