

100%

CONCOURS PRÉPAS



SIMON BEAUMONT

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE MP-PSI-PT

Pour assimiler le programme, s'entraîner
et réussir son concours

- ▶ Rappels de cours
- ▶ Exercices et annales
- ▶ Solutions complètes et détaillées

EdiScience

***TOUS LES EXERCICES
DE CHIMIE MP-PSI-PT***

**Pour assimiler le programme, s'entraîner
et réussir son concours**

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE MP-PSI-PT

**Pour assimiler le programme, s'entraîner
et réussir son concours**

Simon Beaumont

est professeur au lycée Notre-Dame-de-la-peace à Lille



Couverture : *Claude Lieber*

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2008
ISBN 978-2-10-053967-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Chapitre 1. Le potentiel chimique	1
Chapitre 2. Équilibres chimiques et facteurs de l'équilibre	14
Chapitre 3. Diagrammes binaires	46
Chapitre 4. Diagrammes d'Ellingham	73
Chapitre 5. Diagrammes potentiel-pH ; Courbes intensité potentiel	105
5.1 Diagrammes potentiel-pH	106
5.2 Courbes intensité potentiel	128
5.3 Exercice complet	138
Chapitre 6. Stéréoisoméries (PSI)	143
Chapitre 7. Alcènes et polymères (PSI)	157
Index	177

Les astérisques en marge des exercices indiquent le niveau de difficulté.

Le potentiel chimique

1

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce que le potentiel chimique ?

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de i g_i , soit :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T, P}$$

Il s'agit donc d'une grandeur molaire partielle liée à l'enthalpie libre G .

Nous pouvons également exprimer la relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie libre sous la forme :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Relation connue sous le nom d'identité d'Euler.

Quelle est la relation de Gibbs-Duhem ?

Sachant que l'expression différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si nous étudions une réaction ayant lieu à température et pression constante, soit $dP = 0$ et $dT = 0$, alors nous en déduisons la relation dite de Gibbs-Duhem sous la forme :

$$dG = VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$$
$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Quelle est la condition d'équilibre d'un système ?

Si nous étudions un système constitué de deux phases, le potentiel chimique d'un corps présent dans les deux phases en équilibre est le même :

$$\mu_{\text{phase1}} = \mu_{\text{phase2}}$$

Donc, lors d'un changement d'état d'un corps pur, le potentiel chimique de ce corps reste continu.

Quelles sont les influences de la modification de paramètres intensifs sur le potentiel chimique ?

Influence de la température :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_i$$

Influence de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_i$$

Quelles sont les expressions du potentiel dans le cas des gaz ?

Dans le cas d'un gaz parfait seul, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln a$$

Dans le cas d'un mélange de i gaz parfaits, l'expression se transforme en :

$$\mu = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

Si le mélange est constitué de gaz réels dont le comportement diffère de manière importante de celui d'un gaz parfait, l'activité sera modifiée par un coefficient d'activité γ :

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0}$$

Quelle est l'expression du potentiel chimique dans le cas des corps purs condensés ?

Dans la plupart des cas, l'activité des corps purs condensés, qu'ils soient liquides ou solides, est proche de 1. Il en résulte une expression très simple de leur potentiel chimique :

$$\mu = \mu^0(T)$$

Quelles sont les expressions du potentiel chimique dans le cas des solutions ?

Pour une solution considérée comme idéale, l'expression du potentiel chimique s'exprime sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i + V_{mi}(P - P^0)$$

Où x_i représente la fraction molaire d'un constituant de la solution et V_{mi} le volume molaire de ce même constituant.

Comme dans la plupart des cas, l'influence de la pression est négligeable sur une phase condensée, nous simplifions l'expression en :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Si le constituant i étudié est le solvant, et que nous ayons affaire à une solution suffisamment diluée, nous pouvons considérer que sa fraction molaire x est proche de 1, ce qui nous amène à :

$$\mu_S = \mu_i^0$$

Exercice 1.1

* Étude d'un équilibre liquide vapeur (d'après Agrégation 2006)

On considère un mélange liquide vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

- Définir le potentiel chimique μ_i pour une espèce chimique i , et établir une relation entre μ_i , l'enthalpie molaire partielle h_i et l'entropie molaire partielle s_i du constituant i .
- Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane $\mu_2^v(T,P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de $\mu_2^{*v}(T,P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T , et de x_2^v , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
- Que devient cette expression pour un gaz réel ?
- Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

- Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de i g_i , soit :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P}$$

L'enthalpie libre G étant donnée par la relation $G = H - TS$, nous obtenons au final :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\delta (H - TS)}{\delta n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{T,P} - \left(\frac{\delta TS}{\delta n_i} \right)_{T,P} = h_i - Ts_i$$

- Le potentiel chimique d'un gaz parfait s'exprime comme suit :

$$\mu_i^v(T,P) = \mu_i^{*v}(T,P) + RT \ln a_i$$

où a_i représente l'activité du constituant i .

Cette expression donne finalement :

$$\mu_i^v(T,P) = \mu_i^{*v}(T,P) + RT \ln x_2^v$$

- Dans le cas d'un gaz réel, l'activité du gaz est affectée d'un coefficient d'activité tel que $a_{i,\text{réel}} = \gamma_i \cdot a_{i,\text{parfait}}$. Plus la valeur de ce coefficient d'activité s'approche de 1, et plus le gaz réel a un comportement proche de celui d'un gaz parfait.

- d. Nous savons que l'équilibre physique est atteint lorsque le potentiel du constituant est le même dans les deux phases liquide et solide, soit :

$$\mu_i^v(T, P) = \mu_i^l$$

La phase liquide contenant du cyclohexane pur, nous pouvons écrire que le potentiel chimique dans la phase liquide est le même que le potentiel chimique du cyclohexane pur, soit :

$$\mu_i^l = \mu_i^{*l}(T, P)$$

Nous obtenons donc finalement :

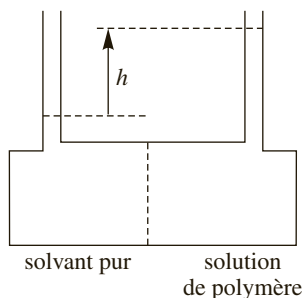
$$\mu_i^{*v}(T, P) + RT \ln x_2^v = \mu_i^{*l}(T, P)$$

Exercice 1.2

* Détermination d'une masse molaire d'un polymère (d'après Centrale 2004)

La masse molaire moyenne en nombre d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymères beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.

Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$) :



- Dans un mélange, pour le constituant B_J , donner l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial P}\right)_{T, n_i}$.
- En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_P , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).
- Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_{mS} , x_P , h et ρ .

Remarque

le produit ρgh correspond à la pression osmotique s'exerçant sur les liquides.

- a. D'après la définition du potentiel chimique, nous pouvons dire que :

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P}$$

donc :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)$$

Or par identification avec la relation $dG = VdP - SdT$, nous en déduisons que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \text{ à une température fixe } (dT = 0).$$

Nous obtenons donc au final :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_i$$

Cette relation démontre l'influence de la pression sur le potentiel chimique.

- b. Dans le cas du solvant, nous pouvons établir la relation générale du potentiel d'une entité sous la forme :

$$\begin{aligned} \mu_S(T, P) &= \mu_S^0(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P - P^0) \\ &= \mu_S^0(T) + RT \ln (1 - x_p) + V_{mS}(P - P^0) \end{aligned}$$

- c. Pour une même altitude, le solvant est en équilibre entre les deux compartiments, puisque la membrane semi-perméable ne laisse passer que ces molécules de solvant.

Le potentiel chimique du solvant est donc le même dans le compartiment de gauche (μ_{Sg}) et dans celui de droite (μ_{Sd}).

D'après ce que nous avons écrit précédemment, nous savons que le potentiel du solvant dans le compartiment de droite s'écrit (avec P_d la pression dans ce compartiment) :

$$\mu_{Sd}(T, P) = \mu_S^0(T) + RT \ln (1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0)$$

Pour le compartiment de gauche ne contenant que du solvant pur, nous obtenons (avec la fraction molaire du solvant pur égale à 1 et P_g la pression dans ce compartiment) :

$$\begin{aligned} \mu_{Sg}(T, P) &= \mu_S^0(T) + RT \ln x_S + V_{mS}(P_g - P^0) \\ &= \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0) \end{aligned}$$

L'égalité entre les deux potentiels nous amène donc à :

$$\mu_{Sd}(T, P) = \mu_{Sg}(T, P)$$

$$\mu_S^0(T) + RT \ln (1 - x_p) + V_{mS}(P_d - P^0) = \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_g - P^0)$$

$$V_{mS}(P_d - P_g) = -RT \ln (1 - x_p)$$

Or la différence des deux pressions $P_d - P_g$ n'est autre que la pression osmotique égale à ρgh .

Nous obtenons donc finalement la relation demandée, soit :

$$V_m s \rho gh = -RT \ln(1 - x_p)$$

Exercice 1.3

* À propos de l'iode (d'après Centrale 2003)

* On considère une solution diluée considérée comme idéale formée d'un unique soluté (noté 2) dans un solvant (noté 1). En négligeant la dépendance à la pression, donner l'expression, à une température T donnée :

- Du potentiel chimique $\mu_{2,C}$ du soluté en fonction de la concentration molaire C_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,C,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
- Du potentiel chimique du soluté $\mu_{2,x}$ en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée dans l'échelle des fractions molaires.
- Du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1^0 défini par référence au corps pur liquide.

Application au diiode

- Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C vaut :

$$s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu_{2,C,\infty}^{0\text{aq}}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{0\text{aq}}$. On pose $\mu_{I_{2(s)}}^0 = 0$.

Équilibre de partage du diiode entre 2 solvants :

On réalise, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau. La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_2^{\text{org}} = 7,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage.

On titre 100,0 ml de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration égale à $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; L'équivalence est observée à $V = 13,7 \text{ mL}$.

- Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?
- À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 noté $\mu_{2,C,\infty}^{0\text{org}}$.
- Commentez ce résultat.

Solubilité du diiode dans CCl_4 :

h. Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 à 25°C .

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau liquide $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Potentiels standard E° en V à 25°C

$$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^- = 0,62 \text{ V} \quad \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$$

- a. La solution diluée est considérée comme idéale d'après l'énoncé. Nous pouvons donc considérer que l'activité du soluté 2 est égale à sa concentration, puisque les coefficients d'activité sont égaux à 1. Nous obtenons donc la relation suivante :

$$\mu_{2,C} = \mu_{2,C,\infty}^0 + RT \ln C_2$$

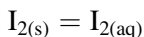
- b. La même expression faisant intervenir la fraction molaire à la place de la concentration nous amène à :

$$\mu_{2,x} = \mu_{2,x,\infty}^0 + RT \ln x_2$$

- c. De la même manière que pour l'expression précédente, nous pouvons exprimer pour le solvant 1 son potentiel :

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$$

- d. L'équilibre de solubilité du diiode dans l'eau s'écrit :



Nous savons que lorsqu'un équilibre est atteint, il y a égalité des potentiels dans les deux phases participant à l'équilibre, soit $\mu_{2(\text{s})} = \mu_2^{\text{aq}}$. Le diiode se répartit entre diiode solide et diiode aqueux solvaté.

D'après les expressions données précédemment, nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned} \mu_{2(\text{s})} &= \mu_2^{\text{aq}} \\ &= \mu_{2,C,\infty}^{\text{0aq}} + RT \ln C_2 \end{aligned}$$

Or nous savons que le potentiel d'un corps pur solide est égal à son potentiel standard, qui lui-même est nul comme le rappelle l'énoncé.

Nous obtenons donc :

$$\mu_{2(\text{s})} = 0 = \mu_{2,C,\infty}^{\text{0aq}} + RT \ln C_2$$

L'expression de la solubilité s d'après l'équilibre de solubilité nous amène à $s = [\text{I}_2] = C_2$, ce qui nous permet de calculer le potentiel standard demandé :

$$\begin{aligned} \mu_{2,C,\infty}^{\text{0aq}} &= -RT \ln C_2 \\ &= -RT \ln s \\ &= -8,31 \times 298 \times \ln 1,36 \cdot 10^{-3} \\ &= 16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Nous avons vu précédemment que le potentiel du diiode aqueux peut également s'exprimer en utilisant la fraction molaire x_2 , d'où l'égalité suivante :

$$\mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln s = \mu_{2,x,\infty}^0 + RT \ln x_2$$

soit

$$\mu_{2,x,\infty}^0 = \mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln \left(\frac{s}{x_2} \right)$$

La valeur de la fraction molaire x_2 lorsque l'équilibre est atteint se déduit d'une solution saturée prise pour un volume arbitraire de 1 litre. Cette fraction molaire est égale au rapport du nombre de mole de diiode n_2 en solution sur le nombre de mole total de la solution, soit $n_2 + n_1$, avec n_1 le nombre de mole de solvant eau.

Nous obtenons donc :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + \frac{m_1}{M_1}}$$

Nous savons que le nombre de mole de diiode n_2 dans 1 litre de solution saturée est égal à la solubilité s .

La masse m_1 de 1 litre d'eau solvant est de $1 \cdot 10^3$ g, et sa masse molaire M_1 est de $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nous pouvons calculer la fraction molaire x_2 :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + \frac{m_1}{M_1}} = \frac{s}{s + \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^3}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1,36 \cdot 10^{-3} + \frac{1 \cdot 10^3}{18}} = 2,45 \cdot 10^{-5}$$

Cette valeur de la fraction molaire x_2 nous permet de calculer la valeur du potentiel standard :

$$\begin{aligned} \mu_{2,x,\infty}^0 &= \mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln \left(\frac{s}{x_2} \right) \\ &= 16,3 \cdot 10^3 + \left\{ 8,31 \times 298 \times \ln \left(\frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{2,45 \cdot 10^{-5}} \right) \right\} \\ &= 26,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- e. Lors du dosage, le diiode de couleur brune va être transformé en ions iodures incolores. L'équivalence va donc se traduire par la disparition de la couleur brune de la solution.
- f. Le diiode se partage entre la phase aqueuse et la phase organique suivant l'équilibre :

$$I_{2(aq)} = I_{2(org)}$$

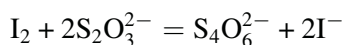
Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité des deux potentiels, soit :

$$\begin{aligned} \mu_2^{aq} &= \mu_2^{org} \\ \mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln C_2^{aq} &= \mu_{2,C,\infty}^{0org} + RT \ln C_2^{org} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc exprimer la relation donnant la valeur du potentiel standard du diiode dans la phase organique :

$$\mu_{2,C,\infty}^{0org} = \mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln \frac{C_2^{aq}}{C_2^{org}}$$

La concentration du diiode dans la phase organique a été donnée dans l'énoncé. Il nous reste donc à déterminer la concentration du diiode dans la phase aqueuse. Cette concentration se détermine d'après les résultats du dosage fournis dans l'énoncé ainsi que d'après l'équation de ce dosage. L'équation du dosage s'écrit :



Ce qui implique que lors de l'équivalence, $n_{I_2} = \frac{1}{2}n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2}C_{S_2O_3^{2-}} \times V$.

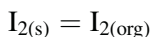
Puisque le titrage a été réalisé sur une prise d'essai de 100,0 mL, nous obtenons la concentration du diiode dans la phase aqueuse :

$$\begin{aligned} \frac{C_2^{aq}}{100 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}C_{S_2O_3^{2-}} \times V \Rightarrow C_2^{aq} &= \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{2} \times 1,24 \cdot 10^{-2} \times 13,7 \cdot 10^{-3} \\ &= 8,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant calculer la valeur du potentiel demandé :

$$\begin{aligned} \mu_{2,C,\infty}^{0org} &= \mu_{2,C,\infty}^{0aq} + RT \ln \frac{C_2^{aq}}{C_2^{org}} \\ &= 16,3 \cdot 10^3 + 8,31 \times 298 \times \ln \frac{8,50 \cdot 10^{-4}}{7,40 \cdot 10^{-2}} \\ &= 5,24 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- g. Nous observons que la valeur du potentiel est inférieure dans la phase organique par rapport à l'eau. Le diiode est donc plus soluble dans la phase organique que dans l'eau.
- h. Nous étudions maintenant la solubilité du diiode dans CCl_4 . L'équilibre de solubilité s'écrit donc :



Lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité des deux potentiels, soit :

$$\begin{aligned} \mu_{2(s)} &= \mu_2^{org} \\ &= \mu_{2,C,\infty}^{0org} + RT \ln C_2^{org} \\ &= \mu_{2,C,\infty}^{0org} + RT \ln s^{org} \end{aligned}$$

Car la concentration du diiode solubilisé dans la phase organique est égale à sa solubilité dans ce solvant.

La solubilité dans le CCl_4 vaut donc :

$$\begin{aligned} s^{\text{org}} &= \exp \left(-\frac{\mu_{2,C,\infty}^{\text{org}}}{RT} \right) \\ &= \exp \left(-\frac{5,24 \cdot 10^3}{8,31 \times 298} \right) \\ &= 1,21 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Nous confirmons que la solubilité du diiode dans CCl_4 est supérieure à celle dans l'eau.

Exercice 1.4

* **Montée de la sève dans les arbres ; Pression osmotique (d'après Agrégation 2007)**
*
*

Le saccharose de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ est présent au printemps dans la sève d'érable, solution aqueuse de sucres contenant environ 65 % de saccharose et de plus faibles quantités de fructose et de glucose. Le sirop d'érable est un concentré de sève recueilli en faisant des trous dans l'écorce de l'arbre au printemps.

On s'intéresse ici à la montée de la sève dans les arbres.

On considère un récipient formé de deux compartiments, gauche et droite, de même volume V et de même température T , séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable au solvant A mais imperméable à un soluté B.

Le compartiment de gauche contient une solution supposée idéale du soluté B dans A, celui de droite le solvant pur sous la pression P .

- Rappeler la définition du potentiel chimique $\mu_A(P,T)$ du corps pur A à la pression P et à la température T .
- À partir de l'expression de la variation d'enthalpie libre dG , exprimer la variation $d\mu_A$ du potentiel chimique du corps pur A en fonction du volume molaire V_m de A et de la variation de pression dP qui en est la cause à température T fixée.
- En supposant que V_m ne dépend pas de la pression, donner l'expression du potentiel chimique du solvant A dans chaque compartiment.
- Écrire la condition que doit vérifier le solvant lorsque le système est à l'équilibre.

La pression osmotique est la pression minimale que l'on doit exercer pour empêcher le passage du solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée, à travers une membrane semi-perméable. On suppose que la solution est peu concentrée et que la membrane est indéformable.

- e. Montrer que la pression osmotique est de la forme $\pi = n_B \frac{RT}{V}$ où n_B est la quantité de matière du soluté B.

Nous appliquons les résultats précédents au cas de la sève d'érable. On prendra $T = 290 \text{ K}$; masse volumique de la sève : $\rho_{\text{sève}} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La concentration du sucre dans une sève normale, assimilée à une solution aqueuse, est environ $C = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- f. Calculer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau du sol autour des racines.
- g. À quelle hauteur la sève peut-elle monter sous l'effet de la surpression ?
- h. La pression osmotique peut-elle expliquer la montée de la sève dans les grands arbres (hauteur supérieure à 20 m) ?
- a. Le potentiel chimique d'un corps pur A est défini à partir de l'enthalpie libre molaire partielle d'après l'expression :

$$\mu_A = g_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P}$$

- b. Établissons l'expression différentielle de l'enthalpie libre G :

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A$$

La température étant constante, le terme SdT s'annule, ce qui nous amène à :

$$dG = VdP + \mu_A dn_A$$

Or d'après la définition initiale du potentiel chimique, nous savons que :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right) = \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)$$

Le volume est égal (pour une pression P et un nombre de mole n_A constants) à

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Nous obtenons donc au final :

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_{T, n_A} = \frac{\partial V}{\partial n_A} = V_m \quad \text{soit} \quad d\mu_A = V_m dP$$

- c. Le compartiment de gauche contient une solution idéale de B dans le solvant A, ce qui nous donne l'expression du potentiel $\mu_{A,g}(T, P)$ du solvant A dans ce compartiment à la pression P_g :

$$\mu_{A,g}(T, P) = \mu_A^0(T) + RT \ln x_A + V_m(P_g - P^0)$$

où x_A représente la fraction molaire du solvant A.

Pour le compartiment de droite, il n'y a que du solvant pur, ce qui simplifie l'expression du potentiel :

$$\mu_{A,d}(T, P) = \mu_A^0(T) + V_m(P_d - P^0)$$

puisque la fraction molaire x_A vaut maintenant 1.

- d. L'équilibre entre les deux compartiments étant atteint, nous pouvons écrire l'égalité des deux potentiels des deux compartiments, soit :

$$\begin{aligned}\mu_{A,g}(T, P) &= \mu_{A,d}(T, P) \\ \mu_A^0(T) + RT \ln x_A + V_m(P_g - P^0) &= \mu_A^0(T) + V_m(P_d - P^0) \\ V_m(P_g - P^0) - V_m(P_d - P^0) &= -RT \ln x_A \\ V_m(P_g - P_d) &= -RT \ln x_A\end{aligned}$$

La différence $P_g - P_d$ correspond à la pression osmotique π , ce qui nous donne :

$$V_m \pi = -RT \ln x_A$$

- e. Faisons apparaître dans l'expression de la pression osmotique la fraction molaire x_B en soluté B :

$$\pi = \frac{-RT}{V_m} \ln x_A = \frac{-RT}{V_m} \ln(1 - x_B)$$

La solution étant très diluée, nous pouvons dire que x_B est très inférieure à 1, soit que $\ln(1 - x_B) = -x_B$.

L'expression précédente devient donc :

$$\pi = \frac{RT}{V_m} x_B$$

Exprimons la fraction molaire x_B en fonction des quantités n_A et n_B :

$$\pi = \frac{RT}{V_m} x_B = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)$$

Puisque la quantité n_B est négligeable devant n_A .

Nous pouvons de même exprimer le volume molaire V_m en fonction des quantités de A et de B :

$$\pi = \frac{RT}{V_m} \frac{n_B}{n_A} = RT \frac{n_B}{n_A \left(\frac{V}{n_A + n_B} \right)}$$

Là encore, nous pouvons négliger n_B devant n_A , ce qui nous donne l'expression demandée :

$$\pi = RT \frac{n_B}{n_A \frac{V}{n_A}} = RT \frac{n_B}{V}$$

- f. La concentration massique C_{mas} en saccharose de la sève s'exprime sous la forme :

$$C_{\text{mas}} = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V}$$

Soit en injectant dans l'expression de la pression osmotique :

$$\pi = RT \frac{n_B}{V} = RT \frac{C_{\text{mas}} V}{V M_B} = RT \frac{C_{\text{mas}}}{M_B}$$

Lors de l'application numérique, il faut prendre garde à exprimer les masses en kg et les volumes en m³. La masse volumique du saccharose est ainsi de 342 g·mol⁻¹, soit 342·10⁻³ kg·mol⁻¹.

$$\begin{aligned}\pi &= RT \frac{C_{\text{mas}}}{M_B} \\ &= 8,31 \times 290 \frac{10}{342 \cdot 10^{-3}} \\ &= 7,1 \cdot 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

- g. Nous savons que la pression osmotique est équivalente à ρgh , ce qui nous permet de calculer la hauteur h à laquelle la sève peut monter :

$$\pi = \rho_{\text{sève}} gh \Rightarrow h = \frac{\pi}{\rho_{\text{sève}} g} = \frac{7,1 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^3 \times 9,81} = 7 \text{ m}$$

La montée de la sève ne peut donc pas excéder 7 m sous l'effet de la seule pression osmotique.

- h. La pression osmotique ne peut expliquer seule la montée de la sève jusqu'à de très grandes hauteurs.

C'est en fait l'évaporation de l'eau au niveau des feuilles qui entraîne une dépression dans les vaisseaux où se situe la sève. Exactement comme dans une paille, cette dépression entraîne la montée de la sève.

Équilibres chimiques et facteurs de l'équilibre

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce que l'affinité chimique A ?

L'affinité chimique A est égale à l'opposé de la variation d'enthalpie libre de la réaction, soit :

$$A = -\Delta_r G \quad \text{ou encore} \quad A^0 = -\Delta_r G^0$$

Ce qui nous permet, grâce aux relations thermodynamiques de l'enthalpie libre standard, d'écrire :

$$A = A^0 - RT \ln Q$$

Où Q représente le quotient de la réaction.

Nous pouvons également rappeler que l'affinité chimique est proportionnelle à la création d'entropie S .

Quel est l'intérêt de travailler avec l'affinité chimique ?

Le principal intérêt de cette affinité apparaît lorsque le système se trouve dans son état d'équilibre. En effet, dans ce cas nous pouvons écrire :

$$A = 0$$

L'état d'équilibre se définit alors par une constante d'équilibre K dont l'expression nous est donnée par la loi d'action de masse :

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Nous pouvons également définir cette constante d'équilibre K d'après la variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \Rightarrow K^0 = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$$

Comment prévoir le sens d'évolution d'un système hors équilibre ?

Si le système n'est pas dans son état d'équilibre, alors l'affinité chimique A n'est pas nulle.

Le signe de l'affinité permet alors de prévoir le sens d'évolution du système :

- Si $A > 0$, alors $d\xi > 0$ et le système évolue dans le sens direct 1 ;
- Si $A < 0$, alors $d\xi < 0$ et le système évolue dans le sens indirect 2.

Peut-on prévoir autrement l'évolution d'un système ?

Le fait que le quotient de la réaction Q ne soit pas égal à la constante d'équilibre K permet également de savoir que le système n'est pas dans son état d'équilibre.

- Si $Q < K$, alors le système évolue dans le sens 1 ;
- Si $Q > K$, alors le système évolue dans le sens 2.

Quel est l'effet de la modification d'un facteur du système sur l'équilibre de ce système ?

Il est possible d'utiliser une loi empirique des équilibres chimiques connue sous le nom de loi de modération :

Lors de la modification d'un facteur, l'état d'équilibre évolue dans le sens de la minimisation de cette modification.

Quel est l'effet de la température sur l'état d'équilibre ?

D'après la loi de modération, nous pouvons prédire l'influence de la température sur l'état d'équilibre :

- Une élévation de température favorise le sens endothermique ;
- Une baisse de température favorise le sens exothermique.

Par contre, si la réaction est athermique, la température n'influera pas l'état d'équilibre.

Ces conclusions peuvent être obtenues par application de la loi de Van't Hoff :

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

Quel est l'effet de la pression sur l'état d'équilibre ?

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'état d'équilibre, il faut étudier l'évolution des quantités de matière des composés à l'état gazeux.

- Si la quantité de composés gazeux diminue, une augmentation de pression favorise le sens direct 1 ;
- Si la quantité de composés gazeux augmente, une augmentation de la pression favorise le sens 2.
- Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Nous constatons là encore que ces résultats obéissent à la loi de modération.

Ces conclusions peuvent également être obtenues par la loi de Le Châtelier :

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de composés à l'état gazeux.

Quel est l'effet de l'introduction d'un constituant actif ?

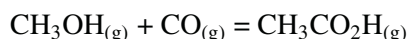
L'introduction d'un constituant actif, donc participant à l'équilibre chimique, dans le milieu déplace l'équilibre dans le sens de la consommation du composé ajouté.

Exercice 2.1

* Synthèse de l'acide éthanoïque (d'après Capes 2004)

Le procédé industriel Monsanto de synthèse de l'acide éthanoïque a été mis au point en 1971. Il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Il permet la fabrication de plus d'un million de tonnes d'acide éthanoïque par an.

L'équation de la réaction de synthèse industrielle de l'acide éthanoïque par le procédé Monsanto est la suivante :



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Justifier le signe de cette entropie standard.

Composé	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(g)}$
$\Delta_r H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-201,5	-110,5	-460,8
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	2 239,8	197,7	282,4

- Nous appliquons le premier principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0 &= \sum \Delta_r H_{\text{produits}}^0 - \sum \Delta_r H_{\text{réactifs}}^0 \\
 &= \Delta_r H_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}^0 - (\Delta_r H_{\text{CO}}^0 + \Delta_r H_{\text{CH}_3\text{OH}}^0) \\
 &= -460,8 - (-110,5 - 201,5) \\
 &= -148,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

La réaction est donc exothermique.

b. Calculons l'entropie standard de cette réaction :

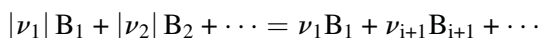
$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \sum S_{\text{produits}}^0 - \sum S_{\text{réactifs}}^0 \\ &= S_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}^0 - (S_{\text{CO}}^0 + S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0) \\ &= 282,4 - (197,7 + 239,8) \\ &= -155,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variation d'entropie standard étant négative, le désordre diminue. Nous constatons bien à la lecture de l'équation bilan que le nombre de moles de gaz diminue lors de la synthèse de l'acide éthanoinique.

Exercice 2.2

* Critère d'évolution d'un système hors équilibre (d'après Agrégation 2006)

L'équation d'une réaction chimique associée à toute transformation chimique :



Est notée avec le symbolisme mathématique suivant :

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \text{ où } \nu_i > 0 \text{ pour les produits et } \nu_i < 0 \text{ pour les réactifs.}$$

- Définir l'avancement ξ d'une transformation chimique.
- Pour une évolution élémentaire d'un système fermé subissant une transformation chimique, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes, établir une relation entre la création d'entropie élémentaire δS_i , et l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G(T, P, \xi)$. En déduire la condition d'évolution d'un système hors équilibre.

a. L'avancement ξ de la réaction est défini par la relation :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Il s'agit donc de la quantité dn_i de réactif ou de produit qui disparaît ou qui apparaît dans un temps dt .

Par intégration de cette relation, nous obtenons que l'avancement est égal à :

$$\int_0^\xi d\xi = \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

Où n_i représente la quantité de i à un instant t , et n_{i0} la quantité de i à l'instant 0.

b. Nous savons que l'énergie de Gibbs ou enthalpie libre est donnée par la relation :

$$G = U + PV - TS, \quad \text{soit} \quad dG = V dP - S dT - T \delta S_i \quad (1)$$

Où δS_i représente la variation d'entropie, c'est-à-dire l'entropie créée à l'intérieur du système suite à une transformation irréversible.

Cette transformation irréversible doit être réalisée à pression et température constantes (transformation isobare et isotherme).

Nous pouvons également écrire que lors d'une réaction chimique :

$$dG = V dP - S dT - \Delta_r G d\xi \quad (2)$$

En rapprochant les relations (1) et (2), nous obtenons que :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_i$$

Nous observons que si le système n'évolue pas, ξ est nul, de même que δS_i , ce qui amène à la relation simplifiée :

$$dG = V dP - S dT$$

Le second principe de la thermodynamique nous indique que la variation d'entropie est toujours positive ou nulle, soit que :

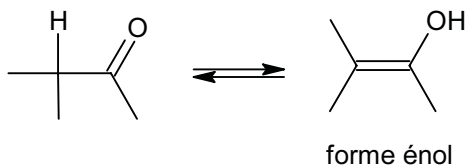
$$\delta S_i \geq 0, \quad \text{donc que} \quad \Delta_r G d\xi \leq 0$$

Un système hors état d'équilibre va donc évoluer de telle manière que $\Delta_r G d\xi \leq 0$, jusqu'à ce qu'il atteigne son état d'équilibre.

Exercice 2.3

* Équilibre céto-énolique (d'après Agrégation 2004)

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est $\Delta_r G^\circ = 40,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énol présente à l'équilibre, à 25°C .

On donne constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

À l'équilibre, la variation d'enthalpie libre ΔG est nulle, soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \quad \text{avec} \quad K^0 = \prod_i a_{i\text{eq}}^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

donc

$$K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{-RT}\right) = \exp\left(-\frac{40,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 7,96 \cdot 10^{-8}$$

Puisque $K^0 = \frac{[\text{énol}]}{[\text{céto}]}$, nous en déduisons que le pourcentage de forme énol n'est que de l'ordre de $8 \cdot 10^{-6} \%$, ce qui est bien évidemment négligeable.

Exercice 2.4

* Étude d'une réaction d'estérification (d'après Agrégation 2006)

* On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanoïque (noté A) et 2,00 mol de pentan-1-ol (noté P). On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $P = 1$ bar, 1,32 mol d'acétate d'amyle (noté E). On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

- Définir, puis calculer, la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.
- À partir des données ci-dessous, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification à 298 K. Conclure sur cette valeur.
- En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K.
- Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.
- D'après la réponse précédente, pourquoi chauffe-t-on habituellement le mélange réactionnel lors d'une estérification ?
- L'équilibre étant réalisé, on ajoute à température et pression constante, 2,00 moles d'acide éthanoïque. Prévoir le sens d'évolution du système physico-chimique et déterminer la composition à l'équilibre. Un raisonnement quantitatif est attendu.

Corps	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	41,6	52,5	43,9	44,0

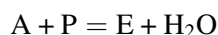
Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Nous savons qu'à l'équilibre la variation d'enthalpie libre $\Delta G = 0$, soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \quad \text{avec} \quad K^0 = \prod_i a_{i\text{eq}}^{\nu_i}$$

où $a_{i\text{eq}}^{\nu_i}$ représente les activités des différents constituants i du système à l'équilibre et ν_i le coefficient stœchiométrique.

La réaction étudiée ici est :



Nous obtenons donc l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{a_E^{\text{eq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{a_A^{\text{eq}} \cdot a_P^{\text{eq}}} = \frac{x_E^{\text{eq}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{x_A^{\text{eq}} \cdot x_P^{\text{eq}}} = \frac{n_E^{\text{eq}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}} \cdot n_P^{\text{eq}}}$$

Pour le calcul de cette constante, il nous faut les quantités des réactifs et des produits à l'équilibre. Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	A	+	P	=	E	+	H ₂ O
EI	2,00		2,00		0		0
EF	$2,00 - \xi_f = 0,68$		$2,00 - \xi_f = 0,68$		1,32		1,32

La constante d'équilibre K^0 vaut donc :

$$K^0 = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 0,68} = 3,77$$

- b. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction d'estérification, nous allons devoir utiliser les enthalpies standard de dissociation des liaisons. Mais puisque ces enthalpies sont calculées à partir de composés dans leur état gazeux, il va nous falloir envisager quatre phases correspondant aux énergies mises en jeu lors :

- (1) : De la vaporisation des réactifs (A) et (P) ;
- (2) : De la dissociation des liaisons des réactifs (A) et (P) ;
- (3) : De la formation des liaisons des produits (E) et eau ;
- (4) : De la condensation des produits (E) et eau.

Or si nous écrivons les formules des différents composés, réactifs et produits, nous nous apercevons que les liaisons créées sont de même type et en même quantité que les liaisons rompues. Les énergies mises en jeu dans les étapes (2) et (3) sont donc opposées et s'annulent. Nous n'avons donc à prendre en compte que les énergies mises en jeu dans les étapes (1) et (4), soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_{\text{vap}} A + \Delta_{\text{vap}} P - \Delta_{\text{vap}} E - \Delta_{\text{vap}} \text{H}_2\text{O} \\ &= 41,6 + 52,2 - 43,9 - 44,0 \\ &= 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction d'estérification est donc légèrement endothermique.

- c. Utilisons les relations liant l'enthalpie libre standard d'une part à la constante d'équilibre, et d'autre part à la variation d'entropie, soit à l'équilibre :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -RT \ln K^0 \\ &= -8,314 \cdot 10^{-3} \times 298 \times \ln 3,77 \\ &= -3,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Ce qui nous donne pour la variation d'entropie :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{-T} \\ &= \frac{-3,29 - 5,9}{-298} \\ &= 3,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- d. Le chauffage déplace l'équilibre dans le sens de la compensation, c'est-à-dire dans le sens endothermique. Le rendement de l'estérification doit donc théoriquement augmenter. Mais la valeur de $\Delta_r H^0$ est si faible que l'augmentation sera probablement négligeable.

Cette conclusion peut être obtenue en utilisant l'affinité chimique A . L'expression générale de l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q$$

Exprimons la dérivée de l'affinité en fonction de la température T , soit :

$$\begin{aligned}dA &= - \left(\frac{d\Delta_r G^0}{dT} + R \ln Q \right) dT \text{ avec } \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0 \text{ et } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \\ &= \frac{\Delta_r H^0}{T} dT\end{aligned}$$

Nous savons que l'évolution d'un système chimique est donnée par la relation $A \cdot d\xi > 0$, soit ici (avec une température positive $T > 0$) :

$$\Delta_r H^0 dT \cdot d\xi > 0$$

Lors d'une élévation de température, $dT > 0$; La réaction d'estérification étant endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$, donc $d\xi > 0$. La réaction est donc favorisée dans le sens 1.

- e. Le chauffage pendant la réaction d'estérification permet d'augmenter la cinétique de la réaction : on atteint l'état d'équilibre plus vite. Il permet également, comme indiqué plus haut, de déplacer légèrement l'équilibre dans le sens 1, mais son rôle principal reste d'améliorer la cinétique.
- f. On introduit un constituant actif dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire un composant intervenant dans l'équilibre chimique étudié.

Nous savons que l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q$$

À l'équilibre, $A = 0$, et donc $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$

Si nous rapprochons les deux relations précédentes, nous obtenons alors que :

$$A = RT \ln K^0 - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^0}{Q}$$

Le quotient de la réaction Q se calcule à partir des quantités initiales (l'instant initial de cette question se situe quand l'état d'équilibre est atteint) de réactifs

et de produits, en tenant évidemment compte des 2,00 moles d'acide éthanóïque ajoutée, soit :

$$Q = \frac{n_E^i \cdot n_{H_2O}^i}{n_A^i \cdot n_P^i} = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 2,68} = 0,96$$

Ceci nous permet de calculer l'affinité A du système, soit :

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = 8,314 \times 298 \times \ln \frac{3,77}{0,96} = 3,40 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous observons que la valeur de l'affinité A est positive. Le critère d'évolution d'un système étant que $A \cdot d\xi > 0$, il s'en suit que $d\xi > 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la fabrication de l'ester.

Pour déterminer la composition du système lorsque le nouvel état d'équilibre sera atteint, il faut considérer que l'état initial correspond au premier état d'équilibre, et que l'introduction des 2,00 moles d'acide éthanóïque a amené le système à un second état d'équilibre. Nous pouvons alors résumer la situation par le tableau d'avancement suivant :

	A	+	P	=	E	+	H ₂ O
EI	2,68		0,68		1,32		1,32
EF	$2,68 - \xi_f$		$0,68 - \xi_f$		$1,32 + \xi_f$		$1,32 + \xi_f$

La constante de ce nouvel état d'équilibre vaut donc :

$$K^0 = \frac{n_E^{\text{eq}} \cdot n_{H_2O}^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}} \cdot n_P^{\text{eq}}} = \frac{(1,32 + \xi_f)^2}{(2,68 - \xi_f)(0,68 - \xi_f)}$$

Ce qui nous amène au polynôme suivant :

$$2,77\xi_f^2 + 4,9\xi_f + 5,54 = 0, \quad \text{soit} \quad \xi_f = 0,36$$

La composition finale du système est donc :

	A	+	P	=	E	+	H ₂ O
EI	2,68		0,68		1,32		1,32
EF	$2,68 - \xi_f = 2,32$		$0,68 - \xi_f = 0,32$		$1,32 + \xi_f = 1,68$		$1,32 + \xi_f = 1,68$

Exercice 2.5

* Comportement de l'aluminium en présence d'eau (d'après Centrale 2002)

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium :



a. Calculer l'affinité standard de cette réaction.

- b. Conclure quant à la stabilité de l'hydroxyde d'aluminium.

On donne :

Enthalpie libre molaire standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = -236,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie libre molaire standard de formation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} = -1\,128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie libre molaire standard de formation de $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} = -1\,583 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- a. L'affinité standard se calcule à partir des variations d'enthalpie libre molaire standard des produits et des réactifs de la réaction, soit :

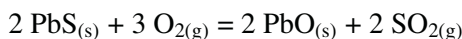
$$\begin{aligned} A^0 &= 2\Delta_f G_{\text{Al}(\text{OH})_3}^0 - \Delta_f G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \\ &= (2 \times -1\,128) - (-1\,583) - (3 \times -236,6) \\ &= 36,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- b. La valeur de l'affinité standard étant positive, nous en déduisons que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium. Ce composé est donc instable.

Exercice 2.6

* Le grillage de la galène (d'après Mines et Ponts 2002)

- * La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction effectuée à 700°C :



- Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS , O_2 , PbO et SO_2 . Que peut-on déduire de cette valeur ?
- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée. Conclusion ?
- Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?
- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence sur cet équilibre de la pression totale imposée par le mélange réactionnel.
- Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

Données :

Enthalpies standard de formation à 298 K (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Composés	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{PbS}_{(\text{s})}$	$\text{PbO}_{(\text{s})}$
$\Delta_f H^\circ$	0	-296,8	-100,4	-217,4

a. Pour le calcul de la variance, nous obtenons :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 4$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, soit deux phases solides et une phase gazeuse.

La variance est donc égale à :

$$\begin{aligned} v &= (n - k - r) + 2 - \varphi \\ &= (4 - 1 - 0) + 2 - 3 \\ &= 2 \end{aligned}$$

L'état du système dépend donc de deux paramètres intensifs.

b. La variation d'enthalpie de la réaction est donnée par la loi de Hess, soit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= -2\Delta_f H_{\text{PbS}}^0 - 3\Delta_f H_{\text{O}_2}^0 + 2\Delta_f H_{\text{PbO}}^0 + 2\Delta_f H_{\text{SO}_2}^0 \\ &= -(2 \times -100,4) - (3 \times 0) + (2 \times -217,4) + (2 \times -296,8) \\ &= -827,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La variation d'enthalpie standard étant négative, la réaction est donc exothermique.

c. Un simple raisonnement qualitatif nous permet de dire que l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui tend à s'opposer à cette augmentation. La réaction étant exothermique, l'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2. La constante d'équilibre va donc diminuer.

Nous pourrions obtenir le même résultat en appliquant la loi de Van't Hoff :

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

d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction de la constante d'équilibre K de la réaction :

$$A = A^0 - RT \ln K \quad \text{avec} \quad K = \frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{O}_2}^3}$$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n :

$$\frac{P}{n_{\text{tot}}} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{n_{\text{SO}_2}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}} \quad \text{avec} \quad n_{\text{tot}} = n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2}$$

Ce qui nous permet de donner la nouvelle expression de la constante d'équilibre K du système :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2} P^2}{\frac{n_{\text{O}_2}^3}{n_{\text{tot}}^3} P^3} = \left(\frac{n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2} P^2 \right) \left(\frac{n_{\text{tot}}^3}{n_{\text{O}_2}^3 P^3} \right) = \left(\frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{tot}}^3}{n_{\text{tot}}^2 n_{\text{O}_2}^3} \right) \left(\frac{P^2}{P^3} \right)$$

$$= \left(\frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{O}_2}^3} \right) \left(\frac{1}{P} \right)$$

L'expression de l'affinité A devient donc :

$$A = A^0 - RT \ln K$$

$$= A^0 - RT \ln \left(\frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{O}_2}^3} \right) - RT \ln \left(\frac{1}{P} \right)$$

$$= A^0 - RT \ln \left(\frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{O}_2}^3} \right) + RT \ln P$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter elle aussi, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc vers la production d'oxyde de plomb et de dioxyde de soufre.

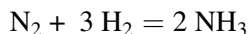
- e. D'après la loi de Le Châtelier, un équilibre se déplace dans le sens tendant à compenser les variations qu'il subit.

Si on augmente la pression, l'équilibre va donc se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles d'entités gazeuses, c'est-à-dire dans le sens 1.

Exercice 2.7

Synthèse de l'ammoniac (d'après Centrale 2001)

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de dihydrogène H_2 et de diazote N_2 , selon la réaction en phase gazeuse :



- a. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.

On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour la transformation précédente, exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_r G^0(T) = -91,88 + 0,198T$$

- b. Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, supposées indépendantes de la température ? Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^0$.
- c. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

- d. Donner l'expression de l'affinité chimique A de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à température ambiante T , en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, de la pression totale P et de la quantité de matière de chacun des constituants.
- e. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 1$ puisqu'il n'y a qu'une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 3$.

La connaissance de trois paramètres intensifs permet donc de définir le système.

b. L'expression de la variation d'enthalpie libre standard est de la forme :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Il nous suffit de rapprocher cette expression de celle donnée dans l'énoncé pour obtenir la variation d'enthalpie standard et celle d'entropie standard :

$$\Delta_r G^0(T) = -91,88 + 0,198T$$

$$\Delta_r H^0 = -91,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = -0,198T$$

La variation d'entropie standard est négative, ce qui signifie qu'il y a eu diminution du désordre. En effet, nous remarquons que la synthèse de l'ammoniac fait passer le nombre de moles de gaz de 4 à 2, ce qui entraîne une diminution de l'entropie S .

- c. Le signe négatif de la variation d'enthalpie H nous indique que la synthèse de l'ammoniac est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de la température va déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire ici dans le sens 2. Le rendement de la synthèse de l'ammoniac va donc diminuer.
- d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction du coefficient de la réaction Q :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q$$

D'après l'équation bilan de la synthèse de l'ammoniac, nous pouvons donner l'expression de Q :

$$Q = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3}$$

Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n :

$$\frac{P}{n_{\text{tot}}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} \text{ avec } n_{\text{tot}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2}$$

Nous pouvons donc remplacer les pressions partielles dans l'expression de Q en faisant apparaître la pression totale P et les quantités de matière des différentes espèces chimiques :

$$Q = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3} = \frac{\frac{P^2 n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{tot}}^2}}{\frac{P n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} \frac{P^3 n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{tot}}^3}} = \frac{P^2 n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{tot}}^2} \frac{n_{\text{tot}}^4}{P^4 n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{P^2} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2$$

Nous obtenons donc l'expression de l'affinité A en fonction des différentes grandeurs demandées dans l'énoncé :

$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{1}{P^2} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 \end{aligned}$$

e. L'expression précédemment obtenue peut légèrement être modifiée en :

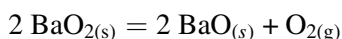
$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{1}{P^2} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 + 2RT \ln P \end{aligned}$$

Nous observons donc que si P augmente, le facteur $\ln P$ augmente également. L'affinité A va donc augmenter, ce qui aura pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens 1, donc d'augmenter le rendement de la synthèse en ammoniac.

Exercice 2.8

Le peroxyde de baryum (d'après Mines et Ponts 2001)

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



- a. Calculer la variance pour un système à l'équilibre contenant BaO_2 , BaO et O_2 ; Commenter le résultat obtenu.

- b. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

$T \text{ } ^\circ\text{C}$	727	794	835	927
$P \text{ (bar)}$	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, d'un volume de 2,40 l on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_{2(s)}$. La température est portée à 727 °C. Les gaz sont supposés parfaits.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- c. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_{2(s)}$ et de $\text{BaO}_{(s)}$, en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent, on ajoute du dioxygène gazeux.

- d. Se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?
 e. Même question si l'on introduit de l'oxyde de baryum BaO en petite quantité.
 f. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.
 g. Que peut-on dire de l'évolution de l'équilibre si la pression dans le récipient est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?
 h. Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Oxygène : 16 Baryum : 137

- a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 3$;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 3$, deux phases solides et une seule phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 1$.

La connaissance d'un seul paramètre intensif, la température, permet donc de définir le système.

- b. L'équilibre chimique étudié permet de trouver l'expression de la constante associée :

$$K^0 = p_{\text{O}_2} = P$$

Puisque le seul composé gazeux est le dioxygène.

- c. L'énoncé indique que le récipient dans lequel se déroule la réaction est porté à une température T égale à 727°C . À cette température, la pression totale P est de 0,166 bar, ce qui correspond également à la pression partielle en dioxygène p_{O_2} . En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons déterminer la quantité de dioxygène correspondant, soit :

$$PV = n_{\text{O}_2}RT \Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^5 \times 2,40 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1000} = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équilibre, la quantité de dioxygène formée est égale à la moitié de la quantité de BaO formé, soit :

$$n_{\text{BaO}} = 2n_{\text{O}_2} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour BaO₂, nous calculons d'abord la quantité initiale introduite dans le récipient :

$$n_{\text{BaO}_2} = \frac{m_{\text{BaO}_2}}{M_{\text{BaO}_2}} = \frac{8,45}{169} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer la quantité de BaO₂ à l'équilibre.

	2 BaO ₂	=	2 BaO	+	O ₂
EI	$5,00 \cdot 10^{-2}$		0		0
Eq	$5,00 \cdot 10^{-2} - 2\xi_f$		$2 \xi_f = 9,58 \cdot 10^{-3}$		$\xi_f = 4,79 \cdot 10^{-3}$

Nous en déduisons la quantité de BaO₂ à l'équilibre :

$$n_{\text{BaO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-2} - 9,58 \cdot 10^{-3} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- d. La réponse à cette question peut être faite en suivant deux raisonnements :

- Loi de la modération :

L'introduction d'un produit dans le milieu réactionnel déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation, c'est-à-dire dans le sens 2.

- Affinité chimique A :

Donnons l'expression de l'affinité A du système :

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = RT \ln \frac{K^0}{p_{\text{O}_2}}$$

Suite à l'introduction de dioxygène gazeux, la pression va augmenter, donc le facteur $\ln \frac{K^0}{p_{\text{O}_2}}$ va diminuer.

Le critère d'évolution du système est donc que $dA \cdot d\xi < 0$, donc que $d\xi < 0$. L'équilibre est donc déplacé dans le sens 2, c'est-à-dire vers la production de BaO₂.

- e. L'expression de la constante d'équilibre K° ne faisant pas intervenir BaO, ce dernier étant à l'état solide, nous en déduisons que l'ajout de ce composé ne modifie pas l'état d'équilibre.

- f. Nous savons que la constante d'équilibre K° est liée à la température par la loi de Van't Hoff :

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

L'ensemble des différentes expériences menées, dont les résultats sont consignés dans le tableau fourni avec l'énoncé, indique qu'une élévation de la température entraîne une élévation de la pression totale P , donc de la pression partielle en dioxygène.

D'après l'expression de la constante d'équilibre K° , nous observons que toute augmentation de la pression partielle en dioxygène entraîne une augmentation de la constante K° , donc le facteur $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$.

La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ est donc positive, la réaction est donc endothermique.

- g. Si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la production de dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 1.

Nous obtenons le même résultat en utilisant l'évolution de l'affinité A :

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}}$$

Puisque $p_{O_2} < p_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} > 0$. L'affinité A est donc positive et le système évolue dans le sens 1.

Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants $n = 2$, car BaO_2 a entièrement réagi ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc $v = 2$.

- h. Nous répondons à cette question de la même manière que précédemment.

Si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la consommation du dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 2.

En utilisant la variance v , nous obtenons que $p_{O_2} > p_{O_2(\text{éq})}$, alors $RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} < 0$.

L'affinité A est donc négative et le système évolue dans le sens 2.

Calcul de la variance :

$$v = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

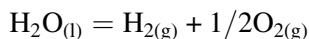
- Nombre de constituants $n = 2$, BaO_2 et le dioxygène en excès ;
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 0$, puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$;
- Nombre de phases $\varphi = 2$, une phase solide et une phase gazeuse.

La variance vaut donc ici encore $v = 2$.

Exercice 2.9

* Dissociation de la molécule d'eau (d'après Centrale 2004)

Comme la plupart des réactions chimiques ont lieu dans l'eau, il est important d'étudier la stabilité thermodynamique de cette molécule. La réaction de décomposition de la molécule d'eau s'écrit :



Données :

- S° (298 K) entropie molaire standard à 298 K ;
- $\Delta_f H^\circ$ (298 K) enthalpie standard de formation à 298 K ;
- T température en Kelvin.

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	S° (298 K) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{H}_{2(g)}$		130,46
$\text{O}_{2(g)}$		204,82
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,58	69,87

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ (298 K). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
 - Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ (298 K). Commenter le signe du résultat obtenu.
 - Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ (298 K).
 - Que vaut l'affinité A du système où l'eau liquide est en présence de dihydrogène gazeux et de dioxygène gazeux, tous deux à la pression partielle de 1 bar ? La molécule d'eau est-elle stable à la température envisagée ?
- a. La loi de Hess appliquée à cet équilibre nous permet de calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H_{\text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= 285,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Cette valeur étant positive, la réaction est donc endothermique.

b. Calculons l'entropie standard de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_R S^\circ &= S_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \\ &= 130,46 + \left(\frac{1}{2} \cdot 204,82 \right) - 69,87 \\ &= 163 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

La valeur étant positive, nous en déduisons que le désordre augmente. L'analyse de la réaction confirme cette conclusion, puisque nous formons 1,5 mole de gaz à partir de 1 mole de liquide.

c. D'après la définition de la variation d'enthalpie libre standard, nous pouvons calculer sa valeur :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= 285,58 \cdot 10^3 - (298 \times 163) \\ &= 237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

d. Nous savons que l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q$$

D'après l'équilibre et les valeurs de pression égales à 1 bar, nous en déduisons la valeur de l'affinité A :

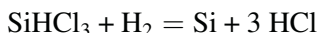
$$\begin{aligned}A &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q \\ &= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= -237 \cdot 10^3 - [8,31 \times 298 \times \ln 1] \\ &= -237 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'affinité A est négative, ce qui indique que l'équilibre est déplacé dans le sens 2. La décomposition de l'eau n'a donc pas lieu à température et à pression ambiante, et cette dernière est donc stable...

Exercice 2.10

* Obtention de silicium (d'après Centrale 2004)

* Le trichlorosilane SiHCl_3 est réduit à 1 300 K suivant l'équilibre suivant :



Le silicium ainsi obtenu est pur à 99,98 %

- Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 1 300 K.
- En déduire le coefficient de dissociation de SiHCl_3 , à pression atmosphérique, si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

- c. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ? Justifier.

Données thermodynamiques :

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Composé (état de référence)	$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ (298 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	130
$\text{HCl}_{(\text{g})}$	-90	190
$\text{Si}_{(\text{s})}$	0	20
$\text{SiHCl}_{3(\text{g})}$	-490	310

- a. Nous savons par définition que l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard sont liées par la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Les valeurs fournies dans l'énoncé sont données pour une température de 298 K. Nous pouvons donc utiliser l'approximation d'Ellingham pour indiquer que ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température, soit :

$$\Delta_R H_{298}^0 \approx \Delta_R H_T^0$$

$$\Delta_R S_{298}^0 \approx \Delta_R S_T^0$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie et d'entropie standard :

Enthalpie standard :

$$\begin{aligned} \Delta_R H_{1300}^0 &= (3\Delta_f H_{\text{HCl}}^0) + (\Delta_f H_{\text{Si}}^0) - (\Delta_f H_{\text{SiHCl}_3}^0) - (\Delta_f H_{\text{H}_2}^0) \\ &= (3 \times -90) + (0) - (-490) - (0) \\ &= 220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropie standard :

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{1300}^0 &= (3S_{\text{HCl}}^0) + (S_{\text{Si}}^0) - (S_{\text{SiHCl}_3}^0) - (S_{\text{H}_2}^0) \\ &= (3 \times 190) + (20) - (310) - (130) \\ &= 150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 220 - (1300 \times 150 \cdot 10^{-3}) \\ &= 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre K est liée à la variation d'enthalpie libre standard par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Ce qui nous amène à $K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-2510^3}{8,31 \times 1300}} = 9,9 \cdot 10^{-2}$

- b. Pour déterminer ce coefficient de dissociation, nous allons dresser le tableau d'avancement de la réaction :

	$\text{SiHCl}_3(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	=	$3 \text{HCl}(\text{g})$	+	$\text{Si}(\text{s})$
I	n_i		n_i		0		0
Eq	$n_i - \xi$		$n_i - \xi$		3ξ		ξ

La quantité totale de gaz à l'équilibre est donc de $2n_i + \xi$.

L'expression de la constante d'équilibre K peut nous être donnée par la loi d'action de masse :

$$K = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{SiHCl}_3}}$$

Expression dans laquelle nous pouvons remplacer les pressions partielles en faisant intervenir les quantités à l'équilibre. La pression partielle d'un gaz i étant égale à $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$

Nous transformons l'expression de la constante K :

$$K = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{SiHCl}_3}} = \frac{\frac{(3\xi)^3}{(2n_i + \xi)^2} P_{\text{tot}}^2}{\frac{(n_i - \xi)(n_i - \xi)}{(2n_i + \xi)^2} P_{\text{tot}}^2} = \frac{(3\xi)^3}{(n_i - \xi)^2 (2n_i + \xi)} \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}}$$

Le coefficient de dissociation α de SiHCl_3 étant égal à $\alpha = \frac{\xi}{n_i}$, faisons apparaître ce coefficient dans l'expression de la constante d'équilibre K en remplaçant ξ par $n_i \cdot \alpha$:

$$\begin{aligned} K &= \frac{(3\xi)^3}{(n_i - \xi)^2 (2n_i + \xi)} \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}} \\ &= \frac{(3n_i \alpha)^3}{(n_i - (3n_i \alpha))^2 (2n_i + n_i \alpha)} P_{\text{tot}} \\ &= \frac{n_i^3 (3\alpha)^3}{n_i^2 (1 - \alpha)^2 n_i (2 + \alpha)} P_{\text{tot}} \\ &= \frac{(3\alpha)^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} P_{\text{tot}} \end{aligned}$$

Puisque l'énoncé nous indique que la réaction a lieu à pression atmosphérique, nous en déduisons que $P_{tot} = 1$ bar, et nous pouvons ainsi transformer l'expression précédente pour faire apparaître un polynôme du troisième degré :

$$\frac{(3\alpha)^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} = 1 \Rightarrow 27\alpha^3 = (1-2\alpha+\alpha^2)(2+\alpha) \quad \text{Soit} \quad 26\alpha^3 + 3\alpha - 2 = 0$$

Ce qui nous donne par résolution $\alpha = 0,34$.

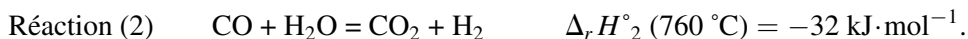
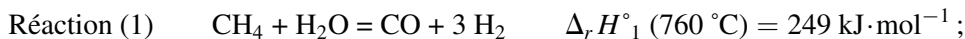
- c. Nous avons précédemment montré que la variation d'enthalpie standard de cette réaction était positive, donc que la réaction est exothermique. D'après la loi de Le Châtelier, toute augmentation de la température va donc déplacer l'équilibre dans le sens endothermique. La formation de silicium sera donc favorisée.

Exercice 2.11

* Reformage du méthane (d'après Agrégation 2006)

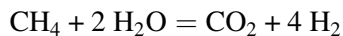
* La production industrielle du dihydrogène se fait notamment par reformage catalytique du méthane.

Pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de reformage, on s'appuie sur les réactions suivantes en phase homogène gazeuse.



- Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de température à pression constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? Pour l'équilibre (2) seul ?
- Quelle est qualitativement l'influence d'une augmentation de pression à température constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? Pour l'équilibre (2) seul ?

Les conditions de fonctionnement d'un four de reformage sont les suivantes : la réaction se déroule à 760°C sous une pression de 33 bars, avec une charge initiale de gaz naturel dans un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ égal à 3. On considérera dans cette question l'équilibre homogène (3) :



- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_3$ à 760°C , puis la constante de l'équilibre K°_3 à cette température.
- Justifier l'intérêt de travailler en excès de vapeur d'eau.
- À l'équilibre, le pourcentage molaire de méthane dans le mélange gazeux sortant du four est d'environ 8 %. En déduire la valeur du taux de dissociation du méthane dans ces conditions.

Données thermodynamique :

– Entropies standard absolues à 1 033 K

Espèce	H ₂ O _(g)	H _{2(g)}	CO _{2(g)}	CH _{4(g)}
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	226	165	269	215

- a. Nous savons d'après la loi de Van't Hoff que toute augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique.

La réaction (1) est endothermique car la variation de l'enthalpie standard est positive. L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, vers la formation de monoxyde de carbone CO.

La réaction (2) est exothermique car la variation d'enthalpie standard est négative. L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect, c'est-à-dire là encore vers la production de monoxyde de carbone CO.

- b. La loi de Le Châtelier annonce qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de volume, donc de la quantité de matière gazeuse.

La réaction (1) sera donc déplacée dans le sens indirect (2 moles de réactifs contre 4 moles de produits), mais la réaction (2) ne sera pas influencée par cette augmentation de pression (2 moles de réactifs et 2 moles de produits).

- c. Nous constatons tout d'abord que la réaction (3) est la somme des réactions (1) et (2). La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_3$ est donc la somme des variations d'enthalpie des réactions (1) et (2), soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ_3 &= \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 \\ &= 249 - 32 \\ &= 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variation d'entropie $\Delta_r S^\circ_3$ s'obtient à partir des entropies standard fournies dans l'énoncé :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ_3 &= (4S^\circ_{\text{H}_2}) + (S^\circ_{\text{CO}_2}) - (2S^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - (S^\circ_{\text{CH}_4}) \\ &= (4 \times 165) + (269) - (2 \times 226) - (215) \\ &= 262 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc exprimer la variation d'enthalpie libre standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ_3 &= \Delta_r H^\circ_3 - T \Delta_r S^\circ_3 \\ &= 217 - (1033 \times 262 \cdot 10^{-3}) \\ &= -53,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La constante d'équilibre K°_3 vaut donc :

$$\Delta_r G^\circ_3 = -RT \ln K^\circ_3 \Rightarrow K^\circ_3 = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ_3}{RT}} = e^{\frac{53,610^3}{8,31 \times 1033}} = 515$$

- d. D'après la loi de modération, l'excès de vapeur d'eau déplace l'équilibre dans le sens direct 1, donc augmente le rendement de la réaction.
- e. Pour déterminer le taux de dissociation α du méthane, nous allons dresser un tableau d'avancement :

	CH_4	+	$2\text{H}_2\text{O}$	=	CO_2	+	4H_2
EI	n_i		$3n_i$		0		0
EF	$n_i(1 - \alpha)$		$3n_i \left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right)$		$n_i\alpha$		$4n_i\alpha$

La quantité finale de composés gazeux est donc de :

$$n_{\text{totale}} = n_i(1 - \alpha) + \left[3n_i \left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right)\right] + n_i\alpha + 4n_i\alpha =$$

$$= n_i(4 + 2\alpha)$$

Sachant que le pourcentage final de méthane sortant du four est de 8 %, nous en déduisons que :

$$\frac{n_{\text{méthane final}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_i(1 - \alpha)}{n_i(4 + 2\alpha)} = 0,08$$

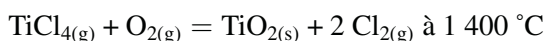
Soit pour α :

$$\frac{n_i(1 - \alpha)}{n_i(4 + 2\alpha)} = 0,08 \Rightarrow (1 - \alpha) = 0,08(4 + 2\alpha) \Rightarrow \alpha = 0,59$$

Exercice 2.12

* Synthèse du dioxyde de titane (d'après Agrégation 2005)

* Le procédé au chlore est utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :



Cet équilibre est étudié à la température de $1\,400\,^{\circ}\text{C}$ à laquelle la constante d'équilibre vaut $K' = 230$.

Le volume total de l'enceinte est de 100 l.

- On part d'un mélange formé de 2 moles de chacun des réactifs TiCl_4 et O_2 . Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- Dans une deuxième expérience, on part de 1 mole de dioxyde de titane et de 20 moles de dichlore. Quelle sera la composition du système lorsqu'il n'évoluera plus ?
- Quel est l'effet d'une variation de pression totale, à composition et température constantes, sur cet équilibre.

Données

Constante des gaz parfaits $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- a. Dressons un tableau d'avancement rendant compte de l'état d'équilibre du système :

	$\text{TiCl}_{4(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$\text{TiO}_{2(s)}$	+	$2 \text{Cl}_{2(g)}$
I	n_i		n_i		0		0
Eq	$n_i - \xi$		$n_i - \xi$		ξ		2ξ

Le nombre total de moles de gaz à l'équilibre est donc de $2n_i$.

La constante d'équilibre K' est donnée par l'expression :

$$K' = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{TiCl}_4}}$$

Les pressions partielles des gaz étant égales à $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$, nous pouvons transformer l'expression de la constante d'équilibre :

$$K' = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{TiCl}_4}} = \frac{\frac{n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2} P_{\text{tot}}^2}{\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \cdot \frac{n_{\text{TiCl}_4}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{TiCl}_4}} = \frac{4\xi^2}{(n_i - \xi)^2}$$

Nous en déduisons l'expression de ξ à l'équilibre :

$$K' = \frac{4\xi^2}{(n_i - \xi)^2} \Rightarrow 4\xi^2 = K' n_i^2 + K' \xi^2 - 2n_i \xi K'$$

D'où le polynôme

$$\begin{aligned} (4 - K') \xi^2 + 2n_i K' \xi - K' n_i^2 &= 0 \\ (4 - 230) \xi^2 + (2 \times 2 \times 230) \xi - (230 \times 2^2) &= 0 \\ -226 \xi^2 + 920 \xi - 920 &= 0 \end{aligned}$$

Ce polynôme se résout et amène à la valeur de $\xi = 1,77$ mol.

Nous pouvons donc déterminer les quantités des constituants à l'équilibre :

	$\text{TiCl}_{4(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$\text{TiO}_{2(s)}$	+	$2 \text{Cl}_{2(g)}$
Eq	$n_i - \xi = 0,23$		$n_i - \xi = 0,23$		$\xi = 1,77$		$2\xi = 3,54$

La relation des gaz parfaits $PV = nRT$ nous permet de déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

$$\begin{aligned} p_{\text{TiCl}_4} = p_{\text{O}_2} &= \frac{nRT}{V} = \frac{0,23 \times 8,31 \times 1\,673}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,32 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,32 \text{ bar} \\ p_{\text{Cl}_2} &= \frac{3,54 \times 8,31 \times 1\,673}{100 \cdot 10^{-3}} = 4,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,9 \text{ bar} \end{aligned}$$

- b. Pour répondre à cette question, nous procédons comme précédemment par un tableau d'avancement :

	$\text{TiCl}_{4(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$\text{TiO}_{2(s)}$	+	$2 \text{Cl}_{2(g)}$
I	0		0		n_0		$20n_0$
Eq	ξ'		ξ'		$n_0 - \xi'$		$20n_0 - 2\xi'$

Faisons apparaître les quantités de matière dans l'expression de la constante d'équilibre K' :

$$K' = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{TiCl}_4}} = \frac{\frac{n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{tot}}^2} P_{\text{tot}}^2}{\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \cdot \frac{n_{\text{TiCl}_4}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{TiCl}_4}} = \frac{(20n_0 - 2\xi')^2}{\xi'^2}$$

Nous obtenons là encore un polynôme du second degré que nous allons résoudre :

$$K' = \frac{(20n_0 - 2\xi')^2}{\xi'^2} \Rightarrow K' \xi'^2 = (20n_0)^2 + (2\xi')^2 - 2(20n_0 \times 2\xi')$$

D'où le polynôme (avec $n_0 = 1$)

$$K' \xi'^2 - (2\xi')^2 + 2(20n_0 \times 2\xi') - (20n_0)^2 = 0$$

$$(K' - 4) \xi'^2 + 80n_0 \xi' - 400n_0^2 = 0$$

$$226\xi'^2 + 80\xi' - 400 = 0$$

Nous obtenons l'avancement $\xi' = 1,17$ mol.

Mais nous observons que cette valeur théorique de l'avancement ne peut pas être atteinte car la quantité d'oxyde de titane initiale n'est que de 1 mole, ce qui nous amènerait à une quantité négative à l'équilibre...

Il faut donc admettre que la réaction est totale, et que le réactif en défaut, à savoir l'oxyde de titane est entièrement consommé au cours de la réaction, soit que $\xi' = 1$ mol.

Nous pouvons donc compléter le tableau d'avancement qui nous donne la composition du système à l'état d'équilibre :

	TiCl _{4(g)}	+	O _{2(g)}	=	TiO _{2(s)}	+	2 Cl _{2(g)}
Eq	1		1		0		18

- c. La quantité de réactifs et de produits à l'état gazeux est la même. Il n'y a donc pas de variation de la quantité de matière à l'état gazeux, aussi une modification de pression, quelle qu'elle soit, n'aura pas d'influence sur cet équilibre.

Exercice 2.13

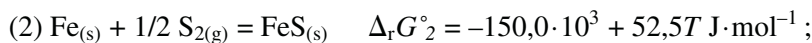
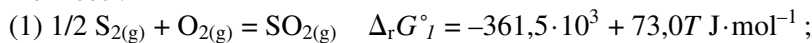
* Sulfure de fer (d'après Agrégation 2005)

Si tous les minerais d'oxyde de fer étaient épuisés, on pourrait utiliser les minerais à base de sulfure de fer FeS. On pourrait dans ce cas convertir FeS en FeO, plus facilement réductible, puis réduire FeO en Fe.

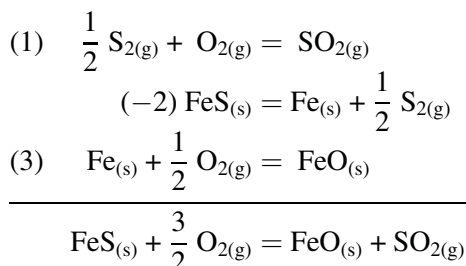
- Écrire l'équation de la réaction de conversion de FeS en FeO et la faire apparaître comme une combinaison des réactions (1), (2) et (3) fournies dans les données.
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 1 273 K.

- c. Indiquer si la transformation de FeS en FeO peut être couronnée de succès à cette température.

Données :



- a. Si nous combinons les équilibres (1), (2) et (3) fournis dans l'énoncé, nous pouvons faire apparaître la conversion de FeS en FeO sous l'effet du dioxygène :



Cette combinaison nous permet donc d'exprimer la variation d'enthalpie libre standard de cette conversion :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2 + \Delta_r G^\circ_3 \\ &= (-361,5 \cdot 10^3 + 73,0T) - (-150,0 \cdot 10^3 + 52,5T) + (-264,0 \cdot 10^3 + 64,6T) \\ &= -475,5 \cdot 10^3 + 85,1T \end{aligned}$$

- b. La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

Ce qui nous donne à la température demandée de 1 273 K :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{-475,5 \cdot 10^3 + (85,1 \times 1\,273)}{8,31 \times 1\,273}} = 1,19 \cdot 10^{15}$$

La réaction est donc très largement favorisée dans le sens direct, et peu d'ailleurs être considérée comme totale.

- c. Étant donné la valeur très importante de la constante d'équilibre à cette température, la réaction sera évidemment couronnée de succès.

Exercice 2.14

Utilisation du nickel (d'après CCP 2007)

Pile fer-nickel

Cet exercice permet de revoir l'étude des piles faite en première année.

On souhaite vérifier la valeur du potentiel redox standard du couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$ donné par la littérature. Pour ce faire, on dispose d'une électrode constituée d'un fil de nickel métallique de très haute pureté, d'une solution aqueuse de sulfate de nickel (II) de concentration $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'une électrode de référence au sulfate mercurieux (MSE pour *Mercury Sulfate Electrode*) dont le potentiel est fourni dans les données numériques et d'un voltmètre de précision de très grande impédance d'entrée. On précise que les ions sulfate sont électro-inactifs dans de telles solutions aqueuses peu concentrées.

- a. Quelle différence de potentiel doit-on relever entre les deux électrodes partiellement immergées dans la solution ?

On réalise maintenant une pile $\text{Ni}(\text{s}) \mid \text{NiSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{FeSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Fe}(\text{s})$. Les solutions aqueuses utilisées ont une molarité de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elles sont séparées par une paroi poreuse.

- b. Calculer et comparer les potentiels redox des deux couples ion métallique/métal mis en jeu, exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). En déduire la différence de potentiel aux bornes de la pile en circuit ouvert.
- c. Écrire les deux demi-réactions redox qui interviennent, dans le sens où elles se produisent quand la pile débite du courant. Écrire le bilan de la réaction chimique mise en jeu quand la pile débite.
- d. Calculer l'affinité chimique de cette réaction. Commenter son signe.

Nickelage par déplacement chimique

On prépare deux récipients distincts, l'un rempli d'une solution aqueuse de NiSO_4 , l'autre d'une solution aqueuse de FeSO_4 . On plonge dans le premier une lame de fer métallique, dans le second une lame de nickel métallique. On observe que la lame de fer se recouvre de nickel métallique. Cette opération est nommée « nickelage par déplacement ».

- e. Pourquoi la lame de nickel ne se recouvre-t-elle pas de fer ? La réponse sera justifiée par le calcul.
- f. Ce procédé de nickelage n'est utilisé que pour préparer des couches de nickel très fines car on observe que sa vitesse s'annule quand le dépôt de nickel compact atteint une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pourquoi ?

Nickel protecteur de la corrosion par le difluor

Parmi les nombreuses applications du nickelage des aciers, la protection contre la corrosion gazeuse à chaud par le difluor mis en jeu dans l'enrichissement isotopique de l'uranium est un des succès les plus marquants.

- g. Calculer l'enthalpie libre standard de formation du difluorure de nickel solide à 373 K à partir des valeurs à 298 K en considérant que les diverses grandeurs thermodynamiques ne varient pas avec la température. Le nickel est-il corrodable par le difluor gazeux à cette température ?

- h. En fait, le difluorure de nickel qui se forme passive fortement le nickel. Citer deux adjectifs caractérisant un produit de corrosion solide apportant une passivité de qualité.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiel redox standard à 298 K :

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} & -0,44 \text{ V/ESH} \\ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} & -0,23 \text{ V/ESH} \end{array}$$

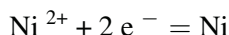
Constante de Faraday : $F = 9,63 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation à 298 K (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)



- a. Nous allons utiliser la loi de Nernst pour déterminer le potentiel de l'électrode de nickel en fonction des conditions expérimentales, sachant que la concentration des ions nickel est de $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le couple étudié est le couple Ni^{2+}/Ni dont la demi-équation est :



Appliquons la relation de Nernst à ce couple :

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \\ &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} [\text{Ni}^{2+}] \\ &= -0,23 + \frac{0,06}{2} \text{Log} 1,00 \\ &= -0,23 \text{ V} \end{aligned}$$

Cette électrode de nickel étant utilisée en présence d'une électrode de référence au sulfate mercurieux dont le potentiel indiqué dans les données de l'exercice est de + 0,66 V, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes est donc :

$$\Delta E = E_{\text{Ni}} - E_{\text{MSE}} = -0,23 - 0,66 = -0,89 \text{ V}$$

- b. Nous allons pour chaque couple mis en jeu écrire la relation de Nernst pour en déduire le potentiel redox.

En ce qui concerne le couple Ni^{2+}/Ni , la relation a été écrite à la question précédente. Il faut cependant pendre garde à utiliser la concentration des ions nickel

dans la pile, soit $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} E_{Ni} &= E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} [Ni^{2+}] \\ &= -0,23 + \frac{0,06}{2} \text{Log} 0,01 \\ &= -0,29 \text{ V} \end{aligned}$$

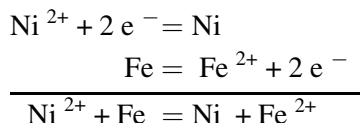
Pour le couple Fe^{2+}/Fe , écrivons tout d'abord la demi-équation : $Fe^{2+} + 2 e^- = Fe$
La relation de Nernst nous amène donc à :

$$\begin{aligned} E_{Fe} &= E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \\ &= E_{Fe^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} [Fe^{2+}] \\ &= -0,44 + \frac{0,06}{2} \text{Log} 0,01 \\ &= -0,50 \text{ V} \end{aligned}$$

Nous déduisons donc facilement la différence de potentiel aux bornes de la pile lorsque cette dernière ne débite pas de courant :

$$\Delta E = E_{Ni} - E_{Fe} = -0,29 - (-0,50) = +0,21 \text{ V}$$

- c. Le couple Ni^{2+}/Ni ayant un potentiel supérieur à celui du couple Fe^{2+}/Fe , il se produira donc une réduction des ions nickel et une oxydation du fer métallique :



- d. Nous savons que l'affinité A est donnée par la relation :

$$A = A^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q$$

Le quotient de la réaction Q vaut ici :

$$Q = \frac{[Fe^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = 1,00$$

La relation précédente se simplifie donc en $A = -\Delta_r G^0(T)$.

Dans le cas d'un couple redox, la variation d'enthalpie libre standard s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = -E^0 n F$$

Puisque dans le cas d'une pile, deux couples sont mis en jeu, nous obtenons donc la relation :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= (-E^0 n F)_{ox} - (-E^0 n F)_{red} \\ &= \left(-E_{Ni^{2+}/Ni}^0 n F \right) - \left(-E_{Fe^{2+}/Fe}^0 n F \right) \\ &= (0,23 \times 2 \times 9,63 \cdot 10^4) - (0,44 \times 2 \times 9,63 \cdot 10^4) \\ &= -40,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'affinité A est donc positive, ce qui indique que l'équilibre est déplacé dans le sens (1), donc vers la formation de nickel métallique et d'ions fer II.

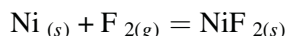
- e. Nous venons de déterminer que la réaction est déplacée dans le sens (1). Il est donc logique que le fer ne se forme pas sur le nickel.

Le calcul de la variation d'enthalpie libre standard nous permet d'accéder à la valeur de la constante d'équilibre de la réaction dans le sens (1).

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{-40,410^3}{8,31 \times 298}} = 12,2 \cdot 10^6$$

La réaction est donc totale dans le sens (1), ce qui justifie que la réaction n'est pas lieu dans le sens (2).

- f. Lorsqu'une couche de nickel se forme, il n'y a plus de contact entre la lame de fer et les ions nickel. Les réactifs n'étant plus en contact, il ne peut plus y avoir de réaction.
- g. Écrivons tout d'abord l'équation de la réaction entre le nickel métallique et le difluore :



La variation d'enthalpie libre standard est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Les valeurs fournies dans l'énoncé sont données pour une température de 298 K. Nous utilisons l'approximation d'Ellingham (comme indiqué dans l'énoncé) pour indiquer que ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température, soit :

$$\begin{aligned}\Delta_R H_{298}^0 &\approx \Delta_R H_{373}^0 \\ \Delta_R S_{298}^0 &\approx \Delta_R S_{373}^0\end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie et d'entropie standard :

- Enthalpie standard : elle est donnée dans l'énoncé à $-657,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Entropie standard :

$$\begin{aligned}\Delta_R S^0 &= (S_{NiF_2}^0) - (S_{Ni}^0) - (S_{F_2}^0) \\ &= (73,60) - (29,87) - (202,80) \\ &= -159,07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -657,73 - (373 \times -159,07 \cdot 10^{-3}) \\ &= -597,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Le calcul de cette variation d'enthalpie libre standard nous permet de calculer la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-597,810^3}{8,31 \times 373}} = 5,74 \cdot 10^{83}$$

La valeur extrêmement élevée de cette constante d'équilibre nous montre que le nickel sera oxydé dès la présence de la moindre trace de difluor.

- h. La passivation par le difluorure de nickel va protéger le nickel situé en dessous de la corrosion par le difluor gazeux.

Il faut donc que cette couche de difluorure de nickel soit imperméable au difluor gazeux et qu'elle adhère correctement au nickel métallique.

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'un diagramme binaire ?

Il s'agit de matérialiser l'équilibre qui s'établit entre deux corps purs, d'où le nom de binaire, d'après les différents paramètres gérant cet équilibre.

On place donc en abscisse la fraction de l'un des deux corps purs, et en ordonnée l'un des paramètres variables, la température ou la pression, l'autre paramètre étant fixé.

On est donc amené à étudier des diagrammes isothermes ou isobares, suivant que l'on fixe la température ou la pression. De même, on peut étudier des équilibres liquide/vapeur ou solide/liquide.

Comment sont tracés ces diagrammes ?

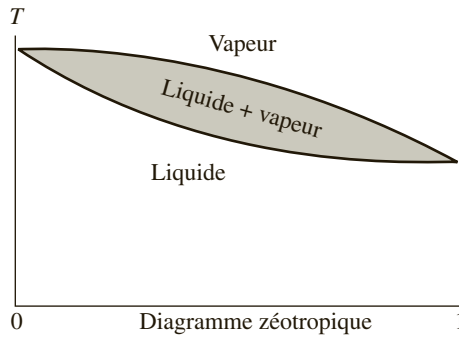
Bien qu'ils puissent l'être par des calculs complexes, la méthode la plus employée consiste à déduire point par point des courbes de refroidissement (ou de chauffage) l'allure du diagramme binaire.

On constitue différents mélanges des deux corps purs et on observe les températures pour lesquelles on obtient des changements de pente (traduisant l'apparition d'une nouvelle phase) ou des paliers (traduisant l'apparition de deux phases, ou encore le changement d'état d'un corps pur).

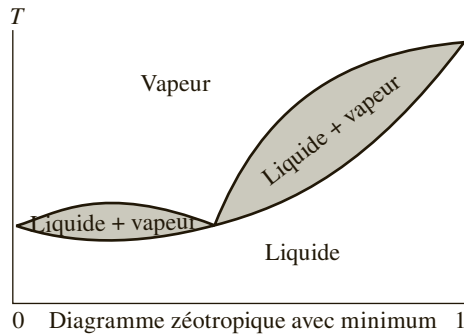
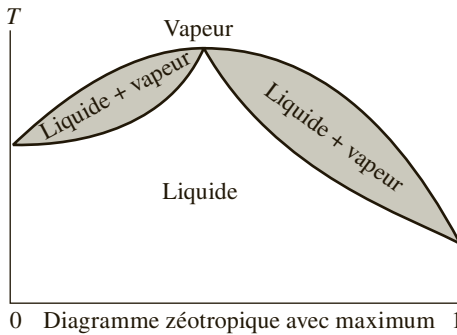
Quels sont les différents aspects des diagrammes liquide/vapeur ?

Nous obtenons globalement trois types de diagramme liquide/vapeur, même si ces derniers peuvent encore être subdivisés en sous catégories.

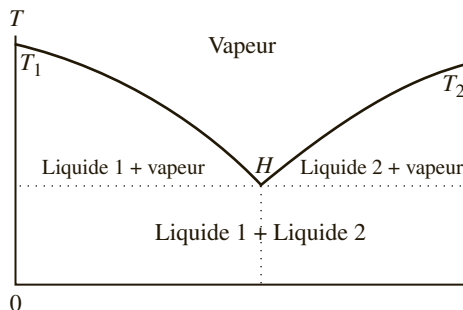
Le premier type a l'aspect d'un fuseau simple, et traduit le cas d'une solution idéale pour laquelle les interactions entre les deux corps sont identiques aux interactions entre les corps eux-mêmes. On parle parfois de mélanges zéotropiques.



Le second type de diagramme montre l'existence d'un extremum (maximum ou minimum) qui porte alors le nom d'azéotrope. On parle parfois de diagrammes homoazéotropiques.



Le troisième type concerne des mélanges pour lesquels la miscibilité des deux liquides est partielle, voire totalement nulle. Il apparaît alors sur le diagramme un point particulier appelé hétéroazéotrope. On remarque alors que la phase liquide contient les deux constituants non miscibles. Les deux courbes d'ébullition sont maintenant des droites verticales.



Quels sont les diagrammes liquide/vapeur les plus employés ?

Ce sont les diagrammes isobares qui sont les plus employés, c'est-à-dire ceux représentant les variations de la température en fonction de la fraction molaire de l'un des constituants du mélange.

À quoi correspondent les deux courbes sur ce type de diagramme ?

La courbe donnant la composition de la phase vapeur porte le nom de courbe d'ébullition.

La courbe donnant la composition de la phase liquide porte le nom de courbe de rosée.

On peut noter que la position de ces courbes est inversée suivant que le diagramme est isotherme ou isobare. En effet, aux pressions élevées, nous sommes en phase liquide, alors qu'aux températures élevées, nous sommes en phase vapeur.

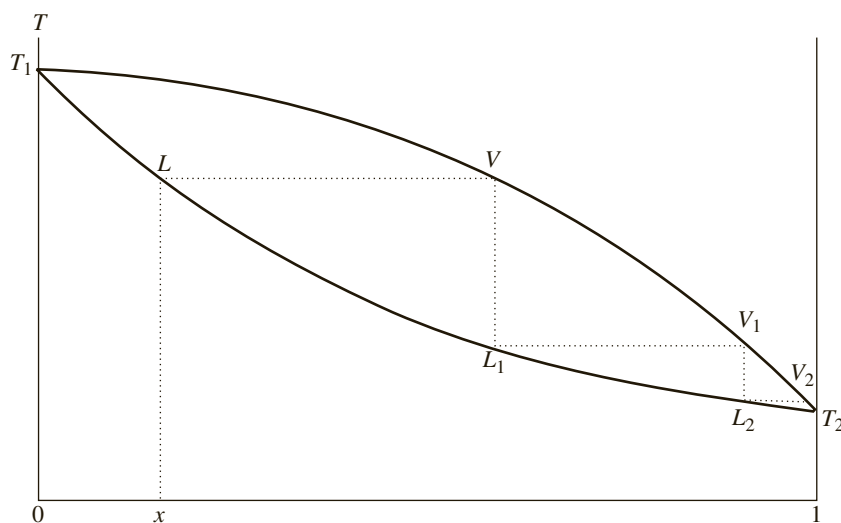
Quelles sont les conséquences de l'existence d'un azéotrope ?

Nous savons qu'un azéotrope correspond à un extremum (de pression ou de température). Aussi, lorsqu'un mélange de deux corps pur possède la composition de l'azéotrope, la phase liquide et la phase vapeur ont la même composition. Cette conséquence est parfois connue sous le nom de théorème de Gibbs-Konovalov.

À quoi servent ces diagrammes liquide/vapeur ?

Ils permettent notamment d'expliquer les opérations de distillation, qu'elles soient simples ou fractionnées. On constate en effet que le chauffage d'un mélange de deux liquides entraîne l'apparition de la première bulle de vapeur enrichie en constituant le plus volatil. Mais on note cependant que ce constituant n'est pas obtenu pur ; Ainsi le simple chauffage d'un mélange de deux liquides ne permet-il pas de séparer les deux constituants.

En revanche, si on réalise une distillation fractionnée, l'ensemble des cycles de vaporisation/liquéfaction va permettre d'obtenir une vapeur qui s'enrichit progressivement en composé le plus volatil, puis finalement donne le composé pur.

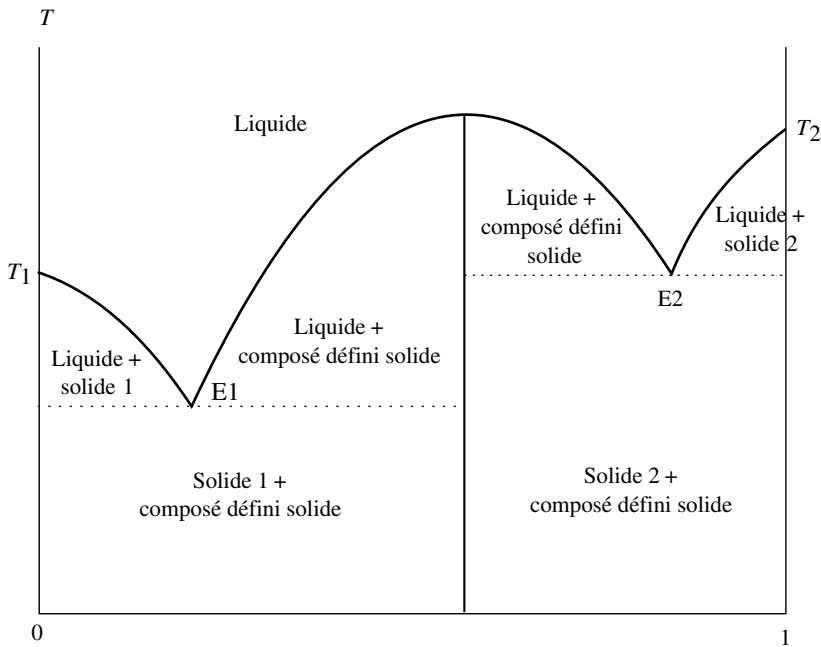


Quels aspects ont les diagrammes solide/liquide ?

Ils présentent sensiblement le même aspect que les diagrammes liquide/vapeur. Lorsque les deux composés sont miscibles, on observe un fuseau simple pour les cas idéaux, et l'existence d'un point analogue à l'azéotrope pour les solutions réelles.

Dans le cas de composés non miscibles, il y a apparition d'un point analogue à l'hétéroazéotrope nommé point eutectique.

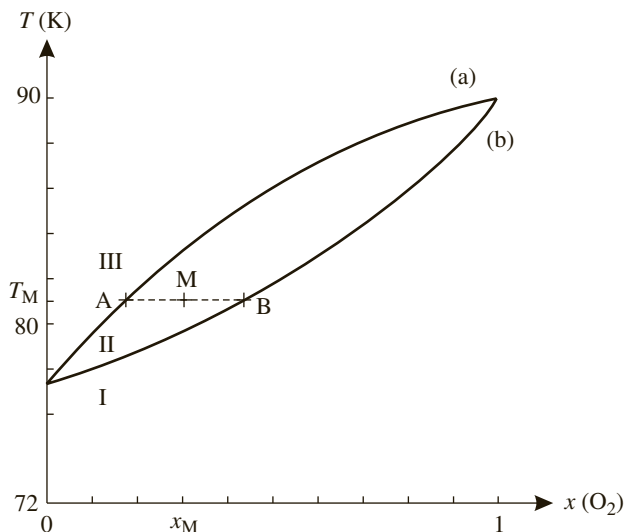
La différence majeure apparaît lorsque les deux solides peuvent former un ou plusieurs composés définis. Ce nouveau composé se comporte alors comme un corps pur, et le diagramme binaire ressemble à la juxtaposition de deux diagrammes binaires simples.



Exercice 3.1

Mélange binaire dioxygène-diazote (d'après Agrégation 2006)

Le changement d'état des mélanges binaires O_2-N_2 s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



- Peut-on considérer les mélanges $\text{O}_2\text{-N}_2$ comme idéaux d'après ce diagramme ?
- Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
- Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
- Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
- On considère n moles d'un mélange de composition x_M , que l'on porte à la température T_M . Soit n^L le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que $n^L \cdot AB = n \cdot AM$.

On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).

- À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
- À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
- Quelle masse m^L de liquide récupère-t-on ?

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{O} = 16$ $\text{N} = 14$

- L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.
- S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.

Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.

- c. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.
- d. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.
- e. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur).

Le nombre de mole n du mélange se répartit donc en phase vapeur (n^V) et en phase liquide (n^L), soit la relation :

$$n = n^V + n^L$$

Cette relation peut donc s'écrire pour le seul dioxygène :

$$n(\text{O}_2) = n^V(\text{O}_2) + n^L(\text{O}_2)$$

Si nous appelons les fractions molaires en dioxygène x^V et x^L respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation :

$$(x^V \cdot n^V) + (x^L \cdot n^L) = n \cdot x_M \quad \text{avec} \quad n^V = n - n^L$$

Relation qui se transforme donc en :

$$n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$$

La différence $x^L - x^V$ correspondant au segment AB, et la différence $x_M - x^V$ au segment AM, nous obtenons finalement la relation demandée :

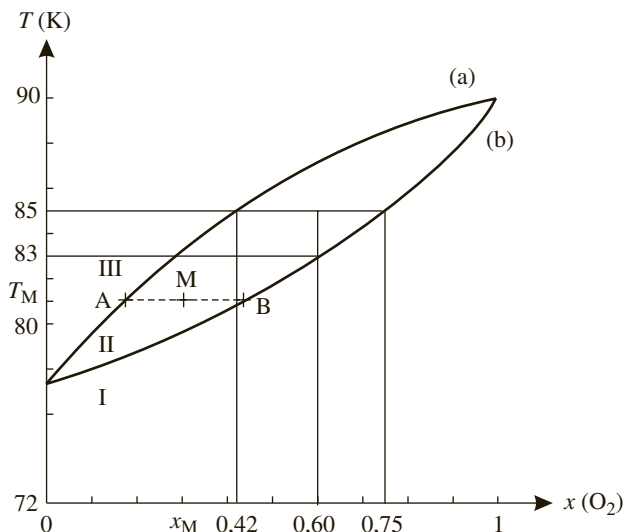
$$n^L \cdot AB = n \cdot AM$$

Remarque

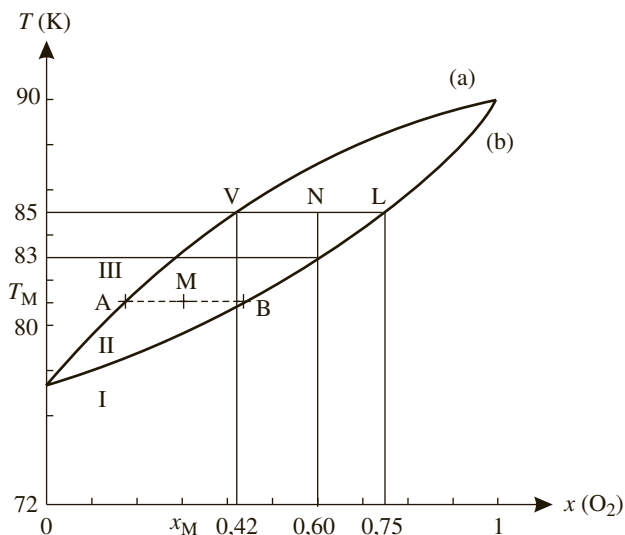
Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme : $n^L \overline{MB} + n^V \overline{MA} = 0$. Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

- f. La composition du mélange indique une fraction en dioxygène de $x = 0,60$. La première goutte de vapeur apparaît donc à une température de 83 K.

- g. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de $x = 0,75$. Nous obtenons sur le diagramme une température proche de 85 K.



- h. Pour un tel mélange où $x^L = 0,75$ en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de $x^V = 0,42$.



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide n^L :

$$n^L VL = n VN \Rightarrow n^L = n \frac{VN}{VL} = n \frac{(x - x^V)}{(x^L - x^V)}$$

Le nombre de mole total n du mélange est donné par la relation :

$$n = \frac{m}{(0,6M_{O_2}) + (0,4M_{N_2})}$$

Nous obtenons donc finalement :

$$\begin{aligned}
 n^L &= n \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0,60M_{O_2}) + (0,40M_{N_2})} \frac{VN}{VL} \\
 &= \frac{1 \cdot 10^6}{(0,60 \times 32) + (0,40 \times 28)} \frac{(0,60 - 0,42)}{(0,75 - 0,42)} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Cette quantité de liquide correspond à un mélange dont la composition est de 75 % de dioxygène et de 25 % de diazote. La masse molaire d'un tel mélange est donc de :

$$\begin{aligned}
 M^L &= (0,75M_{O_2}) + (0,25M_{N_2}) \\
 &= (0,75 \times 32) + (0,25 \times 28) \\
 &= 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

La masse de liquide récupérée est donc de :

$$m^L = n^L M^L = 1,8 \cdot 10^4 \times 31 = 5,6 \cdot 10^5 \text{ g}$$

Exercice 3.2

* **Isobare samarium-cobalt (d'après Polytechnique 2005)**

*

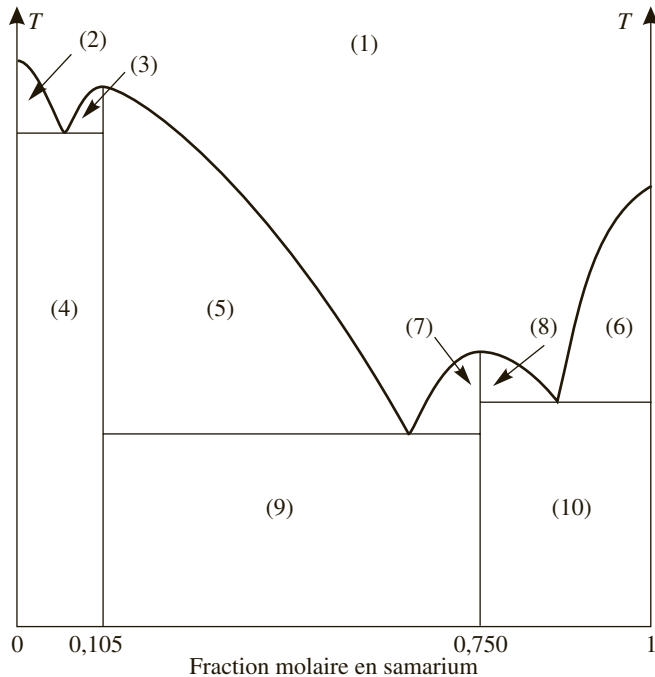


Figure 3.1 Diagramme binaire isobare en samarium-cobalt.

- a. Quel renseignement sur la particularité du mélange nous apporte l'aspect du diagramme de la figure 3.1 ?
 - b. Que représentent les droites verticales ?
 - c. Combien de points eutectiques observe-t-on sur ce diagramme ?
 - d. Dédurre du diagramme les formules des composés définis samarium-cobalt.
 - e. Comment se comportent les composés définis ? En déduire la variance particulière de ces composés.
 - f. Préciser les phases en présence dans les différents domaines de (1) à (10).
- a. L'allure du diagramme nous indique immédiatement que le mélange solide samarium-cobalt n'est pas miscible.
 - b. Les droites verticales correspondent aux courbes de solidus.
 - c. Trois points eutectiques sont observables sur le diagramme.
 - d. Nous observons que le mélange samarium-cobalt peut donner naissance à deux composés définis correspondant aux deux droites verticales de fraction molaire en samarium égale à 0,105 et 0,750.
 Le premier composé défini correspond donc à 1 atome de samarium pour 9 de cobalt, soit Co_9Sa .
 Le second composé défini correspond à 1 atome de samarium pour 3 atomes de cobalt, soit Co_3Sa .
 - e. Les composés définis ont des comportements identiques à un corps pur. La variance est donc de 1.
 - f. La composition des dix domaines est la suivante :
 - (1) : liquide ;
 - (2) : liquide + cobalt solide ;
 - (3) : liquide + Co_9Sa solide ;
 - (4) : cobalt solide + Co_9Sa solide ;
 - (5) : liquide + Co_9Sa solide ;
 - (6) : liquide + samarium solide ;
 - (7) : liquide + Co_3Sa solide ;
 - (8) : liquide + Co_3Sa solide ;
 - (9) : Co_3Sa solide + Co_9Sa solide ;
 - (10) : Co_3Sa solide + samarium solide.

Exercice 3.3

* Étude du mélange binaire liquide-solide LiCl-KCl (d'après concours commun Polytechnique 2003)

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T = 625$ K, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

- Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.
- Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
- Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide iso-bare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.
- Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T = 625$ K ?
- Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ? Détailler succinctement.

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \quad M_{\text{K}} = 39,1 \quad M_{\text{Li}} = 6,9$$

Températures de fusion sous 1 bar :

$$T_{\text{fus}(\text{LiCl})} = 883 \text{ K} \quad T_{\text{fus}(\text{KCl})} = 1043 \text{ K}$$

- Nous allons transformer la fraction massique de KCl w_1 en fraction molaire x_1 .

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{KCl}} + m_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}}{(n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}) + (n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}})} \\ &= \frac{74,6 n_{\text{KCl}}}{(74,6 n_{\text{KCl}}) + (42,4 n_{\text{LiCl}})} = 0,55 \end{aligned}$$

$$\text{soit } n_{\text{LiCl}} = 1,44 n_{\text{KCl}}$$

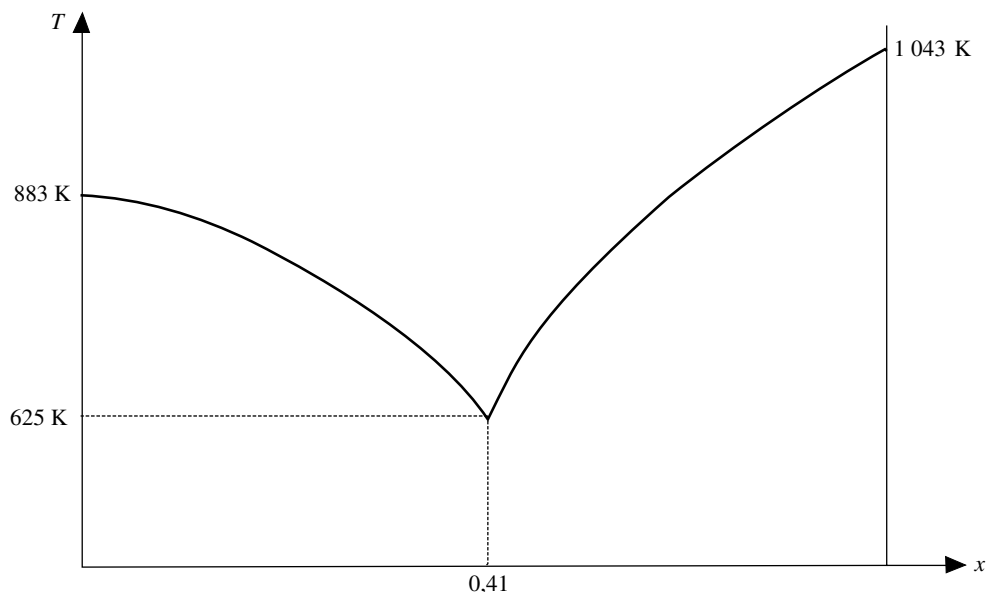
$$x_1 = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + 1,44 n_{\text{KCl}}} = \frac{1}{2,44} = 0,41$$

La fraction molaire en KCl du mélange eutectique est donc de 41 %.

- Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible. C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.

De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

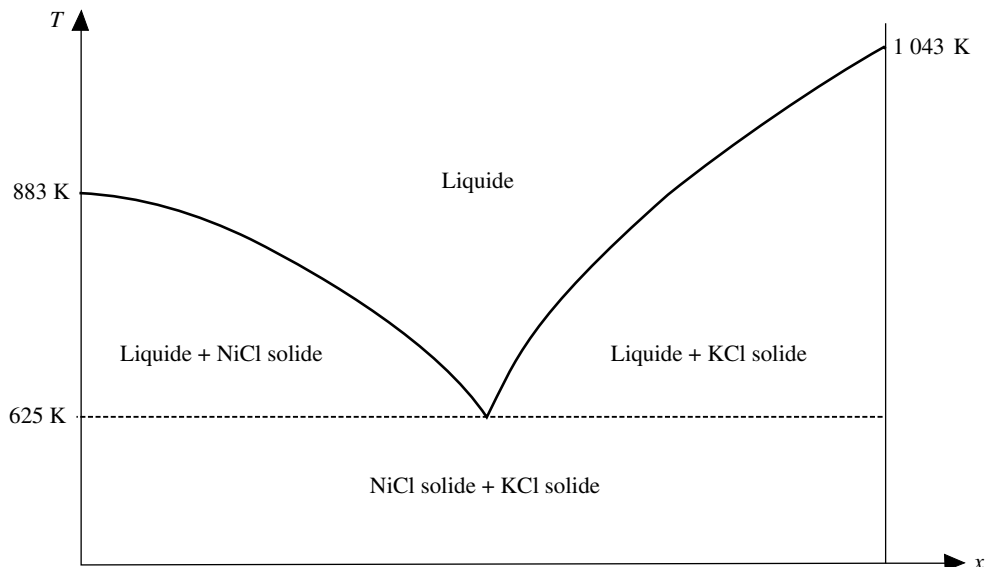
- Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide.

Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

- d. La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :



- e. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente

lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite.

Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

Exercice 3.4

* Alliage magnésium-nickel (d'après Polytechnique 2004)

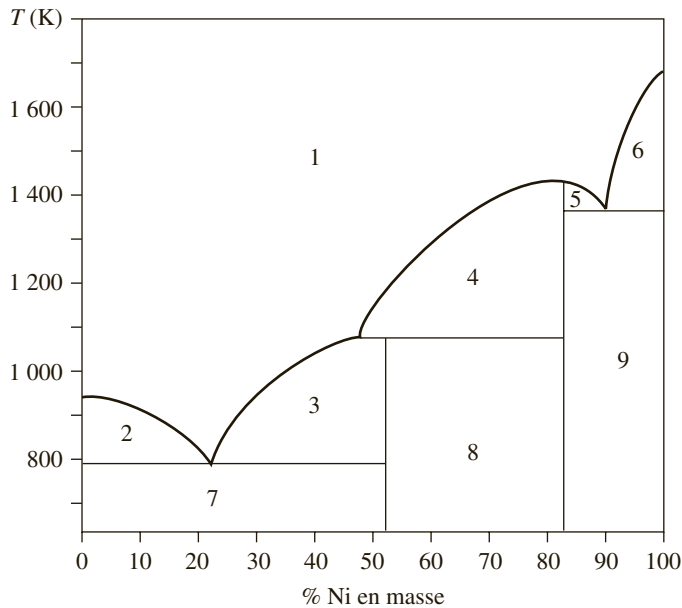
* Le diagramme de phases du système Mg-Ni ($P = 1$ bar) est donné sur la figure 1. En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en % de Ni. Il présente deux eutectiques E_1 ($\%Ni = 24$; $T_{E1} = 783$ K) et E_2 ($\%Ni = 90$; $T_{E2} = 1\,368$ K). On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide.

On donne les températures de fusion suivantes :

$$T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 923 \text{ K}; \quad T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1\,726 \text{ K}; \quad T_{\text{fus}}(\text{Ni}_2\text{Mg}) = 1\,418 \text{ K}$$

Le composé NiMg_2 se décompose à $1\,033$ K pour donner le composé Ni_2Mg et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %.

a. Compléter le diagramme dans les domaines (1,5,6,9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système.

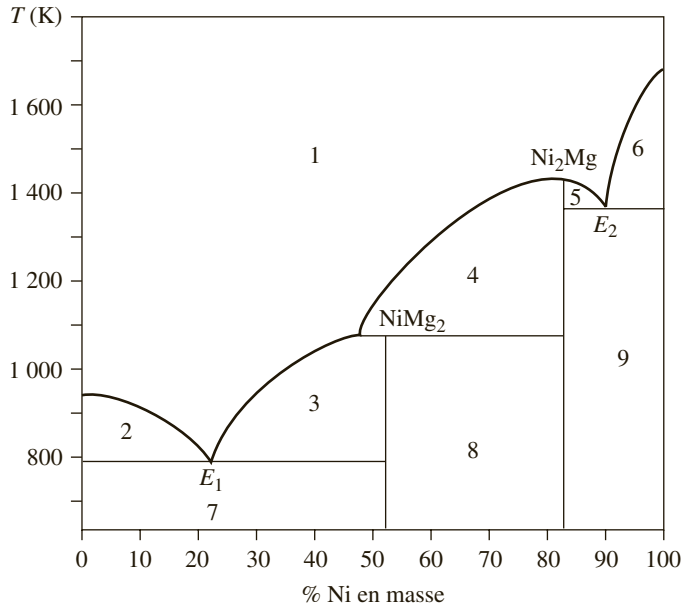


b. Donner l'allure de la courbe de refroidissement isobare de l'alliage liquide de titre $\%Ni = 60$ dans l'intervalle $1\,700 \text{ K} - 700 \text{ K}$.

a. L'énoncé nous donne les coordonnées des deux points eutectiques E_1 et E_2 , ainsi que l'existence de deux composés définis. Les indications fournies permettent de placer ces deux composés sur le diagramme :

- Ni_2Mg : la température de fusion est de 1 418 K ;
- NiMg_2 : se décompose à 1 033 K pour donner Ni_2Mg et un liquide contenant 48 % de Ni en masse.

Nous pouvons donc compléter le diagramme suivant en portant toutes ces indications :



Nous pouvons donc donner la nature des phases dans les domaines demandés :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 5 : liquide + composé défini Ni_2Mg solide ;
- Domaine 6 : liquide + Ni solide ;
- Domaine 9 : composé défini Ni_2Mg solide + Ni solide.

Nous pouvons maintenant exprimer la variance réduite v' dans chacun de ces domaines, puisque nous pouvons considérer que l'influence de la pression sur une phase condensée est négligeable.

Cette variance réduite v' vaut donc $v' = C + 1 - \varphi$.

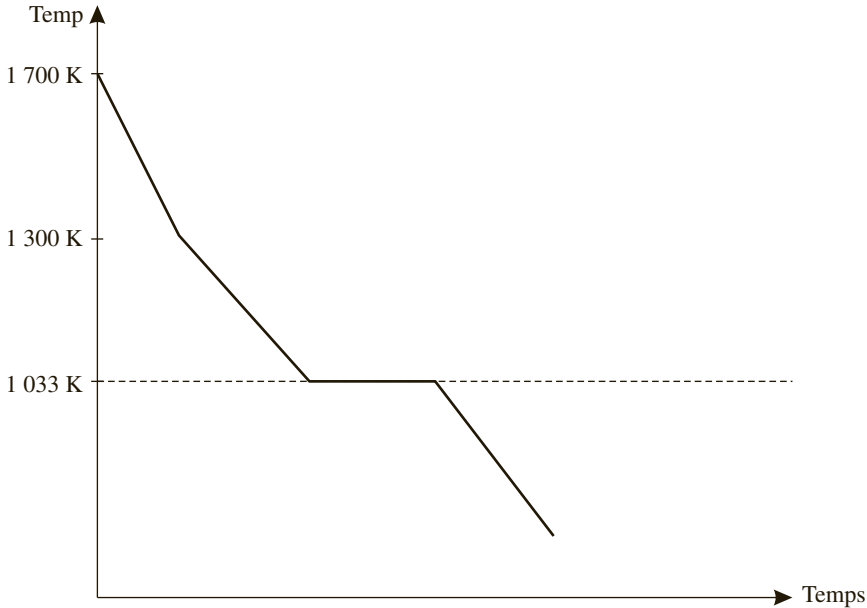
- Domaine 1 : $v' = 2 + 1 - 1 = 2$;
- Domaine 5 et 6 : $v' = 2 + 1 - 2 = 1$;
- Domaine 9 : $v' = 2 + 1 - 2 = 1$.

b. Le liquide se refroidit de 1 700 K à environ 1 300 K. À cette température, le solide Ni_2Mg cristallise ce qui entraîne un refroidissement plus lent, et donc un changement de pente. Deux phases coexistent alors, une phase liquide et le composé défini solide Ni_2Mg .

À partir de 1 033 K, le composé défini NiMg_2 apparaît. En ce point coexistent alors trois phases : liquide, et les deux composés définis solides Ni_2Mg et NiMg_2 .

La variance réduite vaudra zéro, et on observera un palier pendant lequel le liquide disparaît au profit des deux composés définis solides.

En deçà de 1 033 K, les deux composés définis solides se refroidissent.



Exercice 3.5

* Détermination du binaire eau-chlorure de lithium (d'après Mines et Ponts 2006)

On considère le diagramme binaire eau-chlorure de lithium qui sera étudié sous forme très simplifiée sous la pression $P = P^\circ = 1$ bar, dans le domaine de fraction molaire x_1 en chlorure de lithium $[0, 1/6]$. Eau et chlorure de lithium sont miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide.

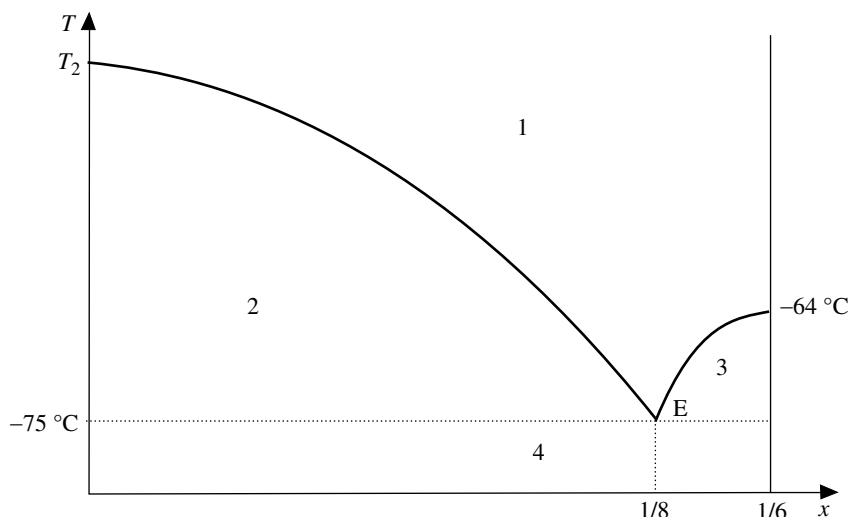
Pour la composition $x_1 = 1/6$, il se forme un composé défini (à fusion congruente) dont la température de fusion vaut : $T_3 = -64^\circ\text{C}$. Le diagramme comporte un point eutectique de coordonnées : $x_{1E} = x_E = 1/8$ et $T_E = -75^\circ\text{C}$.

Les notations suivantes seront utilisées :

Composé	Fraction molaire en phase liquide	Température de fusion
LiCl	x_1	T_1
H ₂ O	x_2	T_2
Composé défini		T_3

- Quelle est la formule du composé défini ?
- Représenter schématiquement le diagramme binaire.

- c. Préciser le nom des courbes ainsi que la composition qualitative de chaque domaine.
- d. En supposant que LiCl soit inoffensif, serait-il intéressant d'en déposer sur les routes en hiver ? Justifier.
- a. Le composé défini ayant une fraction molaire en LiCl de $1/6$, nous en déduisons qu'il contient une fraction molaire en eau de $5/6$.
La formule de ce composé est donc $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})_5$.
- b. Traçons le diagramme binaire compris entre 0 et $1/6$ de fraction molaire en LiCl faisant apparaître un point eutectique et le composé défini aux coordonnées indiquées dans l'énoncé :



- c. La courbe allant de T_2 à T_3 en passant par E est la courbe de liquidus. Elle indique la composition de la phase liquide du mélange.
Les deux droites représentant les solidus sont verticales allant de $x=0$ à T_2 pour l'eau, et allant de $x=1/6$ à T_3 pour le composé défini. Ces deux droites nous donnent la composition de la phase solide.
Les différents domaines sont donc composés comme suit :
- Domaine 1 : liquide ;
 - Domaine 2 : liquide + eau solide ;
 - Domaine 3 : liquide + composé défini solide ;
 - Domaine 4 : eau solide + composé défini solide.
- d. LiCl forme un composé défini avec l'eau ayant une température de fusion de -64 °C . Si l'on déverse du LiCl solide sur les routes, ce dernier va donc abaisser la température de fusion de l'eau, et ainsi empêcher la formation de glace, donc de verglas.

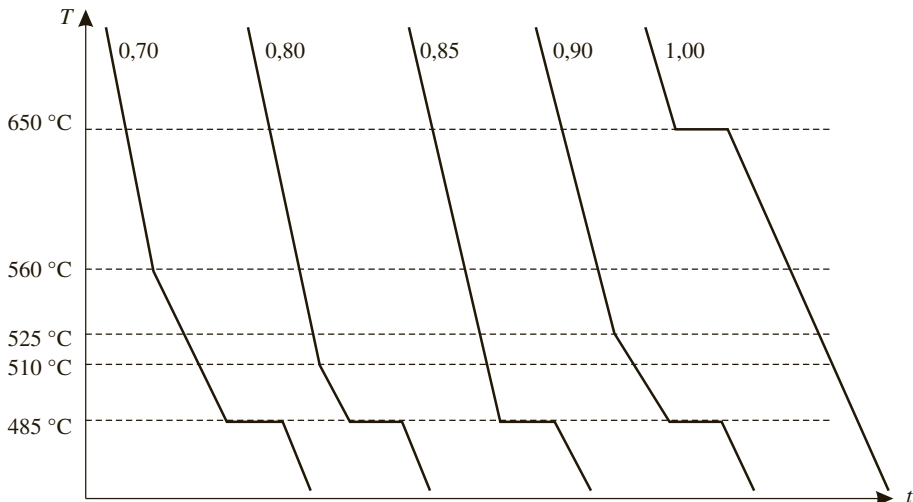
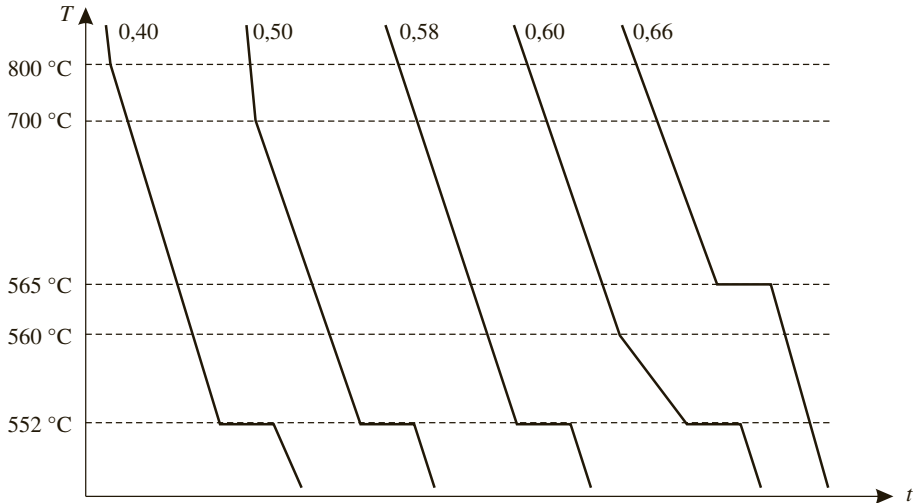
Exercice 3.6

* **Détermination du binaire cuivre-magnésium (d'après concours commun Polytechnique 2003)**

Le diagramme binaire cuivre-magnésium est étudié ci-après pour des fractions molaires en magnésium comprises entre 0,40 et 1,00. Les solides sont totalement immiscibles, aucune démixtion à l'état liquide n'est observée.

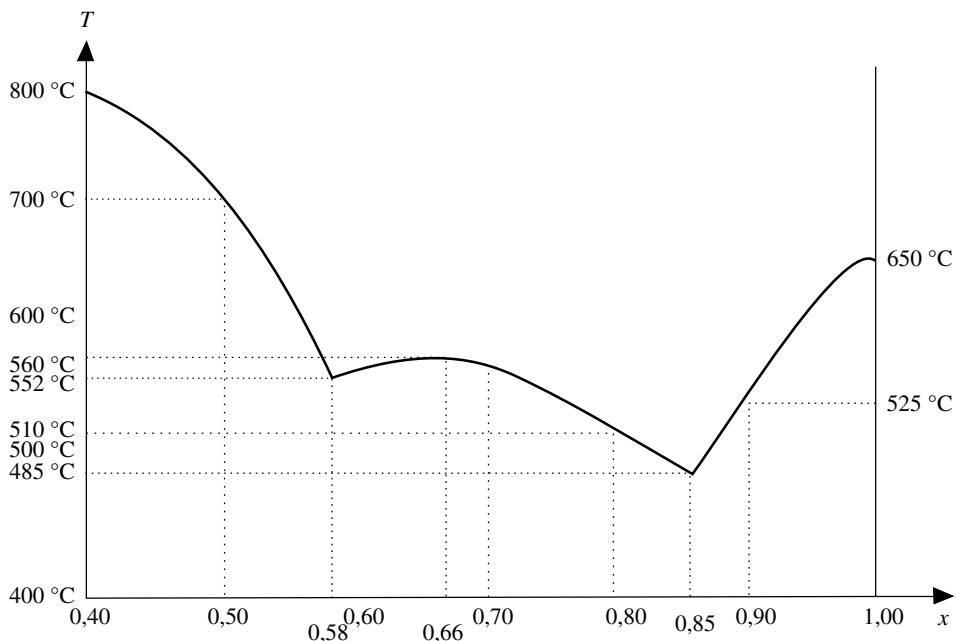
Les courbes de refroidissement de dix mélanges, initialement liquides, sont données ci-dessous ; t est la variable de temps et T la température. Pour faciliter la lecture de ces courbes, l'échelle des ordonnées n'est pas volontairement respectée. Un dispositif assure une évacuation de chaleur régulière

- a. À partir des courbes de refroidissement, donner l'allure du diagramme binaire Cu-Mg dans le domaine de fractions molaires comprises entre 0,4 et 1,0.

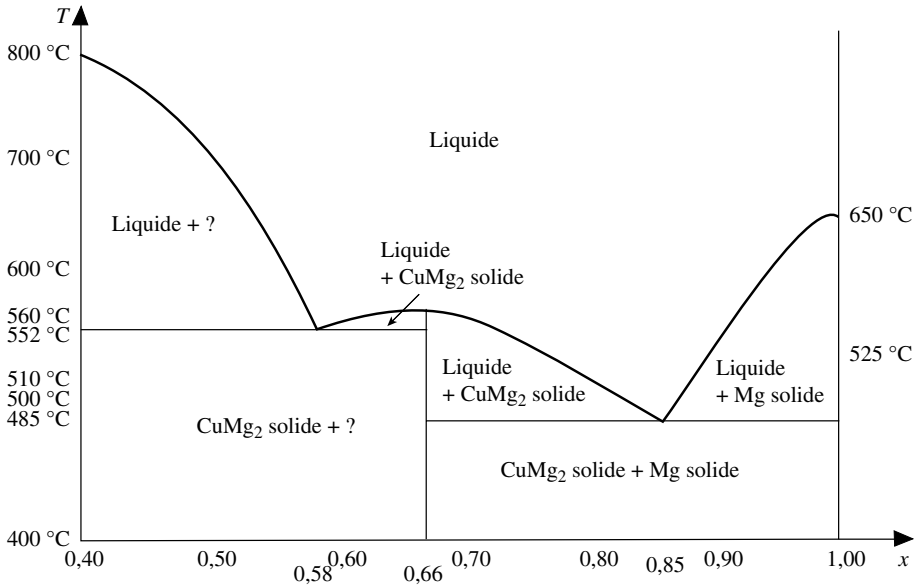


- b. Ce diagramme fait apparaître un composé défini. Quelle est sa composition ?
 - c. Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et leur contenu dans les différents domaines.
 - d. Un liquide a une composition initiale de fraction molaire 0,7. Indiquer la nature des phases et la composition de celles-ci lorsque ce mélange est refroidi à $T = 485^\circ\text{C}$.
- a. Le diagramme se trace point par point à l'aide des courbes de refroidissement fournies dans l'énoncé.

On note rapidement que quatre courbes sont particulières car elles présentent un seul palier sans aucun changement de pente. Ces courbes de refroidissement ressemblent à celle d'un corps pur, et il ne peut donc s'agir que d'un point eutectique, d'un composé défini, ou évidemment d'un corps pur (ce qui sera le cas de la courbe de fraction 1)



- b. Le composé défini correspond à une fraction en magnésium égale à 0,66. Ce composé a donc pour formule CuMg_2 (2 atomes de magnésium pour 1 de cuivre).
- c. Plaçons sur le diagramme précédent les différents domaines pour en donner la composition. Par contre, étant donné que l'allure du diagramme pour des fractions inférieures à 0,40 ne nous est pas fournie, il n'est pas possible de déterminer la nature de la phase en présence, d'où les points d'interrogations apparaissant dans le diagramme.

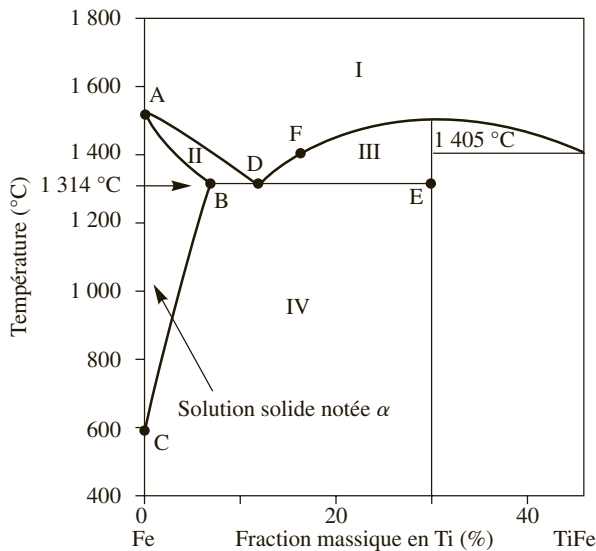


- d. Pour un mélange de fraction en magnésium égale à 0,70 et à la température de 485 °C, il y a coexistence de trois phases : liquide, CuMg_2 solide et Mg solide. Le liquide aura la composition de l'eutectique, à savoir 0,85 de magnésium.

Exercice 3.7

* Diagramme fer-titane (d'après Agrégation 2005)

* On a représenté ci-dessous le diagramme binaire isobare solide liquide d'un mélange fer-titane. Ce diagramme est limité au domaine compris entre le fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe.



À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600 °C. Il se forme alors une solution solide notée α .

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$\text{Fe} = 55,85$ $\text{Ti} = 47,88$

- Quelle est la composition molaire du composé défini E correspondant à l'abscisse 0,30 ?
 - Donner la nature des phases présentes dans les domaines de I à IV.
 - Calculer la variance d'un mélange de composition en titane compris entre la composition de B d'abscisse 0,075 et la composition de E d'abscisse 0,30. Conclure sur cette valeur.
- a. Il faut tout d'abord transformer la fraction massique en titane w_i en fraction molaire x_i .

$$w_i = \frac{m_{\text{Ti}}}{m_{\text{Ti}} + m_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}}}{(n_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}}) + (n_{\text{Fe}}M_{\text{Fe}})} = \frac{47,88n_{\text{Ti}}}{(47,88n_{\text{Ti}}) + (55,85n_{\text{Fe}})} = 0,30$$

soit

$$n_{\text{Ti}} = 0,5n_{\text{Fe}}$$

$$x_i = \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{Ti}} + n_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{Ti}} + 2n_{\text{Ti}}} = \frac{1}{3}$$

Puisque la fraction molaire en titane est de 0,33, cela signifie que dans la formule du composé défini, il y a deux atomes de fer pour un total de trois atomes. La formule du composé défini est donc TiFe_2 .

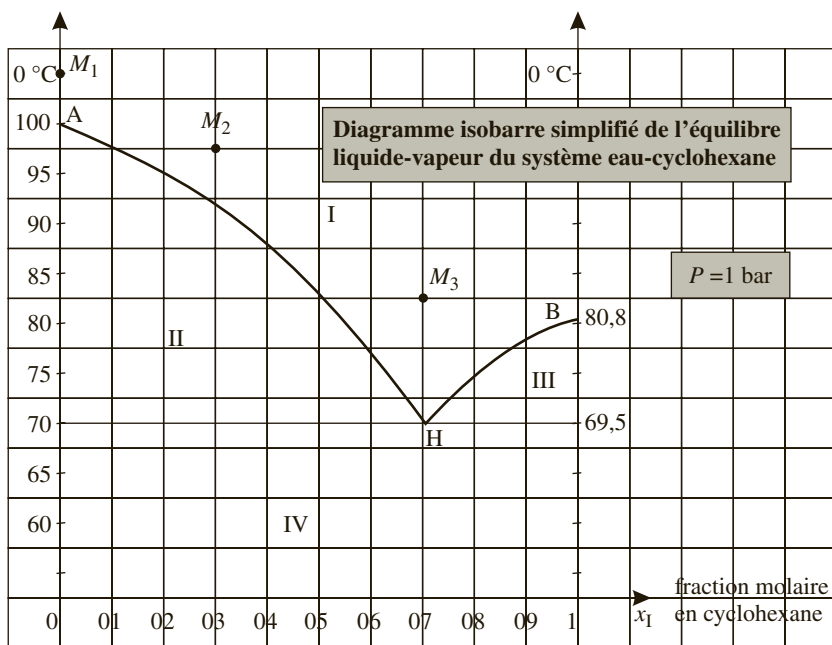
- b. Donnons la nature des phases dans les quatre domaines demandés :
- Domaine I : liquide homogène constitué de fer et de titane ;
 - Domaine II : liquide + solution solide α , mais qui est saturée en fer sur la courbe de solidus ABC ;
 - Domaine III : liquide + TiFe_2 solide ;
 - Domaine IV : Il faut envisager deux compositions différentes en fonction de la température ; Au-dessus de 600 °C, on obtient TiFe_2 solide + solution solide α saturée en fer sur la courbe de solidus ; En dessous de 600 °C, on obtient TiFe_2 solide + fer solide.
- c. Nous savons que pour un diagramme binaire solide liquide, la pression n'a pratiquement pas d'influence. Nous pouvons donc utiliser la variance réduite donnée par la relation $v' = C + 1 - \varphi$.
- Dans un équilibre solide liquide, $C = 2$, et la variance ne dépend donc que du nombre de phases en présence. Dans le domaine étudié, il y a trois phases : une liquide, une solide pour la solution solide α et la dernière solide pour TiFe_2 .
- La variance réduite v' vaut donc $v' = C + 1 - \varphi = 2 + 1 - 3 = 0$. Le système est donc zérovariant. La température d'équilibre ainsi que la composition de chaque phase sont donc parfaitement déterminées.

Exercice 3.8

* **Étude du diagramme binaire isobare liquide-vapeur eau-cyclohexane**
 * **(d'après Agrégation 2006)**

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document ci-dessous. On note B_1 l'eau, et B_2 le cyclohexane.

- Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?
- Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ?
- Que vaut la variance en ce point ? Interpréter cette valeur.
- Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à $60\text{ }^\circ\text{C}$, des systèmes physicochimiques représentés par les points M_1 , M_2 et M_3 .
- Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à $80\text{ }^\circ\text{C}$? Quelle est la composition des phases en présence ?



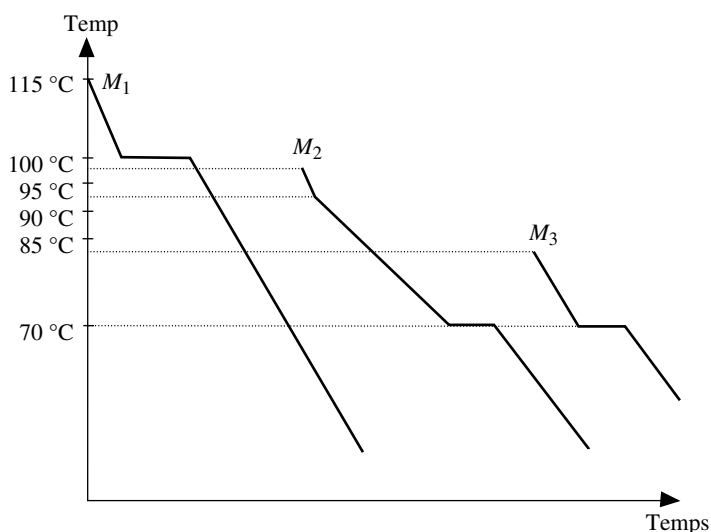
- Cette courbe s'appelle la courbe de rosée.
- Le point H correspond à l'hétéroazéotrope ; En ce point coexistent trois phases, les deux phases liquides et une phase vapeur de composition correspondante à H.
- La variance v est donnée par la relation $v = C + 2 - \varphi$ où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases.

Nous savons que $C = n - k - r$ où n représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases φ , k le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et r le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.

Au point H, la variance vaut donc $v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$.

Il découle de ce résultat, puisque la pression est fixée (diagramme isobare), que le nombre de degré de liberté de cet équilibre est nul, donc que la température est parfaitement définie. Il existe donc une seule température pour laquelle les trois phases coexistent.

- d. Les courbes d'analyse thermique par refroidissement sont représentées ci-dessous pour les trois points demandés :



- e. Un tel mélange se trouve sous deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse. La composition des deux phases est donnée en traçant l'horizontale au point d'abscisse x_2 et d'ordonnée 80 °C. La phase liquide est donc constituée du liquide 1 pur, c'est-à-dire de l'eau. La phase vapeur a une composition correspondant à $x_2 = 0,55$. La vapeur est donc constituée de 55 % de cyclohexane et 45 % d'eau.

Exercice 3.9

* Alliages arsenic/plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

* Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des plombs de chasse (alliage à 1 % d'arsenic). La figure 3.2 donnée en annexe représente le diagramme isobare d'équilibre solide/liquide du mélange binaire arsenic/plomb.

- a. Indiquer l'état physique et la nature des phases présentes pour chacun des quatre domaines du diagramme.

- b. Les alliages plomb/arsenic sont-ils homogènes ou hétérogènes ?
- c. Comment nomme-t-on l'alliage contenant 2,8 % d'arsenic en masse ? Quelle est sa particularité ?
- d. Tracer schématiquement les courbes de refroidissement correspondant à deux mélanges liquides contenant respectivement 2,8 % et 50 % en masse d'arsenic.

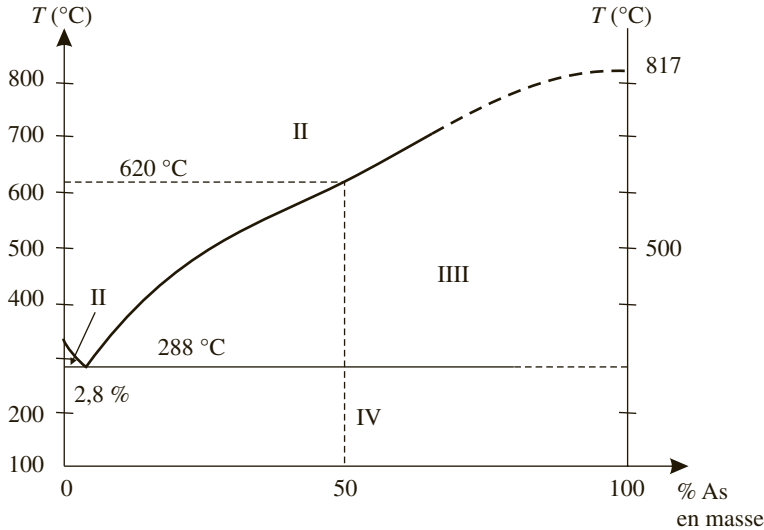
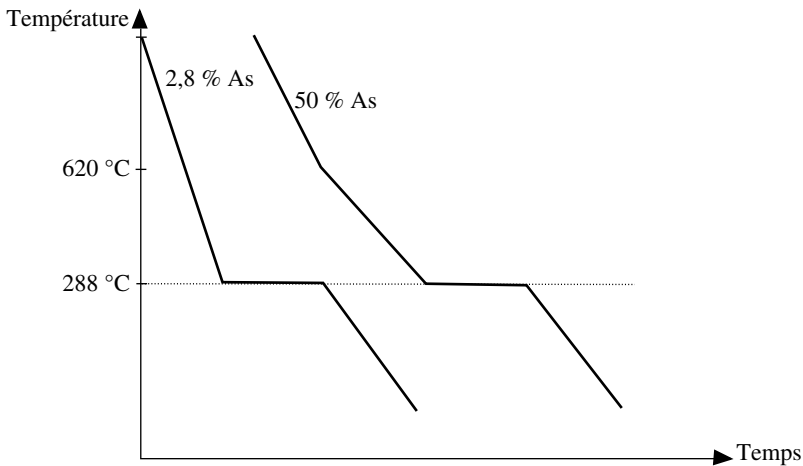


Figure 3.2 Diagramme isobarre d'équilibre liquide/solide du mélange binaire arsenic/plomb.

- a. La courbe de liquidus qui apparaît sur le diagramme indique la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase solide. On peut donc donner la nature des phases et leur état dans les quatre domaines :
 - Domaine I : As et Pb liquides ;
 - Domaine II : liquide avec As et Pb, et Pb solide ;
 - Domaine III : liquide avec As et Pb, et As solide ;
 - Domaine IV : deux phases solides avec As et Pb.
- b. Le fait qu'il existe deux phases solides dans le domaine IV montre que les alliages arsenic-plomb sont hétérogènes.
- c. L'alliage à 2,8 % d'arsenic correspond à l'eutectique, c'est-à-dire à la composition du liquide ayant la température de solidification la plus faible. Nous pouvons également dire que le mélange eutectique se solidifie à une température bien définie.
- d. La différence dans les courbes de refroidissement viendra de la composition particulière de l'eutectique qui se solidifie en un seul palier, alors que le mélange à 50 % présentera un changement de pente avant d'atteindre le palier de solidification complète. En résumé, la courbe de refroidissement du mélange eutectique ressemble à celle d'un corps pur.



Exercice 3.10

* **Diagrammes de phases de céramiques contenant du silicium (d'après**
 * **Centrale 2001)**
 *

Une céramique est définie ici comme un matériau non métallique. Les diagrammes de phases étudiés dans cette partie sont isobares.

Système anorthite-silice :

L'anorthite est un silicate de formule : 2SiO_2 , CaO , Al_2O_3 et la silice a pour formule : SiO_2 . Le diagramme binaire solide-liquide est donné à la figure 1 ci-dessous. La silice présente ici deux variétés allotropiques à envisager : la tridymite si la température est inférieure à $1\,470\text{ °C}$ et la cristobalite si la température est supérieure à $1\,470\text{ °C}$.

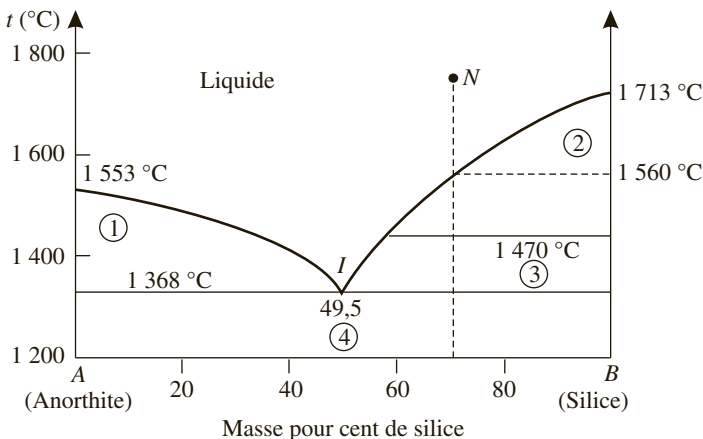


Figure 1

- Préciser la nature des phases en présence dans les plages 1, 2, 3 et 4.
- Que représente le point *I* à $1\,368\text{ °C}$ et à $49,5\%$?

- c. On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70 % de silice en masse. À quelle température commence-t-il à se solidifier ? Quelle est alors la nature des cristaux déposés ?
- d. On continue de refroidir jusqu'à 1 368 °C. Donner l'allure qualitative de la courbe indiquant la variation de la composition du liquide en fonction de la température, depuis la température du point. Donner, pendant ce temps, la (les) nature (s) du (des) solide (s) en équilibre avec le liquide.
- e. Lorsque la température arrive à 1 368 °C, calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.
- f. Pourquoi, pendant un certain temps, tout en continuant de refroidir, la température reste égale à 1 368 °C ?
- g. Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue à refroidir.
- h. Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1 280 °C ?
- i. Comment interprétez-vous l'existence du segment horizontal à 1 470 °C sur la figure 1 ?

Système silicate monocalcique-aluminate monocalcique :

Les mélanges fondus de silicate monocalcique (CaO , SiO_2) et d'aluminate monocalcique (CaO , Al_2O_3) peuvent, par refroidissement, fournir des cristaux purs de silicate et d'aluminate et aussi des cristaux d'un composé appelé gehlénite. L'analyse du diagramme binaire solide-liquide de la figure 2 permet d'interpréter ces résultats.

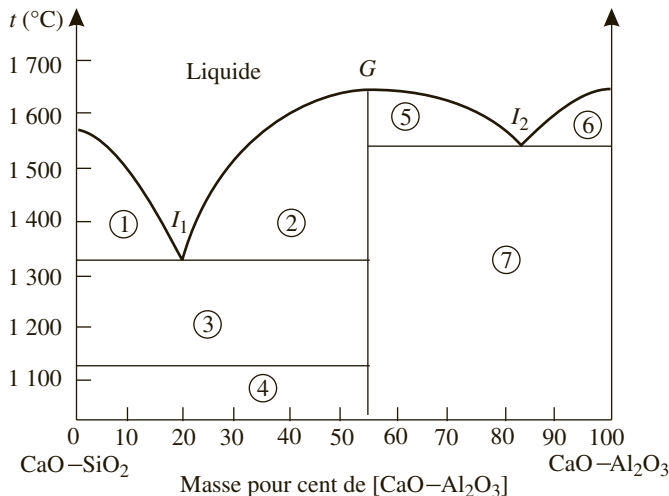


Figure 2

- j. Donner la formule chimique de la gehlénite, sous la forme : $x\text{CaO}$, $y\text{SiO}_2$, $z\text{Al}_2\text{O}_3$ où (x, y, z) est un triplet de nombres entiers de valeurs minimales, que l'on déterminera.

k. Préciser la nature des phases en présence dans les domaines 1 à 7.

Données :

Le silicate monocalcique apparaît sous deux formes allotropiques : la pseudo-wollastonite en dessous de $1\,125\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la wollastonite au-dessus de $1\,125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ des atomes suivants :

Ca : 40 ; Si : 28 ; Al : 27 et O : 16.

a. Donnons la nature des phases ainsi que leur état dans les quatre domaines considérés :

- Domaine 1 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de l'anorthite solide ;
- Domaine 2 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de la silice solide qui correspond à de la cristobalite ($T > 1\,470\text{ }^{\circ}\text{C}$) ;
- Domaine 3 : une phase liquide contenant un mélange d'anorthite et de silice, et de la silice solide qui correspond à de la tridymite ($T < 1\,470\text{ }^{\circ}\text{C}$) ;
- Domaine 4 : anorthite solide et tridymite solide en mélange hétérogène.

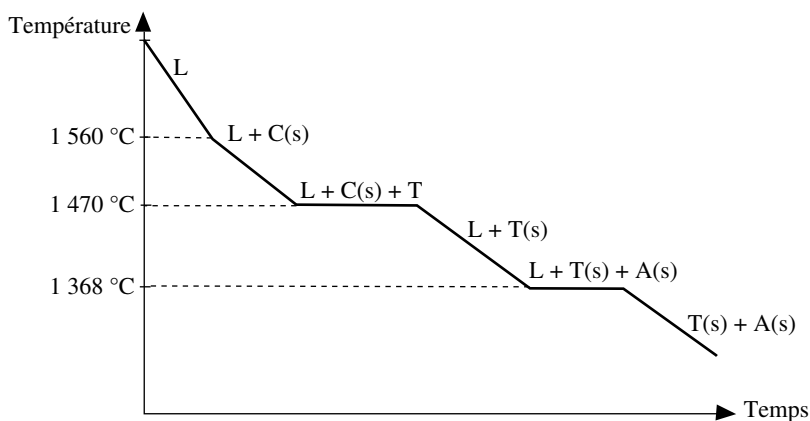
b. Le point *I* correspond à l'eutectique. Il apparaît en ce point, c'est-à-dire pour un mélange de 49,5 % en masse de silice et à une température de $1\,368\text{ }^{\circ}\text{C}$, trois phases distinctes.

Il s'agit d'une phase liquide constituée de 49,5 % en masse de silice (et le reste d'anorthite liquide), d'anorthite solide et de tridymite solide.

c. Le mélange considéré dans cette question apparaît sous la dénomination du point *N* dans le diagramme de la figure 1.

Le début de solidification se produit à $1\,560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (les premiers cristaux solides apparaissent) ; Ces derniers sont constitués de cristobalite pure.

d. La courbe de refroidissement est relativement complexe puisqu'il ne faut pas oublier le changement de variété allotropique à $1\,470\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui se traduira par un palier.



- e. Pour répondre à cette question, nous devons appliquer le théorème des moments au point figuratif M de coordonnées 70 % en masse de silice et 1 368 °C de température.

Nous obtenons donc :

$$m_s (100 - 70) = m_l (70 - 49,5) \quad \text{donc} \quad \frac{m_s}{m_l} = \frac{(70 - 49,5)}{(100 - 70)} = 0,68$$

Avec m_s qui représente la masse de la phase solide et m_l la masse de la phase liquide.

- f. À 1 368 °C, l'anorthite commence à cristalliser, ce qui correspond à une réaction lente et exothermique. De plus, si nous effectuons un calcul de variance, nous obtenons :

$$v = C + 2 - \varphi$$

Où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases. La variance vaut donc :

$$v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Le diagramme étant isobare, la pression est donc fixée, et les autres paramètres intensifs le sont également. La température reste donc constante tant que cohabitent ces trois phases.

- g. Après la cristallisation totale, nous nous retrouvons avec un système ne contenant plus que de la tridymite et de l'anorthite solides, mais non miscibles.

La variance vaut alors :

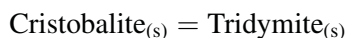
$$v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

Ce résultat nous montre que deux paramètres intensifs peuvent maintenant être fixés ; Or la pression étant déjà fixée, seule la température peut varier et va donc diminuer.

- h. Si nous nous plaçons à 1 280 °C, nous sommes en présence d'un mélange hétérogène d'anorthite et de tridymite solides, dont la composition est donnée par l'abscisse du point, à savoir 70 % en masse.

Il y a donc 70 % en masse de tridymite et 30 % en masse d'anorthite.

- i. Cette température correspond au changement de variété allotropique de la silice. Le segment horizontal traduit donc l'équilibre entre ces deux variétés :



- j. La seule possibilité pour expliquer l'existence de la gehlénite est la formation d'un composé défini qui va se comporter comme un corps pur. La lecture du diagramme binaire de la figure 2 nous montre donc que le point G correspond à la gehlénite. Ce composé présente donc un pourcentage massique de 57 % de $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$. Pour obtenir la composition statistique de la gehlénite, il faut donc exprimer ce pourcentage massique en une fraction molaire.

Nous considérons tout d'abord que la gehlénite s'est formée à partir de **A** moles de $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ appelé pour la suite composé 1, et de **B** moles de $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ appelé pour la suite composé 2.

D'après la composition statistique de la gehlénite $x\text{CaO}, y\text{SiO}_2, z\text{Al}_2\text{O}_3$, nous en déduisons que :

$$x = \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad y = \mathbf{A} \quad z = \mathbf{B}$$

Le pourcentage massique du point *G* est égal au rapport de la masse de 1 sur la masse totale de 1 et 2, soit :

$$0,57 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2}$$

Avec $M_1 = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_2 = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En remplaçant n_1 et n_2 respectivement par **A** et **B**, nous obtenons :

$$0,57 = \frac{158\mathbf{B}}{158\mathbf{B} + 116\mathbf{A}}$$

A et **B** peuvent eux-mêmes être respectivement remplacés par *y* et *z*, soit :

$$0,57 = \frac{158z}{158z + 116y}, \quad \text{soit} \quad 68z = 66y$$

Nous observons donc que *z* est pratiquement égal à *y*, et donc que *x* vaut approximativement 2.

La formule statistique de la gehlénite est donc :



k. Donnons la composition et la nature des phases dans les différents domaines :

- Domaine 1 : mélange liquide de $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ et $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$, wollastonite solide ;
- Domaine 2 : mélange liquide de $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ et $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$, gehlénite *G* solide ;
- Domaine 3 : wollastonite $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ solide et gehlénite *G* solide en mélange hétérogène ;
- Domaine 4 : pseudo-wollastonite $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ solide et gehlénite *G* solide en mélange hétérogène ;
- Domaine 5 : mélange liquide de $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ et $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$, gehlénite *G* solide ;
- Domaine 6 : mélange liquide de $(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$ et $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$, $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ solide ;
- Domaine 7 : $(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ solide et gehlénite *G* solide en mélange hétérogène ;

Ce qu'il faut savoir

Pourquoi étudier les couples oxydes métalliques/métaux ?

La plupart des métaux existent à l'état naturel sous forme d'oxydes divers et variés que l'on appelle couramment des minerais. Ces oxydes résultent de l'oxydation naturelle des métaux avec le dioxygène de l'air.

Qu'est ce que la métallurgie ?

Il s'agit de la branche industrielle qui s'occupe de la production des métaux par des réactions de réduction des oxydes naturels. Le problème consiste à trouver le réducteur qui convient à l'oxyde à réduire.

Quel est l'intérêt des diagrammes d'Ellingham ?

Ces diagrammes permettent notamment de savoir si un composé sera capable de réduire un oxyde, mais également de donner l'intervalle de température dans lequel cette réduction sera possible.

Ils ne permettent cependant pas de prendre en compte les critères cinétiques des réactions.

Exercice 4.1

* Étude thermodynamique de la métallurgie du silicium (d'après Polytechnique 2002)

On se propose d'expliquer les conditions choisies industriellement pour la production du silicium. Celle-ci met en œuvre la réduction de la silice par le carbone, dans un four électrique à arc, à une température de l'ordre de 1 700 °C. La difficulté principale tient à ce que l'on doit éviter la formation de carbure SiC, ce qui conduit à traiter dans le four un mélange dosé de sable (SiO_2) et de coke (carbone).

Données : $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1\,410\text{ °C}$; $T_{\text{eb}}(\text{Si}) = 2\,355\text{ °C}$.

a. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

- Considérant le diagramme d'Ellingham du silicium et du carbone, représenté sur la figure 4.1, justifier le choix du carbone comme réducteur.
- Trouver le domaine de température utilisable.
- Expliquer simplement pourquoi les segments (1) et (2) d'une part, (3) d'autre part, ont des pentes de signe contraire.
- Interpréter physiquement le changement de pente au point A.
- Sachant que l'augmentation de la pente est voisine de $30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, en déduire une estimation de la variation d'enthalpie $\Delta H_{(\text{Si})}$ de la transformation mise en jeu.
- Sous quelle forme physique récupère-t-on le silicium produit par ce procédé ?

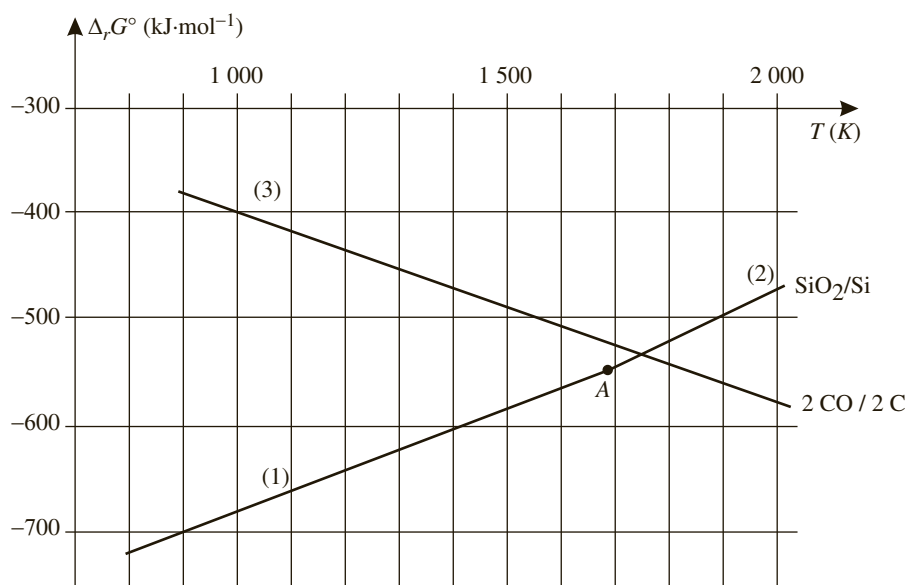
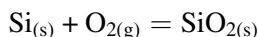


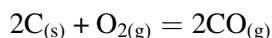
Figure 4.1

- Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° sont indépendantes de la température T .
- Nous savons que tout oxyde peut être réduit par un composé dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne, ce qui est le cas du carbone pour l'oxyde de silicium.
- Cette réduction de l'oxyde de silicium par le carbone est réalisable jusqu'à une température de 1 750 K. En effet, au-delà, les droites s'inversent et la réaction n'est plus possible.
- Dans la plupart des droites d'Ellingham, les droites ont des pentes positives, c'est-à-dire des variations d'entropie standard négatives (la pente vaut $-\Delta S^\circ$). Ceci

est du à la diminution du désordre dans la plupart des réactions (diminution du nombre de moles de gaz). Dans le cas du silicium, nous observons bien cette diminution du nombre de mole de gaz de 1 à 0 :



Par contre, dans le cas du carbone se transformant en monoxyde de carbone, le désordre augmente car le nombre de mole de gaz augmente. Nous passons de 1 à 2 moles de gaz :



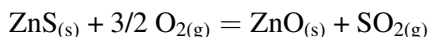
La variation d'entropie standard est donc, dans ce cas, positive. La pente de la droite d'Ellingham est donc bien négative.

- e. Le changement de pente traduit un changement d'état. En effet, à 1 683 K (1 410 °C), le silicium passe de l'état solide à l'état liquide. Comme nous restons en phase condensée, la variation de pente n'est presque pas visible sur le diagramme. Cependant, la variation d'entropie standard va légèrement augmenter (on ne passe plus d'un solide à un autre solide, mais d'un liquide à un solide) et donc la pente de la droite d'Ellingham va elle aussi légèrement augmenter.
- f. La réaction mise en jeu est : $\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$.
Si nous nous plaçons à la température de fusion T_A , nous savons que la variation ΔG_2° est nulle. Nous avons donc la relation $\Delta G_2^\circ = 0 = \Delta H_2^\circ - T_A \cdot \Delta S_2^\circ$.
- g. Le réacteur étant à une température de l'ordre de 1 700 °C, le silicium est récupéré à l'état liquide.

Exercice 4.2

* Production du zinc par pyrométallurgie (d'après Mines et Ponts 2006)

* La première étape de la production du zinc est la transformation du sulfure de zinc ZnS en oxyde de zinc ZnO selon la réaction :



- a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
- b. La réaction est-elle endo ou exothermique ?
- c. On effectue cette réaction vers 900 °C. Après avoir amorcé la réaction, est-il nécessaire de poursuivre le chauffage ?
Une fois l'oxyde de zinc obtenu, il faut le réduire. La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham du système C/CO/CO₂ et du couple ZnO/Zn.
- d. En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? Quelle est la conséquence sur l'allure des courbes ?
- e. On peut utiliser le carbone C pour réduire l'oxyde de zinc. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

- f. Selon la figure 4.2, à partir de quelle température la réaction sera-t-elle favorisée ? Calculer précisément cette valeur à partir des données.
- g. Sous quel état se trouve le zinc obtenu ?
- h. Peut-on utiliser le monoxyde de carbone comme réducteur ? Justifier votre réponse.
- i. Quels seraient les avantages ou inconvénients de ce choix ?

Le zinc :

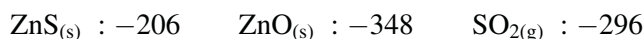
Température de fusion : 419 °C

Température d'ébullition : 907 °C

ZnO est solide sur tout l'intervalle de température considéré dans le problème.

Données thermodynamiques :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 25 °C en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



Enthalpie libre standard dans le diagramme d'Ellingham en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

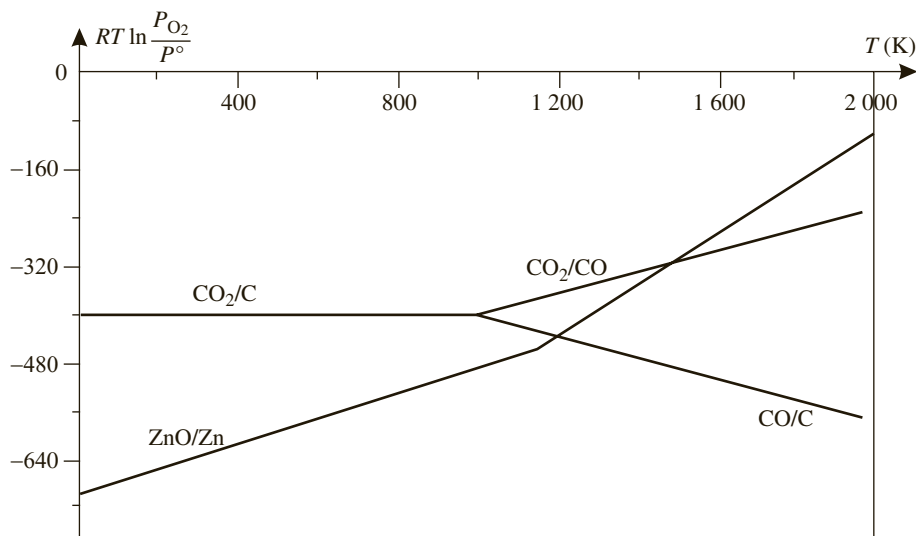
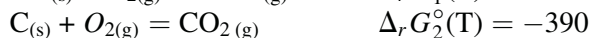
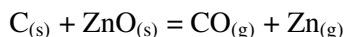


Figure 4.2 Diagramme d'Ellingham

- a. Nous calculons l'enthalpie standard de la formation :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_f H_{\text{ZnO}}^0 + \Delta_f H_{\text{SO}_2}^0 - \Delta_f H_{\text{ZnS}}^0 \\ &= -348 - 296 + 206 \\ &= -438 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- b. La réaction est donc exothermique.
- c. La réaction étant exothermique, il n'est pas nécessaire de poursuivre le chauffage.
- d. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° sont indépendantes de la température.
Il s'en suit que les diagrammes d'Ellingham sont des droites.
- e. L'équation de la réaction est la suivante :



Le changement de pente nous indique en effet un changement d'état pour le zinc qui passe de l'état liquide à l'état gazeux.

- f. Pour que la réaction puisse avoir lieu, il faut que la droite représentant le couple CO/C soit située en dessous de celle du couple ZnO/Zn. D'après une lecture rapide du diagramme, cela n'est possible qu'au-delà d'une température proche de 1200K. Calculons précisément cette valeur : il suffit de prendre les deux équations des deux droites d'Ellingham qui se coupent pour déterminer la température à laquelle l'intersection a lieu.

- Couple CO/C : $2\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CO}_{(\text{g})}$ $\Delta_r G^\circ_1(T) = -220 - 0,18 T$
- Couple ZnO/Zn : $2\text{Zn}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{ZnO}_{(\text{s})}$ $\Delta_r G^\circ_6(T) = -940 + 0,42 T$

Nous obtenons donc à l'intersection des deux droites :

$$\Delta_r G^\circ_1(T) = \Delta_r G^\circ_6(T), \text{ soit } -220 - 0,18 T = -940 + 0,42 T.$$

La température d'intersection T vaut donc 1 200 K.

- g. Comme nous l'avons déjà indiqué, le zinc obtenu est à l'état gazeux.
- h. Le monoxyde de carbone ne peut être utilisé comme réducteur que lorsque sa droite d'Ellingham se situe en dessous de celle du couple ZnO/Zn, soit à une température beaucoup plus élevée.
Une lecture rapide du diagramme montre une température proche de 1 500 K.
- i. L'augmentation de température rend la réaction avec le monoxyde de carbone meilleure d'un point de vue cinétique.
Par contre, le carbone sera un meilleur réducteur d'un point de vue thermodynamique.

Exercice 4.3

- * **Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène (d'après concours commun Polytechnique 2005)**

On considère l'équilibre : $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

La **figure 4.3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé aux couples NiO/Ni et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (les réactions correspondantes sont ramenées à une mole de dioxygène). On supposera par la suite que l'on travaille dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

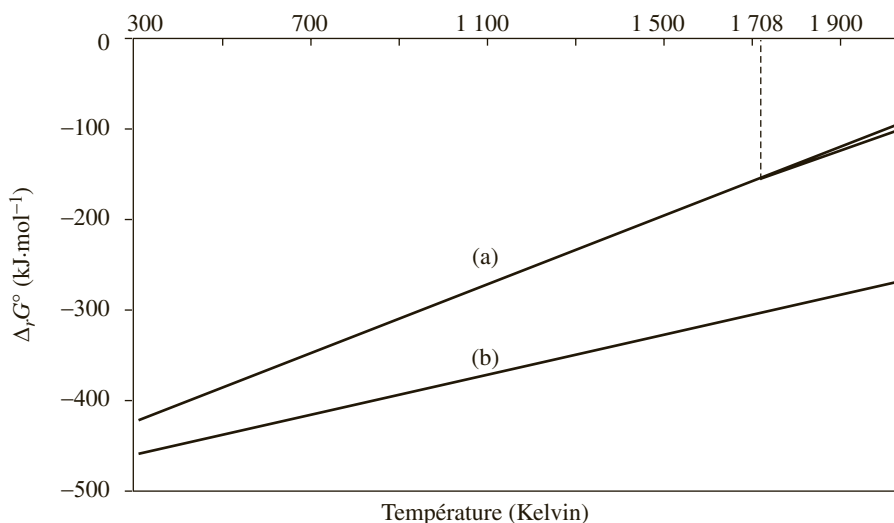


Figure 4.3 Diagramme d'Ellingham des couples NiO/Ni et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

composé	température de fusion ($^\circ\text{C}$)	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)
Ni	1 435	17,5	2 913
NiO	1 990		4 000

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de changement d'état.

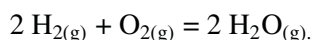
composé	état	$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ni	solide	0	29,9
NiO	solide	-239,7	38
NiCO_3	solide	-680,0	118
CO_2	gaz	-393,5	213
O_2	gaz	0	205,2

$\Delta_f H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de formation à 298 K..

S° désigne l'entropie molaire standard à 298 K..

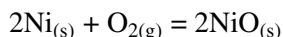
- Rappeler la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T.
- Écrire cette réaction dans le cas de $\text{NiO}_{(s)}$ (on écrira la réaction pour une mole de dioxygène à 300 K).

La **figure 4.3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé au couple NiO/Ni. On y a ajouté le diagramme correspondant à la réaction :



L'équation de la droite correspondante est : $\Delta_r G^\circ = -492 + 0,111 T$ (en kJmol^{-1}).

- Attribuer à chaque couple la courbe correspondante.
- À quel phénomène physique correspond le faible changement de pente observé à 1 708 K ? Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente.
- À l'aide des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau en annexe, retrouver les équations des segments de droite correspondant au couple NiO/Ni entre 300 K et 2 000 K.
- Discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de la réduction de NiO (s) par le dihydrogène gazeux.
- Par convention, la réaction de formation d'un corps pur composé est étudiée à partir des corps purs simples pris dans leur état standard.
- Cette convention appliquée à la formation de l'oxyde de nickel solide à partir d'une mole de dioxygène nous donne :



- À l'aide de l'équation fournie dans l'énoncé, nous attribuons facilement les deux droites aux couples correspondants :

Droite (a) au couple NiO/Ni ;

Droite (b) au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

- Le changement de pente provient d'un changement d'état ; Sa faible variation indique que le changement d'état concerne le passage de l'état solide à l'état liquide, puisque le composé reste en phase condensée. Il s'agit en effet de la fusion du nickel dont la température de changement d'état est donnée à 1 435 °C, soit 1 708 K.

Cette augmentation de pente s'explique par l'augmentation du désordre due au passage de solide à liquide du nickel. Il s'en suit que la réaction de formation de l'oxyde de nickel à partir de nickel liquide (au lieu du solide) engendre une diminution plus importante du désordre. La variation de l'entropie de la réaction est donc plus importante et sa valeur absolue augmente (tout en restant négative). La pente de la droite d'Ellingham étant égale à $-\Delta S^\circ$, sa valeur absolue augmente, et la pente augmente donc.

e. Pour résoudre cette question, nous devons envisager d'étudier deux domaines de température en fonction de l'état solide ou liquide du nickel :

- Si $T < T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état solide. La réaction étudiée est donc :



$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^0 &= 2\Delta_f H_{\text{NiO}}^0 - T(2S_{\text{NiO}}^0 - 2S_{\text{Ni}}^0 - S_{\text{O}_2}^0) \\ &= 2 \times -239,7 - T(2 \times 38 \cdot 10^{-3} - 2 \times 29,9 \cdot 10^{-3} - 205,2 \cdot 10^{-3}) \\ &= -479,4 + 0,187T \end{aligned}$$

Nous pouvons calculer la valeur de l'enthalpie libre correspondant au changement de pente dû au changement d'état du nickel à la température de 1708 K ; Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -479,4 + 0,187 \times 1708 \\ &= -160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Si $T > T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état liquide. La réaction étudiée est donc :



Nous pouvons considérer que cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) étudiée plus haut et de la réaction (3) inverse de la réaction de fusion du nickel :



Nous en déduisons que $(2) = (1) - (3)$.

Ce qui nous amène donc à la relation suivante :

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G_3^0 = \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0$$

Il nous faut donc déterminer l'expression de $\Delta_r G_3^0$. Or nous savons que la variation de l'enthalpie libre lors du changement d'état est nulle, c'est-à-dire lorsque la température T vaut T_{fus} . La relation précédente devient donc :

$$\Delta_r G_3^0 = 0 = \Delta_r H_3^0 - T_{\text{fus}}\Delta_r S_3^0 \quad \text{donc} \quad \Delta_r S_3^0 = \frac{\Delta_r H_3^0}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta_r S_3^0 = \frac{17,5 \cdot 10^3}{1708} = 10,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce qui nous donne l'expression de $\Delta_r G_3^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0 \\ &= 17,5 - 0,0102T \end{aligned}$$

D'après l'expression initiale $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0$, nous pouvons maintenant donner l'expression finale de $\Delta_r G_2^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \\ &= (-479,4 + 0,187T) - (17,5 - 0,0102T) \\ &= -496,9 + 0,1972T \end{aligned}$$

- f. Nous voyons que dans le domaine de température (300 K, 2 000 K), la droite du couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ est toujours en dessous de la droite du couple NiO/Ni . Ce qui signifie que l'oxyde de nickel est toujours réductible par le dihydrogène.

Exercice 4.4

* **Obtention du silicium (d'après concours commun Polytechnique 2003)**

- * Le silicium peut être obtenu par réduction de la silice solide, SiO_2 . Cette réduction est étudiée à l'aide des diagrammes d'Ellingham.

Les droites d'Ellingham ont été tracées (Figure 4.4) pour le carbone et ses oxydes (droites 1, 2 et 3).

- Attribuer chacune des droites à un couple en fonction du signe de la pente.
- En déduire les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces des différents couples.
- Donner les équations des droites (ou segments) d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température [0-2 000 K]. Ces segments sont représentés sur la figure 1 (segments de droite 4).
- Pour quelle température et avec quel réducteur peut-on obtenir du silicium ? Sous quelle forme physique ce dernier est-il récupéré ?

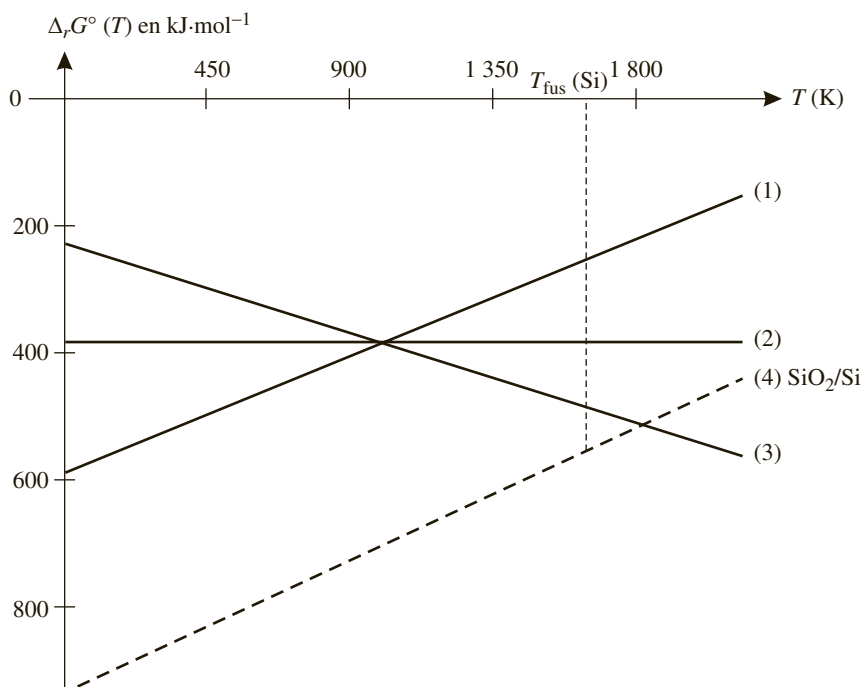


Figure 4.4 Droites d'Ellingham pour les couples du carbone et du silicium.

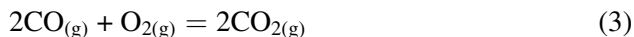
- Changement d'état : fusion du silicium :

$$T_{\text{fusion}} = 1\,683\text{ K} ; \quad \Delta_{\text{fusion}} H^\circ = 46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Données thermodynamiques :

Composé	Enthalpie standard de formation à 298 K, $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Entropie standard absolue à 298 K, S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Si (s)		19
SiO ₂ (s)	-910	40
C (s)		6
O ₂ (g)		205
CO (g)	-110	200
CO ₂ (g)	-390	210

- a. Nous pouvons considérer trois réactions possibles concernant le carbone et ses oxydes :



- Réaction (1) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^0 &= \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= -390 - T (0,210 - 0,06 - 0,205) \\ &= -390 + 0,001T \end{aligned}$$

Nous constatons que la pente de la droite d'Ellingham du couple CO₂/C est quasi nulle, ce qui correspond à la droite (2) du diagramme.

- Réaction (2) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^0 &= \Delta_f H_{\text{CO}}^0 - T \Delta_r S_2^0 \\ &= (2 \times -110) - T (2 \times 0,200 - 2 \times 0,006 - 0,205) \\ &= -220 - 0,183T \end{aligned}$$

La pente est négative, ce qui correspond à la droite (3) du diagramme.

- Réaction (3) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= (2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 - 2\Delta_f H_{\text{CO}}^0) - T \Delta_r S_3^0 \\ &= \{(2 \times -390) - (2 \times -110)\} - T (2 \times 0,210 - 2 \times 0,200 - 0,205) \\ &= -560 + 0,185T \end{aligned}$$

La pente est positive, ce qui correspond à la droite (1) du diagramme.

- b. Pour savoir s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence exclusive, il faut déterminer la variance des différents équilibres.

Nous savons que la variance v est donnée par la relation $v = C + 2 - \varphi$ où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases.

Nous savons que $C = n - k - r$ où n représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases φ , k le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et r le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.

Nous avons quatre couples à considérer :

- Couple $C_{(s)}/CO_{2(g)}$:

Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et deux phases (l'une solide, l'autre gazeuse).

$$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 2 = 2$$

Le système étant divariant, les domaines sont des domaines de prédominance.

- Couple $C_{(s)}/CO_{(g)}$:

Le résultat sera le même que celui du couple précédent ; Les domaines sont donc des domaines de prédominance.

- Couple $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$:

Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et une seule phase (tous les constituants sont en phase gazeuse).

$$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$

Là encore, les domaines sont des domaines de prédominance.

- Couple $Si_{(s)}/SiO_{2(s)}$:

Il y a 3 constituants liés par 1 équilibre, et trois phases (une phase gazeuse et deux phases, que le silicium soit solide ou liquide).

$$v = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

Le système est monovariant, et les domaines sont cette fois des domaines d'existence exclusive.

- c. Donnons l'expression de l'enthalpie libre standard du couple Si/SiO_2 dans les deux domaines de température correspondant au silicium solide, puis liquide.

- [0 K, 1 683 K]

La réaction étudiée est $Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ (1)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_f H_{SiO_2}^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= -910 - (0,040 - 0,019 - 0,205) T \\ &= -910 + 0,184 T\end{aligned}$$

- [1 683 K, 2 000 K]

La réaction étudiée est $Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ (2)

Cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) et de l'inverse de la réaction de fusion (3) :



pour laquelle $\Delta_r G_3^0 = \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T \Delta_r S_3^0$

Si $T = T_{\text{fusion}}$, alors

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 = 0 &= \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T_{\text{fusion}} \Delta_r S_3^0 \\ \Rightarrow \Delta_r S_3^0 &= \frac{\Delta_{\text{fusion}} H^0}{T_{\text{fusion}}} = \frac{46 \cdot 10^3}{1683} = 27,33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= \Delta_{\text{fusion}} H^0 - T \Delta_r S_3^0 \\ &= 46 - 0,0273T \end{aligned}$$

Puisque (2) = (1) - (3), nous pouvons donner la relation entre les enthalpies libres standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \\ &= (-910 + 0,184T) - (46 - 0,0273T) \\ &= -956 + 0,211T \end{aligned}$$

d. L'oxyde de silicium pourra être réduit par tout réducteur dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne.

Le carbone pourra donc réduire l'oxyde de silicium au-delà d'une température correspondant à l'intersection des droites (3) et (4), située approximativement à 1800 K.

Calculons précisément cette température d'intersection :

Équation de la droite (3) : $-220 - 0,183T$

Équation de la droite (4) : $-956 + 0,211T$

La température du point d'intersection équivaut donc à :

$$\begin{aligned} -220 - 0,183T &= -956 + 0,211T \\ 736 &= 0,394T \\ T &= \frac{736}{0,394} = 1\,868 \text{ K} \end{aligned}$$

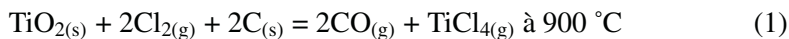
On récupère alors le silicium sous forme liquide.

Exercice 4.5

* La métallurgie du titane (d'après Agrégation 2006)

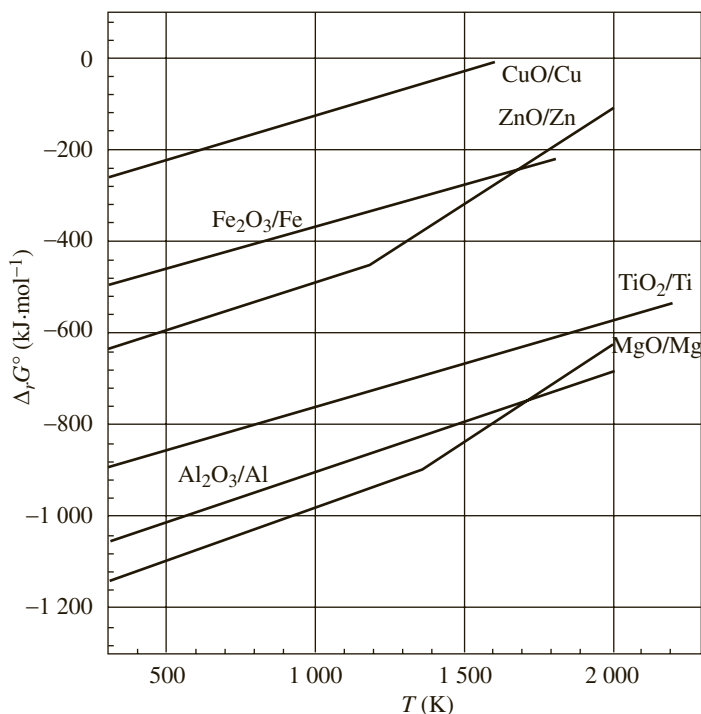
* Les deux principaux minerais de titane sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite (FeTiO_3). Ce dernier étant plus abondant que le rutile, une étape préliminaire permet d'extraire l'oxyde de titane de l'ilménite. Le passage de l'oxyde au métal est difficile et nécessite la mise en oeuvre d'un protocole coûteux mis

au point par le Luxembourgeois Kroll (1932). Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane TiCl_4 . On se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de ce procédé. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



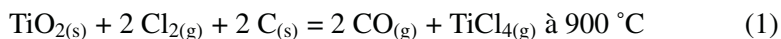
On obtient ainsi le métal titane sous la forme d'éponge qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots.

La figure ci-dessous donne le diagramme d'Ellingham, rapporté à 1 mole de dioxygène, pour quelques composés.



- Rappeler le principe de construction des diagrammes d'Ellingham.
- Expliquer brièvement la raison des changements de pente parfois observés.
- Prévoir le sens de la réaction chimique ayant lieu entre l'oxyde de fer Fe_2O_3 et l'aluminium Al .
- Indiquer d'après les diagrammes si l'oxyde de titane TiO_2 peut éventuellement être réduit par un ou plusieurs métaux. Si oui, ces réductions sont-elles réalisables industriellement ?
- Donner l'expression de l'équation de la droite d'Ellingham du couple $\text{CO}_{(g)}/\text{C}_{(s)}$.
Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 500 K et à 2 000 K.

- f. Déterminer la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de titane est possible par le carbone.
- g. En fait, cette réaction n'est pas utilisée industriellement. On lui préfère celle mise en œuvre dans le procédé Kroll :



En utilisant l'approximation d'Ellingham, montrer que cet équilibre est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.

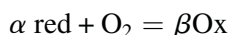
Données :

Composé	Enthalpie $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Entropie $\Delta_f S^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
O _{2(g)}	0	205
C _(s)	0	5,7
CO _(g)	-110,5	197,6
Cl _{2(g)}	0	223
TiO _{2(s)}	-945	50,3
TiCl _{4(g)}	-763	354,8

- a. Les diagrammes d'Ellingham représentent la variation d'enthalpie libre standard en fonction de la variation d'entropie standard, de la variation d'enthalpie standard et de la température.

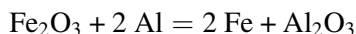
On considère cependant que la variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et la variation d'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température (approximation d'Ellingham)

La réaction étudiée est la suivante :



Où ox et red désignent respectivement l'oxyde et le métal d'un couple.

- b. Les changements de pente sont dus à des changements d'états physiques.
- c. Nous observons que quel que soit le domaine de température, la droite d'Ellingham du couple de l'aluminium est en dessous de la droite du couple du fer. Il y aura donc réduction de l'oxyde de fer par l'aluminium ; C'est l'aluminothermie. L'équation de la réaction étant :

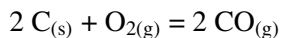


- d. D'après l'observation des diagrammes d'Ellingham, il apparaît que l'oxyde de titane peut être réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne.

L'oxyde de titane peut donc être réduit par l'aluminium quel que soit la température envisagée, par contre il ne peut être réduit par le magnésium qu'en deçà d'une température de l'ordre de 2 100 K.

Il paraît difficile de réaliser ces réactions industriellement, tant le coût de la fabrication du magnésium et de l'aluminium est élevé.

e. Pour le couple considéré, l'équation est la suivante :



Calculons la variation d'enthalpie standard, puis celle d'entropie standard :

- $\Delta_r H^0 = 2\Delta_r H_{f(\text{CO})}^0 = 2 \times (-110,5) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^0 = 2S_{\text{CO}}^0 - 2S_{\text{C}}^0 - S_{\text{O}_2}^0 = (2 \times 197,6) - (2 \times 5,7) - (205) = 178,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ce qui nous donne l'expression de la variation de l'enthalpie libre standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= -221 - 0,1788T \end{aligned}$$

En remplaçant dans cette expression T par sa valeur, nous obtenons la variation d'enthalpie libre standard à 500 et à 2 000 K, soit :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(500\text{K}) &= -221 - 0,1788 \times 500 = -310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^0(2000\text{K}) &= -221 - 0,1788 \times 2000 = -579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- f. Il nous faudrait calculer la température d'inversion de l'équilibre, c'est-à-dire celle pour laquelle $\Delta_r G^0 = 0$. N'ayant pas l'équation de la droite d'Ellingham du couple du titane, nous ne pouvons effectuer le calcul, et devons nous contenter d'une détermination graphique. Si nous reportons la droite du couple du carbone, nous observons qu'elle coupe celle du couple du titane pour une température de l'ordre de 2 000 K.
- g. Nous allons calculer la variation d'enthalpie libre standard à partir de la variation d'enthalpie standard et de la variation d'entropie standard.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 2\Delta_r H_{f(\text{CO})}^0 + \Delta_r H_{f(\text{TiCl}_4)}^0 - \Delta_r H_{f(\text{TiO}_2)}^0 \\ &= 2 \times (-110,5) + (-763) - (-945) \\ &= -39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= 2S_{\text{CO}}^0 + S_{\text{TiCl}_4}^0 - 2S_{\text{C}}^0 - 2S_{\text{Cl}_2}^0 - S_{\text{TiO}_2}^0 \\ &= (2 \times 197,6) + (354,8) - (2 \times 5,7) - (2 \times 223) - 50,3 \\ &= 242,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= -39 - 0,2423T \end{aligned}$$

Cette variation d'enthalpie libre standard est négative quelque soit la température. La réaction est donc toujours favorisée dans le sens direct, c'est dire celui de la fabrication de TiCl_4 .

Exercice 4.6

* Thermodynamique de l'oxydation du carbone (d'après Centrale 2002)

* Détermination de $\Delta_r G^\circ$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- Justifier la présence de valeurs nulles dans le tableau de données ci-dessous.
- Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) de sublimation du graphite (écrite pour une mole de carbone).
- Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (2) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en monoxyde de carbone.
- Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (3) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en dioxyde de carbone.

Détermination des constantes d'équilibre.

- Donner les valeurs numériques des constantes K_1^0 , K_2^0 , K_3^0 des équilibres (1) à (3) à $T = 1\,200\text{ K}$.
- La littérature donne $K_1^0 = 10^{-23}$, $K_2^0 = 10^{9,5}$, $K_3^0 = 10^{17,2}$ à $1\,200\text{ K}$. Comparer ces valeurs à celles trouvées à la question précédente et conclure.

Données :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Carbone graphite $\text{C}_{(\text{s})}$	0	5,7
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,5	197,7
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5	213,0
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,2
Carbone gazeux $\text{C}_{(\text{g})}$	716,7	158,1

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Par convention, les enthalpies standard de formation sont liées à la formation d'un composé à partir des corps purs simples pris dans leur état standard. Or $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{C}_{(\text{s})}$ sont des corps purs simples dans leur état standard. Leurs enthalpies de formation sont donc nulles.
- La réaction (1) s'écrit :

Déterminons l'enthalpie libre standard par la relation $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

$$\Delta_r H_1^0 = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^0 = 158,1 - 5,7 = -152,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous obtenons donc (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= 716,7 - 152,4 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

c. La réaction (2) s'écrit :



$$\Delta_r H_2^0 = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^0 = 197,7 - 5,7 - \left(\frac{1}{2} 205,2\right) = 89,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Nous obtenons donc (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 \\ &= -110,5 - 89,4 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

d. La réaction (3) s'écrit :



$$\Delta_r H_3^0 = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^0 = 213,0 - 205,2 - 5,7 = 2,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Nous obtenons donc (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T \Delta_r S_3^0 \\ &= -393,5 - 2,1 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

e. Le calcul des constantes d'équilibre des trois réactions étudiées est basé sur la relation entre l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre, soit

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0, \text{ donc } K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{-RT}\right)$$

Nous obtenons donc pour les trois équilibres :

$$\bullet K_1^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{716,7 \cdot 10^3 - 152,4 \times 1\,200}{-8,314 \times 1\,200}\right) = 5,79 \cdot 10^{-24}$$

$$\bullet K_2^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_2^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{-110,5 \cdot 10^3 - 89,4 \times 1\,200}{-8,314 \times 1\,200}\right) = 3,02 \cdot 10^9$$

$$\bullet K_3^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_3^0}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{-393,5 \cdot 10^3 - 2,1 \times 1\,200}{-8,314 \times 1\,200}\right) = 1,73 \cdot 10^{17}$$

f. Nous pouvons considérer que l'écart avec les valeurs fournies dans l'énoncé est acceptable.

Exercice 4.7

* Oxydoréduction par voie sèche du manganèse (d'après Supélec 2002)

* L'un des procédés d'élaboration du métal manganèse repose sur la réduction de l'un des oxydes de manganèse par l'aluminium. Le minerai utilisé est la pyrolusite principalement constituée d'oxyde de manganèse. Étudions quelques réactions relatives à cette élaboration.

Construction d'un diagramme d'Ellingham

- Pour les couples (1) $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ et (2) $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, écrire les équations-bilans d'obtention de l'oxydant en partant du réducteur en ne faisant intervenir qu'une seule mole de dioxygène.
- Dans le cadre de ces hypothèses exprimer $\Delta_r G_i^\circ(T)$ pour les réactions (1) et (2) pour $T < 1\,500\text{ K}$. On admettra que le métal et les deux oxydes de manganèse sont solides dans ces conditions.
- Déterminer dans les mêmes conditions $\Delta_r G_3^\circ(T)$ pour le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ pour $T < 1\,500\text{ K}$.

Données thermodynamiques à 298 K

	Mn	Mn_2O_3	MnO_2	Al	Al_2O_3	O_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-960	-520	0	-1 676	0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	32	110	53	28	51	205

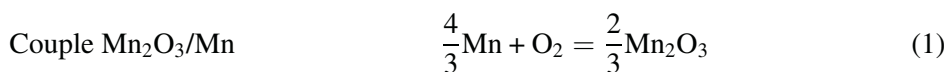
Pour l'aluminium

Température de fusion $T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 933\text{ K}$

Température d'ébullition $T_{\text{eb}}(\text{Al}) = 2\,523\text{ K}$

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) = 11,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Écrivons les deux équations bilans des deux réactions demandées, en ne faisant apparaître qu'une seule mole de dioxygène :



- Donnons l'expression de la variation d'enthalpie libre en fonction de la variation d'enthalpie et d'entropie :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

- Réaction (1) :

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}(-960) = -640\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^0 = -\frac{4}{3}(32) - 205 + \frac{2}{3}(110) = -174\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= -640 + 174 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

- Réaction (2) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^0 &= -2(-960) + 4(-520) = -160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_2^0 &= -2(110) - 205 + 4(53) = -213 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Donc :

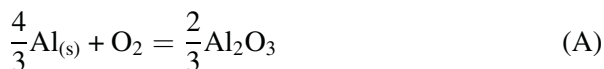
$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 \\ &= -160 + 213 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

- c. Faisons le même travail pour l'aluminium, mais sans oublier de tenir compte du changement d'état de l'aluminium à 933 K.

Nous allons envisager les deux domaines de températures pour lesquels l'aluminium est d'abord à l'état solide, puis ensuite à l'état liquide. La réaction (3) va ainsi pour nous être divisée en une réaction (A) en deçà de 933 K, et une réaction (B) entre 933 et 1 500 K.

- $T < T_{\text{fus}}(\text{Al})$:

Donnons tout d'abord l'équation de l'oxydation de l'aluminium par une mole de dioxygène :



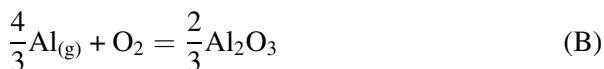
Ce qui nous amène à :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_A^0 &= \frac{2}{3}(-1\,676) = -1\,117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_A^0 &= -\frac{4}{3}(28) - 205 + \frac{2}{3}(51) = -208 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_A^0 &= \Delta_r H_A^0 - T \Delta_r S_A^0 \\ &= -1117 + 208 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

- $T > T_{\text{fus}}(\text{Al})$ La réaction étudiée est donc maintenant :



Nous allons faire intervenir l'enthalpie de la réaction de fusion de l'aluminium solide (en conservant les mêmes nombres stœchiométriques) :



La réaction (B) est donc la somme de la réaction (A) et de l'inverse de la réaction (C).

Si $T = T_{\text{fus}}$, alors

$$\begin{aligned}\Delta_r G_C^0 = 0 &= \Delta_{\text{fus}} H_C^0 - T_{\text{fus}} \Delta_r S_C^0 \\ \Rightarrow \Delta_r S_C^0 &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_C^0}{T_{\text{fus}}} = \frac{4}{3} \times \frac{11,0 \cdot 10^3}{933} = 15,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_C^0 &= \Delta_{\text{fusion}} H_C^0 - T \Delta_r S_C^0 \\ &= \frac{4}{3} (11,0) - 15,7 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

Puisque $(B) = (A) - (C)$, nous pouvons donner la relation entre les enthalpies libres standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_B^0 &= \Delta_r G_A^0 - \Delta_r G_C^0 \\ &= (-1117 + 208 \cdot 10^{-3} T) - \left(\frac{4}{3} \times 11,0 - 15,7 \cdot 10^{-3} T \right) \\ &= -1131 + 0,224 T\end{aligned}$$

Nous pouvons donc donner les expressions de $\Delta_r G_3^\circ$ dans l'intervalle de température (0 K, 1 500 K) :

< 933 K	> 933 K
$\Delta_r G_3^0 = -1117 + 208 \cdot 10^{-3} T$	$\Delta_r G_3^0 = -1131 + 224 \cdot 10^{-3} T$

Exercice 4.8

* Réduction de l'oxyde de plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

* L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut-fourneau en présence de coke. Deux réducteurs peuvent intervenir : le carbone et le monoxyde de carbone. L'étude des réactions correspondantes est réalisée à l'aide du diagramme d'Ellingham donné en annexe (figure 4.5).

Sur la figure 1 sont représentées les droites d'Ellingham relatives aux couples $\text{CO}_{(\text{g})}/\text{C}_{(\text{s})}$ [courbe (a)], $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_{(\text{s})}$ [courbe (b)] et $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CO}_{(\text{g})}$ [courbe (c)].

- Que peut-on dire de la stabilité du monoxyde de carbone ?
- Montrer que le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes peut se simplifier. Le diagramme simplifié sera utilisé dans la suite du problème.

Réduction par le carbone

- Déterminer, en exploitant le diagramme d'Ellingham, la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est possible dans les conditions standard.
- Écrire l'équation bilan de la réaction correspondante pour $T < 600$ K. Exprimer son enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

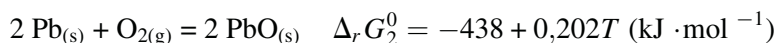
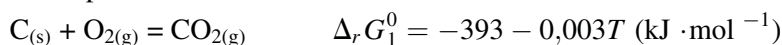
- e. Quelle est la température d'inversion T_i de cette réaction ?
- f. Que peut-on dire de la valeur de la constante d'équilibre si $T < T_i$? si $T > T_i$?

Réduction par le monoxyde de carbone

- g. Discuter, en utilisant le diagramme d'Ellingham, la possibilité de réduire l'oxyde de plomb par le monoxyde de carbone.

Données :

Enthalpies standard de réaction :



pour $T \in [0, 600 \text{ K}]$

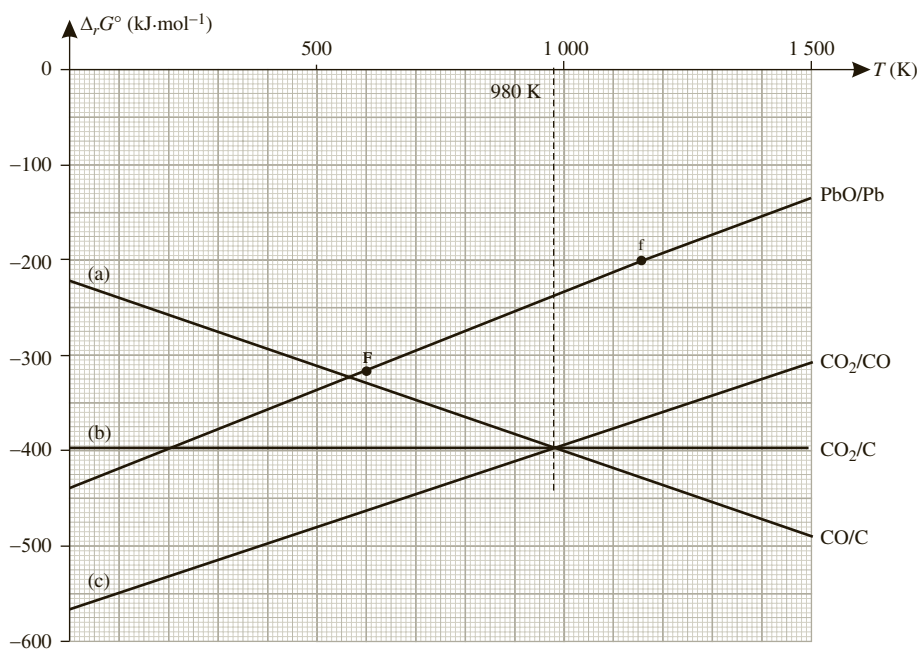


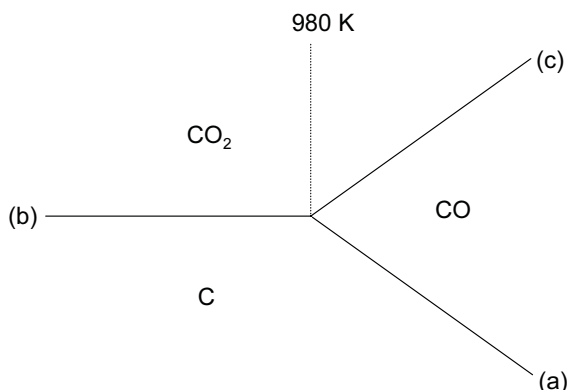
Figure 4.5 Diagramme d'Ellingham.

- a. Nous observons que pour une température inférieure à 980 K, le monoxyde de carbone CO a deux domaines de prédominance disjoints : au dessus de la courbe a (CO oxydant) et en dessous de la courbe c (CO réducteur). Le monoxyde de carbone est donc instable pour ces températures, et il se dismutera.

Par contre, au dessus de 980 K, le monoxyde de carbone a un domaine de prédominance parfaitement compatible avec l'ensemble des couples concernés. Il est donc stable au-delà de 980 K.

- b. Au vu de la stabilité du monoxyde de carbone, nous pouvons donc conserver les droites (a) et (c) au-delà de 980 K. En deçà, nous ne conserverons que la droite (b).

Le diagramme d'Ellingham des différentes espèces du carbone se simplifiera donc comme suit :



- c. La réduction de PbO par le carbone est possible lorsque la droite d'Ellingham de ce dernier est située en dessous.

Ceci n'est donc possible que pour une température lue sur le diagramme de l'ordre de 220 K.

Nous pouvons également déterminer cette température plus précisément. Il nous faut pour cela déterminer le point d'intersection des deux droites d'Ellingham des deux couples mis en jeu, soit le couple CO₂/C et PbO/Pb. Les équations de ces droites étant fournies dans l'énoncé, il est aisé de déterminer la température du point d'intersection appelée T_i :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0 \Rightarrow -393 - 0,003T_i = -438 + 0,202T_i$$

$$T_i = \frac{-393 + 438}{0,202 + 0,003} = 219,5 \text{ K}$$

- d. L'équation de la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est la suivante :



Cette réaction (3) est la somme de (1) – (2), ce qui nous permet d'écrire la relation entre les enthalpies libres standard de ces réactions :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 \\ &= (-393 - 0,003T) - (-438 + 0,202T) \\ &= 45 - 0,205T \end{aligned}$$

- e. À cette température d'inversion T_i , l'enthalpie libre standard de la réaction (3) est nulle, soit :

$$\Delta_r G_3^0 = 0 = 45 - 0,205T_i \Rightarrow T_i = 219,5 \text{ K}$$

Nous retrouvons le résultat de la question précédente.

- f. Nous savons que la constante d'équilibre K est liée à l'enthalpie libre standard par la relation $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, et que dans le cadre de l'équilibre qui nous intéresse $\Delta_r G_3^0 = 45 - 0,205T_i$.

Nous en déduisons donc que :

- Si $T < T_i$ $\Delta_r G_3^0 > 0$, donc $\ln K < 0$ et $K < 1$;
- Si $T > T_i$ $\Delta_r G_3^0 < 0$, donc $\ln K > 0$ et $K > 1$.

- g. Pour pouvoir envisager la réduction de l'oxyde de plomb PbO par le monoxyde de carbone CO, il faut bien évidemment que ce dernier soit stable. La réaction n'est donc envisageable que pour des températures supérieures à 980 K.

Nous observons que le domaine de prédominance de CO est situé en dessous de celui de PbO. La réaction entre CO et PbO est donc tout à fait possible.

Exercice 4.9

* Diagramme binaire fer-carbone (d'après Agrégation 2005)

* Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde, principalement dans un minerai contenant l'oxyde de fer (III) : Fe_2O_3 . Cependant, tous les métaux ne sont pas sous forme d'oxyde à l'état naturel.

- a. Citer un métal qui peut se trouver pur à l'état natif.

Outre son état métallique $\text{Fe}_{(s)}$, le fer peut se présenter sous la forme des trois oxydes suivants :

- FeO : oxyde de fer (II) (ou wüstite) ;
- Fe_3O_4 : magnétite ;
- Fe_2O_3 : oxyde de fer (III) (hématite).

On peut alors envisager les trois équilibres suivants :

- (1) $2 \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{FeO}_{(s)}$;
- (2) $6 \text{FeO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$;
- (3) $4 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{O}_{2(g)} = 6 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$.

- b. Quel est le nombre d'oxydation du fer dans chaque oxyde ?

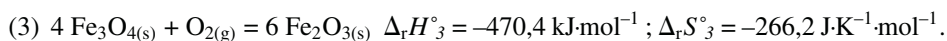
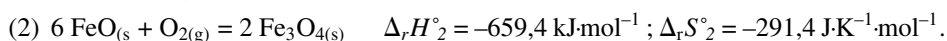
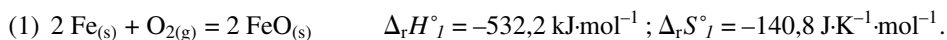
- c. Donner les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$, $\Delta_r G_2^\circ(T)$ et $\Delta_r G_3^\circ(T)$ dans l'approximation d'Ellingham et les représenter sur un même diagramme entre 500 et 1 500 K.

- d. Montrer que l'oxyde de fer(II), FeO , est thermodynamiquement instable dans un domaine de température que l'on précisera.

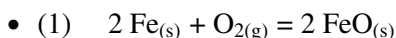
- e. Ecrire l'équation de la dismutation de FeO . Dans ces conditions, montrer qu'il faut envisager un nouvel équilibre (4) que l'on écrira et dont on déterminera l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^\circ(T)$. Représenter $\Delta_r G_4^\circ(T)$ sur le diagramme tracé dans la question précédente.

- f. Sur le diagramme d'Ellingham tracé précédemment, on précisera en justifiant la réponse, le domaine de stabilité thermodynamique du fer et de chacun des oxydes de fer FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
- g. Les trois droites représentatives des couples FeO/Fe , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ se coupent en un même point. Déterminer l'abscisse de ce point (que l'on notera T_e).
- h. Que pensez vous de la stabilité de FeO pour $T < T_e$?

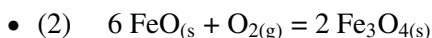
Données thermodynamiques à 298 K :



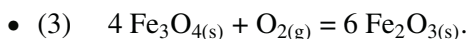
- a. Les métaux très peu oxydables, appelés parfois métaux nobles, existent purs naturellement, tels l'argent ou l'or.
- b. La détermination du nombre d'oxydation du fer dans chacun des trois oxydes est simple sachant que celui de l'oxygène est de $-II$.
- FeO : $+II$;
 - Fe_2O_3 : $+III$;
 - Fe_3O_4 : il faut considérer que l'ensemble des trois entités fer à un nombre d'oxydation total de $+VIII$. Nous pouvons donc penser que deux entités fer sont au nombre $+III$, et une au nombre $+II$.
- c. Calculons les variations d'enthalpie libre standard des trois équilibres considérés :



$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= -532,2 + 140,8 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

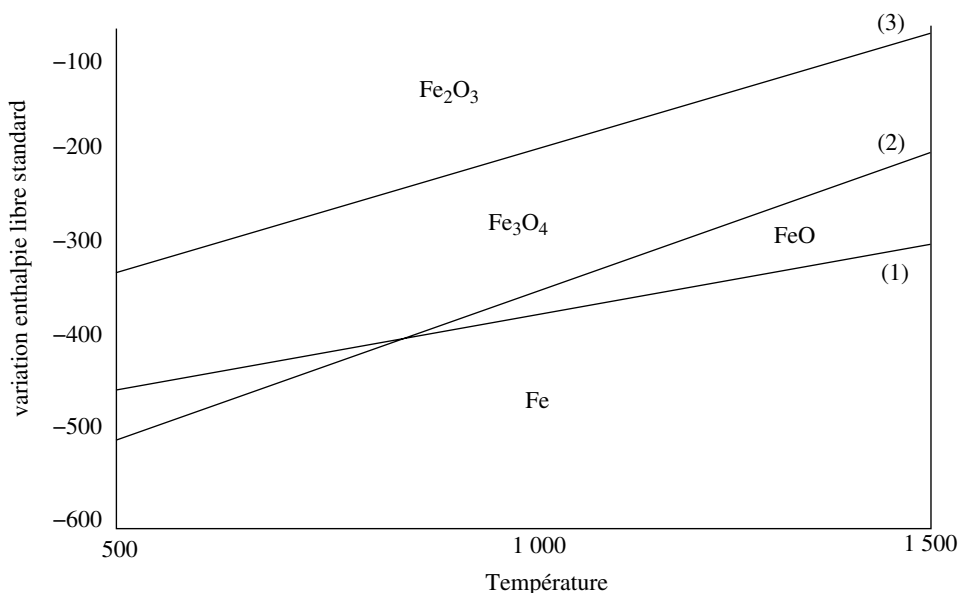


$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 \\ &= -659,4 + 291,4 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T \Delta_r S_3^0 \\ &= -470,4 + 266,2 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant placer les trois droites dont nous venons de donner les équations dans un graphique. Il suffit pour cela de déterminer les deux points de chaque droite en remplaçant la température T par 500 K et par 1 500 K.



- d. Nous observons qu'en deçà d'une température T_e , le domaine de FeO oxyde de l'équilibre (1) est disjoint du domaine de FeO réducteur de l'équilibre (2), ce qui indique que ce composé est thermodynamiquement instable. FeO va donc se dismuter.
- e. L'oxyde de fer II FeO va donc se dismuter et former Fe et Fe₃O₄ d'après l'équation bilan suivante :



Il nous faut donc envisager un nouvel équilibre (4) qui montre une oxydation « directe » du fer Fe en Fe₃O₄ sous l'effet d'une mole de dioxygène O₂ :



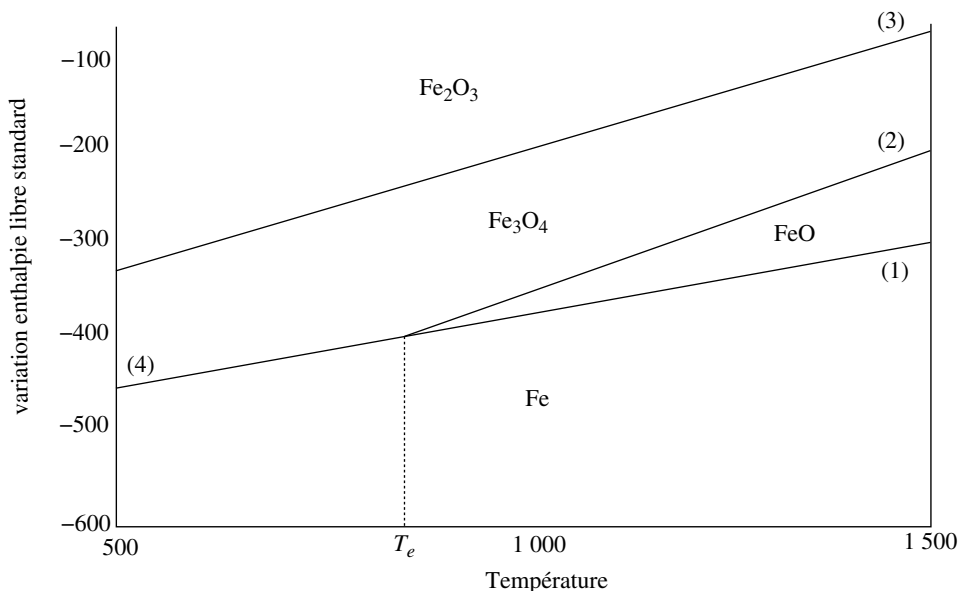
Nous constatons que cet équilibre (4) est la combinaison des équilibres (1) et (2), ce qui nous permet d'exprimer la valeur de $\Delta_r G_4^\circ$:

$$\begin{array}{rcl} (1) & (2 \text{ Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ FeO}) & \times \frac{3}{4} \\ (2) & (6 \text{ FeO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4) & \times \frac{1}{4} \\ \hline (4) & \frac{3}{2} \text{ Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \frac{1}{2} \text{ Fe}_3\text{O}_4 & \end{array}$$

Nous en déduisons donc que

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= \frac{3}{4} \Delta_r G_1^0 + \frac{1}{4} \Delta_r G_2^0 \\ &= \left[\frac{3}{4} (-532,2 + 140,8 \cdot 10^{-3}) \right] + \left[\frac{1}{4} (-659,4 + 291,4 \cdot 10^{-3}) \right] \\ &= -564 + 178,5T \end{aligned}$$

Nous pouvons donc maintenant modifier le diagramme d'Ellingham en faisant apparaître cet équilibre (4) en deçà de la température T_e :



- f. Nous avons déjà représenté sur le diagramme de la question précédente les domaines de stabilité des différentes espèces du fer.
- g. Nous savons qu'en cette température T_e , les trois variations d'enthalpie libre standard des équilibres (1), (2) et (4) sont identiques. Il nous suffit cependant d'une seule égalité pour trouver cette température T_e . Nous pouvons donc, par exemple, écrire pour les équilibres (2) et (4) à la température T_e :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_4^0 \\ \Delta_r H_2^0 - T_e \Delta_r S_2^0 &= \Delta_r H_4^0 - T_e \Delta_r S_4^0\end{aligned}$$

D'où

$$\begin{aligned}T_e &= \frac{\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_4^0}{\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_4^0} \\ &= \frac{-659,4 + 564}{-291,4 \cdot 10^{-3} + 178,5 \cdot 10^{-3}} \\ &= 845 \text{ K}\end{aligned}$$

- h. Nous avons déjà expliqué qu'en deçà de cette température T_e , FeO est thermodynamiquement instable. Cependant, il faut également tenir compte des critères cinétiques qui pourrait justifier l'existence éventuelle de FeO même en deçà de T_e .

Exercice 4.10

* **Obtention de silicium de qualité métallurgique (d'après Centrale 2004)**

*

- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham et ses conséquences.
- Donner les équations des droites d'Ellingham relatives à une mole de dioxygène, pour les couples CO_2/CO , CO/C et SiO_2/Si (pour des températures comprises entre 1 500 K et 2 500 K).
- Tracer le diagramme correspondant.

Un mélange de coke C et de silice SiO_2 est placé dans un four à arc sous une pression de 1,0 bar.

- À quelle température minimum T_0 doit-on porter le milieu réactionnel pour former du silicium ? Sous quelle phase est-il obtenu ?
- Quel est le gaz formé dans cette réaction ? Évaluer le volume de gaz dégagé à T_0 pour produire 1,0 tonne de silicium, ainsi que la quantité minimale nécessaire de silice et de coke.

Composé (état de référence)	$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0(298 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Température de changement d'état	ΔH° de changement d'état ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C (solide)	0	10	Fusion 3 900 K	
CO (gaz)	-110	200		
CO ₂ (gaz)	-390	210		
O ₂ (gaz)	0	200		
Si (solide)	0	20	Fusion 1 685 K	40
SiO ₂ (solide)	-890	40	Fusion 1 880 K	10

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

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Si : 28,1 O : 16,0 C : 12,0

- Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° sont indépendantes de la température T (dans l'intervalle de température étudié).

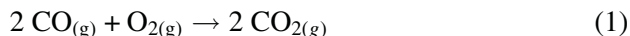
L'enthalpie libre standard de formation des oxydes est également étudiée en utilisant la même quantité de dioxygène (l'énoncé nous demande ici de considérer une mole de dioxygène O_2).

b. Nous allons étudier successivement les trois couples indiqués dans l'énoncé :

- Couple CO_2/CO :

Sur l'intervalle de température considéré, tous les composés sont à l'état gazeux et le demeurent.

Écrivons l'équation de formation de CO_2 partir de CO



Appliquons la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_r H_i^0 \\ &= (2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0) - (2\Delta_f H_{\text{CO}}^0) - \Delta_f H_{\text{O}_2}^0 \\ &= (2 \times -390) - (2 \times -110) - 0 \\ &= -560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Le même raisonnement nous permet de calculer la variation d'entropie standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^0 &= \sum_i \nu_i S_i^0 \\ &= (2S_{\text{CO}_2}^0) - (2S_{\text{CO}}^0) - S_{\text{O}_2}^0 \\ &= (2 \times 210) - (2 \times 200) - 200 \\ &= -180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

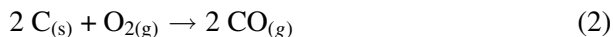
Nous obtenons donc la variation d'enthalpie libre standard

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^0 &= \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \\ &= -560 + 180 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

- Couple CO/C :

Sur l'intervalle de température, les composés conservent leur état physique (gazeux pour CO et O_2 , solide pour C)

Écrivons l'équation de formation de CO à partir de C :



Appliquons la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_2^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_r H_i^0 \\ &= (2\Delta_f H_{\text{CO}}^0) - (2\Delta_f H_{\text{C}}^0) - \Delta_f H_{\text{O}_2}^0 \\ &= (2 \times -110) - 0 - 0 \\ &= -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Calculons la variation d'entropie standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r S_2^0 &= \sum_i \nu_i S_i^0 \\ &= (2S_{\text{CO}}^0) - (2S_{\text{C}}^0) - S_{\text{O}_2}^0 \\ &= (2 \times 200) - (2 \times 10) - 200 \\ &= 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Nous obtenons donc la variation d'enthalpie libre standard

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0 \\ &= -220 - 180 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

• Couple SiO_2/Si :

Pour l'étude de ce couple, la difficulté provient de la fusion du silicium à 1 685 K et de la fusion de la silice à 1 880 K. Il va donc nous falloir effectuer trois déterminations de l'enthalpie libre standard en fonction des différentes plages de températures (nous identifierons ces enthalpies libres standard par les symboles 3a, 3b et 3c).

Si $T \leq 1\,685\text{ K}$: Si et SiO_2 restent à l'état solide et l'équation est donc :



Les mêmes raisonnements que précédemment nous amènent à :

$\begin{aligned}\Delta_r H_3^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_r H_i^0 \\ &= \Delta_f H_{\text{SiO}_2}^0 - \Delta_f H_{\text{Si}}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2}^0 \\ &= -890 - 0 - 0 \\ &= -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$	$\begin{aligned}\Delta_r S_3^0 &= \sum_i \nu_i S_i^0 \\ &= S_{\text{SiO}_2}^0 - S_{\text{Si}}^0 - S_{\text{O}_2}^0 \\ &= 40 - 20 - 200 \\ &= -180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$
$\begin{aligned}\Delta_r G_3^0 &= \Delta_r H_3^0 - T \Delta_r S_3^0 \\ &= -890 + 180 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$	

Si $1\,685\text{ K} \leq T \leq 1\,880\text{ K}$: le silicium passe à l'état liquide, tandis que la silice et le dioxygène conserve leur état. L'équation est donc :



Cette réaction (3b) est la somme de la réaction (3a) et de la réaction opposée à la fusion du silicium (4) $\text{Si}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{l})}$, soit :

$$\begin{aligned}(3b) &= (3a) - (4) \\ \Delta_r G_{3b}^0 &= \Delta_r G_{3a}^0 - \Delta_r G_4^0\end{aligned}$$

Puisque nous avons précédemment déjà calculé l'enthalpie libre standard de la réaction (3), il nous reste à calculer celle de la réaction (4).

La variation d'enthalpie standard n'est autre que la chaleur latente de fusion du silicium fournit dans l'énoncé, soit :

$$\Delta_r H_4^0 = L_f = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour calculer la variation d'entropie standard, nous nous plaçons à la température de fusion. Nous savons que dans ce cas précis, la variation d'enthalpie libre standard est nulle, ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= 0 = \Delta_r H_4^0 - T_f \Delta_r S_4^0 \\ \Rightarrow \Delta_r S_4^0 &= \frac{\Delta_r H_4^0}{T_f} = \frac{40}{1685} = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= \Delta_r H_4^0 - T \Delta_r S_4^0 \\ &= 40 - 23,7 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

Ce qui nous permet finalement d'écrire pour la réaction (3b) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{3b}^0 &= \Delta_r G_{3a}^0 - \Delta_r G_4^0 \\ &= (-890 + 180 \cdot 10^{-3} T) - (40 - 23,7 \cdot 10^{-3} T) \\ &= -930 + 203,7 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

Si $1\,880 \text{ K} \leq T \leq 2\,500 \text{ K}$: le silicium et la silice sont tous les deux à l'état liquide ce qui nous donne l'équation (3c) :



Cette réaction (3c) est la somme de la réaction (3b) et de la réaction de fusion de la silice (5) $\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiO}_{2(l)}$, soit :

$$\begin{aligned} (3c) &= (3b) + (5) \\ \Delta_r G_{3c}^0 &= \Delta_r G_{3b}^0 + \Delta_r G_5^0 \end{aligned}$$

Nous avons déjà calculé l'enthalpie libre standard de la réaction (3b), il nous reste à calculer celle de la réaction (5).

La variation d'enthalpie standard n'est autre que la chaleur latente de fusion de la silice fournit dans l'énoncé, soit :

$$\Delta_r H_5^0 = L_f = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour calculer la variation d'entropie standard, nous nous plaçons à la température de fusion. Nous savons que dans ce cas précis, la variation d'enthalpie libre standard est nulle, ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_5^0 &= 0 = \Delta_r H_5^0 - T_f \Delta_r S_5^0 \\ \Rightarrow \Delta_r S_5^0 &= \frac{\Delta_r H_5^0}{T_f} = \frac{10}{1880} = 5,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_5^0 &= \Delta_r H_5^0 - T \Delta_r S_5^0 \\ &= 10 - 5,32 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

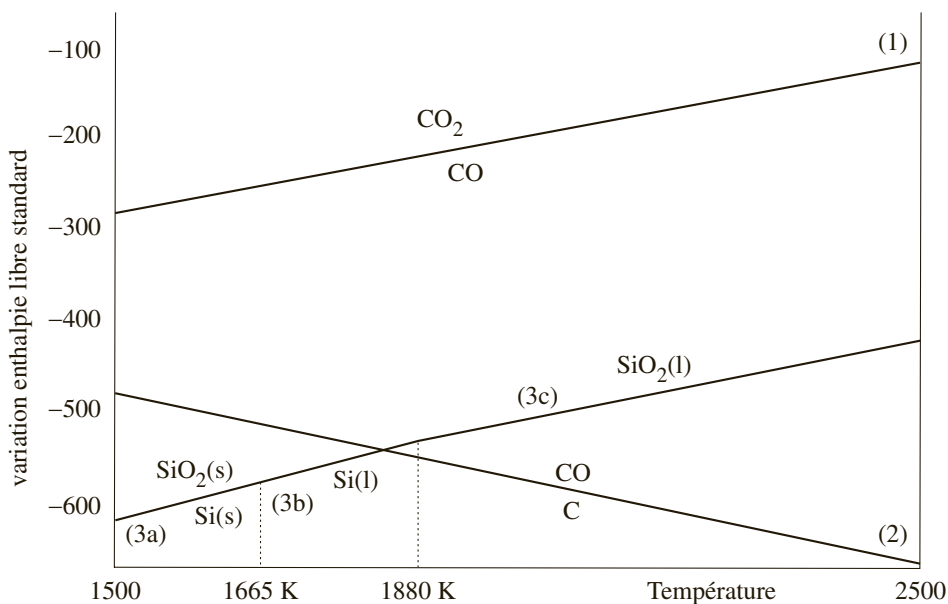
Ce qui nous permet finalement d'écrire pour la réaction (3c) :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{3c}^0 &= \Delta_r G_{3b}^0 + \Delta_r G_5^0 \\ &= (-930 + 203,7 \cdot 10^{-3} T) + (10 - 5,32 \cdot 10^{-3} T) \\ &= -920 + 198 \cdot 10^{-3} T\end{aligned}$$

Nous pouvons donc résumer pour ce dernier couple les trois équations de droite d'Ellingham obtenues pour les trois domaines de température étudiés :

$T \leq 1685 \text{ K}$	$\Delta_r G_3^0 = -890 + 180 \cdot 10^{-3} T$
$1685 \text{ K} \leq T \leq 1880 \text{ K}$	$\Delta_r G_{3b}^0 = -930 + 203,7 \cdot 10^{-3} T$
$1880 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}$	$\Delta_r G_{3c}^0 = -920 + 198 \cdot 10^{-3} T$

- c. Représentons le diagramme correspondant aux différentes droites d'Ellingham que nous venons de déterminer :



- d. Le coke C ne peut réduire la silice SiO_2 que lorsque sa droite d'Ellingham se situe en dessous de celle de l'oxyde à réduire. Nous observons rapidement que cette situation n'a lieu que pour des températures supérieures à environ 1850 K. Nous allons cependant déterminer précisément cette température T_0 . À T_0 , nous pouvons poser l'égalité des enthalpies libres standard des réactions (2) et (3b),

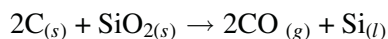
soit :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_{3b}^0 \\ -220 - 180 \cdot 10^{-3} T_0 &= -930 + 203,7 \cdot 10^{-3} T_0 \\ T_0 &= \frac{-930 + 220}{-180 \cdot 10^{-3} - 203,7 \cdot 10^{-3}} \\ T_0 &= 1850,4 \text{ K}\end{aligned}$$

À cette température, le silicium est obtenu à l'état liquide.

- e. Le couple mis en jeu étant CO/C, nous obtenons du monoxyde de carbone CO.

La réaction qui a lieu est donc la suivante :



La quantité de monoxyde de carbone CO produite est le double de celle de silicium Si, soit :

$$n_{CO} = 2n_{Si} = 2 \frac{m_{Si}}{M_{Si}} = 2 \frac{1,0 \cdot 10^6}{28,1} = 7,1 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

Si nous assimilons le monoxyde de carbone à un gaz parfait, nous pouvons calculer le volume occupé par cette quantité :

$$PV = n_{CO}RT \Rightarrow V = \frac{n_{CO}RT}{P} = \frac{7,1 \cdot 10^4 \times 8,31 \times 1850,4}{1,0 \cdot 10^5} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ m}^3$$

Les quantités minimales de réactifs se déduisent simplement de l'équation bilan, en considérant que la réaction est totale :

$$\begin{aligned}m_C &= 2n_{Si} \cdot M_C = 7,1 \cdot 10^4 \times 12,0 = 8,5 \cdot 10^5 \text{ g} \\ m_{SiO_2} &= n_{Si} \cdot M_{SiO_2} = 3,6 \cdot 10^4 \times (28,1 + 32,0) = 2,2 \cdot 10^6 \text{ g}\end{aligned}$$

Diagrammes potentiel-pH ; Courbes intensité potentiel

5

Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'une courbe potentiel-pH ?

Ces courbes représentent la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'un couple en fonction des valeurs de pH auxquels sont placés les espèces de ces couples.

Ces valeurs de potentiel sont évidemment données par la relation de Nernst.

Entre les courbes on distingue les domaines de prédominance de chaque espèce.

Comment sont tracés ces diagrammes ?

On utilise deux conventions pour pouvoir tracer les diagrammes potentiel-pH :

– Convention 1 : sur la droite frontière séparant les domaines de prédominance de deux espèces, il y a égalité des concentrations des espèces dissoutes ;

– Convention 2 : on fixe arbitrairement une concentration totale en élément, sachant que sur le domaine frontière il y a équipartition en cet élément.

Comment peut-on lire rapidement un diagramme potentiel-pH ?

Les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

On peut donc rapidement attribuer, dans le cas d'un diagramme simplifié, les différents domaines de prédominance aux différentes espèces.

Que signifie une droite horizontale dans ces diagrammes ?

Cela signifie tout simplement que le potentiel du couple concerné ne dépend pas du pH.

Qu'est ce qu'une électrolyse ?

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction forcée, c'est-à-dire réalisée à l'inverse du sens thermodynamique attendu d'après les potentiels standard des couples mis en jeu.

Étymologiquement, on désignait ainsi les réactions permettant de décomposer des entités sous l'effet d'un courant électrique.

À quoi servent les électrolyses ?

La plupart de ces réactions servent industriellement à la fabrication de métaux. Ces réactions consommant de grande quantité d'énergie, donc étant très coûteuses, sont réservées à la production de métaux à forte valeur ajoutée.

Comment lire les courbes intensité potentiel ?

Ces courbes représentent les intensités de courant lors des électrolyses en fonction de la tension appliquée. On y observe des courants positifs et négatifs, les premiers traduisant l'oxydation, les seconds la réduction.

L'allure de la courbe nous renseigne également sur la cinétique de la réaction : plus le « palier » pour une intensité nulle est grand, et plus la réaction d'oxydoréduction est lente. En effet, l'intensité du courant d'électrolyse est proportionnelle à la vitesse de la réaction.

Si plusieurs couples sont présents dans le milieu, l'observation de la courbe permet de prévoir quelle réaction aura effectivement lieu en fonction de la différence de potentiel appliquée.

5.1 DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

Exercice 5.1

* Une application du chlore en chimie des solutions : l'eau de Javel * (d'après Mines et Ponts 2003)

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium produits par l'électrolyse du chlorure de sodium.

Données :

Potentils standard E° à 25 °C et à pH = 0

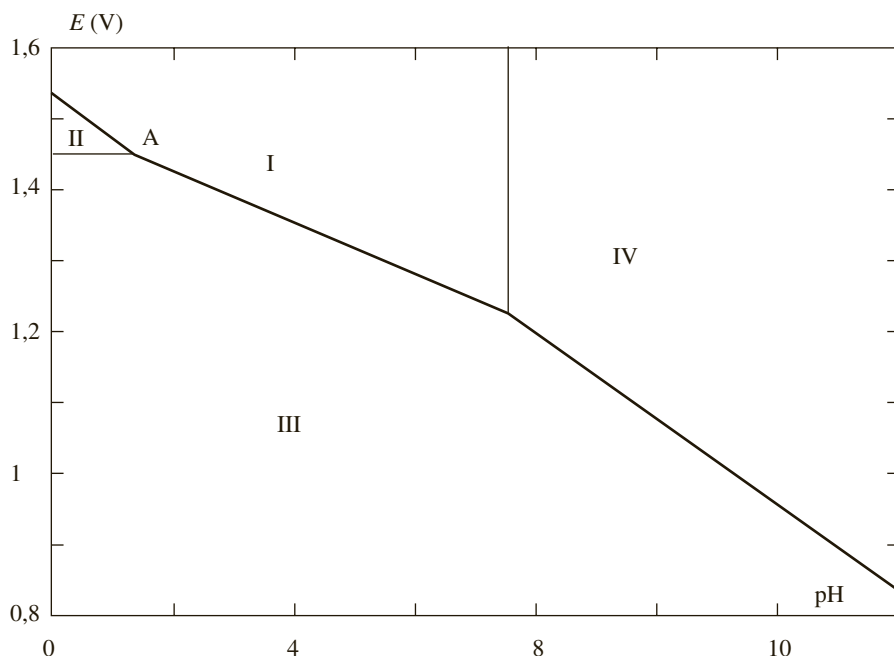
$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}.$$

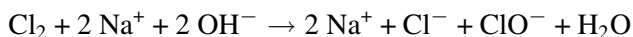
$$\text{pK}_a \text{ du couple } \text{HClO}/\text{ClO}^- = 7,5.$$

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel.

Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté ci-après pour une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On s'intéresse ici aux degrés d'oxydation +I, 0 et -I du chlore à savoir les espèces ClO^- , HClO , Cl_2 et Cl^- .



- Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore numérotés de I à IV. On déterminera notamment les pentes des droites frontalières.
 - Que se passe-t-il au-delà du pH du point A ?
 - Sachant que la droite de l'oxydation de l'eau se situe dans le domaine III, l'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier. Conclure sur l'existence de celle-ci.
 - Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion pratique.
- Écrivons la réaction entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium :



Les ions sodium spectateurs ont été placés dans l'équation pour bien faire apparaître la nature des solutions de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

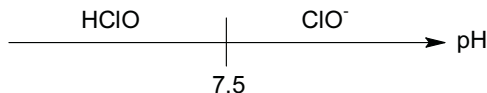
- Nous allons considérer l'ensemble des couples contenant les différentes espèces du chlore.

L'élément chlore se présente sous trois degrés d'oxydation :

- 0 : dichlore Cl_2 ;

- I : ions chlorure Cl^- ;
- +I : ions hypochlorite ClO^- et acide hypochloreux HClO .

Il nous faut également exprimer les domaines de prédominance des espèces au degré d'oxydation +I en fonction du pH :



- Couple 0/-I :

L'équilibre à étudier est le suivant : $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$

La relation de Nernst s'écrit donc $E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$ avec $n = 2$.

Or la convention adoptée pour le tracé de ce diagramme potentiel-pH est que l'ensemble des espèces ait une concentration totale égale à $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sur la frontière, il y a équipartition en élément chlore, soit :

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{Cl}_2] = \frac{C}{2}$$

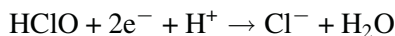
Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \\ &= 1,39 + 0,03 \text{Log} \frac{\frac{C}{4}}{\frac{C^2}{4}} = 1,39 + 0,03 \text{Log} \left(\frac{C}{4} \times \frac{4}{C^2} \right) \\ &= 1,39 + 0,03 \text{Log} \frac{1}{C} = 1,39 + 0,03 \text{Log} 10^2 \\ &= 1,45 \text{ V} \end{aligned}$$

Nous constatons que cette valeur de potentiel ne dépend pas du pH, ce qui nous donnera une droite horizontale.

- Couple +I/ - I (pour un pH < 7,5)

L'espèce qui domine est donc l'acide hypochloreux HClO , et l'équilibre est donc :



L'équation de Nernst nous donne $E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$ avec $n = 2$.

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{HClO}] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \\ &= 1,59 + 0,03 \text{Log} 1 - 0,03 \text{pH} \\ &= 1,59 - 0,03 \text{pH} \end{aligned}$$

La pente est donc de $-0,03 \text{ pH}$ pour des valeurs de $\text{pH} < 7,5$.

- Couple $+I/ - I$ (pour un $\text{pH} > 7,5$)

L'espèce qui domine est maintenant l'ion hypochlorite ClO^- , ce qui nous donne l'équilibre suivant :



Ce qui nous donne d'après la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \\ &= E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 - 0,06 \text{pH} \end{aligned}$$

La pente est donc de $-0,06 \text{ pH}$ pour des valeurs de $\text{pH} > 7,5$.

- c. Au-delà du point A, le dichlore va se dismuter en milieu acide en ions chlorure Cl^- et en acide hypochloreux HClO d'après l'équation suivante :



- d. L'eau de javel est formée d'ions hypochlorite ClO^- . Or les domaines de l'eau et de ces ions hypochlorites étant disjoints, ils ne peuvent coexister. L'eau de javel va donc évoluer et se dégrader en produisant des ions chlorure Cl^- et du dioxygène O_2 .

- e. En amenant de l'eau de javel à un pH très acide, nous observons que les ions hypochlorite ClO^- se transforment en acide hypochloreux HClO , puis en dichlore Cl_2 . Il y aura donc production de vapeurs très toxiques de dichlore.

Il faut donc impérativement éviter de désinfecter à l'eau de javel en même temps que l'on chercherait à détartre un objet (évier de cuisine par exemple).

Exercice 5.2

Oxydoréduction en phase aqueuse des couples du manganèse (d'après Centrale 2002)

Dans cette partie toutes les réactions étudiées le sont à $25,0^\circ\text{C}$. Le diagramme donné en annexe est relatif aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(\text{s})}$; Mn^{2+} ; MnO_4^{2-} , $\text{MnO}_{2(\text{s})}$; MnO_4^- ; $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. Il a été tracé pour une somme des concentrations des espèces dissoutes égales à $C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$.

- a. Indiquer les degrés d'oxydation des différentes espèces du manganèse.

- b. En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine A, B, C, D, E et F à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme, en annexe, et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

- c. La valeur de C utilisée pour le tracé.
 d. Le produit de solubilité K_s de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$,
 e. Le potentiel redox du couple.

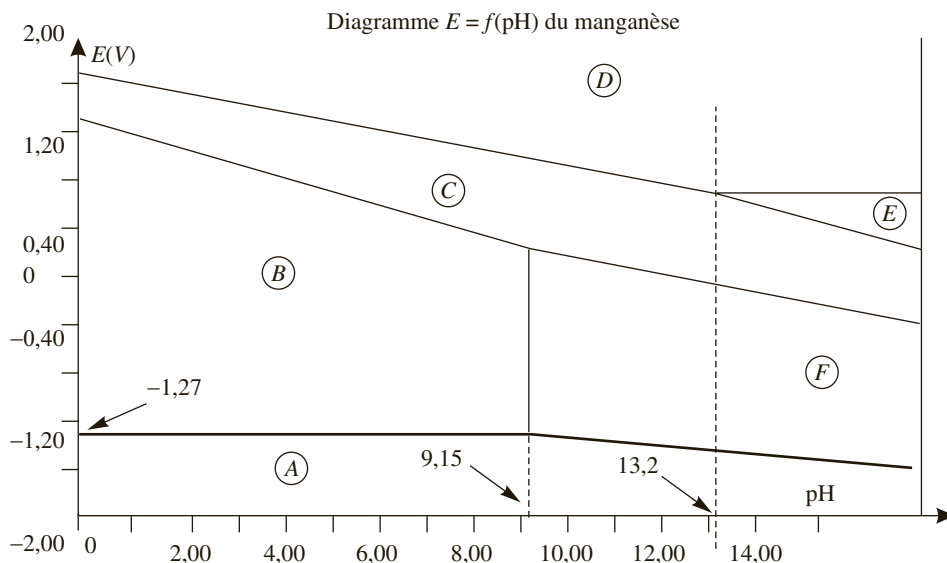
Après avoir écrit les demi-équations électroniques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

f. E et C.

g. B et C.

On donne :

$(RT/F) \cdot \ln(x) = 0,060 \text{ Log}(x)$ en volt	
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Potentiels redox standard :	
$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$	$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V}$	



- a. Classons les espèces du manganèse suivant leur degré d'oxydation :

- 0 : $\text{Mn}_{(s)}$;
- +II : Mn^{2+} et $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$;
- +IV : $\text{MnO}_{2(s)}$;

- +VI : MnO_4^{2-} ;
 - +VII : MnO_4^- .
- b. L'attribution des domaines est délicate car nous ne disposons pas des équations des droites frontières les séparant.
Cependant, nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :
- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
 - Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Nous pouvons donc attribuer les différents domaines aux espèces du manganèse :

- Domaine A : $\text{Mn}_{(s)}$;
 - Domaine B : Mn^{2+} ;
 - Domaine F : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$;
 - Domaine C : $\text{MnO}_{2(s)}$;
 - Domaine E : MnO_4^{2-} ;
 - Domaine D : MnO_4^- .
- c. Pour calculer la concentration C en espèce dissoute, il faut utiliser une des frontières entre deux domaines. Le plus simple est d'utiliser d'une part une frontière qui ne dépende pas du pH, donc qui se présente sous la forme d'une droite horizontale, et d'autre part une frontière pour laquelle nous avons le potentiel standard du couple concerné.

Nous allons donc utiliser la frontière entre les domaines A et B, c'est-à-dire étudier le couple $\text{Mn}_{(s)}/\text{Mn}^{2+}$.

Écrivons l'équation de Nernst de ce couple :

$$E = E_{\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{Mn}^{2+}]$$

$$= -1,18 + 0,03 \text{LogC}$$

(puisque dans ce couple, les seules espèces dissoutes sont les ions manganèse Mn^{2+}).

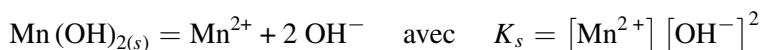
À la frontière, le potentiel du couple lu sur le graphique est de $-1,27 \text{ V}$.

Nous isolons ainsi la concentration totale C :

$$-1,27 = -1,18 + 0,03 \text{LogC}$$

$$\Rightarrow C = 10^{\frac{-1,27+1,18}{0,03}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- d. Pour le calcul du produit de solubilité, nous écrivons l'équilibre de solubilité du dihydroxyde de manganèse :



Cet équilibre de solubilité correspond sur le diagramme à la frontière entre les domaines B et F. Or nous constatons que le pH de début de précipitation est de 9,15.

Au début de précipitation, nous pouvons donc écrire :

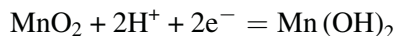
$$pK_s = -\text{Log} K_s = -\log [\text{Mn}^{2+}] - 2\text{Log} [\text{OH}^-]$$

La seule espèce dissoute contenant l'élément manganèse étant les ions manganèse II, leur concentration est égale à C. Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} pK_s &= -\text{Log} [\text{Mn}^{2+}] - 2\text{Log} [\text{OH}^-] \\ &= -\text{Log} C - 2\text{Log} \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \\ &= -\text{Log} C - 2\text{Log} 1 \cdot 10^{-14} + 2\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\text{Log} C + 28 - 2\text{pH} \\ &= -\text{Log} 1 \cdot 10^{-3} + 28 - (2 \times 9,15) \\ &= 12,7 \end{aligned}$$

Le produit de solubilité K_s vaut donc $10^{-12,7}$.

- e. Le couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2$ à étudier correspond à la frontière entre les domaines C et F. L'équilibre sur cette frontière est donc :



La relation de Nernst pour ce couple nous donne :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{H}^+]^2 \\ &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2}^0 - 0,06\text{pH} \end{aligned}$$

Il nous suffit de repérer sur le diagramme un point de la frontière entre les domaines C et F, et de noter ses coordonnées. Nous aurons ainsi la valeur du potentiel E et du pH correspondant.

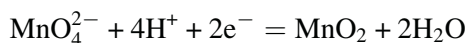
Le plus simple est de prendre le point de potentiel 0,00V qui correspond à un pH de l'ordre de 12,4.

Le potentiel standard du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2$ est donc de :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2}^0 - 0,06\text{pH} \\ \Rightarrow E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2}^0 &= E + 0,06\text{pH} = 0 + (0,06 \times 12,4) = 0,75\text{V} \end{aligned}$$

- f. La frontière séparant les domaines E et C correspond à l'équilibre du couple $\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$.

L'équilibre sur la frontière s'écrit alors :

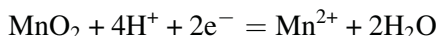


La relation de Nernst nous donne donc :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{MnO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4 \\ &= E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 + 0,03 \text{Log} [\text{MnO}_4^{2-}] - 0,12 \text{pH} \end{aligned}$$

- g. La frontière séparant les domaines B et C correspond à l'équilibre du couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$.

L'équilibre sur la frontière s'écrit alors :



La relation de Nernst nous donne :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,03 \text{Log} [\text{Mn}^{2+}] - 0,12 \text{pH} \end{aligned}$$

Exercice 5.3

* Diagramme potentiel pH du plomb (d'après Mines et Ponts 2002)

* La figure 5.1 donne le diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du plomb.

- Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : Pb^{2+} , Pb, PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 .
- Déterminer le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ d'après le diagramme potentiel-pH, sachant que le tracé est réalisé en prenant une concentration C_0 en plomb égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Tracer, sur le même graphe, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar.
- Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ? Ecrire l'équation-bilan de la (ou des) réaction(s) susceptible(s) de se produire.

On donne :

Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$ et 25°C)

Couple redox	Pb^{2+}/Pb	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,13	1,23	0,00

On considérera que $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06$ à 25°C

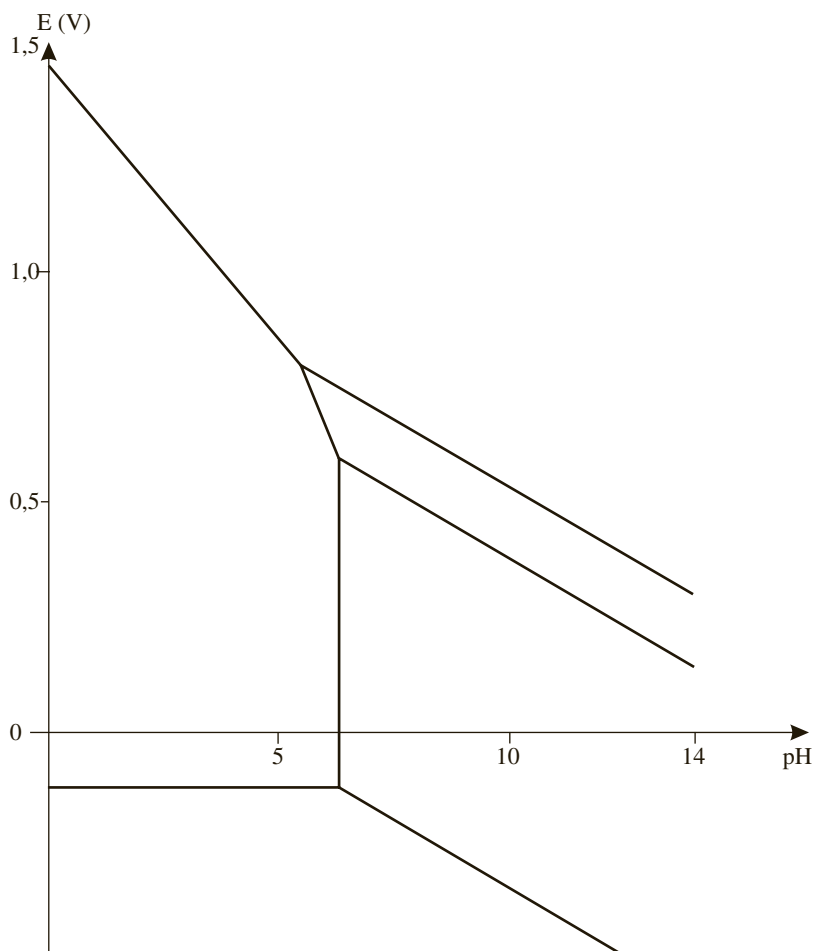
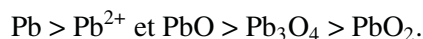


Figure 5.1 Diagramme potentiel – pH simplifié du plomb

a. Nous savons que les espèces sont classées dans les diagrammes potentiel-pH suivant :

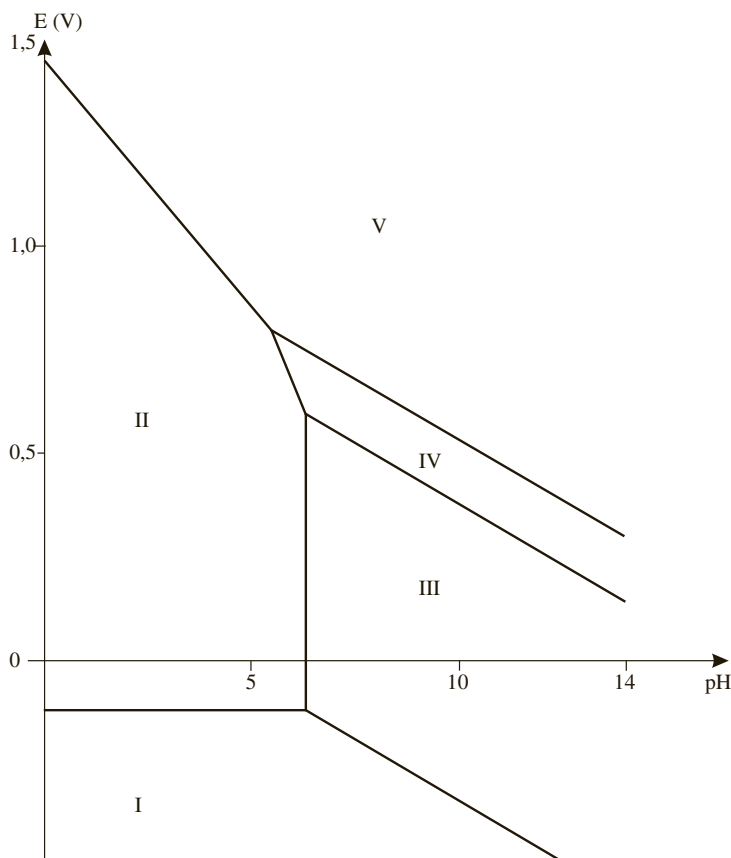
- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Le classement par degré d'oxydation croissant du plomb nous amène à :



Les domaines sont donc :

I : Pb ; II : Pb^{2+} ; III : PbO ; IV : Pb_3O_4 ; V : PbO_2 .



- b. Écrivons tout d'abord l'équilibre du couple redox demandé, puis la relation de Nernst, soit :

$$\begin{aligned}\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- &= \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \\ E &= E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 - 0,03 \text{Log} [\text{Pb}^{2+}] - 0,12 \text{ pH}\end{aligned}$$

Mais puisqu'on nous indique dans l'énoncé que la concentration en plomb est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous en déduisons que :

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 - 0,12 \text{ pH}$$

En utilisant cette expression et en nous plaçant à $\text{pH} = 0$, nous observons que le potentiel standard du couple concerné est égal au potentiel lu sur le graphique, à savoir $E = 1,45 \text{ V}$.

Le potentiel standard du couple est donc de :

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 = 1,45 \text{ V}$$

- c. Pour tracer le diagramme E-pH de l'eau, il nous faut considérer les deux couples redox dans lesquelles l'eau intervient :

- H_2O oxydant du couple H^+/H_2 :

La demi-équation électronique s'écrit :

$$\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad \text{avec} \quad E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Avec la valeur fournie du potentiel standard du couple et la pression partielle égale à 1 bar comme indiqué dans l'énoncé, le relation de Nernst se simplifie alors en :

$$E = -0,06 \text{ pH}$$

- H_2O réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

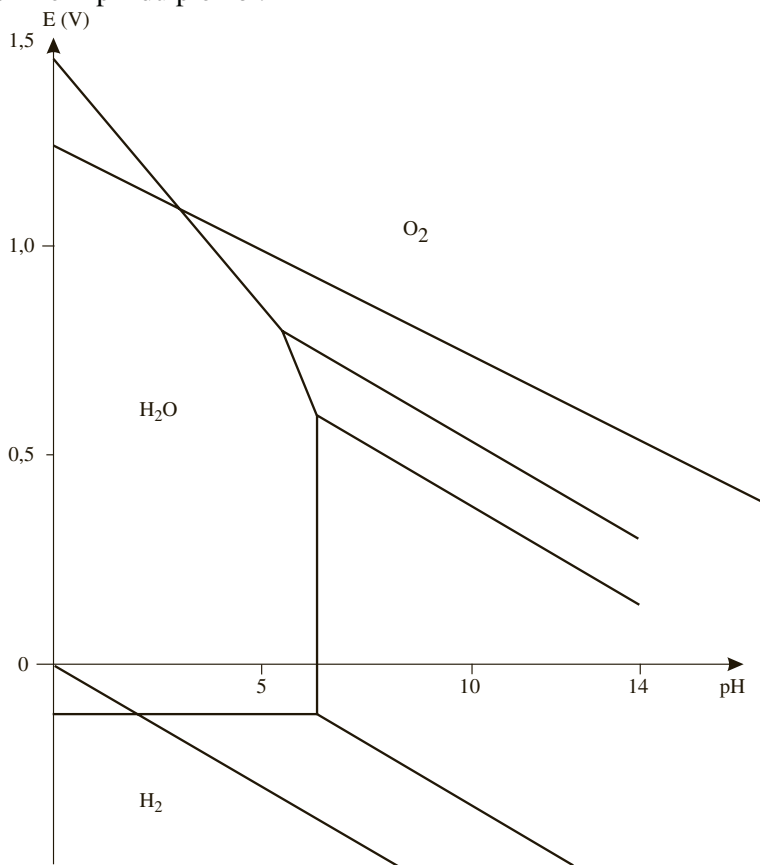
La demi-équation électronique s'écrit :

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \quad \text{avec} \quad E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} [\text{H}^+]^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Là encore, grâce aux valeurs fournies dans l'énoncé, la relation se simplifie sous la forme :

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Nous obtenons donc deux droites de pentes identiques que nous plaçons sur le diagramme E-pH du plomb :



- d. Nous observons en premier lieu que le plomb a un domaine commun avec celui de l'eau, donc qu'il est stable en milieu aqueux.

Cependant, nous observons également qu'en deçà d'une valeur de pH proche de 2, les domaines de l'eau et du plomb sont disjoints, ce qui indique qu'alors le plomb est instable dans l'eau.

Pour répondre précisément, nous allons calculer la valeur exacte de ce pH. Il suffit pour cela de trouver le point appartenant aux deux droites qui se coupent. L'une de ces droites correspond au couple H^+/H_2 dont l'équation a déjà été déterminée, à savoir :

$$E = -0,06 \text{ pH}$$

L'autre droite correspond au couple Pb^{2+}/Pb dont nous allons déterminer l'équation :

$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb \quad \text{avec} \quad E = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} [Pb^{2+}]$$

Soit avec les données de l'énoncé :

$$E = -0,13 \text{ V}$$

Rapprochons les deux équations pour trouver les coordonnées du point d'intersection :

$$-0,13 = -0,06 \text{ pH} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 2,17$$

Nous pouvons donc dire que le plomb est instable dans l'eau pour un pH inférieur à 2,17, et qu'il est stable pour un pH supérieur à 2,17.

Exercice 5.4

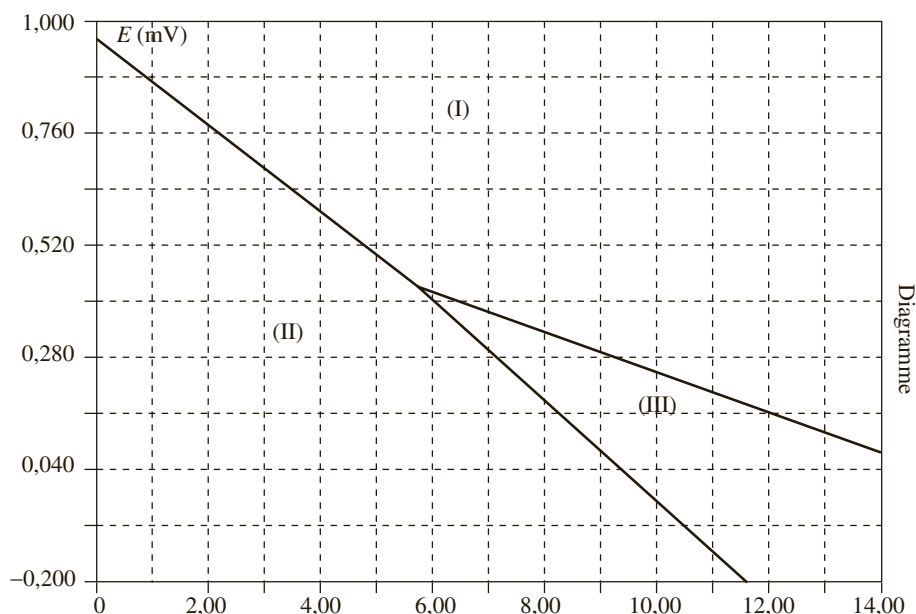
* Diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément azote (d'après Centrale 2001)

On se propose d'étudier le diagramme potentiel simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux substances : ions nitrates NO_3^- , acide nitreux HNO_2 , ions nitrites NO_2^- , monoxyde d'azote $NO_{(g)}$. (L'acide nitrique, fort en solution aqueuse, est totalement dissocié en ions nitrates et hydroniums). On prendra aussi en compte les anions NO_3^- et NO_2^- . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra à une concentration de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque espèce en solution et, pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.

- Écrire les demi-équations rédox associées aux couples NO_3^-/HNO_2 et $HNO_2/NO_{(g)}$.
- Tracer sur un axe gradué en les domaines de prédominance de HNO_2 et NO_2^- . On s'intéresse à la zone $\text{pH} \geq 3,3$. Quelles sont les différentes formes possibles de l'azote dans cette zone ? Donner l'expression des deux lignes frontières séparant les domaines de prédominance de ces formes.

- c. On fournit ci-contre un diagramme muet de l'élément azote. Donner la correspondance entre les espèces chimiques et les zones I, II et III.
- d. Comment interpréter l'existence du point d'intersection des trois lignes frontalières ? Calculer le pH de ce point d'intersection.
- e. Quel couple rédox faut-il prendre en compte pour tracer une ligne frontière à la gauche du point d'intersection (ligne frontière séparant les domaines de I et II) ? Calculer le potentiel standard de ce couple et la comparer à la valeur donnée dans l'énoncé.
- f. En déduire l'expression de la ligne frontière.
- g. Que peut-on dire de la stabilité thermodynamique de HNO_2 ?
- h. Prévoir le comportement d'une lame de cuivre plongée dans une solution molaire d'acide nitrique. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu.

Données	
$E_1^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2 = 0,94 \text{ V})$	$E_2^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO} = 0,99 \text{ V})$
$pK_a(\text{HNO}_2/\text{HNO}_2^- = 3,3$	$E_3^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V})$
À 25°C $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V})$

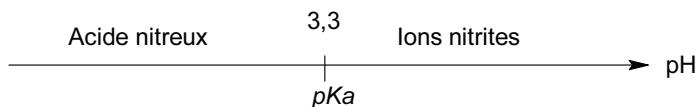


- a. Écrivons les demi équations associées aux deux couples envisagés :

- Couple $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$: $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(\text{g})}$: $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$

- b. Les espèces HNO_2 et NO_2^- font partie d'un même couple acidobasique de $pK_a = 3,3$. Pour un pH inférieur au pK_a , c'est la forme acide du couple qui domine, soit HNO_2 , pour un pH supérieur au pK_a , c'est la forme basique qui domine, soit NO_2^- .

Nous pouvons résumer ces données sur le diagramme ci-dessous :



Dans cette zone de pH au-dessus de 3,3, ce sont donc les ions nitrites qui dominent. Pour trouver quelles sont les autres formes possibles de l'azote, il suffit d'observer quels sont les couples redox où intervient l'acide nitreux. Ce dernier intervient dans un couple avec les ions nitrates, ainsi qu'un couple avec le monoxyde d'azote.

Les différentes formes possibles de l'azote dans cette zone sont donc les ions nitrites NO_2^- , les ions nitrates NO_3^- et le monoxyde d'azote gazeux $\text{NO}_{(g)}$.

Déterminons les deux équations caractérisant les frontières entre ces espèces chimiques en utilisant la loi de Nernst :

- Couple (1) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$:

Nous avons écrit dans la question précédente la demi équation redox de ce couple, ce qui nous donne :

$$E_1 = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]}$$

Cette expression ne faisant pas apparaître les ions nitrites, nous allons y injecter l'expression du K_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$:

$$\text{HNO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \quad \text{avec} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Ce qui nous amène donc à :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]} \\ &= 0,94 + 0,03 \text{Log} \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^2 K_a}{[\text{NO}_2^-]} \\ &= 0,94 - 0,06 \text{pH} + 0,03 \text{Log} \left(\frac{1,0 \times 10^{-3,3}}{1,0} \right) \\ &= 0,94 - 0,06 \text{pH} + (0,03 \times -3,3) \\ &= 0,84 - 0,06 \text{pH} \end{aligned}$$

- Couple (2) $\text{NO}_2^- / \text{NO}_{(\text{g})}$:

La demi équation de ce couple a également été donnée dans la question précédente ce qui nous donne :

$$E_2 = E_{\text{HNO}_2/\text{NO}_{(\text{g})}}^0 + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{HNO}_2] [\text{H}^+]}{p_{\text{NO}_{(\text{g})}}}$$

Nous devons ici encore faire intervenir le K_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ pour faire apparaître la concentration des ions nitrites :

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{\text{HNO}_2/\text{NO}_{(\text{g})}}^0 + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{HNO}_2] [\text{H}^+]}{p_{\text{NO}_{(\text{g})}}} \\ &= 0,99 + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{NO}_2^-]}{p_{\text{NO}_{(\text{g})}} K_a} \\ &= 0,99 - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \text{ Log} \left(\frac{1,0}{1,0 \times 10^{-3,3}} \right) \\ &= 1,19 - 0,12 \text{ pH} \end{aligned}$$

- c. Les espèces sont classées dans les diagrammes potentiel-pH suivant la valeur croissante de leur degré d'oxydation sur l'axe vertical des potentiels. Nous obtenons donc pour les trois domaines par degré d'oxydation croissant :

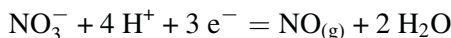
- Domaine II : $\text{NO}_{(\text{g})}$;
- Domaine III : NO_2^- ;
- Domaine I : NO_3^- .

- d. Le point d'intersection matérialise un équilibre entre les trois formes de l'azote. Pour trouver le pH correspondant, il suffit de trouver les coordonnées du point d'intersection des deux droites frontières dont nous avons déterminé les équations, soit :

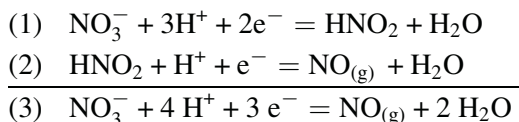
$$E_1 = E_2 \quad \text{donc} \quad 0,84 - 0,06 \text{ pH} = 1,19 - 0,12 \text{ pH}$$

Le pH de ce point d'intersection vaut donc $\text{pH} = 5,8$.

- e. Avant le point d'intersection, nous avons donc un équilibre entre les ions nitrates NO_3^- et le monoxyde d'azote $\text{NO}_{(\text{g})}$ qui vont donc constituer le couple (3). L'équilibre entre ces deux formes s'écrit donc :



Si nous rapprochons les trois demi équations redox des trois couples étudiés, nous observons que (3) est la combinaison linéaire de (1) + (2) sous la forme :



Nous savons que pour toute réaction redox, la variation d'enthalpie libre est liée au potentiel du couple sous la forme :

$$\text{Ox} + n e^- = \text{Red} \quad \text{avec} \quad \Delta G = -E \cdot n \cdot F$$

Nous pouvons donc écrire la relation entre les variations d'enthalpie libre des trois réactions (1), (2) et (3) :

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \quad \text{donc} \quad -3E_3^0 = -2E_1^0 - E_2^0$$

Cette dernière relation nous permet donc d'exprimer, puis de calculer la valeur du potentiel standard du couple (3) :

$$\begin{aligned} -3E_3^0 &= -2E_1^0 - E_2^0 \\ E_3^0 &= \frac{-2E_1^0 - E_2^0}{-3} = \frac{2E_1^0 + E_2^0}{3} = \frac{(2 \times 0,94) + (0,99)}{3} = 0,96 \text{ V} \end{aligned}$$

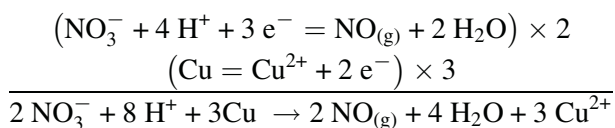
L'énoncé nous donne une valeur de 0,96 V parfaitement en accord avec le calcul.

- f. À l'aide de la demi équation redox du couple et à la valeur du potentiel standard du même couple, nous pouvons exprimer sans difficulté l'équation de la droite frontière séparant les deux espèces :

$$\begin{aligned} E_3 &= E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}}^0 + \frac{0,06}{3} \text{Log} \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^4}{P_{\text{NO}_{(\text{g})}}} \\ &= 0,96 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \text{Log} \left(\frac{1,0}{1,0} \right) \\ &= 0,96 - 0,08 \text{ pH} \end{aligned}$$

- g. L'acide nitreux HNO_2 n'existant que pour un pH inférieur à 3,3, zone de pH dans laquelle seuls les ions nitrates et le monoxyde d'azote peuvent exister, nous en déduisons que l'acide nitreux est instable thermodynamiquement.
- h. La solution d'acide nitrique étant à une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH va être proche de 0. Dans cette zone de pH, l'équilibre à prendre en compte pour les espèces de l'azote est donc celui du couple (3), à savoir $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}$.

Le potentiel standard E_3^0 de ce couple étant supérieur à celui du couple Cu^{2+}/Cu , il y aura oxydation du cuivre métallique Cu par une réduction des ions nitrates NO_3^- suivant la réaction :



Exercice 5.5

* **Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (d'après Agrégation 2004)**

Ce diagramme (donné ci-dessous) est établi pour les formes suivantes : Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 hydraté que l'on notera $\text{Mn}(\text{OH})_3$. La convention de tracé utilisée est la suivante : les espèces dissoutes contenant le manganèse ont une concentration totale de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et, sur une frontière, seules les deux formes du couple sont considérées. Sur le graphe sont tracées en pointillés les frontières correspondant aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

- Donner la configuration électronique du manganèse. Quel est le degré d'oxydation maximal possible pour l'élément manganèse ?
- Attribuer, en le justifiant, les différents domaines du diagramme aux espèces concernées en précisant s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.
- Calculer la pente de la frontière (2).
- Quelles frontières seraient modifiées si l'on changeait la concentration totale ?

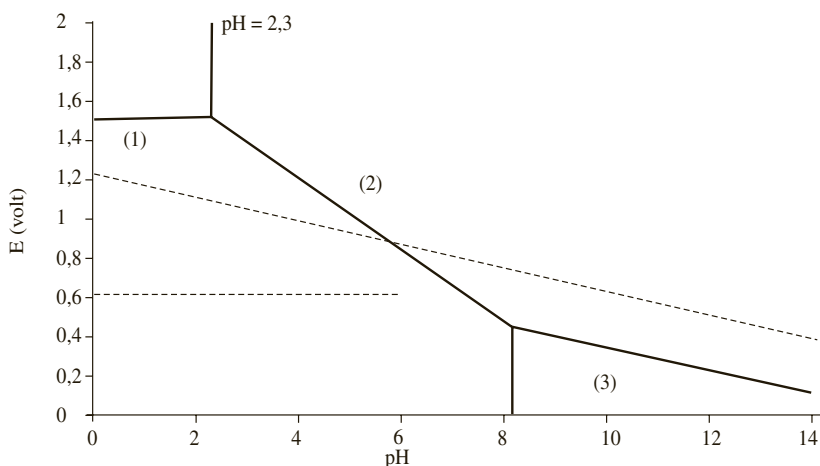
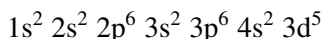


Diagramme E-pH simplifié du manganèse

On donne :

Numéro atomique du manganèse $Z = 25$.

- Le numéro atomique du manganèse étant de 25, nous donnons sa configuration électronique en appliquant la règle de Klechkowski :



La configuration électronique nous indique que le manganèse ne possède que deux électrons sur sa dernière couche ($n = 4$). Nous pourrions donc penser à un degré d'oxydation de II. Or il s'avère que le manganèse peut posséder un degré maximal

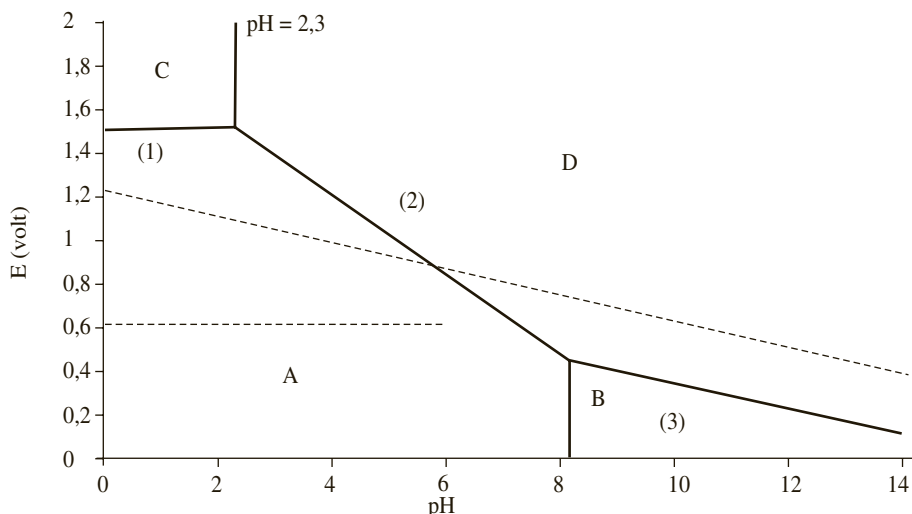
d'oxydation de VII (comme dans les ions permanganate MnO_4^-). Nous devons alors considérer que les électrons 3d sont également impliqués.

b. Nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

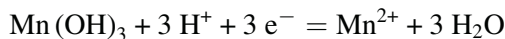
Les différentes espèces à considérer étant fournies dans l'énoncé, nous pouvons donc attribuer à chacune son domaine :

- Nombre d'oxydation +II : Mn^{2+} (domaine A) et Mn(OH)_2 (domaine B) ;
- Nombre d'oxydation +III : Mn^{3+} (domaine C) et Mn(OH)_3 (domaine D).



Pour les espèces à l'état solide, ces domaines sont des domaines d'existence exclusive, alors que pour les espèces à l'état liquide, il s'agit de domaines de prédominance.

c. La frontière (2) sépare le domaine A des ions Mn^{2+} et le domaine B de Mn(OH)_3 . Ces deux espèces sont liées par l'équilibre d'oxydoréduction suivant :



Nous pouvons appliquer à cet équilibre la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_3 &= E_{\text{Mn(OH)}_3/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= E_{\text{Mn(OH)}_3/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,18 \text{pH} - 0,06 \text{Log} (0,10) \\ &= \text{Cste} - 0,18 \text{pH} \end{aligned}$$

La pente est donc de $-0,18$.

- d. La concentration totale n'intervenant que pour des espèces solubles, la frontière (3) ne sera pas modifiée puisqu'elle sépare deux espèces solides. De même, la frontière (1) ne sera pas modifiée bien que séparant deux espèces solubles, puisque la concentration totale est modifiée pour les deux espèces (le rapport de concentration reste le même). Par contre, la frontière (3) qui sépare une espèce soluble et une insoluble subira une modification.

Les frontières verticales séparant elles aussi des espèces solubles et insolubles seront également modifiées.

Exercice 5.6

* Propriétés oxydo-réductrices de l'acide éthanoïque (d'après Capes 2004)

*

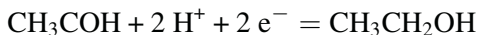
On se place à la température constante de 298 K.

On prendra dans cette partie $pKa(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$.

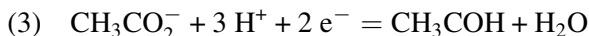
- a. Sachant que l'éthanal peut être oxydé en acide éthanoïque et réduit en éthanol, écrire les demi-équations rédox relatives aux deux couples auxquels appartient l'éthanal.

On souhaite tout d'abord déterminer l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux espèces CH_3CO_2H , CH_3CH_2OH , CH_3CHO et $CH_3CO_2^-$. On prendra, pour établir les frontières, la concentration de chaque espèce dissoute égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

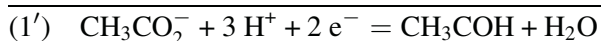
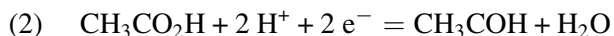
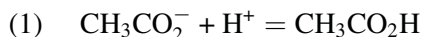
- b. Déterminer le potentiel standard du couple $CH_3CO_2^-/CH_3CHO$ qui sera noté E_1° .
- c. Etablir les expressions du potentiel en fonction du pH pour les différents couples de l'éthanal.
- d. Quelle conséquence peut-on en tirer quant à la stabilité des solutions aqueuses d'éthanal ?
- a. Les deux demi-équations sont les suivantes, respectivement pour l'oxydation de l'éthanal en éthanol, et pour la réduction de l'éthanal en acide éthanoïque :



- b. Pour déterminer le potentiel standard de ce couple, écrivons tout d'abord l'équilibre dont il est le siège :



Nous observons que cette équation est en fait la combinaison des équations suivantes :



L'équation (1) correspond à l'équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque/ion éthanoate, d'où $\Delta_r G_1^0 = RT \ln Ka$.

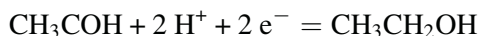
L'équation (2) correspond à la réduction de l'acide éthanoïque en éthanal, d'où $\Delta_r G_2^0 = -E_1^0 n F = -2E_1^0 F$.

L'équation (1') a donc une variation d'enthalpie libre standard égale à :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1'}^0 &= \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \\ -2E_1^0 F &= RT \ln Ka - 2E_1^0 F \\ E_1^0 &= \frac{RT \ln Ka}{-2F} + E_1^0 \\ &= -0,03 \text{ Log} Ka + E_1^0 \\ &= (0,03 \times 4,8) - 0,13 \\ &= 0,014 \text{ V}\end{aligned}$$

- c. Nous allons envisager deux couples pour le diagramme potentiel pH ; Le couple éthanal/éthanol et le couple acide éthanoïque (ou ion éthanoate)/éthanal.

- Éthanal/éthanol :



La relation de Nernst appliquée à ce couple nous donne donc :

$$\begin{aligned}E_2 &= E_2^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CH}_3\text{COH}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \\ &= E_2^0 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \left(\frac{0,1}{0,1} \right) \\ &= 0,19 - 0,06 \text{ pH}\end{aligned}$$

- Acide éthanoïque/éthanal :

Nous devons envisager deux plages de pH, suivant que l'espèce dominante est l'acide éthanoïque ou sa base conjuguée, l'ion éthanoate.

pH < 4,8 : $\text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

$$\begin{aligned}E_1 &= E_1^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{COH}]} \\ &= E_1^0 - 0,06 \text{ pH} \\ &= -0,13 - 0,06 \text{ pH}\end{aligned}$$

pH > 4,8 : $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}E_1 &= E_1^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COH}]} \\ &= E_1^0 - 0,09 \text{ pH} \\ &= 0,014 - 0,09 \text{ pH}\end{aligned}$$

- d. Une rapide analyse des droites frontières obtenues à la question précédente nous montre que l'éthanal possède des domaines de prédominance disjoints. Cette espèce n'est donc pas stable thermodynamiquement.

Exercice 5.7

* Diagramme E-pH du fer (d'après Agrégation 2000)

*

On fournit ci-dessous l'allure du diagramme E-pH simplifié du fer ainsi que les coordonnées de trois points.

Espèces considérées pour le tracé :

– Espèces dissoutes : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$;

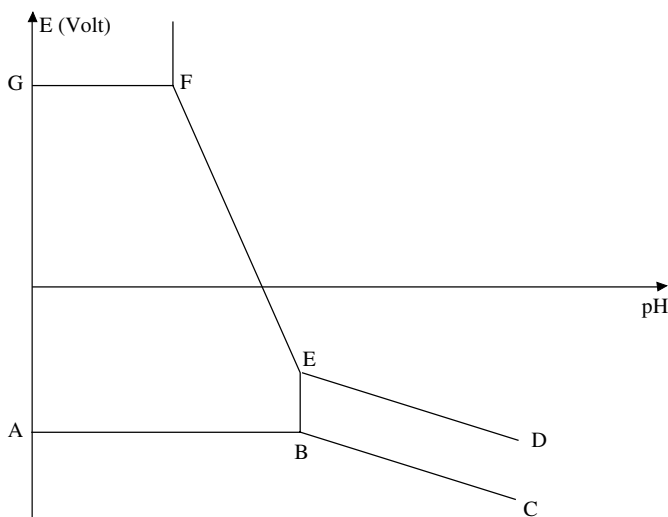
– Espèces solides : $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

La concentration totale de toutes les espèces dissoutes dans le milieu (en l'absence de phase solide) est égale à $C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Indiquer les espèces prédominantes (ou stables) dans chacun des domaines du diagramme.
- Calculer, à $T = 293 \text{ K}$ le coefficient de Nernst $\frac{RT}{F} \ln 10$.
- Calculer les potentiels standard d'oxydoréduction :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^\circ \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{solide}}) = E_2^\circ$$

- Définir à l'aide de ce diagramme potentiel-pH du fer les termes : domaine de corrosion, domaine d'immunité, domaine de passivité, domaine d'existence.



Point B : $\text{pH} = 9,5$ et $E = -0,61 \text{ V}$

Point E : $\text{pH} = 9,5$ et $E = -0,35 \text{ V}$

Point G : $\text{pH} = 0$ et $E = +0,77 \text{ V}$

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

- a. Comme nous l'avons déjà fait à plusieurs reprises, nous pouvons appliquer la règle de construction des diagrammes potentiel-pH :

Nous savons que les espèces sont classées dans ces diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Il est alors aisé d'attribuer à chaque espèce son domaine de prédominance :

- Domaine ABC : $\text{Fe}_{(s)}$;
- Domaine ABEFG : $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$;
- Domaine GF : $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$;
- Domaine BCDE : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$;
- Domaine DEF : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

- b. Ce coefficient de Nernst se calcule aisément, à l'exception de la constante de faraday qui ne nous est pas fournie. Il nous suffit d'exprimer que cette constante correspond à la charge électrique transportée par une mole d'électrons, sachant que chaque électron porte la charge élémentaire e pour exprimer ce coefficient sous la forme :

$$\frac{RT}{F} \text{Ln}10 = \frac{RT}{N_A e} \text{Ln}10$$

L'analyse de ce coefficient nous permet d'obtenir son unité qui s'exprime en Volts.

Nous calculons donc ce coefficient :

$$\frac{RT}{N_A e} \text{Ln}10 = \frac{8,314 \times 293}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} \text{Ln}10 = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

- c. Calculons les deux potentiels standard demandés :

La droite frontière FG sépare les deux domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Or d'après la première convention de tracé des diagrammes, il y a égalité des concentrations des espèces, soit :

$$E_G = E_1^0 + 0,06 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1^0 = +0,77 \text{ V}$$

Le potentiel du point G nous indique donc facilement le potentiel standard du couple.

Pour le second couple, nous nous plaçons sur la frontière AB séparant les deux espèces.

Nous écrivons la relation de Nernst pour le point B, ce qui nous permet d'isoler la valeur de E_2^0 :

$$E_B = E_2^0 + 0,06 \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E_2^0 = E_B - 0,06 \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}]$$

Sachant que la concentration en ions Fer II est de $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que nous disposons des coordonnées du point B, nous pouvons calculer la valeur du potentiel standard :

$$E_2^0 = E_B - \frac{0,06}{2} \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}] = -0,61 - 0,03 \text{ Log } (1 \cdot 10^{-6}) = -0,43 \text{ V}$$

- d. Le **domaine d'immunité** correspond au domaine de stabilité du métal Fe, ce qui est donc également son **domaine d'existence**. Dans ce domaine, il n'y a donc pas corrosion du Fer.

Les domaines de prédominance des deux espèces dissoutes que sont les ions Fer II et Fer III sont donc les **domaines de corrosion** du Fer. Cette corrosion intervient pour les pH acides d'après le diagramme.

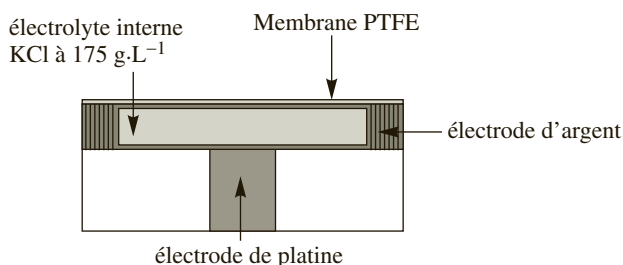
Les domaines où vont se former les espèces solides sont les **domaines de passivation**. En effet, ces solides vont former sur le métal une couche protectrice qui empêchera la corrosion.

5.2 COURBES INTENSITÉ POTENTIEL

Exercice 5.8

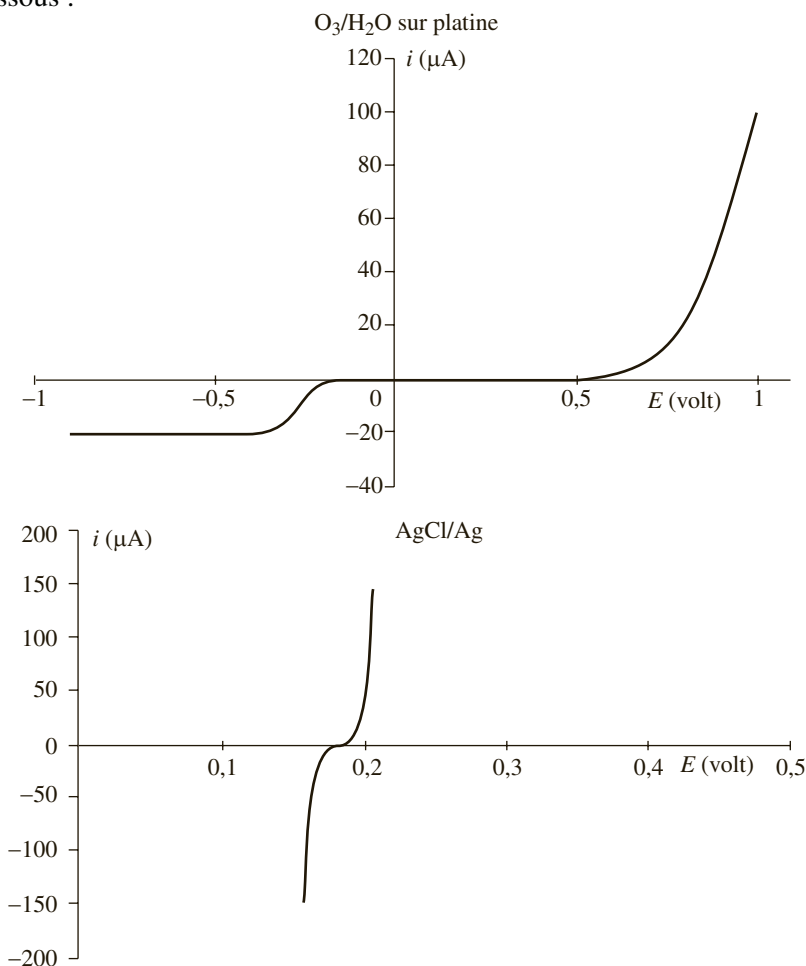
* L'électrode de Clark (d'après Agrégation 2004)

Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. Sa miniaturisation permet même son emploi *in vivo*.

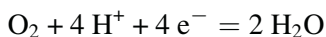


La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse.

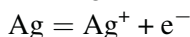
Les courbes intensité-potentiel relatives aux deux systèmes étudiés sont données ci-dessous :



- Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le pH à l'intérieur de la cellule ?
 - Définir le terme «surtension». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?
 - Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies.
 - Pourquoi la tension d'électrolyse doit elle rester notablement inférieure à 1 volt ?
- a. À la cathode se produit la réduction du dioxygène :



À l'anode se produit l'oxydation de l'argent :



La consommation d'ions H^+ à la cathode va entraîner une augmentation du pH de l'intérieur de la cellule.

- b. La surtension correspond à la tension supplémentaire qu'il faut appliquer à l'anode (surtension anodique) et à la cathode (surtension cathodique) par rapport à la valeur du potentiel standard du couple, pour observer une réaction.

L'existence d'une surtension traduit donc un problème de cinétique au niveau des électrodes.

L'observation des deux courbes intensité-potentiel fournies dans l'énoncé montre bien que l'intensité i ne s'annule pas pour une valeur donnée de potentiel, ce qui traduit bien l'existence de surtensions. Par contre, la surtension est moindre pour le couple AgCl/Ag que pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Ceci signifie que la réaction mettant en jeu le couple AgCl/Ag est plus rapide que celle mettant en jeu le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- c. Nous savons que dans la partie supérieure de la courbe intensité-potentiel (valeurs de i positives), il se produit l'oxydation. Si la valeur de la tension est suffisante, c'est donc l'oxydation qui aura lieu.

Pour obtenir l'oxydation de l'argent, il faut donc que la tension soit légèrement inférieure à 0,2 V.

Par contre, pour obtenir la réduction du dioxygène, il faut se situer dans la partie inférieure de la courbe intensité-potentiel, c'est-à-dire à une valeur de tension de l'ordre de -0,4 V.

La différence de tension nécessaire est donc de l'ordre de 0,6 V. Le choix de 700 mV pour l'électrolyse se justifie donc.

- d. Nous observons sur la courbe intensité-potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ que la différence de tension pour passer de l'oxydation à la réduction est de l'ordre de 1 V. Dépasser une tension d'électrolyse de 1 V pourrait donc entraîner l'oxydation de l'eau.

Exercice 5.9

* Préparation du zinc (d'après Capes 2006)

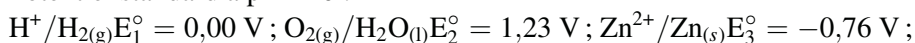
*

Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique. L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$. L'ion sulfate n'intervient pas dans les conditions de l'électrolyse.

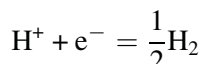
- Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre lors de cette électrolyse, à chaque électrode.
- Sachant que sur l'aluminium la surtension de réduction de l'ion H^+ est de l'ordre de -1 V et que la surtension de réduction de l'ion zinc (II) est très faible, justifier l'emploi du métal aluminium pour former la cathode.

- c. Quelle caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction peut être étudiée par les courbes intensité-potentiel ?
- d. Pourquoi indique-t-on l'intensité ou la densité de courant sur l'un des axes ?
- e. Dessiner l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes réactions envisagées.
- f. Le courant anodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Le courant cathodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Justifier l'existence d'un tel palier.
- g. Justifier que la tension appliquée ne doit pas être très importante. Que se passerait-il si on appliquait une tension de l'ordre de 5 V ?

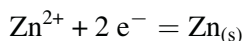
Potentiel standard à pH = 0 :



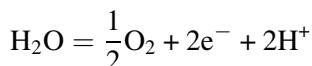
- a. À la cathode en aluminium se produit une réduction de l'eau appartenant au couple H^+/H_2 . La demi-équation électronique s'écrit :



En même temps il se produit une réduction des ions zinc II d'après la demi équation :



À l'anode de plomb se produit l'oxydation de l'eau réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. La demi-équation électronique s'écrit :



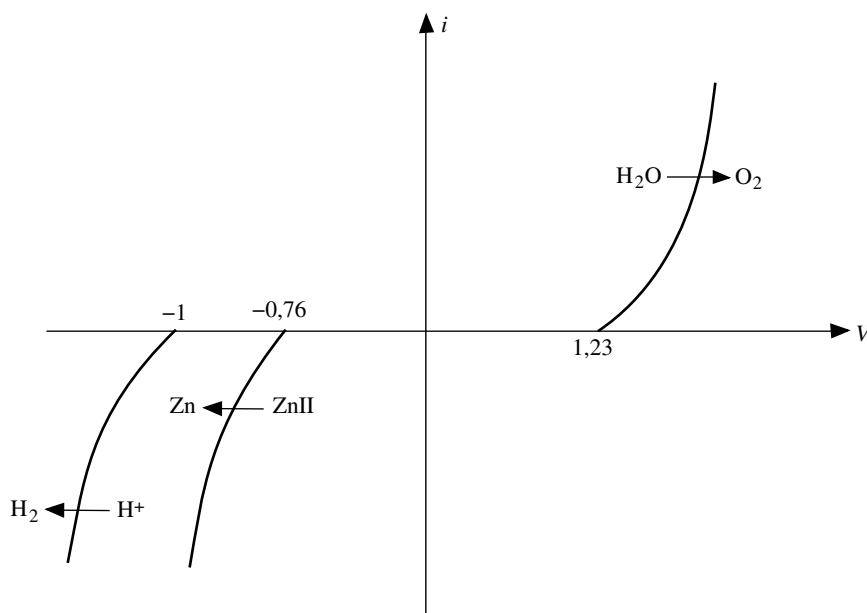
- b. La surtension correspond à la tension supplémentaire qu'il faut appliquer pour observer la réaction. Elle traduit donc un problème de cinétique. Le choix de la cathode en aluminium n'entraînant pas de surtension quant à la réduction du zinc, il est logique d'avoir choisi ce type d'électrode. Grâce à cette absence quasi totale de surtension, la réaction sera très facile et donc très rapide.

L'autre raison de ce choix est qu'avec une autre électrode, de platine par exemple, la surtension de H_2 est très faible. La réduction des ions H^+ aurait donc lieu avant celle des ions Zinc. Or, avec l'électrode d'aluminium, dès le début de l'électrolyse, cette dernière se recouvre d'une couche de zinc, la transformant de fait en électrode de zinc. La surtension pour H_2 est alors suffisante pour que la réduction du zinc ait lieu avant celle de l'hydrogène

- c. Comme nous l'avons déjà expliqué, les courbes intensité-potentiel nous renseignent sur la cinétique de l'électrolyse. Elles nous permettent également de connaître les éventuelles surtensions qu'il faudra appliquer aux électrodes.
- d. Nous savons que pour la partie positive de la courbe, il se produit une oxydation, c'est-à-dire une production d'électrons. Au contraire, pour la partie négative c'est la réduction qui a lieu.

e. Pour tracer ces courbes, il nous suffit de placer en abscisse les potentiels standards de chaque couple, en n'oubliant pas les éventuelles surtensions :

- Couple H^+/H_2 : le potentiel standard est de 0,00 V, mais l'énoncé nous annonce une surtension de -1 V ;
- Couple Zn^{2+}/Zn : le potentiel standard est de $-0,76$ V sans surtension ;
- Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: le potentiel standard est de 1,23 V sans que nous soit annoncé une éventuelle surtension.



f. La réaction à l'anode est l'oxydation de l'eau qui est en même temps qu'un des réactifs, le solvant du milieu. Il en résulte que nous sommes toujours en très large excès d'eau, et qu'il n'y a jamais de problème de réapprovisionnement au niveau de l'électrode. Nous n'aurons donc pas de palier de diffusion.

Par contre, au niveau de la cathode où se produit la réduction du zinc, il peut se produire une raréfaction des ions zinc due à la transformation rapide de ces derniers en zinc métallique. Nous observerons alors un palier de diffusion.

g. Nous voyons que la différence de potentiel entre la courbe de réduction du zinc et celle d'oxydation de l'eau est de l'ordre de 2 V. Une faible tension suffira donc à obtenir du zinc métallique par réduction avec oxydation de l'eau.

Par contre, l'utilisation d'une tension de l'ordre de 5 V entraînerait en plus des réactions précédentes la réduction des ions H^+ avec la production de dihydrogène H_2 .

Exercice 5.10

* **Préparation du dichlore par électrolyse du chlorure de sodium (d'après**
 * **Mines et Ponts 2003)**

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). Celle-ci doit être traitée préalablement à l'aide de carbonate ou de chlorure de baryum afin d'éliminer les ions sulfates, puis à l'aide de soude et de carbonate de sodium pour éliminer les ions calcium, magnésium et autres ions métalliques gênants.

Il existe différents procédés :

- cellules à diaphragmes, non étudiées dans ce problème ;
- cellules à membranes ;
- cellules à cathode de mercure.

Potentiels standard E° à 25°C et à $\text{pH} = 0$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

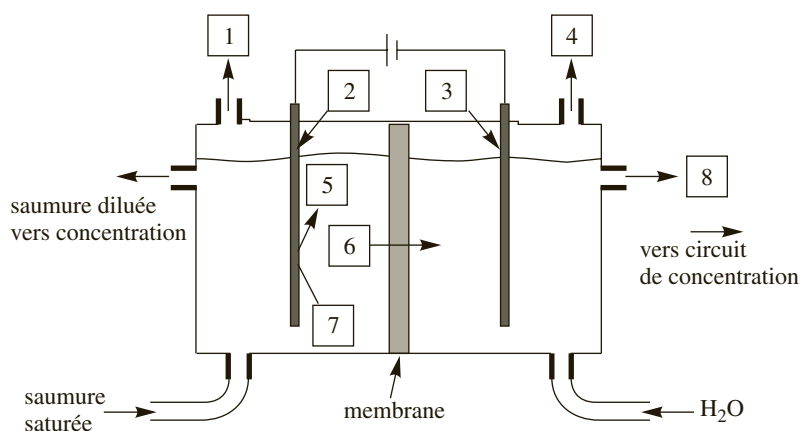
$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}.$$

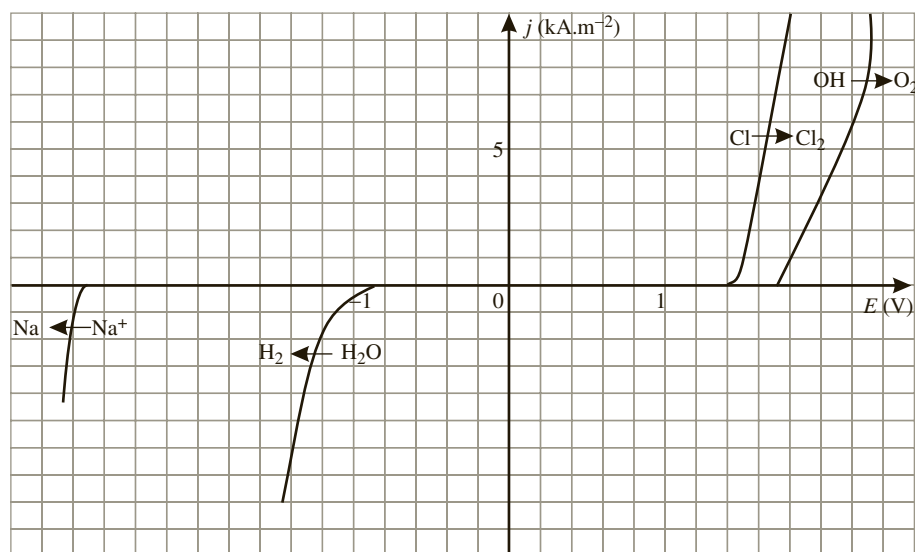
- a. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? à la cathode ?
- b. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtension au niveau des électrodes ?

Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est représenté ci-après :



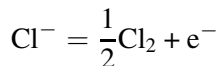
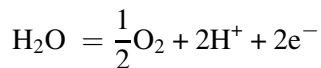
Les anodes sont de type DSA (*Dimensionally Stable Anodes*) en titane recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium, les cathodes sont en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes cationiques (perméables aux cations) très peu conductrices. Ces membranes sont des polymères perfluorosulfoniques (Nafion[®]) ou perfluorocarboxyliques (Flemion[®]).

On obtient les courbes densité de courant-potentiel suivantes :

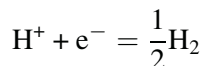
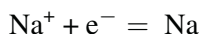


- Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
- À l'aide des courbes densité de courant-potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe.
- La densité de courant j utilisée dans ce procédé est égale à $4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$. Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur pour ce procédé ?
Le dichlore produit sort des cellules à 90°C . Il est saturé en vapeur d'eau. Il est donc refroidi (condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau) puis séché avec de l'acide sulfurique concentré dans des tours à garnissage. Le dichlore est transporté liquéfié, comprimé à 3,5 bar.
- D'après le procédé mis en œuvre, nous avons dans le milieu la présence d'ions sodium Na^+ , d'ions chlorure Cl^- , d'eau H_2O contenant des ions H^+ et OH^- .
L'électrolyseur pourra donc entraîner les réactions suivantes :

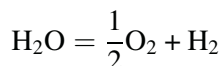
- À l'anode pourra se produire l'oxydation de l'eau ou des ions chlorures d'après les demi-équations suivantes :



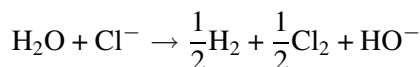
- À la cathode pourra se produire la réduction des ions H^+ et sodium Na^+ d'après les demi-équations suivantes :



- b. En l'absence de surtension, la réaction nécessitant la différence de potentiel correspond à la dismutation de l'eau produisant du dihydrogène H_2 et du dioxygène O_2 :



- c. Si la différence de potentiel reste relativement modeste, la réaction la plus facile à produire correspond à l'oxydation des ions chlorure Cl^- en dichlore Cl_2 , et à la réduction de l'eau en dihydrogène H_2 . La réaction s'écrit alors :

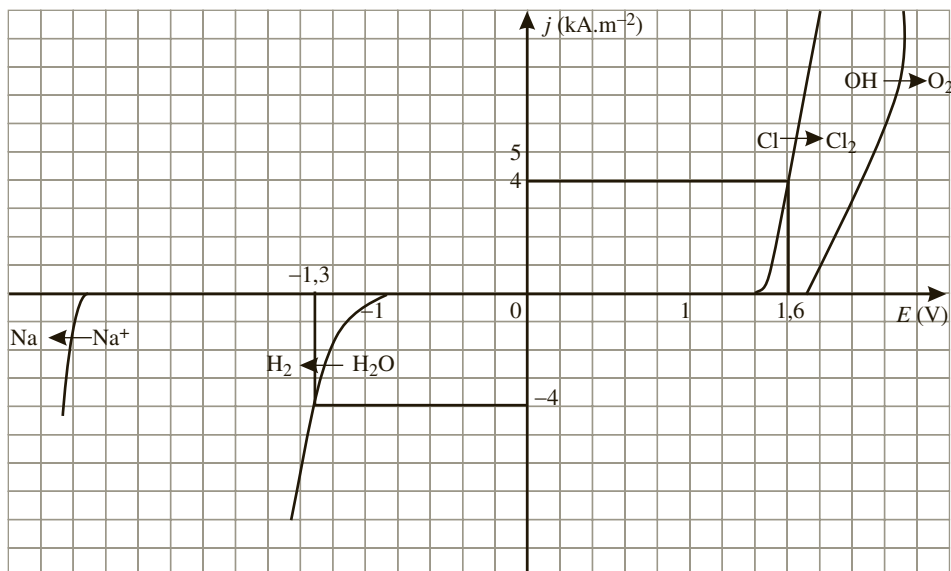


- d. Grâce à la description du procédé faite dans l'énoncé, ainsi qu'avec la connaissance des réactions qui se produisent dans chaque compartiment, nous pouvons annoter le schéma de principe :

- 1 : sortie du dichlore gazeux Cl_2 ;
- 2 : électrode où se produit l'oxydation, donc l'anode DSA ;
- 3 : électrode où se produit la réduction, donc la cathode en nickel ;
- 4 : sortie du dihydrogène gazeux H_2 ;
- 5 : production du dichlore au contact de l'électrode ;
- 6 : passage à travers la membrane perméable aux cations des ions sodium Na^+ ;
- 7 : ions chlorure Cl^- ;
- 8 : sortie des ions Na^+ et HO^- , c'est-à-dire de soude.

- e. Il suffit de reporter sur les courbes intensité-potentiel la valeur de densité de courant de $4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ pour lire la différence de potentiel nécessaire pour que l'électrolyse soit réalisée.

Nous observons donc que la tension doit être de l'ordre de 2,9 V pour que l'électrolyse ait lieu.

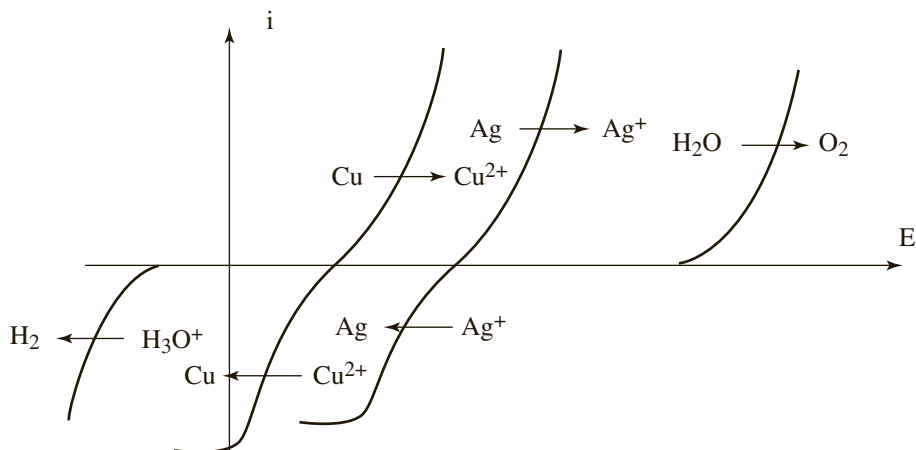


Exercice 5.11

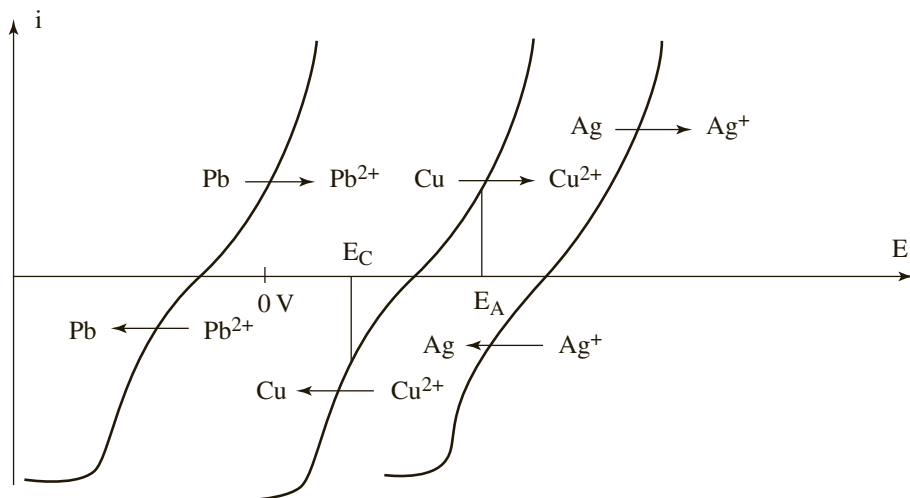
Raffinage du cuivre (d'après CCP 2007)

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.

- Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.
- À l'aide des courbes intensité-potential, prévoir si cette réaction est rapide ou lente.



Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_C celui de la cathode.



- Écrire la (les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.
- Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.
- Sous quelle forme est récupéré l'argent ?

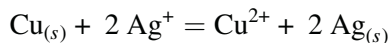
Données thermodynamiques à 298 K :

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V (à 298 K)}$$

Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0

Couple Ag^+/Ag = 0,80 V Couple Cu^{2+}/Cu = 0,34 V

- La réaction est la suivante :



Il y a donc oxydation du cuivre et réduction des ions argent.

Les ions nitrates étant des ions spectateurs, ils n'ont pas été placés dans l'équation bilan de la réaction.

- La constante d'équilibre se déduit de la relation de Nernst (où les ions argent représentent l'oxydant et le cuivre le réducteur) :

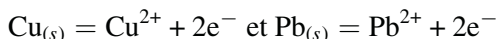
$$\text{Log } K^0 = \frac{n}{0,06} E^0 = \frac{n}{0,06} (E_{ox}^0 - E_{red}^0)$$

$$\text{Soit } K^0 = 10^{\left[\frac{n}{0,06} (E_{ox}^0 - E_{red}^0)\right]} = 10^{\left[\frac{2}{0,06} (0,80 - 0,34)\right]} = 2,16 \cdot 10^{15}$$

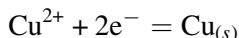
Avec n le nombre de moles d'électrons échangé.

La valeur très importante de cette constante d'équilibre K° nous indique que la réaction peut être considérée comme totale.

- c. L'observation rapide de l'allure des courbes intensité-potentiel nous montre l'absence de surtensions : la réaction est donc rapide.
- d. L'observation des courbes intensité-potentiel nous indique que le potentiel de l'anode E_A est suffisant pour oxyder à la fois le plomb et le cuivre métallique, mais pas l'argent. Les deux réactions qui ont lieu sont donc :



De même, le potentiel de cathode E_C permettrait de réduire les ions cuivre II et les ions argent I, mais pas les ions plomb II. Or il n'y a dans la solution que des ions cuivre provenant de l'oxydation du cuivre solide (ainsi que des ions plomb provenant de l'oxydation du plomb). La seule réaction qui puisse avoir lieu est donc :



- e. Les impuretés de plomb seront éliminées à l'anode en étant oxydées en ions plomb, mais ces mêmes ions plomb ne seront pas réduits en plomb métallique à la cathode.

Les impuretés d'argent métallique ne seront pas oxydées à l'anode et resteront donc au niveau de cette électrode.

Nous ne récupérerons donc à la cathode que du cuivre métallique privé à la fois du plomb et de l'argent.

- f. L'argent qui est resté au niveau de l'anode est donc sous forme métallique, ce qui permet éventuellement de la commercialiser en plus du cuivre.

5.3 EXERCICE COMPLET

Exercice 5.12

Dépôt chimique catalytique à l'hydrazine (d'après CCP 2007)

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ou N_2H_4 . Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA).

- a. La solution aqueuse d'hydrazine est une base $\text{N}_2\text{H}_5^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Préciser le nom du cation de cette base par analogie avec un autre cation de la chimie de l'azote.
- b. Écrire la demi-réaction d'oxydation de N_2H_5^+ générant le diazote gazeux et appliquer la loi de Nernst pour en déduire l'équation qui décrit l'évolution

avec le pH du potentiel redox du couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$ dans les conditions suivantes :

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad P_{(\text{N}_2)} = 1 \text{ bar}$$

La Figure 5.2 ci dessous présente le diagramme potentiel-pH muet du système nickel-eau à 25 °C pour une concentration de Ni^{2+} égale à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

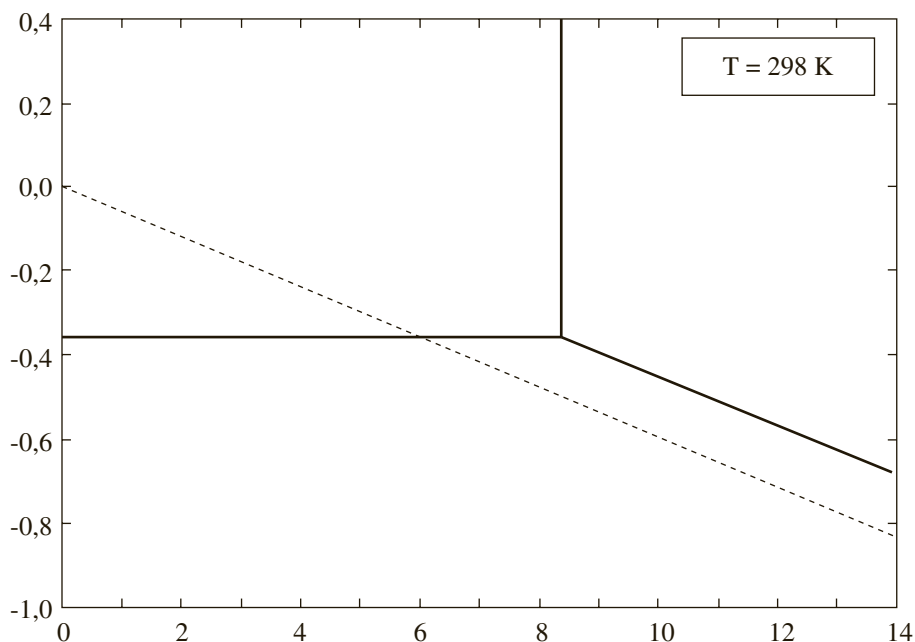


Figure 5.2 Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau prenant en compte les trois espèces $\text{Ni}_{(s)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$. Concentration de l'espèce dissoute : $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. Y porter les noms des espèces de chaque domaine, en précisant selon le cas : « domaine d'existence de... » ou « domaine de prédominance de... ». Identifier le couple redox correspondant à la droite en pointillés. Placer la courbe relative au couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$ dans les conditions précisées ci-dessus.

d. Dédurre graphiquement de ce diagramme :

- Le domaine de pH où le cation nickel (II) est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II) ;
- Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau ;
- Le domaine de pH où le cation nickel (II) est réductible par N_2H_5^+ .

Le diagramme intensité-potentiel schématisé de la Figure 5.3 ci-après, tracé à pH = 4, présente la courbe (1) de réduction de $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb...). La courbe

d'oxydation de N_2H_5^+ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé « autocatalytique »).

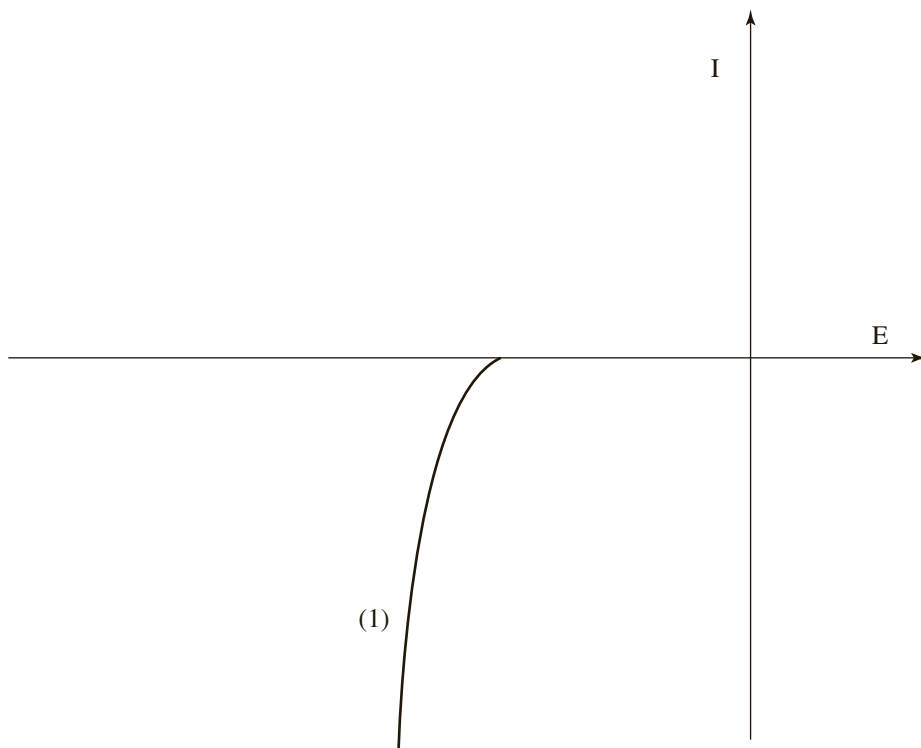
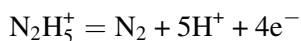


Figure 5.3 Diagramme intensité-potentiel à 298 K (unités arbitraires).

- e. Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de N_2H_5^+ dans les deux situations suivantes :
- Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+} ;
 - Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+} .
- a. La molécule d'ammoniaque NH_3 donne l'ion ammonium de formule NH_4^+ . Par analogie, puisque l'hydrazine est de formule N_2H_4 , l'ion N_2H_5^+ pourrait être appelé l'ion hydrazinium.
- b. Écrivons la demi-réaction du couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$:



Ce qui nous permet d'appliquer la relation de Nernst à cet équilibre :

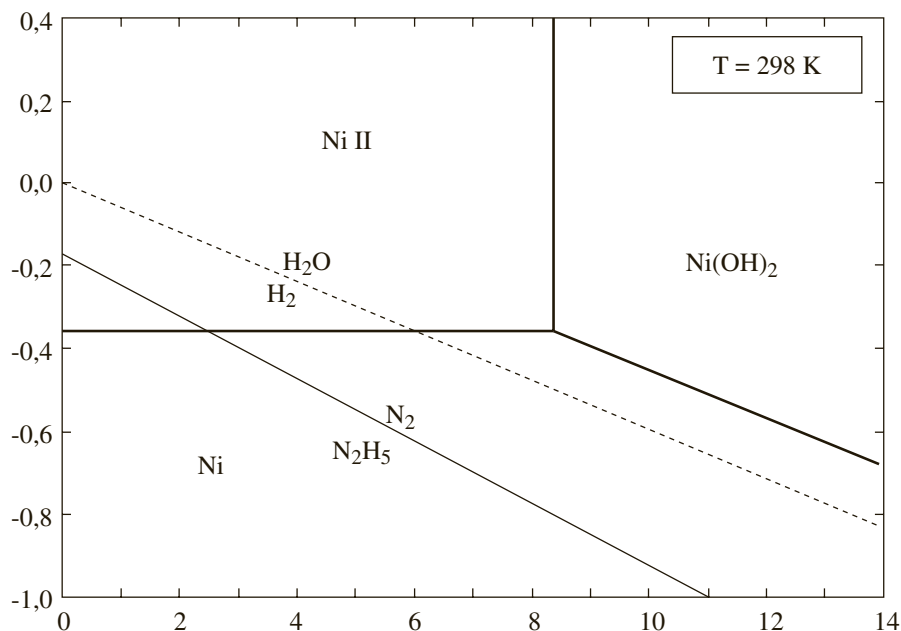
$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 + \frac{0,06}{4} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^5 P_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \\
 &= E_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 - \frac{0,06 \times 5}{4} \text{pH} + \frac{0,06}{4} \text{Log} \frac{P_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \\
 &= -0,22 - 0,075 \text{pH} + 0,015 \text{Log} \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} \\
 &= -0,175 - 0,075 \text{pH}
 \end{aligned}$$

NB : la pression standard P° a été prise égale à 1 bar.

c. Nous savons que les espèces sont classées dans les diagrammes potentiel-pH suivant :

- La valeur croissante de leur degré d'oxydation suivant l'axe vertical des potentiels ;
- Les précipités sous forme d'hydroxyde sont obtenus pour des concentrations en ions hydroxyde croissantes, c'est-à-dire pour des valeurs croissantes de pH.

Ce qui nous permet d'attribuer les différents domaines aux espèces du nickel. Pour l'espèce en solution (les ions Ni^{2+}), il s'agit d'un domaine de prédominance, alors que pour les espèces solides (Ni métallique et $\text{Ni}(\text{OH})_2$), il s'agit de domaines d'existence exclusive.



La droite relative au couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$ se trace aisément en utilisant l'équation déterminée à la question précédente. Ainsi, à pH = 0, nous obtenons un potentiel de -0,175 V, et à pH = 11, un potentiel de -1,0 V.

La droite en pointillés correspond à un couple dont le potentiel est de 0,0 V lorsque le pH = 0. Il s'agit donc de la droite du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

- d. Nous observons que les ions Ni^{2+} ne peuvent précipiter qu'à un pH supérieur à 8,3. Pour des pH inférieurs, ces ions sont donc insensibles à la précipitation.

Le Ni métallique et l'eau ont des domaines disjoints pour des pH inférieurs à 6,1.

Le nickel sera donc oxydé par l'eau pour tout pH supérieur à 6,1.

Les ions Ni^{2+} et les ions hydrazinium ont des domaines disjoints pour des pH supérieurs à 2,3. Les ions nickel sont donc réductibles à partir du pH 2,3.

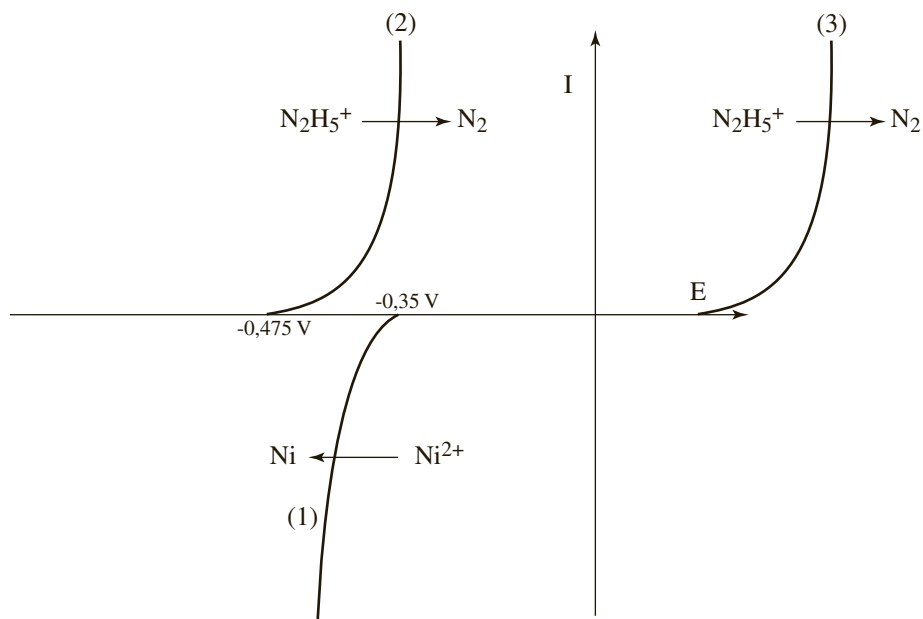
- e. Si nous postulons que la concentration des ions nickel est la même que celle utilisée pour le tracé du diagramme potentiel pH de la question précédente, à savoir $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors la relation de Nernst pour le couple Ni^{2+}/Ni nous permet de déterminer le potentiel de ce couple, soit :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]} \\ &= -0,23 + 0,03 \text{Log} 1 \cdot 10^{-4} \\ &= -0,35 \text{ V} \end{aligned}$$

En ce qui concerne le couple $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$, la relation déterminée à la question b nous permet également de déterminer son potentiel :

$$E = -0,175 - 0,075\text{pH} = -0,175 - 0,075 \times 4 = -0,475 \text{ V}$$

Nous pouvons donc tracer la courbe (2) pour une oxydation rapide sans surtension. Pour la courbe (3), la surtension élevée ainsi que l'impossibilité pour les ions Ni^{2+} d'être réduits nous indique que la courbe doit être située fortement à droite.



Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce que deux molécules isomères ?

Deux molécules sont isomères si elles possèdent la même formule brute, mais diffèrent l'une de l'autre, quelle que soit cette différence. Suivant le type de différence, on aboutit à des isoméries différentes.

Qu'est ce qu'une isomérie plane ?

Ces isoméries sont dites planes car elles ne nécessitent pas de visualiser la molécule en trois dimensions : on parle d'isomères de constitution.

Deux molécules sont isomères de constitution lorsqu'elles possèdent la même formule brute, mais ont une constitution différente ; cela se traduit par une différence de squelette, de position d'une fonction, de type de fonction...

On aboutit alors à l'isomérie :

- de chaîne ou de squelette : les molécules ont la même formule brute mais des squelettes carbonés différents ;
- de fonction : les molécules ont la même formule brute mais des fonctions chimiques différentes. Elles appartiennent donc à des familles chimiques différentes ;
- de position : les molécules ont la même formule brute, font partie de la même famille chimique (donc porte la même fonction), mais la position de la fonction n'est pas la même.

Dans quels cas a-t-on des stéréoisomères ?

Des molécules sont stéréoisomères lorsque la différence entre les molécules ne peut être observée qu'avec une visualisation spatiale.

Si l'on se contente de la formule développée, la différence n'est pas observable.

Deux molécules sont donc stéréoisomères de configuration si elles possèdent la même formule brute, mais diffèrent par la position spatiale de certains groupements.

Qu'est ce qu'un couple d'énantiomères ?

Les énantiomères sont des isomères dont les configurations sont des images spéculaires : les deux molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir mais ne sont pas superposables.

Pourquoi parle-t-on de carbone asymétrique ?

Un carbone asymétrique correspond à un carbone relié à quatre groupements différents. Sa présence dans une molécule empêche cette dernière de posséder une symétrie, d'où son nom de carbone asymétrique.

Qu'est ce qu'une molécule chirale ?

Une molécule existant sous la forme de deux énantiomères est qualifiée de molécule chirale. Pour qu'une molécule soit chirale, il suffit qu'elle ne possède ni axe, ni centre, ni plan de symétrie.

Une main gauche et une main droite sont un exemple d'énantiomères ; les molécules existant sous la forme de deux énantiomères ont donc été appelées des molécules chirales (du grec *chiros*, la main).

Seuls les carbones asymétriques rendent-ils la molécule chirale ?

Tout ce qui empêche la molécule d'avoir une symétrie (axe, plan ou centre de symétrie) rend la molécule chirale. La présence d'un carbone asymétrique est le cas le plus simple pour avoir une absence de symétrie dans la molécule, mais on connaît d'autres cas (plus complexes et non abordés ici).

Comment identifier différents carbones asymétriques ?

Une règle internationale permet d'attribuer aux carbones asymétriques une configuration dite configuration absolue.

Il s'agit de classer les quatre substituants liés au carbone asymétrique en utilisant les règles énoncées par Cahn, Ingold et Prelog (règles CIP). Elles permettent de déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique, qui elle-même permet de différencier les deux énantiomères.

Règle 1. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.

Règle 2. Si les atomes liés à l'atome central sont les mêmes, on regarde les atomes qui leur sont liés, et s'il y a encore égalité, on regarde les atomes liés à ces atomes...

Règle 3. Les liaisons doubles et triples doivent être considérées comme des liaisons simples, et l'on rajoute virtuellement à chaque atome de la liaison l'équivalent de l'atome auquel il été lié (sans se soucier du respect de la règle de valence, puisqu'il ne s'agit que d'un outil).

Une fois les substituants autour du carbone asymétrique classés suivant les règles CIP, on observe leur ordre en regardant dans le sens de la liaison C asymétrique – groupement n° 4 (dit groupement minoritaire) :

- Les substituants « tournent » dans le sens des aiguilles d'une montre, donc vers la droite, et l'on parle de configuration (R) pour *rectus* (le droit en latin).
- Les substituants « tournent » dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, donc vers la gauche, et l'on parle de configuration (S) pour *sinister* (de *sinistre*, synonyme de mal, car la main gauche représentait au Moyen Âge la main du diable, la main sinistre).

Dans quels cas des molécules sont-elles des diastéréoisomères ?

Les diastéréoisomères sont des isomères dont les configurations ne sont pas des images spéculaires : les deux molécules ne sont pas images l'une de l'autre et ne sont pas non plus superposables.

Le cas le plus courant correspond à la présence d'une double liaison C=C.

À quoi correspondent les différentes conformations d'une molécule ?

On parle de conformation pour une même molécule lorsque l'on passe d'une forme à une autre par simple rotation autour des liaisons.

Le conformère est la conformation la plus stable parmi toutes celles existant pour une même molécule.

Exercice 6.1

* Dérivé halogéné (d'après CAPES, 2003)

*

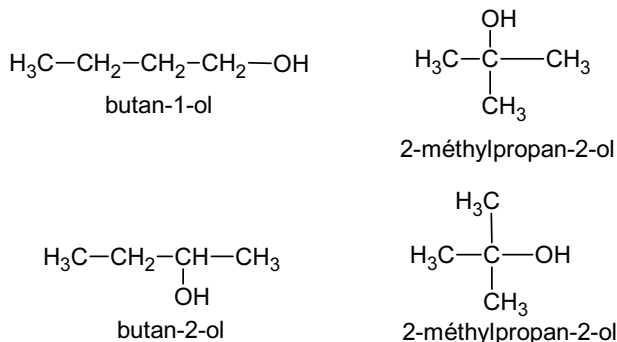
On s'intéresse à un alcool **A** de formule brute $C_4H_{10}O$.

- Représenter et nommer tous les isomères de constitution de cet alcool.
- Sachant que l'alcool **A** présente un carbone asymétrique, nommer et identifier l'alcool **A**.

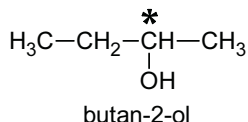
Une réaction de substitution est effectuée sur cet alcool **A** pour former un dérivé monobromé **B** (l'atome de brome remplace la fonction alcool OH).

- Représenter le stéréoisomère (R) en représentation de Cram.
- Un second atome de brome peut être greffé sur la molécule **B** en remplacement d'un atome d'hydrogène pour obtenir un dérivé dibromé **C**. Indiquer le(s) différent(s) atome(s) d'hydrogène qu'il faudrait remplacer par un atome de brome pour obtenir :
 - un composé **C** n'existant que sous une seule configuration ;
 - un composé **C** existant sous deux configurations. Indiquer alors la relation entre ces deux configurations ;
 - un composé **C** existant sous trois configurations. Les nommer et les identifier clairement.

- a. À cette formule brute correspondent quatre isomères de constitution dont les formules semi-développées sont données ci dessous :

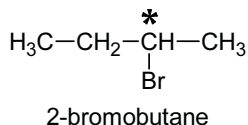


- b. Le carbone asymétrique correspond au carbone porteur de l'atome de brome :

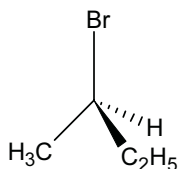


L'alcool **A** est donc le butan-2-ol, puisque c'est le seul des quatre isomères à présenter un carbone asymétrique.

- c. La fonction alcool a été remplacée par un atome de brome, ce qui nous donne :

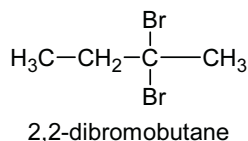


Représentons selon Cram l'isomère (R), sachant que l'ordre de priorité des substituants, suivant les règles CIP, est $\text{Br} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$.

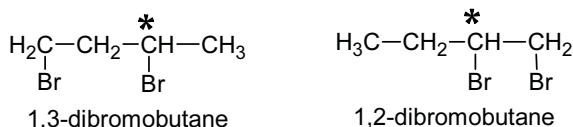


- d. En fonction des trois impératifs demandés dans le texte, nous obtenons :

- Pour que **C** n'existe que sous une seule configuration, il faut que cette molécule ne présente pas de carbone asymétrique ; par conséquent le second atome de brome doit venir se fixer au niveau du carbone déjà porteur d'un atome de brome. On formera donc :

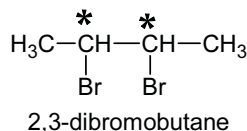


- Pour que **C** existe sous deux configurations, il faut que la molécule ne possède qu'un seul carbone asymétrique. Le second atome de brome doit donc se fixer sur un atome de carbone sans engendrer un nouveau carbone asymétrique ; il y a donc deux possibilités :

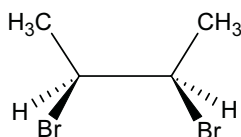


Chacune de ces deux molécules existe donc sous la forme de deux énantiomères (R et S). Ces deux isomères sont des isomères de position, puisque les atomes de brome ne sont pas positionnés sur les mêmes atomes de carbone.

- Si la molécule présente deux carbones asymétriques, elle existe sous quatre stéréoisomères ; la seule possibilité pour n'avoir que trois configurations est l'existence d'un composé méso achiral :



Il existe donc les couples (RR), (SS) ; les couples (SR) et (RS) étant les mêmes et correspondent au composé méso :

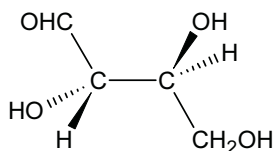


Nous observons bien le plan de symétrie du composé méso qui explique que les couples (SR) et (RS) soient les mêmes.

Exercice 6.2

2,3,4-trihydroxybutanal

Soit la molécule de 2,3,4-trihydroxybutanal dans la configuration suivante :

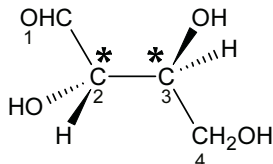


- Sur la représentation ci-dessus, numéroté les carbones selon la convention de l'IUPAC.

Repérer par un * les carbones asymétriques.

b. Indiquer la configuration absolue (R,S) de chaque carbone asymétrique, en précisant l'ordre de priorité des substituants selon les règles CIP.

a. Nous obtenons :



b. L'application des règles CIP pour les deux carbones asymétriques nous donne l'ordre de priorité suivant :

– Pour le carbone (2) : OH > CHO > C (3) > H.

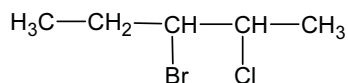
– Pour le carbone (3) : OH > C (2) > CH₂OH > H.

Le C₂ et le C₃ sont de configuration (S).

Exercice 6.3

* Dérivé dihalogéné

Soit la molécule de formule semi-développée :



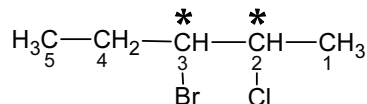
a. Numéroté les carbones de la molécule selon la convention de l'IUPAC. Repérer par un * les carbones asymétriques.

b. Donner le nom IUPAC de cette molécule.

c. Indiquer pour chaque carbone asymétrique l'ordre de priorité des substituants selon les règles CIP.

d. Représenter la molécule en vue de Newmann dans sa configuration (R,R).

a. Nous obtenons :

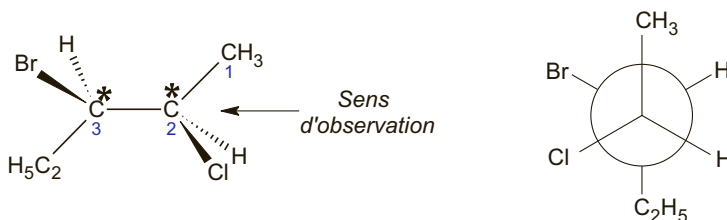


b. Il s'agit donc du 3-bromo 2-chloropentane.

c. Pour le carbone 2 : Cl > C₍₃₎ > CH₃ > H.

Pour le carbone 3 : Br > C₍₂₎ > C₂H₅ > H.

- d. Pour représenter la configuration (R), il est préférable de tracer la molécule en représentation de Cram, puis de la basculer en Newman, ce qui nous donne :

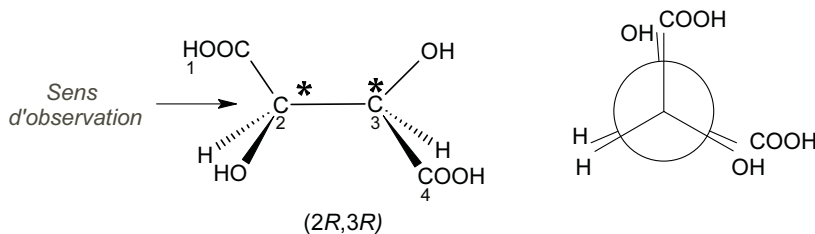


Exercice 6.4

* Acide tartrique (d'après Centrale)

* L'acide tartrique correspond à l'acide 2,3-dihydroxybutandioïque. Il existe sous trois stéréoisomères **A**, **B** et **C**, de pouvoir rotatoire respectif $+12^\circ$, -12° et 0 .

- Quelles sont les relations entre **A**, **B** et **C** ?
 - Peut-on identifier **A** et **B** ?
 - Représenter **A** et **B** en projection de Newman. Identifier le (2R, 3R).
- a. L'un des stéréoisomères ne possède pas de pouvoir rotatoire : il s'agit d'un méso achiral présentant un plan de symétrie entre les carbones 2 et 3. Les isomères (RS) et (SR) ne sont donc plus séparables.
Il ne reste donc que les couples (RR) et (SS).
- b. Il est impossible d'identifier l'isomère **A** et l'isomère **B**, car aucune information ne permet de les séparer, puisque le caractère dextrogyre ou lévogyre est uniquement expérimental.
- c. Représentons l'isomère (RR) en représentation de Cram et de Newman :



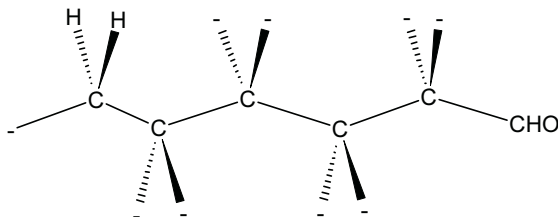
Exercice 6.5

* Étude du glucose

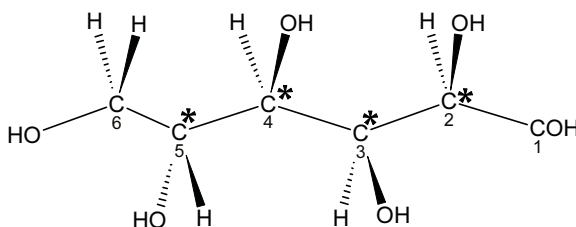
La molécule de glucose a pour formule semi-développée $\text{COH}_3\text{-(COH}_2)_4\text{-COH}$.

- Compléter la formule développée suivante, de sorte que le carbone asymétrique de plus petit indice de position soit de configuration (R) ; le suivant de configuration (S) ; puis tous les autres (s'ils existent) de configuration (R).

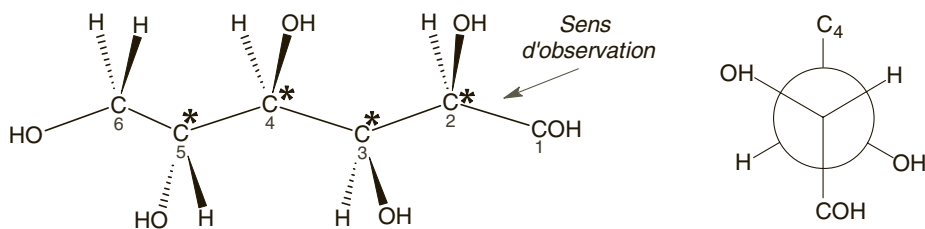
On numérotera les carbones selon la convention « IUPAC » et l'on marquera les carbones asymétriques par un astérisque.



- Donner la projection de Newman du carbone asymétrique possédant le plus petit indice.
- Combien existe-il de stéréoisomères pour le glucose ?
- Nous complétons la figure fournie en classant pour chaque carbone asymétrique les substituants selon les règles CIP.



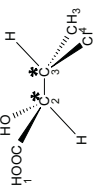
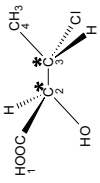
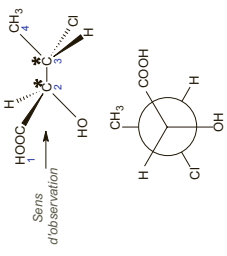
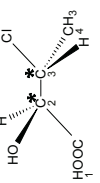
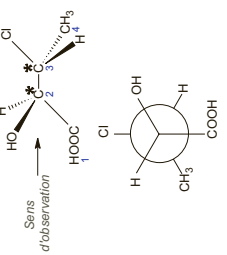
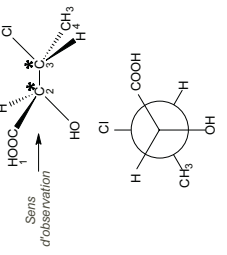
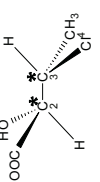
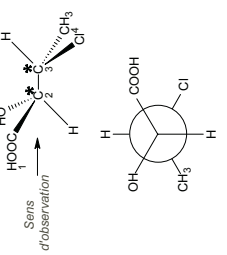
- Nous regardons dans le sens de la liaison C_2-C_3 :



- Possédant quatre carbones asymétriques, cette molécule existe sous $2^4 = 16$ stéréoisomères.

Exercice 6.6

- * Étude stéréochimique de l'acide 3-chloro, 2-hydroxybutanoïque
- * Compléter le tableau suivant.

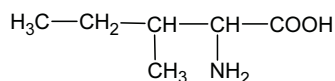
Configuration des C*	(2S, 3S)				
Représentation en perspective de Cram					
Représentation en projection de Newman					
Configuration des C*	(2S, 3S)				
Représentation en perspective de Cram					
Représentation en projection de Newman					
Configuration des C*	(2R, 3R)				
Représentation en perspective de Cram					
Représentation en projection de Newman					
Configuration des C*	(2S, 3R)				
Représentation en perspective de Cram					
Représentation en projection de Newman					
Configuration des C*	(2R, 3S)				
Représentation en perspective de Cram					
Représentation en projection de Newman					

Remarque

La difficulté consiste à trouver une méthode pour remplir ce tableau, et de savoir par où commencer. Le mieux est de commencer par la colonne de droite qui nous fournit le plus d'informations sur la molécule.

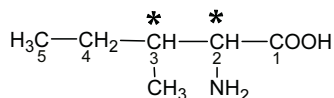
Exercice 6.7* **Étude de l'isoleucine**

* Voici la formule semi-développée de l'isoleucine :

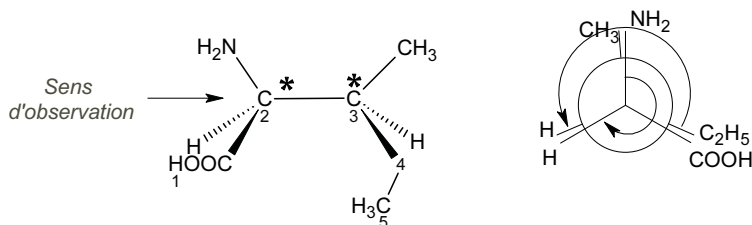


- Numéroter les carbones de la molécule selon la convention de l'IUPAC. Repérer par un astérisque les carbones asymétriques.
- Donner le nom IUPAC de cette molécule.
- La configuration absolue de l'isoleucine naturelle étant (S,S), indiquer pour chaque carbone asymétrique l'ordre de priorité des substituants selon les règles CIP.
- Représenter la molécule en vue de Newman.

a. Nous obtenons :



- Il s'agit de l'acide 2-amino 3-méthyl pentanoïque.
- Carbone 2 : $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{C}_{(3)} > \text{H}$.
Carbone 3 : $\text{C}_{(2)} > \text{C}_{(4)} > \text{CH}_3 > \text{H}$.
- On représente d'abord la molécule suivant la représentation de Cram avant de la passer en Newman :

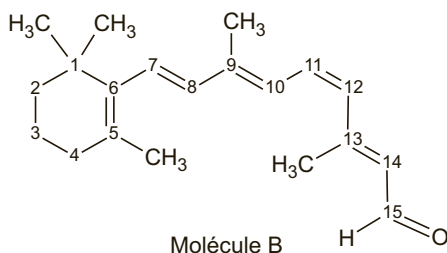
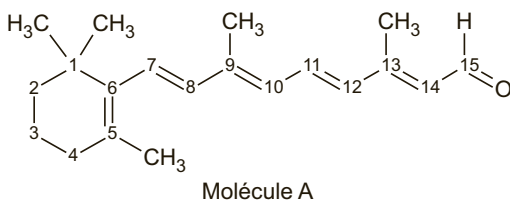
**Exercice 6.8*** **Mécanisme de la vision**

Le mécanisme de la vision chez l'homme met en jeu une molécule présente dans la rétine, le rétinale. Sous l'effet de la lumière, ce dernier subit une isomérisation qui transforme le cis rétinale en trans rétinale.

Ces deux molécules sont représentées ci-dessous.

a. Indiquer la configuration de chaque double liaison.

b. Identifier les deux molécules.



a. Dans la chaîne latérale de la molécule **A**, nous observons que toutes les doubles liaisons correspondent à des isomères (E), appelés ici trans.

Dans la chaîne latérale de la molécule **B**, les doubles liaisons restent en « trans » à l'exception de la double liaison portée par le carbone 11 qui bascule en isométrie (Z) (appelée ici cis).

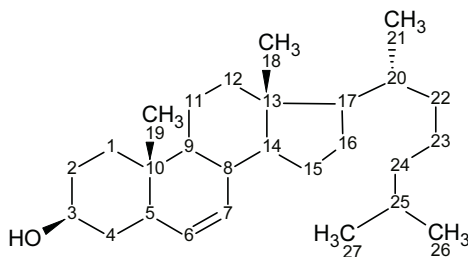
Nous remarquons que dans les deux molécules, la double liaison du cycle est en configuration (Z) (ou cis), mais nous comprenons que ce n'est pas l'objectif de la question.

b. La molécule **A** correspond donc au trans rétinale, et la molécule **B** au 11-cis rétinale.

Exercice 6.9

* Étude du cholestérol

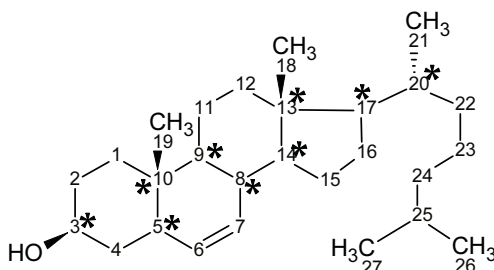
On a représenté ci-dessous la molécule de cholestérol. Indiquer sous combien de stéréoisomères théoriques cette molécule peut exister.



Remarque

La difficulté des formules topologiques est que tous les atomes ne sont pas représentés ; il est alors parfois difficile de détecter les carbones asymétriques.

On dénombre dans cette molécule neuf atomes de carbones asymétriques représentés sur la molécule ci-dessous :

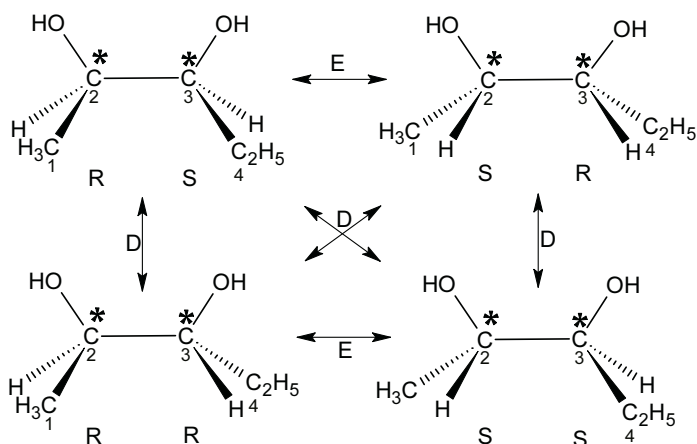


Cette molécule peut donc exister théoriquement sous $2^9 = 512$ stéréoisomères.

Exercice 6.10* **Relations d'isoméries du pentan-2,3-diol**

Représenter les isomères du pentan-2,3-diol en représentations de Cram. Donner les configurations des carbones asymétriques et indiquer les relations qui existent entre ces molécules.

Nous identifions deux carbones asymétriques, ce qui nous donne les molécules suivantes, avec les relations entre elles (E pour énantiomères, D pour diastéréoisomères).

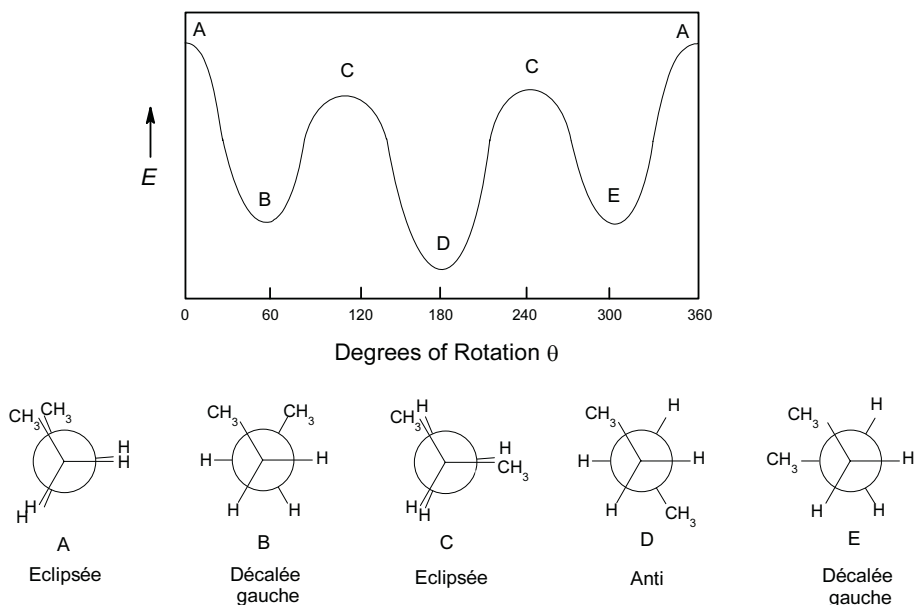


Exercice 6.11

* Conformère du butane

- * a. Représenter les conformations remarquables du butane.
 b. Représenter sur un profil énergétique l'énergie de ces conformations.
 c. Identifier à l'aide de ce profil le conformère après l'avoir défini.
 d. Cela permet-il d'expliquer la conformation en « zig-zag » des chaînes carbonées ?

- a. Les conformations avec leur énergie sont représentées dans la figure ci-dessous :



- b. Nous observons que la conformation de plus faible énergie est la conformation éclipsée.
 c. Il s'agit donc du conformère, c'est-à-dire la conformation sous laquelle on trouve le plus souvent cette molécule, puisque c'est la conformation la plus stable.
 d. Nous remarquons que les chaînes carbonées se disposent de telle manière que les groupements carbonés se placent en anti, c'est-à-dire en éclipsé. C'est dans cette conformation que les chaînes carbonées sont les plus stables.

Exercice 6.12

Conformations du glucose

Le glucose possède la propriété de se cycliser en solution. Lors de cette cyclisation, un nouveau carbone asymétrique apparaît et entraîne la création de nouveaux isomères appelés anomères : l' α et le β . L'expérience prouve que les anomères β sont plus nombreux que les anomères α .

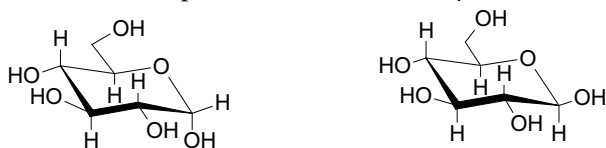
Les deux représentations ci-dessous figurent ces deux anomères.

Les identifier et indiquer les raisons de votre choix.



Le cycle est porteur de deux types de groupements : les hydrogènes et les groupements hydroxyles. Or ces derniers étant beaucoup plus volumineux, ils vont beaucoup plus interagir avec le cycle.

Nous remarquons que dans la molécule de droite, tous les groupements hydroxyles sont en position équatoriale, alors que dans la molécule de gauche, il reste un hydroxyle en axial : la molécule de droite est de fait plus stable que celle de gauche. Cette molécule de droite correspond donc à l'anomère β .



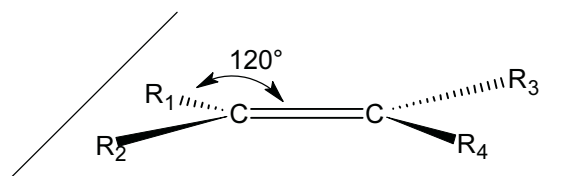
Ce qu'il faut savoir

Qu'est ce qu'un alcène ?

Les alcènes sont des hydrocarbures (formés uniquement d'atomes d'hydrogène et de carbone) possédant au moins une double liaison $C=C$. S'ils possèdent une seule double liaison, leur formule brute est en C_nH_{2n} .

On appelle composés éthyléniques (ou composés insaturés) tous les composés possédant au moins une double liaison $C=C$.

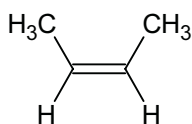
D'après la méthode VSEPR, les atomes de carbone engagés dans la double liaison sont au centre d'un triangle plan. La double liaison des alcènes est donc rigide et plane.



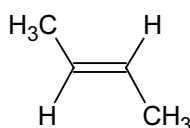
Les atomes de carbones de la double liaison sont hybridés sp^2 , et sont au centre d'une structure VSEPR de type AX_3 .

Quelle relation d'isomérisation entraîne la présence de la double liaison ?

La double liaison ne permettant pas la libre rotation entre les deux carbones, il existe deux isomères appelés diastéréoisomères.



Isomère cis ou (Z)



Isomère trans ou (E)

Lorsque les groupements prioritaires dans les règles de Cahn, Ingold et Prelog sont du même côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère (*Z*). S'ils sont de chaque côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère (*E*).

L'ancienne dénomination *cis* (pour *Z*) et *trans* (pour *E*) est encore très employée en biochimie pour désigner la conformation des doubles liaisons des molécules biologiques.

Quelle est la réactivité de la double liaison ?

La double liaison représente une densité importante en électrons. Elle présente un caractère nucléophile, capable d'attaquer des centres déficitaires en électrons, dits électrophiles.

Le doublet π de la double liaison est moins énergétique que le doublet σ : cela permettra des réactions d'addition par « ouverture » de ce doublet π .

Quels sont les différents types d'additions sur la double liaison ?

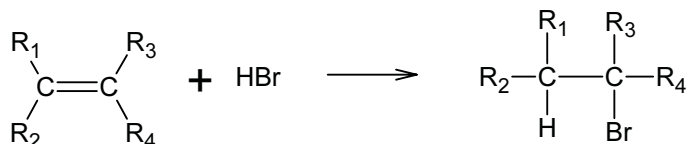
Il existe des additions électrophiles (addition sur l'alcène par action d'un réactif électrophile) dues à l'ouverture du doublet π et à la formation d'un carbocation intermédiaire. Ce carbocation est ensuite attaqué par un réactif nucléophile.

Les autres additions sont des additions radicalaires mettant en œuvre des radicaux libres, entités très réactives.

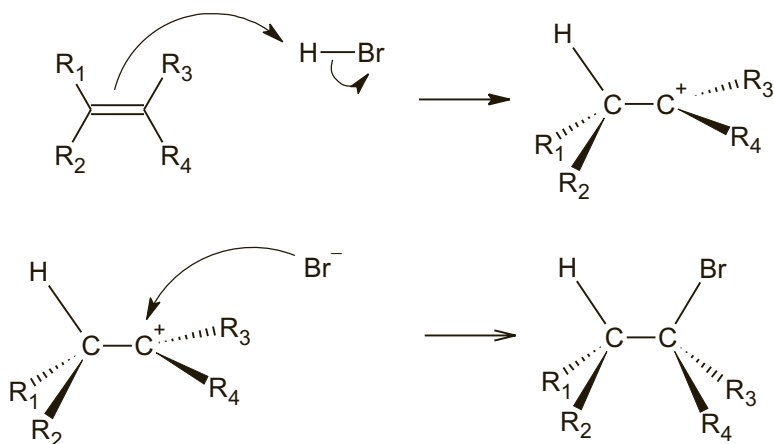
Quelles sont les différentes additions électrophiles possibles ?

On les regroupe en fonction des composés qui viendront s'ajouter sur la double liaison.

- Hydrohalogénéation : addition d'un composé de type HX (Cl, Br ou I) sur la double liaison avec formation d'un dérivé halogéné.

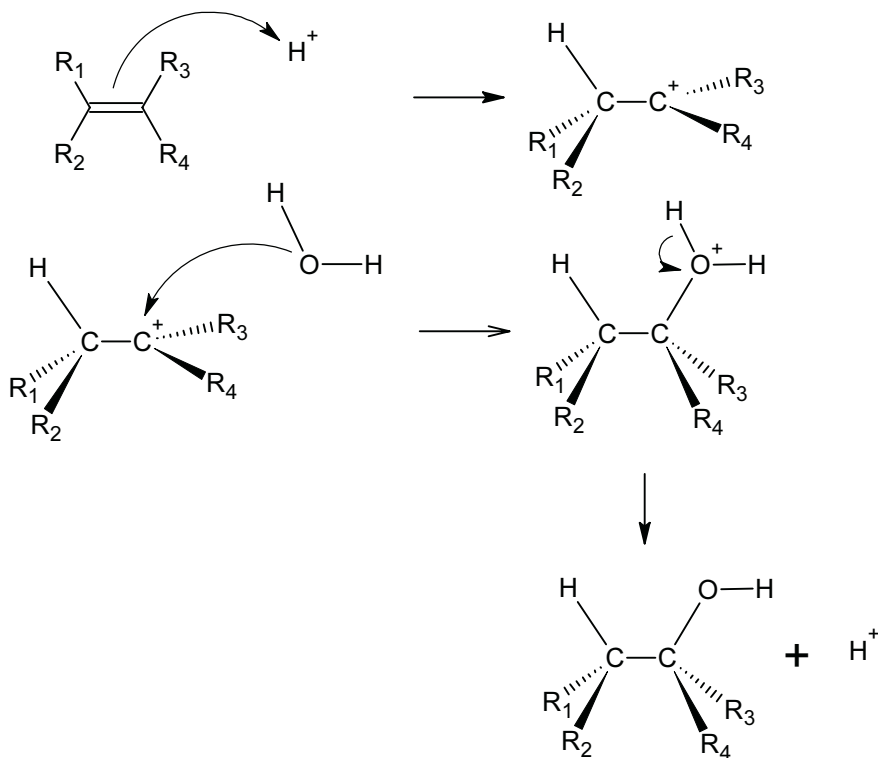


La réaction se déroule en deux étapes : attaque nucléophile du doublet π de la double liaison sur l'hydrogène électrophile de HX avec formation d'un carbocation et d'un ion halogénure, puis attaque du carbocation par l'ion halogénure.



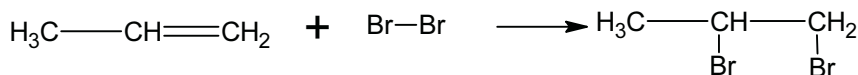
- Hydratation : addition d'eau H_2O sur la double liaison avec formation d'un alcool.

Le mécanisme est pour l'essentiel identique à celui de l'hydrohalogénération, mais la faible réactivité de l'eau va cependant nécessiter une catalyse acide par l'ion H^+ .



- Halogénéation

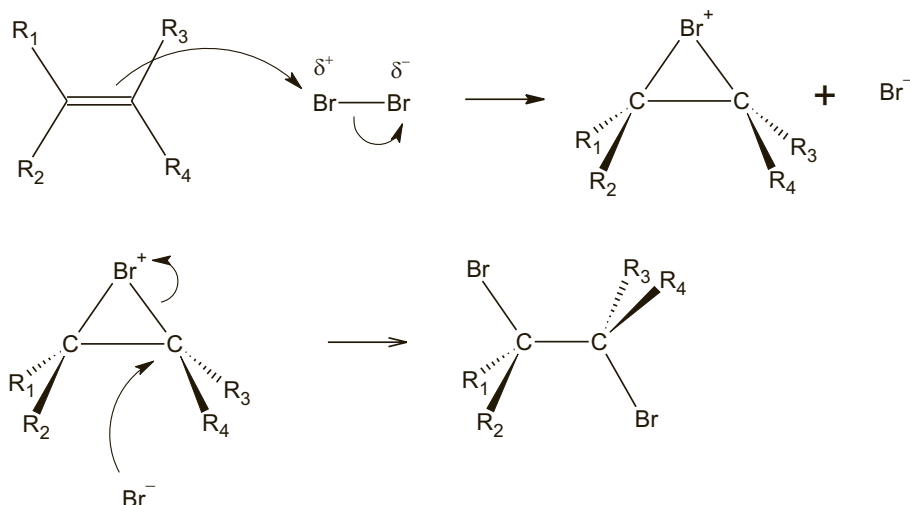
L'addition d'un dihalogène (dibrome, dichlore, etc.) X_2 sur la double liaison entraîne la formation d'un dérivé dihalogéné.



On constate que les deux atomes d'halogène se positionnent de part et d'autre de la double liaison (en anti) : on parle de trans addition. L'addition se fait en deux étapes distinctes :

- attaque nucléophile du doublet π de la double liaison sur le dihalogène avec formation d'un ion ponté halogénium et d'un ion halogénure ;
- attaque par l'ion halogénure restant et ouverture d'une des liaisons de l'ion ponté.

Décrivons le mécanisme avec le dibrome :



L'ion halogénium (ici bromonium) peut se former sur une face ou une autre de l'alcène, de même que l'ion halogénure (ici bromure) peut attaquer l'un ou l'autre des carbones. Il en résulte la formation de deux isomères qui forment un couple d'énantiomères.

Quelle est la régiosélectivité de la réaction avec un alcène dissymétrique ?

L'expérience montre que les additions obéissent à la règle de Markovnikov : l'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le plus hydrogéné, donc le moins substitué.

Cette règle empirique peut maintenant s'énoncer à la lumière de la stabilité du carbocation formé : le carbocation formé est le plus stable, donc le plus substitué.

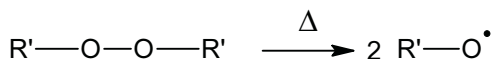
Cette réaction est donc régiosélective.

Qu'est-ce qu'une addition radicalaire ?

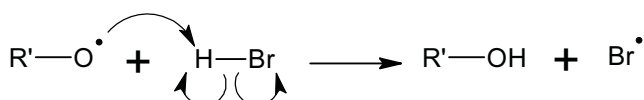
Ces réactions ne peuvent avoir lieu qu'avec une activation photochimique, thermique, ou avec la présence de réactifs engendrant des radicaux libres (tels que les peroxydes). Les radicaux libres présentent des électrons célibataires (représentés par un point dans la formule) ; ce qui en fait des espèces très réactives.

Nous allons décrire le mécanisme d'une addition radicalaire en présence d'un peroxyde et du bromure d'hydrogène.

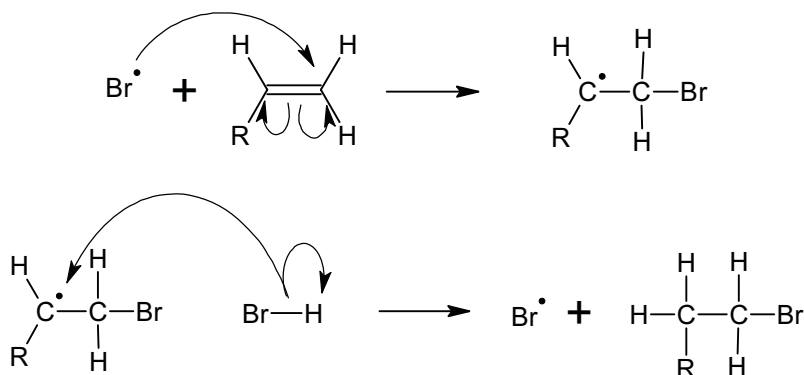
Initiation :



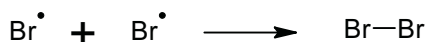
Transfert :



Propagation :



Terminaison :



Les additions radicalaires obéissent-elles à la même régiosélectivité que les additions électrophiles ?

Les additions radicalaires obéissent à une régiosélectivité différente connue sous le nom d'effet Karasch. Avec un réactif hydrohalogéné HX, l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, donc le plus substitué. Il s'agit d'un effet anti-Markovnikov.

Qu'est ce qu'un polymère ?

Les polymères sont des macromolécules créées par la répétition d'un motif élémentaire appelé monomère. Ces monomères sont ensuite liés pour former le polymère.

On définit ainsi le degré de polymérisation comme étant le nombre de monomères constituant le polymère.

Il existe deux grands types de réactions aboutissant à la formation d'un polymère.

- **Polymérisation radicalaire (hors programme en PSI)**

- **Polymérisation anionique**

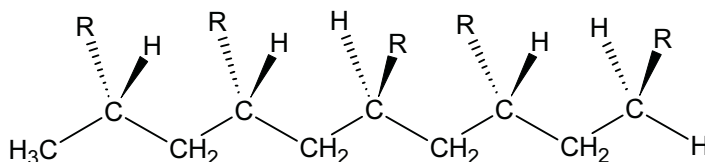
Cette polymérisation fait appel à des carbanions (carbones négatifs) qui vont attaquer l'un des deux carbones de la double liaison pour engendrer le polymère.

À quoi correspond la tacticité d'un polymère ?

La tacticité concerne l'étude de la stéréochimie du polymère. Si l'on considère un monomère de formule $R-CH=CH_2$, lors de la polymérisation, le groupement R peut se positionner de trois manières différentes.

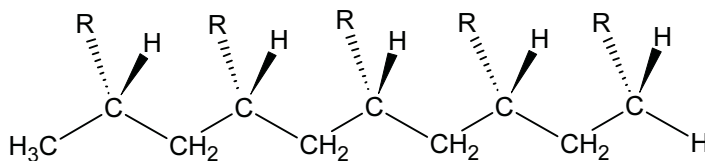
- **Polymère atactique**

Le groupement R est positionné au hasard.



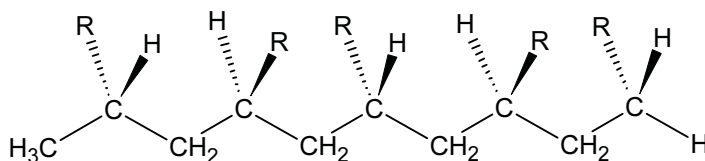
- **Polymère syndiotactique**

Le groupement R a toujours la même configuration.



- **Polymère isotactique**

Le groupement R est alterné régulièrement.



Quels sont les principaux polymères ?

Le tableau ci-dessous reprend les caractéristiques des principaux polymères.

Formule	Nom	Symbole	Usages
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$	Polyéthylène	PE	Pellicules
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left[\text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n \end{array}$	Polypropylène	PP	Plastiques antichoc (valises...)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \left[\text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n \end{array}$	Polyacrylamide	PA	Tissus synthétiques
$\begin{array}{c} \left[\text{CH}_2 - \text{CH} - \right]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polystyrène	PS	Emballages
$\begin{array}{c} \left[\text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{O} \end{array}$	Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	Plexiglas
$\begin{array}{c} \left[\text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Polyvinyle chlorure	PVC	Tuyauteries

Exercice 7.1

Passage du but-1-ène au but-2-ène

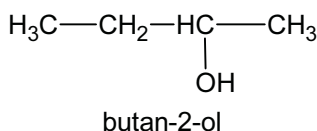
On souhaite, en deux étapes, passer du but-1-ène au but-2-ène.

Dans un premier temps le but-1-ène est hydraté à froid en milieu acide sulfurique dilué. On obtient majoritairement un produit **A**.

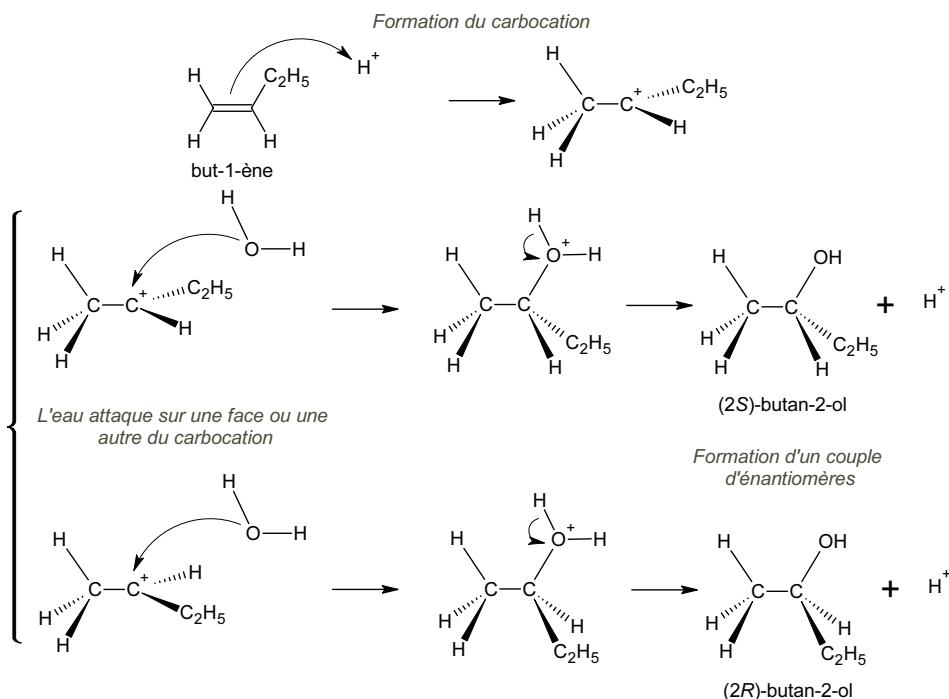
- Écrire l'équation bilan conduisant à **A**. Puis nommer **A**.
- Détailler le mécanisme réactionnel de la réaction en justifiant la formation majoritaire de **A**.
- Le produit **A** possède des stéréoisomères. Les représenter selon la représentation de Cram et les distinguer suivant la nomenclature (RS).

Le composé **A** est maintenant déshydraté en milieu acide sulfurique concentré à 150 °C.

- Écrire l'équation bilan de la réaction précédente.
 - Nommer la règle qui permet de prévoir le produit majoritaire.
 - Le but-2-ène présente une stéréoisomérisie. Représenter les deux stéréoisomères et les nommer.
- a. L'hydratation de l'alcène conduit à un alcool ; le but-1-ène fournit donc le butan-1-ol et le butan-2-ol.
D'après la règle de Markovnikov, l'hydrogène se fixant sur le carbone le plus hydrogéné, on obtient majoritairement le butan-2-ol qui correspond au composé **A**.

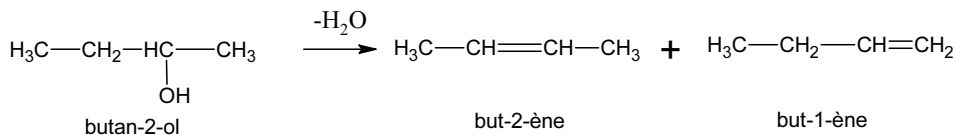


- b. Il s'agit d'une addition électrophile sur la double liaison des alcènes.



- c. L'attaque de l'eau pouvant se faire sur une face ou une autre du carbocation, on obtient au final un mélange des deux énantiomères, le (2*R*) et le (2*S*) butan-2-ol. L'attaque étant équiprobable, le mélange est un mélange racémique dépourvu d'activité optique. Cette réaction n'est donc pas stéréosélective.

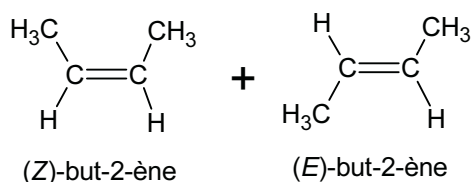
d. La déshydratation d'un alcool permet de reformer un alcène (cf. alcools) :



e. La règle de Saïtzev permet de prévoir le produit majoritaire : on forme l'alcène le plus stable, donc le plus substitué.

Le produit majoritaire est donc ici le but-2-ène.

f. Le but-2-ène existe sous la forme de deux diastéréoisomères : les isomères (Z) et (E).



Exercice 7.2

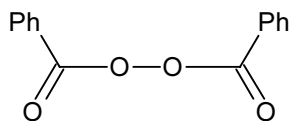
* Étude de quelques réactions d'addition

On fait réagir le bromure d'hydrogène sur le propène en présence de peroxyde de benzoyle.

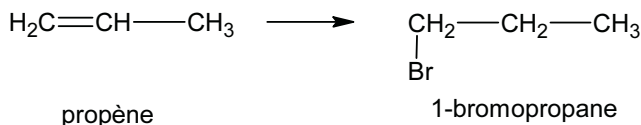
a. Donner la formule semi-développée du produit obtenu.

b. Justifier sa formation en écrivant le mécanisme de la réaction.

On rappelle que la formule semi-développée du peroxyde de benzoyle est :



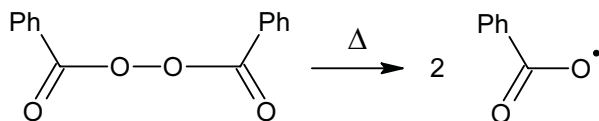
a. Le produit formé est le 1-bromopropane :



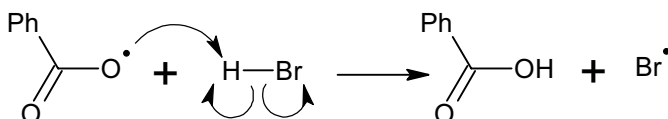
Cette réaction obéit à un effet anti-Markovnikov appelé effet Karasch : l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné.

b. Le mécanisme est celui d'une addition radicalaire :

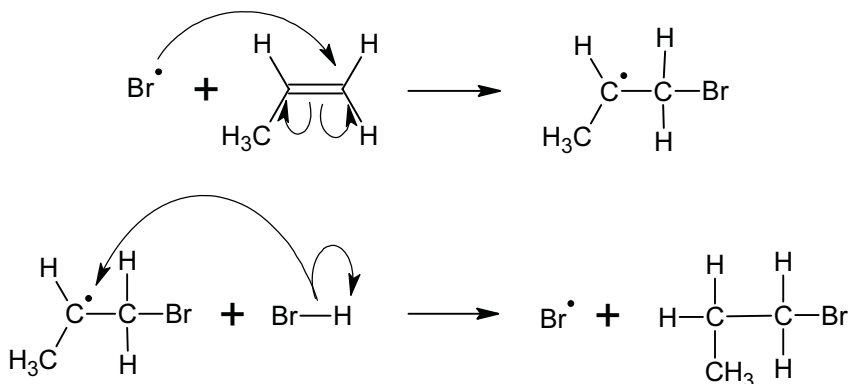
Initiation :



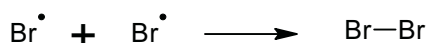
Transfert :



Propagation :



Terminaison :



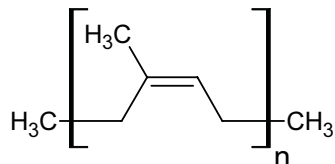
Exercice 7.3

* Étude des terpènes

* Les terpènes sont des composés organiques naturels, très volatils contenant habituellement dix, quinze ou vingt atomes de carbone. Ils sont biosynthétisés suite au couplage d'au moins deux entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités ressemble à celle du 2-méthylbuta-1,3-diène (isoprène).

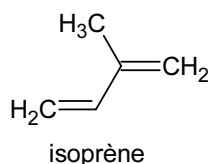
Les terpènes sont utilisés dans l'industrie des parfums (essence de lavande, rose), comme insecticides (acide chrysanthémique), comme condiments (extrait de clous de girofle) ou encore comme solvants (la térébenthine).

Le caoutchouc naturel produit par l'Hévéa est un polymère de l'isoprène (ou 2-méthylbuta-1,3-diène), appelé polyisoprène, et de formule :

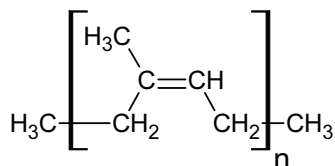


- Représenter la formule semi-développée du monomère du polyisoprène.
- Écrire la formule semi-développée du motif de ce polymère.
- Préciser la configuration des doubles liaisons de ce polymère.

a. Le monomère correspond au 2-méthylbutan-1,3-diène :



b. Il suffit de reprendre la formule du polymère énoncée dans l'énoncé et d'en donner la formule semi-développée :



c. Les doubles liaisons sont en configuration (Z).

Exercice 7.4

À propos des alcènes

On se propose d'étudier quelques réactions d'addition sur les alcènes.

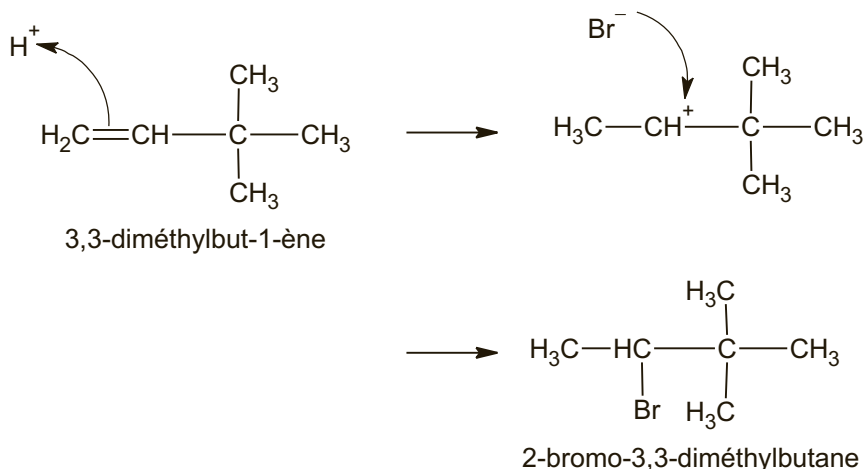
L'addition de HBr au 3,3-diméthylbut-1-ène donne un mélange du bromoalcane prévu **A1** et d'un autre bromoalcane **A2**.

- Écrire le mécanisme de formation de **A1**.
- Quel peut être ce bromoalcane **A2** ?

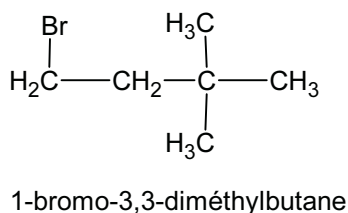
On étudie ensuite les réactions de bromation sur les composés **A3** et **A4** suivants : **A3** : (E)-2-phénylbut-2-ène ; **A4** : (E) but-2-ène.

- Préciser le mécanisme de la réaction.
- Au moyen de la stéréochimie, interpréter l'obtention d'un mélange de deux produits d'addition pour **A3**, d'un produit d'addition unique pour **A4**.

- a. On forme majoritairement le composé bromé conforme à la règle de Markovnikov : l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné, donc le moins substitué. **A1** est par conséquent le 2-bromo-3,3-diméthylbutane.



- b. Le composé **A2** est formé minoritairement suivant un mécanisme anti-Markovnikov. Nous pouvons penser que l'encombrement stérique dû aux trois groupements méthyles va gêner l'attaque de l'ion bromure. Ce dernier va pouvoir attaquer le carbone 1 et former le composé **A2** suivant :

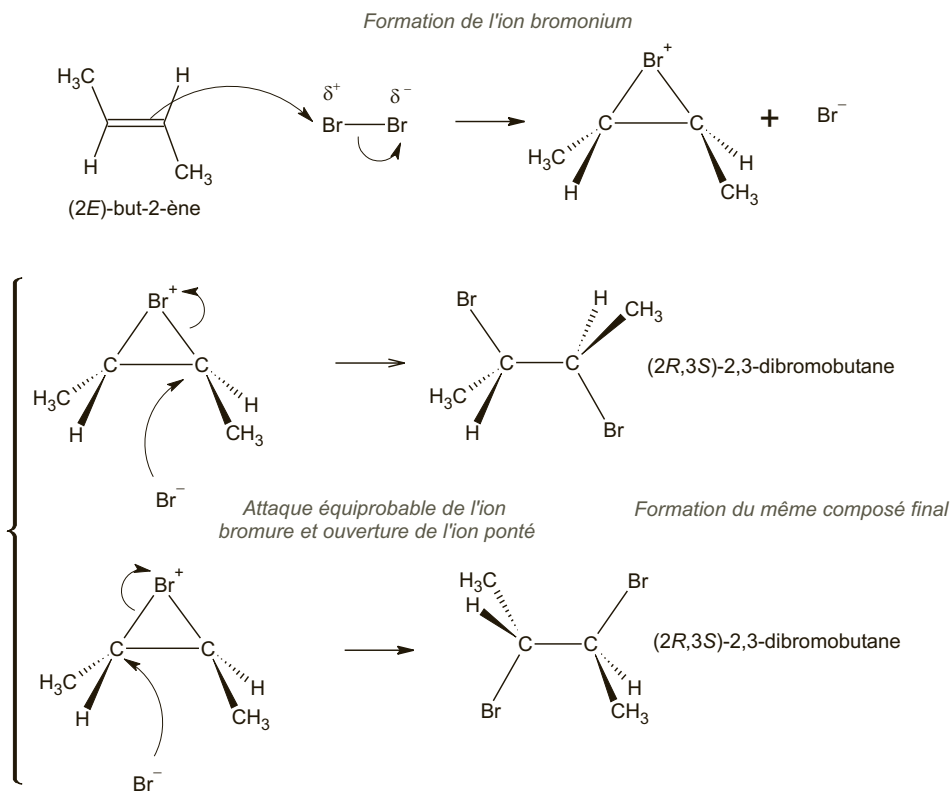


- c. Il s'agit d'une réaction de bromation sur la double liaison des alcènes. On passe par un ion ponté bromonium d'après le mécanisme décrit ci après. L'ion ponté bromonium est ensuite attaqué par l'ion bromure. Dans le cas d'un ion ponté asymétrique, l'attaque se fait sur le carbone le moins encombré stériquement.

d. **Pour l'alcène A4**

L'ion ponté bromonium peut se former sur une face ou une autre de l'alcène, mais l'alcène étant symétrique, cela ne change rien.

De même, quelque soit la façon dont l'ion bromure attaque l'ion bromonium, le composé formé est le même, et on forme donc un composé unique : le (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobutane.



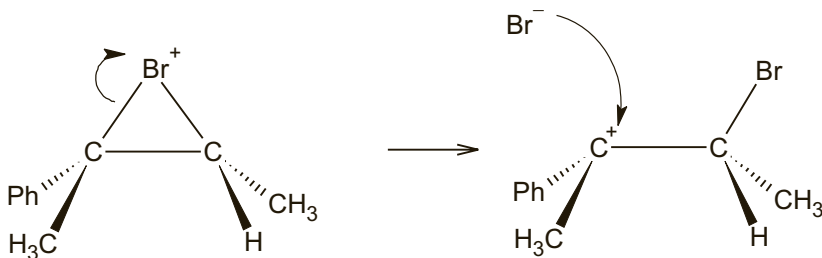
Nous notons que le composé formé présente un axe de symétrie passant par la liaison CC : il s'agit donc d'un composé méso.

Pour l'alcène A3

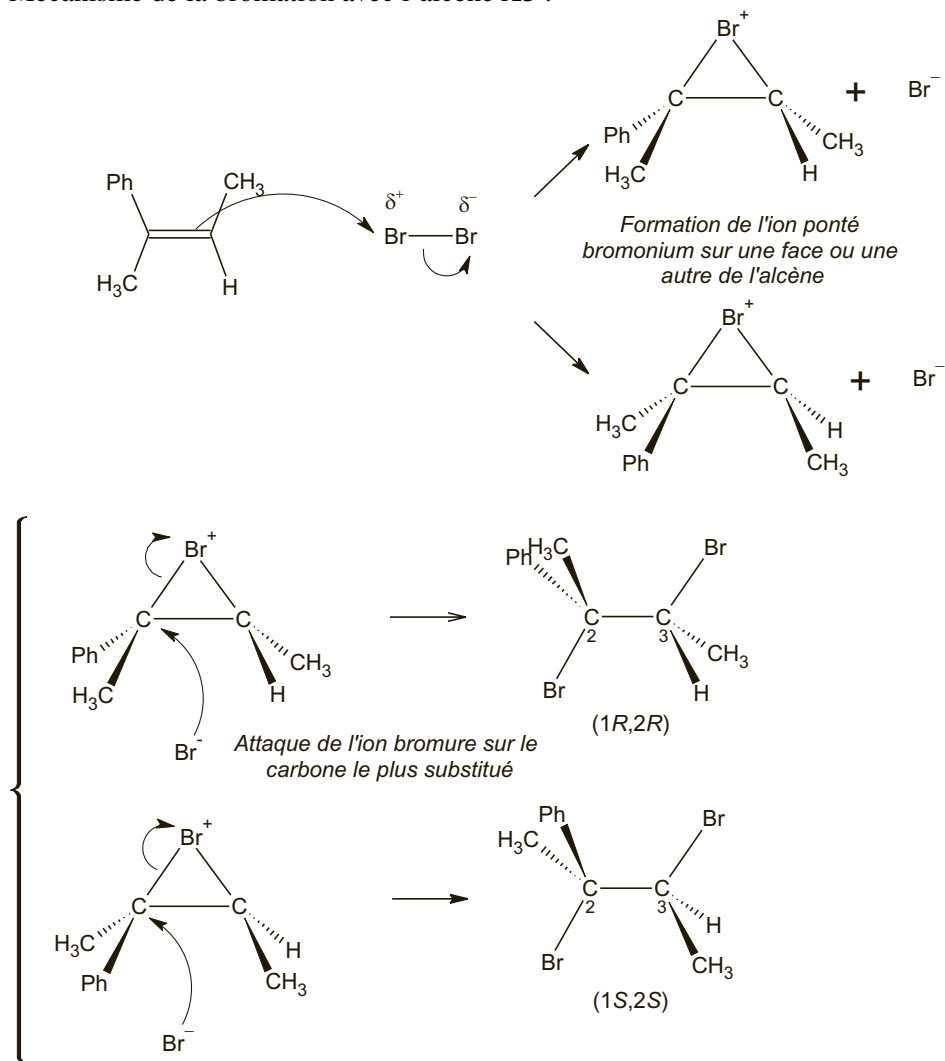
L'ion bromonium se forme sur une face ou une autre de l'alcène. Mais ensuite l'attaque par l'ion bromure va se faire sur le carbone le plus substitué (proche de la formation du carbocation le plus substitué, donc le plus stable), c'est-à-dire ici le carbone porteur du cycle aromatique.

On forme donc bien deux composés différents.

NB. On peut également penser que l'ion ponté puisse s'ouvrir seul pour donner un carbocation en alpha du cycle aromatique, de manière à stabiliser la charge positive par résonance. L'attaque par l'ion négatif ne se ferait alors plus obligatoirement en anti.



Mécanisme de la bromation avec l'alcène **A3** :



Exercice 7.5

* Addition de chlorure d'iode

*

On se propose d'étudier la réaction d'addition du chlorure d'iode ICl sur le 2-méthylbut-2-ène.

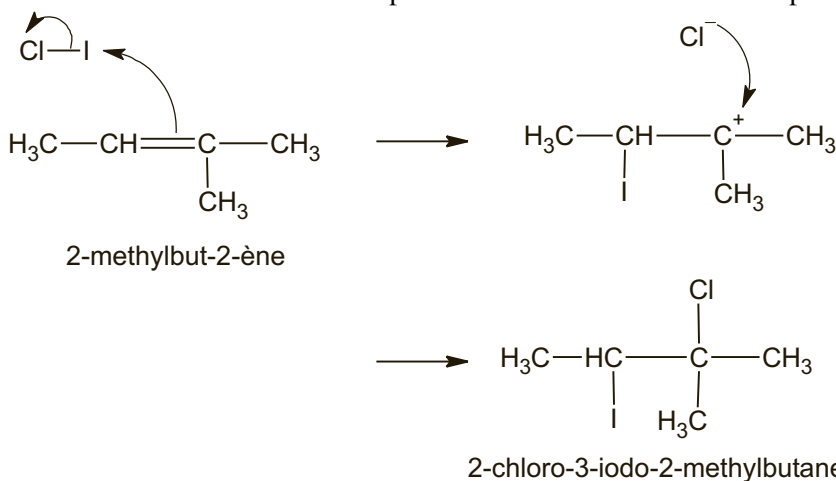
- Sachant que le chlore se situe dans une période de la classification périodique située au-dessus de celle de l'iode, indiquer quel est l'atome le plus électronégatif entre Cl et I .
- Mentionner la polarisation de la liaison entre I et Cl .
- Donner alors le mécanisme de l'addition de ICl sur le 2-méthylbut-2-ène.

- a. Le chlore est plus électronégatif que l'iode, puisque l'électronégativité diminue lorsque l'on descend une colonne de la classification périodique.
- b. La liaison entre I et Cl est donc polarisée comme suit :

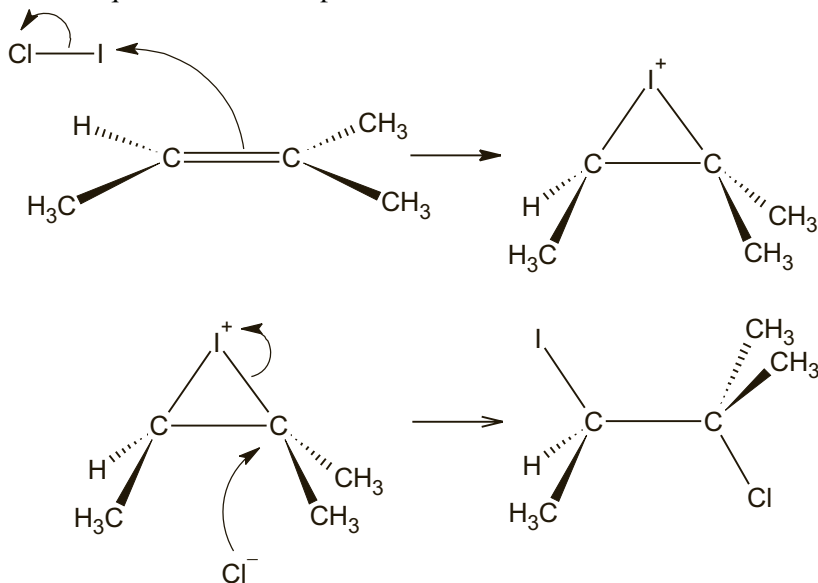


- c. On applique la règle de Markovnikov, mais dans son énoncé actuel, on passe par le carbocation le plus stable.

La double liaison va s'ouvrir en attaquant l'atome d'iode le plus électropositif. Le carbocation secondaire va être formé préférentiellement au carbocation primaire.



Cependant, l'ion ponté iodonium étant très stable (tout comme l'ion bromonium), on peut penser également à un mécanisme passant par cet ion ponté. L'ion chlorure va ensuite attaquer le carbone le plus substitué.



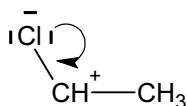
Exercice 7.6

* Règle de Markovnikov

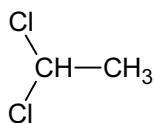
* On s'intéresse à des additions sur des alcènes porteurs de groupements chimiques qui vont influencer le positionnement des atomes.

Discuter l'addition du chlorure d'hydrogène sur les alcènes suivants :

- Le chloro éthène.
 - Le 3,3,3-trifluoroprop-1-ène .
- L'atome de chlore présente un effet mésomère donneur grâce à ses doublets non liants. Cet effet va donc stabiliser directement la charge portée par le carbone adjacent plutôt que celle portée par l'autre atome de carbone :

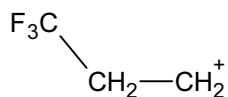


L'ion chlorure négatif va donc se fixer sur ce carbone positif porteur de l'atome de chlore : l'addition du chlorure d'hydrogène se fera suivant la règle de Markovnikov. Il se formera donc le composé suivant :

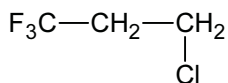


1,1-dichloroéthane

- Le groupement trifluoré présente un fort effet inductif attracteur. Il va bien y avoir une déstabilisation de la charge portée par le carbone adjacent. Le carbocation favorisé est donc celui où la charge est la moins déstabilisée.



L'hydrogène se fixe sur le carbone le plus substitué, donc le moins hydrogéné. L'addition se fait en anti Markovnikov. Le composé suivant va donc se former :



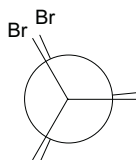
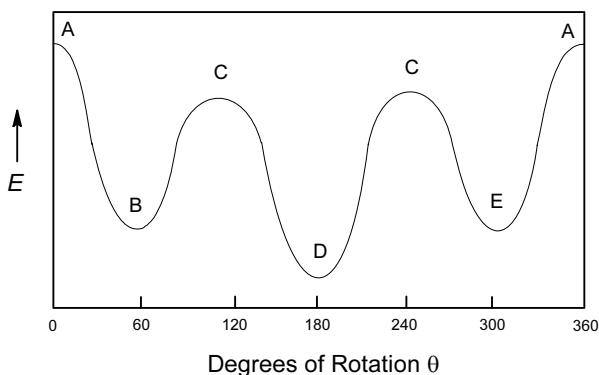
3-chloro-1,1,1-trifluoropropane

Exercice 7.7

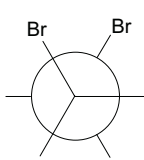
* **Préparation et stéréochimie de quelques composés halogénés**
 * **(d'après Polytechnique, 2004).**

On s'intéresse tout d'abord au 1,2-dibromoéthane.

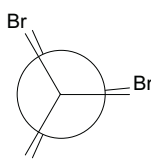
- Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.
 - Représenter la variation d'énergie potentielle de cette molécule en fonction d'un angle de rotation judicieusement choisi. Donner le nom des conformations particulières de cette molécule.
 - Comment peut-on fabriquer le 1,2-dibromoéthane à partir de l'éthène ?
On fait réagir le dibrome sur le (2Z)-but-2-ène dans un solvant polaire.
 - Écrire le mécanisme de la réaction.
 - Discuter avec précision de la stéréochimie de la réaction.
 - Indiquer le caractère chiral ou non du (des) produit(s) formé(s). Déterminer la configuration des carbones asymétriques.
- Cette molécule n'est pas chirale puisqu'elle possède un axe de symétrie. Aucun élément dans cette molécule ne va casser la symétrie, comme la présence d'un carbone asymétrique.
 - On choisit, pour représenter ces différentes conformations, la représentation de Newman (par souci de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés).



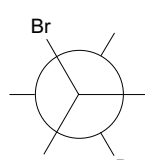
A
Eclipsée



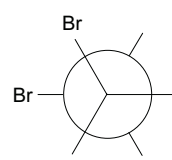
B
Décalée gauche



C
Eclipsée

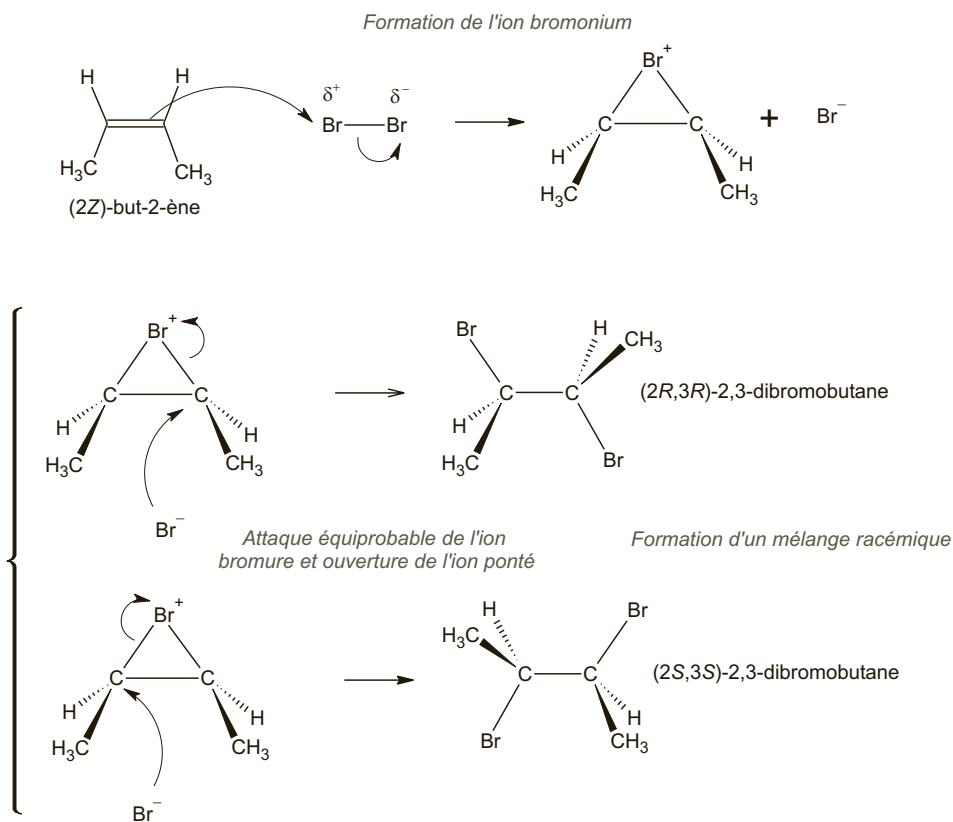


D
Anti



E
Décalée gauche

- c. Il suffit de réaliser une bromation en présence de dibrome et d'éthène ; mais l'état physique de l'éthène étant gazeux ($T^{\circ}_{eb} = -103,8^{\circ}\text{C}$) alors que le dibrome est liquide, il faudra faire passer les vapeurs d'éthylène dans la solution de dibrome.
- d. Il s'agit de la réaction classique de bromation sur un alcène, avec passage par un ion ponté bromonium. Le mécanisme a déjà été présenté lors d'un précédent exercice avec l'isomère (*E*). Nous le donnons ci-dessous pour l'isomère (*Z*).
Le produit final sera un mélange des composés (*2R,3R*) et (*2S,3S*), c'est-à-dire un mélange racémique.

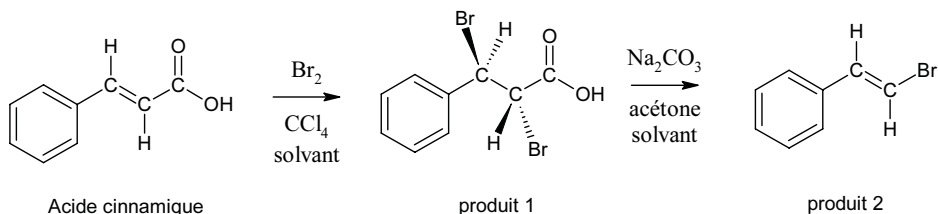


- e. L'alcène de départ existe sous la forme de deux diastéréoisomères, et l'on forme dans cette réaction de bromation un mélange de stéréoisomères spécifiques. La réaction est donc stéréospécifique.
- f. Les deux produits formés sont des molécules chirales puisqu'elles possèdent deux carbones asymétriques (les configurations sont données dans le mécanisme).

Exercice 7.8

Étude du jasmin synthétique (d'après Mines Paris 2007)

Le jasmin est présent dans de nombreux parfums. Dans la plupart des cas, plutôt que le composé naturel, c'est le composé synthétique que l'on utilise. Nous allons nous intéresser à sa préparation à partir d'acide cinnamique, en deux étapes successives représentées sur la figure ci-après :



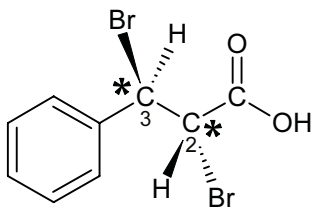
Première étape : addition du dibrome

- Donner le descripteur stéréochimique (la configuration absolue) des atomes de carbone asymétriques de l'isomère du produit **1** représenté ci-dessus. La réponse devra être justifiée.
- Proposer en le justifiant un mécanisme pour la réaction d'addition, sachant que le composé **1** est en fait obtenu sous forme racémique (seul un énantiomère est représenté).

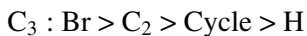
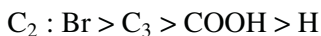
Seconde étape : élimination

Au cours de la transformation donnant le produit **2**, on observe un dégagement gazeux.

- De quel(s) gaz s'agit-il ? Ajuster l'équation de réaction correspondante.
Seul ce stéréoisomère du 1-bromo-2-phényléthène (encore appelé β -bromostyrène) est odorant.
- Représenter le stéréoisomère non odorant et donner son descripteur stéréochimique (configuration absolue).
- Nous observons la présence de deux carbones asymétriques dont nous allons donner la configuration absolue d'après les règles CIP :



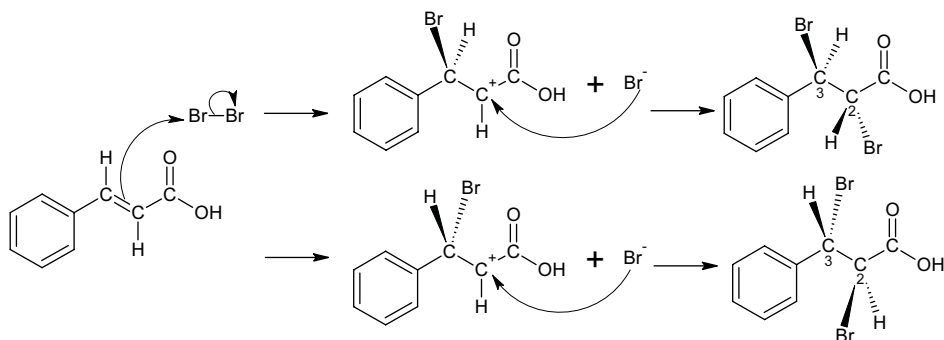
Donnons l'ordre de priorité des substituants de ces deux carbones asymétriques :



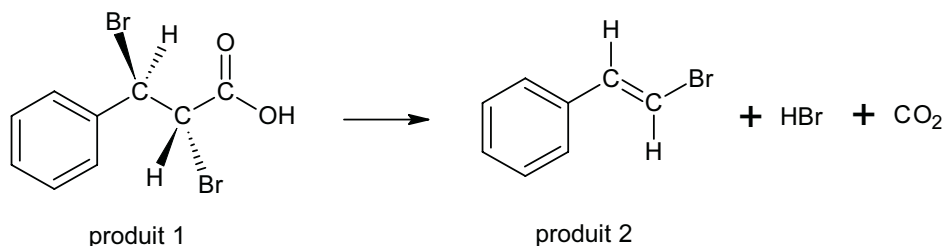
Pour le C_2 , il faut prendre garde au fait que le dernier substituant (l'atome d'hydrogène) est placé vers l'avant. Il faut donc que l'observateur se place derrière le carbone asymétrique. La configuration de ce carbone apparaît comme étant *S*.

Pour le C_3 , la configuration est *R*.

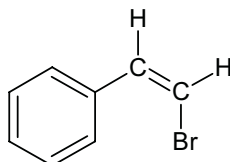
- b. Le mécanisme est classiquement celui d'une dihalogénéation sur une double liaison $C=C$ se produisant en anti.



- c. L'observation de la structure du produit 2 nous indique que le gaz formé est du dioxyde de carbone CO_2 .



- d. Le β -bromostryrène correspond à un isomère (*E*) autour de la double liaison $C=C$.
Le stéréoisomère non odorant correspond donc à l'isomère (*Z*) :



Index

- acide
 - tartrique, 149
- addition, 158, 165
 - électrophile, 158
 - radicalaire, 161
- affinité chimique, 14
- azéotrope, 47
- butane, 155
- caoutchouc, 167
- carbanion, 162
- carbone
 - asymétrique, 144
- chlore, 170
- cholestérol, 153
- cis, 157
- composé défini, 49
- composé halogéné, 173
- conformation, 145, 155
- conformère, 155
- constante d'équilibre K , 15
- courbe
 - d'ébullition, 48
 - de refroidissement, 46
 - de rosée, 48
- dérivé halogéné, 145
- diagramme homoazéotrope, 47
- diastéréoisomère, 145, 157
- distillation fractionnée, 48
- domaine
 - d'existence, 128
 - d'immunité, 128
 - de corrosion, 128
 - de passivation, 128
- effet
 - anti-Markovnikov, 161
 - Karasch, 161
- électrolyse, 106
- énantiomère, 143
- enthalpie libre molaire partielle, 1
- équilibre, 1
 - céto-énolique, 18
- estérification, 19
- eutectique, 49
- exo6.2, 147
- exo6.3, 148
- Gibbs-Duhem, 1
- glucose, 149, 155
- halogénéation, 160
- hétéroazéotrope, 47
- hydratation, 159
- hydrohalogénéation, 158
- identité d'Euler, 1
- iode, 170
- ion
 - halogénium, 160
- isoleucine, 152
- isomérisation
 - de chaîne, 143
 - de fonction, 143
 - de position, 143
 - plane, 143
- loi
 - d'action de masse, 14
 - de Le Châtelier, 16
 - de modération, 15
 - de Van't Hoff, 15
- mélange zéotrope, 46
- molécule chirale, 144
- Newmann, 148
- osmométrie, 4
- péroxyde, 161
 - de benzoyle, 165
- polyacrylamide, 163
- polyéthylène, 163
- polymère, 4, 162
 - atactique, 162
 - isotactique, 162
 - syndiotactique, 162
- polymérisation
 - anionique, 162
- polyméthacrylate de méthyle, 163
- olypopylène, 163
- polystyrène, 163
- polyvinyle chlorure, 163

pression osmotique, 10

règle

 d'Ingold, 158

 de Cahn, 144, 158

 de Markovnikov, 160, 172

 de Prelog, 158

 Ingold, 144

 Prelog, 144

relation de Nernst, 105

rétinal, 152

solubilité, 6

stéréoisomère, 143

tacticité, 162

terpène, 166

théorème

 de Gibbs-Konovalov, 48

 des moments, 51

trans, 157

TOUS LES EXERCICES DE CHIMIE MP-PSI-PT

Pour assimiler le programme, s'entraîner
et réussir son concours

Ce livre **d'exercices corrigés** est destiné aux élèves de deuxième année des classes préparatoires MP-PSI-PT. Il propose un entraînement complet et progressif pour toute l'année.

Dans chaque chapitre :

- **Des rappels de cours synthétiques** formulés sous forme de questions pour réviser les notions clés.
- **Des exercices d'assimilation rapide et d'approfondissement.**
- **Des extraits d'annales** de concours récents.
- **Des corrigés complets**, où la résolution est détaillée étape par étape et où sont indiquées les **méthodes utilisées**.

Entièrement rédigé après la mise en place du nouveau programme, cet ouvrage est conçu pour accompagner les élèves durant la deuxième année de classe préparatoire et jusqu'à la **révision des oraux des concours**.

Les candidats aux concours du CAPES et de l'Agrégation pourront également y trouver une aide précieuse pour leur préparation.

Simon Beaumont
est professeur au lycée
Notre-Dame-de-la-Paix à Lille