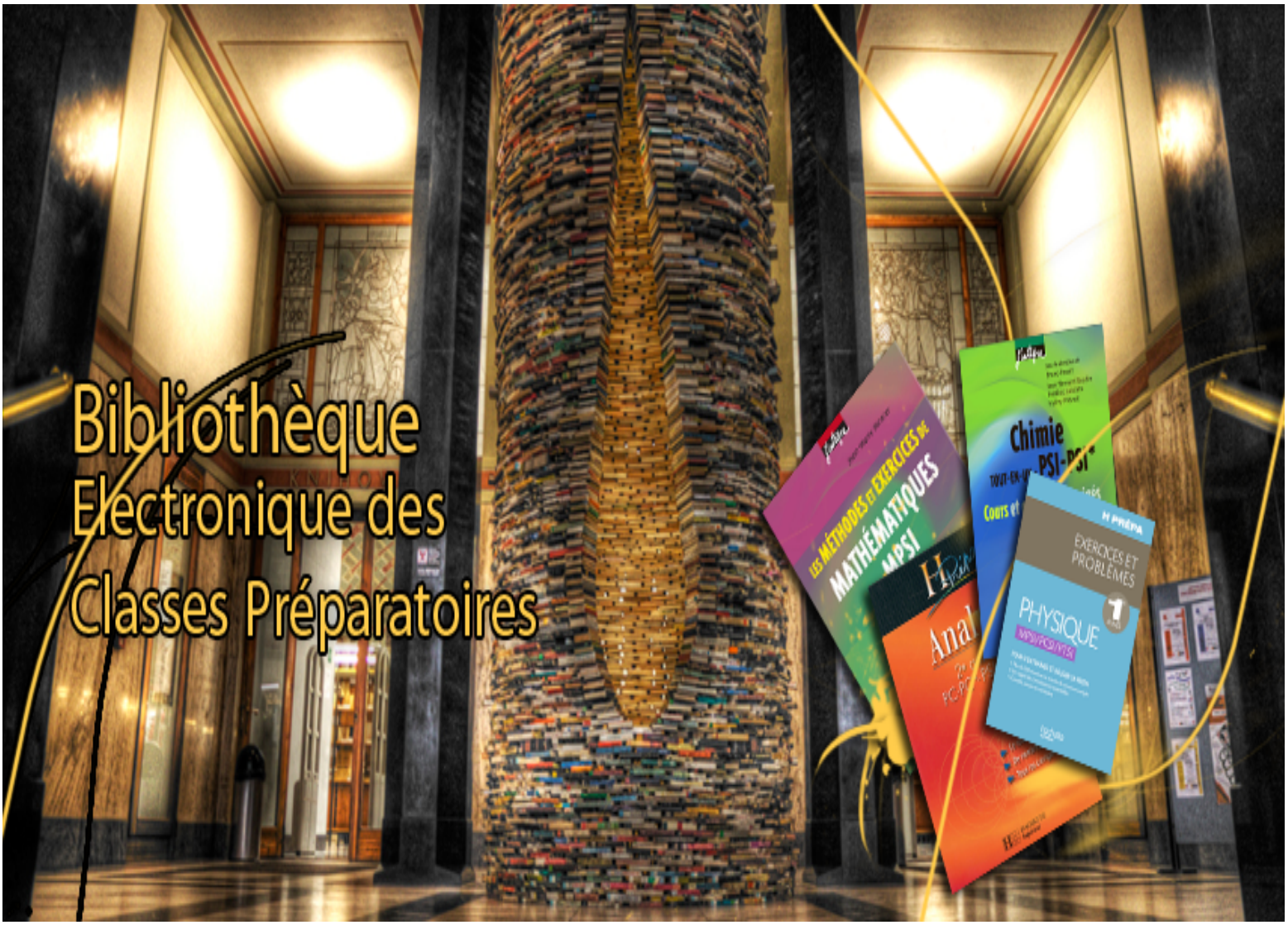


Visiter notre Forum : http://prepa-book.forummaroc.net/

Visiter notre page :
https://www.facebook.com/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa

***

| Classe | prépa

MP MP*
PT PT*

| Chimie |

Sous la direction de :

Pascal Frajman

Professeur de chaire supérieure
en classes préparatoires
au lycée Saint-Louis à Paris

Alain Demolliens

Professeur de chaire supérieure
en classes préparatoires
au lycée Carnot à Dijon

Corinne Gauthier

Professeur agrégé hors classe
en classes préparatoires
au lycée Carnot à Dijon

© Nathan, *classe prépa*

Nathan

Cet ouvrage fait partie de la collection « Classe prépa », une collection d'ouvrages simples et accessibles couvrant l'ensemble des programmes des classes préparatoires aux Grandes Écoles scientifiques.
Élaborée pour aider les élèves à surmonter leurs difficultés, cette collection est basée sur une approche pragmatique des programmes. Ainsi, chaque chapitre est constitué de cinq rubriques :

- **Retenir l'essentiel** qui reprend les notions indispensables du cours et indique des conseils pour éviter les erreurs les plus fréquentes ;
- **Avant la colle** qui regroupe des QCM et des exercices d'application immédiate pour vérifier les connaissances ;
- **Savoir résoudre les exercices** qui, sur la base d'exercices « classiques », permet aux élèves de développer les méthodes indispensables en prépa : analyse de l'énoncé, démarche à suivre, réflexes à acquérir…
- **S'entraîner** qui regroupe par ordre de difficultés croissantes une batterie d'exercices ;
- **Corrigés** où l'ensemble des exercices sont corrigés en détails et commentés.

© Nathan, *classe prépa*

Crédit photographique
Plats II et III de couverture : © Matthieu Bonnet et Jean Charbonnel

Coordination éditoriale : Patrick Gonidou
Composition : Alpha-Edit
Couverture : Marie-Astrid Bailly-Maître
Maquette intérieure : Thierry Méléard

© Nathan, 2008 - ISBN 978-2-09-160748-1

Avant-propos

Cet ouvrage propose un cours, des exercices et des problèmes de chimie. Il se conforme au programme officiel de 2004 des Classes préparatoires MP-MP* et PT-PT*. De très faibles différences existent entre les programmes de ces classes ; elles sont mises en évidence en marge du texte.

De nombreux étudiants éprouvent des difficultés en chimie générale car la connaissance du cours (forcément nécessaire) n'est pas toujours gage de réussite dans l'appréhension des exercices ou problèmes. De plus, la compréhension des phénomènes est souvent tributaire des valeurs numériques des calculs effectués. Ainsi, bien souvent, c'est la maîtrise des méthodes de résolution qui prévaut. C'est pourquoi, même si la chimie n'est pas la matière de prédilection dans votre classe, l'acquisition de bonnes méthodes peut vous permettre d'obtenir de précieux points dans cette matière lors des épreuves de concours.

C'est la raison pour laquelle, conformément à l'esprit de cette collection, nous n'avons pas cherché à faire un cours exhaustif, mais plutôt à guider pas à pas l'étudiant dans la résolution d'exercices et d'extraits de problèmes de concours. La longueur de la résolution de certains d'entre eux ne doit pas vous effrayer. Nous avons banni toute formule du genre « on peut montrer que… » et chaque calcul a été mené à son terme ligne après ligne. Enfin, nous nous sommes efforcés, autant que faire se peut, de justifier le choix des méthodes utilisées afin que celles-ci n'apparaissent pas comme une « ruse de sioux ! » ; dans certains cas, plusieurs méthodes sont même proposées.

Malgré les efforts apportés à la réalisation de cet ouvrage, un certain nombre d'erreurs ou d'étourderies ont pu se produire. Vos remarques, suggestions et critiques sont les bienvenues en vue d'en améliorer la qualité.

Nous remercions Philippe Fleury pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour ses relectures et ses remarques pertinentes.

Merci aussi à Jean Charbonnel et à Matthieu Bonnet de nous avoir procuré ces belles photos ramenées de leur expédition spéléologique laotienne.

Enfin, un grand remerciement à nos proches, qui se reconnaîtront, pour tout le reste.

Les auteurs

Pascal Frajman

Alain Demolliens

Corinne Gauthier

© Nathan, *classe prépa*

Sommaire

Avant-propos 3

1 Application des principes de la thermodynamique à la réaction chimique

1 - Énergie libre F et enthalpie libre *G* 7
2 - Potentiel chimique 9
3 - Évolution spontanée d'un système fermé en transformation chimique ... 12
4 - Variation des fonctions d'état au cours d'une transformation chimique en système fermé 14
savoir résoudre les exercices 17
s'entraîner 20
corrigés 21

2 Le corps pur

1 - Grandeurs standard relatives à un constituant pur 25
2 - Potentiel chimique d'un corps pur 27
3 - Changement d'état du corps pur 28
savoir résoudre les exercices 32
s'entraîner 38
corrigés 40

3 Diagrammes binaires liquide-vapeur

1 - Variance d'un mélange binaire, théorème des moments chimiques 47
2 - Diagramme d'équilibre isotherme liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal 51
3 - Diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un mélange binaire 52
savoir résoudre les exercices 60
s'entraîner 76
corrigés 79

4 Les grandeurs standard de réaction

1 - Calculs des grandeurs standard de réaction à 298 K 89
2 - Calculs des grandeurs standard de réaction en fonction de la température *T* 92
3 - Constante d'équilibre thermodynamique 93
savoir résoudre les exercices 96
s'entraîner 105
corrigés 107

5 Sens d'évolution d'un système chimique et composition finale

1 - Affinité chimique et sens d'évolution d'un système chimique 115
2 - Utilisation de l'affinité chimique 116
3 - Système en fin d'évolution 118
savoir résoudre les exercices 122
s'entraîner 133
corrigés 137

6 Déplacement ou rupture de l'équilibre chimique

1 - Cadre de l'étude 149
2 - Modification d'un paramètre physique du système 150

© Nathan, *classe prépa*

3 - Transformation chimique modélisée par plusieurs équations de réaction ... 151
savoir résoudre les exercices ... 153
s'entraîner ... 165
corrigés ... 169

7 Diagrammes d'Ellingham

1 - Construction ... 177
2 - Domaines de stabilité de l'oxyde et du métal ... 179
3 - Utilisation des diagrammes d'Ellingham ... 182
savoir résoudre les exercices ... 186
s'entraîner ... 196
corrigés ... 201

8 Oxydoréduction en solution aqueuse, piles et électrolyses

1 - Cellule galvanique ou cellule électrochimique ... 211
2 - Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction d'un couple ... 214
3 - Étude d'une pile électrochimique ... 215
4 - Électrolyse ... 216
5 - Dosage potentiométrique ... 217
savoir résoudre les exercices ... 220
s'entraîner ... 232
corrigés ... 236

9 Diagrammes potentiel-pH

1 - Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH ... 243
2 - Diagramme potentiel-pH de l'eau ... 248
3 - Diagramme potentiel-pH de l'élément fer ... 249
4 - Élaboration du zinc par hydrométallurgie ... 250
savoir résoudre les exercices ... 254
s'entraîner ... 281
corrigés ... 285

10 Courbes intensité-potentiel – Corrosion

1 - Courbes intensité-potentiel ... 293
2 - Présentation des phénomènes de corrosion ... 299
3 - Le métal est-il corrodé ? ... 302
4 - Protection contre la corrosion ... 305
savoir résoudre les exercices ... 309
s'entraîner ... 316
corrigés ... 318

Index ... 325

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

1 Application des principes de la thermodynamique à la réaction chimique

1 Énergie libre *F* et enthalpie libre *G*

Le premier principe de la thermodynamique permet d'aborder les effets thermiques associés à la réaction chimique ; le second permet d'étudier les critères d'évolution du système.

1.1. Les trois principes de la thermodynamique

Du cours de physique de première année on peut se rappeler qu'à tout système thermodynamique, on peut associer deux fonctions d'état extensives du système : **l'énergie interne *U*** et **l'entropie *S***. Lors d'une transformation, les variations des fonctions d'état entre l'état initial et l'état final ne dépendent pas du chemin suivi.

PREMIER PRINCIPE : la variation de la fonction d'état énergie interne, U, d'un système entre deux états d'équilibre, est égale à la somme des énergies échangées avec le milieu extérieur. Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q + \delta W'$.

- δW est le travail des forces s'exerçant sur le système au cours de la transformation élémentaire.
- δQ est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation élémentaire.
- $\delta W'$ comprend les énergies échangées sous une autre forme (électrique, lumineuse par exemple) au cours de la transformation élémentaire.

Dans les premiers chapitres, nous nous limitons au cas où les seules énergies W et Q sont échangées. On a alors, pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$.

DEUXIÈME PRINCIPE : S, l'entropie, est une fonction d'état dont la variation lors d'une transformation élémentaire est la somme de deux termes : $dS = \delta S_e + \delta S_c$.
- $\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible ;
- $\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible.

© Nathan, *classe prépa*

• δS_e est due aux échanges thermiques avec le milieu extérieur. Cette grandeur, positive, négative ou nulle, est liée au transfert thermique du système en relation avec une seule source de chaleur à la température T_e :

$$\boxed{\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e}}$$

• δS_c est liée au caractère irréversible de la transformation, cette grandeur est nulle dans le cas d'une transformation réversible et le second principe impose $\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible. Ainsi, on a obligatoirement :

$$\boxed{\delta S_c \geqslant 0}$$

Il vient : $\delta Q = T_e \mathrm{d}S - T_e \delta S_c$.

D'un point de vue microscopique, une augmentation de l'entropie s'interprète par une augmentation du désordre du système.

TROISIÈME PRINCIPE : à la température de 0 K, l'entropie des corps purs, parfaitement cristallisés dans leur forme stable est nulle.

Une conséquence de ce troisième principe est que l'entropie d'un corps pur est toujours positive.

1.2. Application aux systèmes chimiques fermés

• Les systèmes chimiques ont les propriétés suivantes :

– la pression et la température sont uniformes dans tout le système. On appellera P la pression du système et T sa température ;

– les équilibres thermiques et mécaniques sont réalisés ;

– chaque phase est uniforme en composition ;

– les compressions et les détentes peuvent être représentées par le modèle quasi statique. Le travail reçu par le système est alors $\delta W = -P_{ext}\mathrm{d}V$ où P_{ext} est la pression associée à la force des contraintes extérieures.

• Dans ces conditions, l'expression de la forme différentielle de l'énergie interne est :

$$\mathrm{d}U = \delta Q - P_{ext}\mathrm{d}V \Longleftrightarrow \mathrm{d}U = T_e \mathrm{d}S - T_e \delta S_c - P_{ext}\mathrm{d}V.$$

L'équilibre thermique étant réalisé $T = T_e$ et $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - T\delta S_c - P_{ext}\mathrm{d}V$.

U étant une fonction d'état, on peut choisir un chemin réversible pour calculer $\mathrm{d}U$.

Si la transformation est réversible $P_{ext} = P$ et $\delta S_c = 0$, il vient :

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V}$$

Cette relation est la relation fondamentale pour un système fermé de composition constante.

Remarques

• Pour une transformation quasi statique réversible, $P_{ext} = P$ avec P pression du système.

• Dans certains cas, il peut y avoir une autre forme de travail, par exemple le travail électrique dans le cas d'une pile.

1.3. Enthalpie libre

1.3.1. Définition

On définit alors une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs, qui pourra rendre compte des deux principes de la thermodynamique. C'est une grandeur extensive, dimensionnée ; l'unité est le joule (J).

$$\boxed{\textbf{Enthalpie libre } G : G = H - TS.}$$

Rappel

H est l'enthalpie du système :
$H = U + PV$ et
$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$.

© Nathan, *classe prépa*

1.3.2. Différentielle de G pour un système fermé de composition constante

Compte tenu de l'expression de dU établie pour un système fermé de composition constante au paragraphe **1.2.**, on a :

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

G est la fonction d'état de choix quand une transformation se déroule à pression et température constantes.

$$\boxed{\textbf{Conséquences : } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S}$$

2 Potentiel chimique

2.1. Définition

2.1.1. Cas du corps pur

Remarque

Pour un corps pur, on convient de mettre une étoile en exposant aux grandeurs caractéristiques.

Soit n la quantité de matière du constituant M corps pur dans la phase ϕ et G l'enthalpie libre du système dans cette phase, par définition, **le potentiel chimique** du constituant M dans cette phase est : $\boxed{\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}}$.

C'est une grandeur dimensionnée ; son unité est le joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).
Le potentiel chimique d'un corps pur s'identifie à son enthalpie libre molaire.
Conséquence importante :

> L'enthalpie libre d'un système mettant en jeu une quantité de matière n d'un corps pur est donnée par la relation : $G = n\mu^*$.

2.1.2. Cas d'un constituant d'un mélange

Soit n_i la quantité de matière du constituant M_i dans la phase ϕ et G l'enthalpie libre du système dans cette phase, par définition, **le potentiel chimique** du constituant M_i dans cette phase est : $\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}}$

C'est une grandeur dimensionnée ; son unité est le joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).
Le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange s'identifie à son enthalpie libre molaire partielle.

> Définition : Soient un mélange homogène (une phase) et X une grandeur extensive, on appelle **grandeur molaire partielle** relative au constituant i, la grandeur intensive $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$.

© Nathan, *classe prépa*

Conséquence importante :

L'enthalpie libre d'un système mettant en jeu N constituants est donnée par la relation : $G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$.

2.2. Influence de la pression et de la température sur le potentiel chimique

2.2.1. Cas du corps pur

$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S^*$ avec S^* entropie molaire du constituant et $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*$ avec V^* volume molaire du constituant.

On négligera l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée.

2.2.2. Cas d'un constituant d'un mélange

$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_{j \neq i}} = -S_i$ avec S_i entropie molaire partielle du constituant i et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_{j \neq i}} = V_i$ avec V_i volume molaire partiel du constituant i.

On négligera l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée.

© Nathan, *classe prépa*

2.3. Expression du potentiel chimique d'un constituant M_i dans la phase ϕ

2.3.1. Cas du gaz parfait pur

Soit μ^* le potentiel chimique d'un gaz parfait pur sous la pression P à la température T. La relation $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*$ associée à la loi des gaz parfait $PV = nRT$ conduit à $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$. En séparant les variables μ^* et P et en intégrant entre P^0 (pression choisie conventionnellement) et P pour la variable P, et entre μ^0 et μ^* pour la variable μ^*, il vient $\int_{\mu^0(T)}^{\mu^*(P,T)} d\mu^* = RT \int_{P^0}^{P} \frac{dP}{P} \Longleftrightarrow \mu^*(P, T) - \mu^0(T) = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur sous la pression P à la température T est donnée par la relation : $\mu^*(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$.

$\mu^0(T)$ est **le potentiel chimique standard** du gaz parfait pur, c'est une grandeur tabulée. Son unité est le $J \cdot mol^{-1}$.

2.3.2. Cas général

De façon générale, le potentiel chimique d'un constituant M_i est lié à son activité a_i par la relation $\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(a_i)$.

$\mu_i^0(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce M_i, c'est une grandeur tabulée. Son unité est le $J \cdot mol^{-1}$.

2.3.3. Expression du potentiel chimique

Remarque
Pour un gaz parfait, $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

Nous utiliserons les valeurs suivantes des activités et donc du potentiel chimique.

Gaz parfait pur sous la pression P	$a_i = \frac{P}{P^0}$	Rapport de la pression du gaz pur à la pression de référence $P^0 = 1$ bar.	$\mu^*(P, T) = \mu^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
Constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	Rapport de la pression partielle du gaz à la pression de référence $P^0 = 1$ bar.	$\mu_i(P, T, n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$
Corps pur condensé (liquide pur ou solide pur)	$a_i = 1$	La valeur de 1 est rigoureuse si $P = P^0 = 1$ bar, elle n'est qu'approchée si $P \neq P^0$.	$\mu^*(T) = \mu^0(T)$
Constituants d'un mélange condensé idéal	$a_i = x_i$	Fraction molaire du constituant M_i dans le mélange.	$\mu_i(T, n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(x_i)$
Solvant (solution diluée)	$a_i = 1$	1	$\mu(T) = \mu^0(T)$
Soluté dilué (solution idéale)	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$	Rapport de la concentration du soluté à la concentration de référence $C^0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$	$\mu_i(T, C_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$

Remarque
Dans le cadre du programme, tous les systèmes étudiés seront idéaux.

La fraction molaire, notée x_i, du constituant i dans la phase φ est définie par :
$x_i = \frac{\text{quantité de matière de } i \text{ dans la phase } \varphi}{\text{quantité de matière totale dans la phase } \varphi} = \frac{n_i}{n_{T,\varphi}}$ La pression partielle d'un gaz est $P_i = x_i P$.

2.4. États standard

2.4.1. Définition

L'état standard d'un constituant est l'état pour lequel son potentiel chimique μ est égal à son potentiel chimique standard μ^0.

L'état standard se rapporte toujours à la pression de référence $P^0 = 1$ bar.

Il existe autant d'états standard que de température. On parle toujours d'état standard à la température T.
Pour un constituant donné, l'état standard peut être réel ou fictif. On peut aussi bien envisager l'état standard de l'eau liquide à 300 K que l'état standard de l'eau gaz à 300 K. Dans le premier cas, il s'agit d'un état réel, dans le second d'un état fictif.

© Nathan, *classe prépa*

2.4.2. État standard d'un constituant gazeux

L'état standard d'un constituant gazeux pur ou en mélange, à une température T, est l'état de ce constituant pur, à l'état gazeux, se comportant comme un gaz parfait à la température T et sous la pression de référence P^0.

2.4.3. État standard d'un constituant en phase condensée

L'état standard à une température T d'un constituant dans un mélange solide ou liquide ou d'un constituant condensé pur ou du solvant, est l'état de ce constituant pur, dans l'état physique considéré, à la température T et sous la pression de référence P^0.

3 Évolution spontanée d'un système fermé en transformation chimique

3.1. Différentielle de l'enthalpie libre

Pour un système comportant N constituants, les fonctions d'état du système dépendent aussi des variables de composition du système, c'est-à-dire des quantités de matière n_i des différents constituants.

En particulier, l'enthalpie libre du système est une fonction des variables T, P et n_i ; sa différentielle est donnée par $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$.

Cette relation est fondamentale pour les systèmes de composition variable.

3.2. Système fermé siège d'une transformation chimique

Rappel
ν_i est compté positivement s'il se réfère à un produit, négativement s'il se réfère à un réactif.

On considère un système de N constituants siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$. Le système est en équilibre thermique avec le milieu extérieur $(T = T_{\text{ext}})$, ainsi qu'en équilibre mécanique avec le milieu extérieur $(P = P_{\text{ext}})$.

Le système étant fermé, la variation des quantités de matière est uniquement liée à l'avancement de la réaction par la relation $\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$.

Le système étant de composition variable $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$.

Or, $\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)\mathrm{d}\xi$.

Il vient $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)\mathrm{d}\xi$ relation (1).

Par ailleurs, $\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$.

En utilisant l'expression de $\mathrm{d}U$ établie au § 1.2. $(\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - T\delta S_{\text{c}} - P_{\text{ext}}\mathrm{d}V)$, il vient :

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S - T\delta S_{\text{c}} - P_{\text{ext}}\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\Longleftrightarrow \mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T - T\delta S_{\text{c}} - P_{\text{ext}}\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V.$$

© Nathan, *classe prépa*

Or, $P_{ext} = P$ d'où :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c \qquad (2)$$

Les relations (1) et (2) montrent que dans le cadre de notre étude (système fermé soumis aux seules forces de pression en transformation chimique), la création d'entropie est quantitativement liée à l'irréversibilité due à la transformation chimique spontanée. En effet :

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi = -T\delta S_c \Longleftrightarrow \left(-\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi = T\delta S_c.$$

Attention
L'expression de $\mathcal{A}$ fait intervenir les nombres stœchiométriques algébriques, celle de G, les quantités de matière des différents constituants du système.

On pose $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$. $\mathcal{A}$ est appelée **affinité chimique** du système et $\mathcal{A}\,d\xi = T\delta S_c$.

- $\mathcal{A}$ est une grandeur dimensionnée, son unité est le joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).
- Si l'évolution est spontanée, la transformation est irréversible : $\delta S_c > 0$.
- Si le système est à l'équilibre chimique, la transformation est réversible : $\delta S_c = 0$.

3.3. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en transformation chimique

3.3.1. Cas général

$\mathcal{A} > 0$ $(\Longrightarrow d\xi > 0) \Longleftrightarrow$ évolution du système dans le sens direct $\longrightarrow$.
$\mathcal{A} < 0$ $(\Longrightarrow d\xi < 0) \Longleftrightarrow$ évolution du système dans le sens indirect $\longleftarrow$.
$\mathcal{A} = 0 \Longleftrightarrow$ le système est à l'équilibre chimique.

Ces résultats fondamentaux feront l'objet du chapitre 5.

3.3.2. Évolution d'un système chimique fermé à pression et température constantes

C'est le cas le plus rencontré pour les transformations chimiques. De nombreuses transformations se déroulent sous la pression atmosphérique et dans un thermostat.
La pression et la température étant connues, l'enthalpie libre G est la fonction d'état de choix pour décrire le système. On reprend les relations (1) et (2) établies au § 3.2 :

Remarque
Les indices P, T rappellent que les relations établies ne sont valables que pour des transformations à pression et température constantes.

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi = VdP - SdT - \mathcal{A}\,d\xi.$$

La pression et la température étant constantes, il vient $dG_{P,T} = -\mathcal{A}\,d\xi$. On peut écrire un autre critère d'évolution, à savoir :

$$\boxed{dG_{P,T} \leqslant 0}$$

À pression et température constantes, le système ne peut évoluer que dans le sens d'une diminution de son enthalpie libre et, à l'équilibre $dG_{P,T} = 0$.
Le corollaire des résultats précédents est que si l'on veut réaliser une transformation dans le sens $dG_{P,T} > 0$, il faudra obligatoirement fournir de l'énergie $\delta W' > 0$ (par exemple une énergie électrique dans le cas d'une électrolyse) et on aura :

Attention
On sera, dans les chapitres suivants, amené à utiliser $\mathcal{A}\,d\xi \geqslant 0$ et $dG_{P,T} \leqslant 0$; on veillera à ne pas se tromper dans les signes !

$$\boxed{dG_{P,T} \leqslant \delta W'}$$

© Nathan, *classe prépa*

3.4. Condition d'équilibre d'un corps pur au changement de phase

On peut montrer que si une espèce chimique est présente dans plusieurs phases (solide, liquide, gaz) alors, à l'équilibre thermodynamique du système, son potentiel chimique est le même dans toutes les phases.

> Le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases d'un système à l'équilibre.

3.5. Variance

3.5.1. Définition

> La variance d'un système physico-chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système.

On distingue deux types de paramètres intensifs descriptifs du système :

• **paramètres physiques** : on considère systématiquement deux paramètres physiques : le pression totale P et la température T.
Remarque : Il est habituellement admis que la pression totale doit être connue même si sa valeur est sans influence sur l'état d'équilibre du système (comme pour un équilibre en phase condensée par exemple).

• **paramètres de composition de phases** : la composition d'une phase donnée peut être décrite par les fractions molaires $x_i = \dfrac{n_i}{\sum_i n_i}$ ou, s'il s'agit de constituants en phase gaz, par les pressions partielles P_i.

3.5.2. Calcul explicite

La méthode la plus simple, *a priori*, pour calculer la variance est de faire la différence entre le nombre de paramètres intensifs et le nombre de relations indépendantes qu'il existe entre eux :

> Variance = nombre de paramètres intensifs indépendants – nombre de relations indépendantes entre eux.

4 Variation des fonctions d'état au cours d'une transformation chimique en système fermé

4.1. Transferts thermiques

Remarque
$Q_P = \Delta H$

Nous rappelons juste les résultats du cours de première année. Pour un système siège d'une transformation chimique à la température T constante, modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$:

© Nathan, *classe prépa*

Si la transformation se déroule à pression constante, la quantité de chaleur échangée par le système entre l'état d'avancement nul et l'état d'avancement ξ vaut $Q_P = \xi \Delta_r H^0(T)$.

Si le système en transformation chimique libère de la chaleur, Q est négatif, la transformation est exothermique.
Si le système en transformation chimique reçoit de la chaleur, Q est positif, la transformation est endothermique.

4.2. Variation d'enthalpie libre

Attention
Les potentiels chimiques dépendent de la composition du système : $\mu_{i(\text{état } 1)} \neq \mu_{i(\text{état } 2)}$.

Pour un système passant de l'état 1 d'enthalpie libre G_1 à l'état 2 d'enthalpie libre G_2, la variation d'enthalpie libre ΔG est donnée par $G_2 - G_1$:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \sum_i n_{i(\text{état } 2)} \mu_{i(\text{état } 2)} - \sum_i n_{i(\text{état } 1)} \mu_{i(\text{état } 1)}$$

4.3. Variation d'entropie

Pour calculer la variation d'entropie, il suffit d'utiliser la définition de l'enthalpie libre : $G = H - TS$. On a alors :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 21

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

1 $\mathcal{A} = \sum_i n_i \mu_i$.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

2 La condition d'évolution d'un système chimique pour une transformation à pression et température constantes est $dG \geqslant 0$.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3 Donner l'expression de la différentielle de G pour un système comportant N constituants M_i.

Que devient cette expression lorsque le système est fermé et siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$?

4 Établir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur sous la pression P à la température T.

5 Énoncer et redémontrer le critère général d'évolution d'un système fermé siège d'une transformation chimique. On supposera que le système est soumis aux seules forces de pression et que les équilibres thermiques et mécaniques sont réalisés.

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 21

1 Pour un système fermé constitué d'un corps pur présent dans deux phases α et β en équilibre, démontrer que le potentiel chimique du corps pur est le même dans les deux phases.

2 Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur. La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$CO\,(g) + 2\,H_2\,(g) = CH_3OH\,(g).$$

On donne à 650 K, température à laquelle s'effectue la transformation :

$\Delta_r H^0(650) = -96{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Calculer la quantité de chaleur échangée par le système lors de la formation à pression constante de 1 tonne de méthanol.

Données : $M(C) = 12\ g \cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H) = 1\ g \cdot mol^{-1}$.

3 On considère un réacteur maintenu à 100 °C sous une pression $P = 2$ bar. Le réacteur contient 2 moles d'un mélange équimolaire de deux liquides A et B. Les deux liquides sont non miscibles et ils réagissent totalement pour former un gaz C considéré comme parfait selon l'équation de réaction : A + B = C. Tous les constituants sont parfaits.

Calculer la variation d'enthalpie libre du système ΔG au cours de la transformation.

Données : à 100 °C :

$\mu_A^0 = \mu_B^0 = 10{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

et $\mu_C^0 = 1{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$.

© Nathan, *classe prépa*

1 – Réaction de formation d'un métal-carbonyle

On enferme dans un réacteur maintenu à 320 K, 0,1 mole de Fe et 1,0 mole de CO. La transformation chimique totale modélisée par l'équation de réaction :
$Fe(s) + 5CO(g) = Fe(CO)_5(\ell)$ se produit.
On donne à 320 K : $\Delta_r H^0 = -220\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
$\mu^0(Fe(CO)_5(\ell)) - 5\mu^0(CO(g)) - \mu^0(Fe(s)) = -5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 Calculer la quantité de chaleur échangée par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P = 1{,}0$ bar.

2 Calculer le travail échangé par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P = 1{,}0$ bar.

3 Calculer les variations des fonctions d'état ΔH, ΔG et ΔS au cours de cette transformation réalisée dans un réacteur maintenu à la pression $P = 2{,}0$ bar.

résolution méthodique

1

Pour une réaction à température et pression constantes, la quantité de chaleur échangée par le système entre l'état initial d'avancement 0 et l'état final d'avancement ξ est $Q_P = \xi\Delta_r H^0(T)$.

La transformation se déroule à température et pression constantes : $Q_P = \xi\Delta_r H^0(T)$.
On détermine l'avancement de la réaction dans l'état final en faisant un tableau d'avancement.

	$Fe(s)$	$+\ 5\ CO(g)$	$= Fe(CO)_5(\ell)$
État initial (en mol)	0,1	1,0	0
État intermédiaire (en mol)	$0{,}1 - \xi$	$1{,}0 - 5\xi$	ξ
État final (en mol)	0	0,5	0,1

Le fer est le réactif en défaut et la réaction est totale : $\xi_{max} = 0{,}1$ mol.
A.N. : $\boldsymbol{Q_P = -22}$ **kJ**.

Attention aux unités : l'unité de Q est le joule (J)
$Q < 0$, la réaction chimique est exothermique.

2

Le système est soumis aux seules forces de pression et on suppose l'équilibre mécanique réalisé :
$P_{ext} = P_{système} = P$ d'où $\delta W = -PdV$.
La variation de volume est due aux seuls gaz.
L'équilibre thermique est réalisé : $T_{ext} = T_{système} = T$.

© Nathan, *classe prépa*

La pression du système étant constante, $W = -P(V_F - V_I)$.

Les volumes sont calculés à partir de la loi des gaz parfaits : $PV = nRT \iff V = \frac{nRT}{P}$

avec n quantité de matière en phase gaz. On a donc : $\boxed{W = -(n_{F,\,gaz} - n_{I,\,gaz})RT}$

Dans le système international d'unités pour la loi des gaz parfaits, la température est exprimée en kelvin (K). $T(K) = \theta(°C) + 273$ ou $T(K) = \theta(°C) + 273{,}15$ suivant la précision donnée à la température.

A.N. : $W = -(0{,}5 - 1{,}0) \times 8{,}314 \times 320 = 1\,330$ J ; $\boldsymbol{W = 1}$ **kJ**.

3

La transformation étudiée est isobare, la variation d'enthalpie du système est égale à la quantité de chaleur échangée par le système.
La quantité de chaleur échangée par le système ne dépend pas de la pression à laquelle a lieu la transformation. Elle ne dépend que de l'avancement et de la température à laquelle s'effectue la transformation.

La transformation est isobare : $\boxed{\Delta H = Q_P}$

A.N. : $\boldsymbol{\Delta H = -22}$ **kJ**. (*cf.* **1**).

Pour calculer ΔG, il faut calculer l'enthalpie libre du système dans l'état initial G_I et dans l'état final G_F.
L'enthalpie libre d'un système peut se calculer à partir des potentiels chimiques : $G = \sum_i n_i \mu_i$.

Calculons G_I : $G_I = 1{,}0\mu_{CO,\,I} + 0{,}1\mu_{Fe,\,I}$

CO est un gaz assimilé à un gaz parfait,

$\mu_{CO,\,I} = \mu^0_{CO}(T) + RT\ln\left(\frac{P_{CO,\,I}}{P^0}\right) = \mu^0_{CO}(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$ car le monoxyde de carbone est le seul gaz du milieu et P est la pression du système dans l'état initial.

Fe(s) constitue une phase condensée pure, $\mu_{Fe,\,I} = \mu^0_{Fe}(T)$.

Il vient : $G_I = \mu^0_{CO}(T) + 0{,}1\mu^0_{Fe}(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$.

Calculons G_F : $G_F = 0{,}5\mu_{CO,\,F} + 0{,}1\mu_{Fe(CO)_5,\,F}$

$Fe(CO)_5(\ell)$ constitue une phase condensée pure, $\mu_{Fe(CO)_5,\,F} = \mu^0_{Fe(CO)_5}(T)$ et

$\mu_{CO,\,F} = \mu^0_{CO}(T) + RT\ln\left(\frac{P_{CO,\,F}}{P^0}\right) = \mu^0_{CO}(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$ car le monoxyde de carbone est le seul gaz du milieu et la transformation se fait à pression constante.

Il vient : $G_F = 0{,}5\mu^0_{CO}(T) + 0{,}1\mu^0_{Fe(CO)_5}(T) + 0{,}5RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$

$$\Delta G = G_F - G_I = \left(0{,}5\mu^0_{CO}(T) + 0{,}1\mu^0_{Fe(CO)_5}(T) + 0{,}5RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right) - \left(\mu^0_{CO}(T) + 0{,}1\mu^0_{Fe}(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right)$$

© Nathan, *classe prépa*

$$\Longleftrightarrow \Delta G = (0{,}1\mu^0_{Fe(CO)_5}(T) - 0{,}5\mu^0_{CO}(T) - 0{,}1\mu^0_{Fe}(T)) - 0{,}5RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad \boxed{\Delta G = 0{,}1(\mu^0_{Fe(CO)_5}(T) - 5\mu^0_{CO}(T) - \mu^0_{Fe}(T)) - 0{,}5RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)}$$

A.N. : $\Delta G = 0{,}1(-5\,000) + 0{,}5 \times 8{,}314 \times 320 \times \ln\left(\frac{2}{1}\right) = -1\,422$ J ; $\mathbf{\Delta G = -1\ kJ}$.

Pour calculer la variation d'entropie, il suffit d'utiliser la définition de l'enthalpie libre $G = H - TS$. La transformation s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz, donc d'une diminution du désordre, la variation d'entropie du système doit être négative.

$$G = H - TS \Longleftrightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Longleftrightarrow \boxed{\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}}$$

A.N. : $\Delta S = \dfrac{-22\,000 - (-1\,400)}{320} \Longleftrightarrow \mathbf{\Delta S = -64\ J \cdot K^{-1}}$.

On trouve bien une variation d'entropie négative.

en conclusion

Une variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation chimique se détermine en calculant l'enthalpie libre du système dans l'état final et dans l'état initial.

Le signe d'une variation d'entropie est souvent prévisible.

Attention aux unités dans les applications numériques.

© Nathan, *classe prépa*

1 * 5 min

➤ Corrigé p. 22

Préliminaires

Le système réactionnel envisagé est fermé et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar.
Dans la transformation considérée, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0.
Au cours d'une réaction chimique, le système subit une transformation durant laquelle son entropie varie de ΔS, son enthalpie de ΔH et son enthalpie libre de ΔG, et au cours de laquelle il échange une quantité de chaleur Q avec le thermostat. On note par ailleurs S_{cr}, l'entropie créée au cours du processus.

1. a. Exprimer S_{cr} en fonction de ΔS, Q et T_0.

b. Comment s'exprime le second principe de la thermodynamique ?

c. Indiquer en quoi il s'agit d'un principe d'évolution.

2. Démontrer que $\Delta H = Q$.

3. Exprimer ΔG en fonction de T_0 et de S_{cr}.
Que peut-on dire du signe de ΔG ?

2 * 10 min

➤ Corrigé p. 22

Formation de HCl

Certains résultats de l'exercice **1** seront utilisés.
Le système réactionnel envisagé est fermé et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar.
Dans la transformation considérée, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0.
Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène de 1,0 mol de H_2 (g) et de 1,0 mol de Cl_2 (g). Ces deux gaz réagissent de façon totale suivant l'équation de réaction :

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) = 2HCl\,(g)$$

pour laquelle on donne à 298 K :
$\Delta_r H^0 = -185$ kJ · mol^{-1} et
$2\mu^0\,(HCl) - \mu^0\,(H_2) - \mu^0\,(Cl_2) = -191$ kJ · mol^{-1}.

1. Calculer la variation d'enthalpie du système entre l'état initial et l'état final.

2. a. Donner l'expression du potentiel chimique μ_i d'un constituant i, gaz parfait dans un mélange idéal à la température T, à la pression totale P, en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i^0(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température T et de la pression P.

b. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel entre l'état initial et l'état final en fonction des potentiels chimiques standard des différents constituants, de R constante des gaz parfaits et de T_0.

c. Calculer ΔS.

d. En déduire numériquement S_{cr}. Conclure quant à l'origine de la variation d'entropie du système.

3 * 5 min

➤ Corrigé p. 23

Dissociation de N_2O_4 (g)

Certains résultats de l'exercice **1** seront utilisés.
Le système réactionnel envisagé est fermé et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar.
Dans la transformation considérée, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0.
On envisage maintenant la réaction de dissociation du tétraoxyde de diazote en phase gazeuse suivant l'équation de réaction :
$N_2O_4\,(g) = 2NO_2\,(g)$ pour laquelle on donne à 298 K, $\Delta_r H^0 = 57$ kJ · mol^{-1}.
Initialement, le système réactionnel est constitué de 1,00 mol de N_2O_4 (g). L'état final est un état d'équilibre correspondant à un avancement $\xi = 0{,}18$ mol.

1. Calculer la variation d'enthalpie du système entre l'état initial et l'état final.

2. Pour cette transformation, la création d'entropie est $S_{cr} = 3$ J · K^{-1}. En déduire numériquement ΔS. Conclure quant à l'origine de la variation d'entropie du système.

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **b**. $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$.

Attention : cette expression fait intervenir les nombres stœchiométriques ν_i et non les quantités de matière n_i.

2 Réponse **b**. $dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi$

$$= VdP - SdT - \mathcal{A}d\xi.$$

À pression et température constantes, $dG_{P,T} = -\mathcal{A}d\xi$: le critère d'évolution est $dG_{P,T} < 0$.

3 $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$.

Pour un système fermé en transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $dn_i = \nu_i d\xi$, on a alors :

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi.$$

4 Soit μ^* le potentiel chimique d'un gaz parfait pur sous la pression P à la température T.

La relation $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*$ associée à la loi des gaz parfait $PV = nRT$ conduit à $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$.

En séparant les variables μ^* et P et en intégrant entre P^0 et P pour la variable P et entre μ^0 et μ^* pour la variable μ^*, il vient

$$\int_{\mu^0(T)}^{\mu^*(P,T)} d\mu^* = RT\int_{P^0}^{P} \frac{dP}{P}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{\mu^*(P,\ T) - \mu^0(T) = RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)}.$$

5 Considérons l'enthalpie libre G du système en transformation chimique. On a :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c.$$

La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, on a aussi :

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi.$$

En identifiant, il vient :

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi = -T\delta S_c \Longleftrightarrow \left(-\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi = T\delta S_c.$$

On pose $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$. On a donc $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_c$.

Si l'évolution est spontanée, la transformation est irréversible : $\delta S_c > 0 \Longleftrightarrow \mathcal{A}d\xi > 0$.

On pose $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$. On a donc $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_c$

Si l'évolution est spontanée, la transformation est irréversible : $\delta S_c > 0 \Longleftrightarrow \mathcal{A}d\xi > 0$.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

1 Soit un corps pur M en équilibre entre deux phases (α) et (β). Cette transformation peut être modélisée par l'équation de réaction $M(\alpha) = M(\beta)$.
La condition d'équilibre du système est donnée par $\mathcal{A} = 0$ avec $\mathcal{A} = \mu_{M(\alpha)} - \mu_{M(\beta)}$.

Donc, $\boxed{\text{à l'équilibre } \mu_{M(\beta)} = \mu_{M(\alpha)}}$

2 La quantité de chaleur échangée par le système à pression constante lors de la transformation chimique entre l'état d'avancement 0 et l'état d'avancement ξ est donnée par la relation $Q_P = \xi\Delta_r H^0(T)$.

Ici, l'avancement correspond à la quantité de méthanol produite :

$M(CH_3OH) = 32\ g \cdot mol^{-1}$,

$\xi = n(CH_3OH) = \frac{10^6}{32} = 31\ 250$ mol.

A.N. : $Q_P = 31\ 250 \times (-96{,}5) = \mathbf{-3{,}0 \cdot 10^6\ kJ}$.

3 $\Delta G = G_F - G_I$.

$$G_F = \mu_{c,F} = \mu_C^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_F}{P^0}\right)$$

$$= \mu_C^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

car C est le seul gaz et la pression finale du système est P et $G_I = \mu_{A,I} + \mu_{B,I} = \mu_A^0(T) + \mu_B^0(T)$ car A et B constituent deux phases condensées pures.
On a alors :

$$\Delta G = \mu_C^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) - (\mu_A^0(T) + \mu_B^0(T))$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta G = (\mu_C^0(T) - \mu_A^0(T) - \mu_B^0(T)) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)}$$

A.N. :

$$\Delta G = (1\,900 - 10\,000 - 10\,000) + 8{,}314 \times 373\ln\left(\frac{2}{1}\right)$$

$$= -15\,950 \text{ J}$$

$$\Delta G = \mathbf{-16{,}0\ kJ}.$$

S'entraîner

1 **1. a.** $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{cr}}$ avec $S_{\text{échange}}$ l'entropie due aux échanges thermiques avec le milieu extérieur.
Ici, le système est en contact avec un thermostat à la température T_0.
On a donc $S_{\text{échange}} = \dfrac{Q}{T_0}$ et $\boxed{S_{\text{cr}} = \Delta S - \dfrac{Q}{T_0}}$

b. Le second principe de la thermodynamique s'exprime par la relation $\boldsymbol{S_{\text{cr}} \geqslant 0}$.

c. Une transformation spontanée est irréversible et une transformation irréversible s'accompagne d'une création d'entropie. Le fait que pour un système S_{cr} soit strictement positive traduit le caractère spontané de la transformation et donne le sens d'évolution du système.

2. Considérons une transformation monobare entre l'état 1 et l'état 2.

$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$.

Or, d'après l'énoncé $P_1 = P_2 = P_0$.

On a donc, $\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) - P_0(V_2 - V_1)$.

Le premier principe de la thermodynamique nous indique que $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$. Pour calculer cette variation d'énergie interne, choisissons un chemin réversible isobare à la pression P_0 permettant le passage de l'état 1 à l'état 2. Dans ces conditions, le système fermé est soumis aux seules forces de pression et l'équilibre mécanique est réalisé ($P = P_{\text{ext}}$), on en déduit que $W = -P_0(V_2 - V_1)$.

On a donc pour une transformation monobare $\boxed{\Delta H = Q}$

3. $\Delta G = G_2 - G_1 \Leftrightarrow \Delta G = (H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1)$.

Or, $T_1 = T_2 = T_0$. On a donc :

$$\Delta G = G_2 - G_1 \Leftrightarrow \Delta G = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = \Delta H - T_0\Delta S$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = Q - T_0\left(\frac{Q}{T_0} + S_{\text{cr}}\right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta G = -T_0S_{\text{cr}}}$$

Pour une évolution spontanée du système, $\boldsymbol{\Delta G < 0}$.

2 **1.** Dans l'exercice **1**, on a montré que pour une transformation finie monobare $\Delta H = Q$. L'enthalpie est une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi, elle est donc la même que celle d'un système fermé en transformation chimique à pression et température constantes. Pour un tel système, la quantité de chaleur échangée est liée à l'avancement de la réaction par la relation : $\Delta H = \xi\Delta_rH^0(T)$.

On a donc $\boxed{Q = \xi\Delta_rH^0(T)}$ Ici, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et $\xi = 1{,}0$ mol.

A.N. : $\Delta H = 1{,}0 \times (-185)$; $\Delta H = \mathbf{-185\ kJ}$.

2. a. $\boxed{\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\dfrac{P_i}{P^0}\right) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\dfrac{x_iP}{P^0}\right)}$

b. $\Delta G = G_F - G_I$.

$$G_F = 2\mu_F(\text{HCl}) = 2\left(\mu^0(\text{HCl}) + RT_0\ln\left(\frac{P_{\text{HCl, F}}}{P^0}\right)\right).$$

Or dans l'état final, HCl est seul dans sa phase :
$P_{\text{HCl, F}} = P = P^0$. Il vient :

$G_F = 2\mu^0(\text{HCl})$.

$$G_I = \mu_I(H_2) + \mu_I(Cl_2)$$

$$= \mu^0(H_2) + RT_0\ln\left(\frac{P_{H_2,I}}{P^0}\right) + \mu^0(Cl_2) + RT_0\ln\left(\frac{P_{Cl_2,I}}{P^0}\right)$$

$$= \mu^0(H_2) + \mu^0(Cl_2) + RT_0\ln\left(\frac{P_{H_2,I}P_{Cl_2,I}}{(P^0)^2}\right).$$

Or, dans l'état initial, on a un mélange équimolaire de H_2 et de Cl_2 :

$P_{H_2,I} = P_{Cl_2,I} = \dfrac{P}{2} = \dfrac{P^0}{2}$. Il vient :

$$G_I = \mu^0(H_2) + \mu^0(Cl_2) + RT_0\ln\left(\frac{1}{4}\right).$$

© Nathan, *classe prépa*

$$\Delta G = G_F - G_I$$
$$= 2\mu^0(HCl) - \left(\mu^0(H_2) + \mu^0(Cl_2) + RT_0 \ln\left(\frac{1}{4}\right)\right)$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{\Delta G = (2\mu^0(HCl) - \mu^0(H_2) - \mu^0(Cl_2)) + RT_0 \ln(4)}$$

A.N. :

$\Delta G = (-191\ 000) + 8{,}314 \times 298 \times \ln(4) \approx -187\ 600$ J ;

$\Delta G = \mathbf{-187{,}6\ kJ}$.

c. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Longleftrightarrow \boxed{\Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T}}$

A.N. : $\Delta S = \mathbf{9\ J \cdot K^{-1}}$.

d. Dans l'exercice **1**, on a établi que $\Delta G = -T_0 S_{cr}$.

A.N. : $S_{cr} = \mathbf{630\ J \cdot K^{-1}}$.

La principale source de variation d'entropie est l'échange thermique.

3 **1.** Dans l'exercice **1**, on a montré que pour une transformation finie monobare $\Delta H = Q$. L'enthalpie est une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi, elle est donc la même que celle d'un système fermé en transformation chimique à pression et température constantes. Pour un tel système, la quantité de chaleur échangée est liée à l'avancement de la réaction par la relation : $\Delta H = \xi \Delta_r H^0(T)$.

On a donc $\boxed{Q = \xi \Delta_r H^0(T)}$ Ici, $\xi = 0{,}18$ mol.

A.N. : $\Delta H = 0{,}18 \times 57$; $\Delta H = \mathbf{10\ kJ}$.

2. Dans l'exercice **1**, on a montré que :

$$S_{cr} = \Delta S - \frac{Q}{T_0} \Longleftrightarrow \boxed{\Delta S = S_{cr} + \frac{Q}{T_0}}$$

A.N. : $\Delta S = \mathbf{37\ J \cdot K^{-1}}$.

On remarque que la variation d'entropie du système est positive. Ce résultat est en accord avec l'augmentation du désordre dans le milieu au cours de la transformation. La source principale de variation d'entropie est encore l'échange thermique.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

2 Le corps pur

1 Grandeurs standard relatives à un constituant pur

1.1. Grandeurs molaires standard

À tout corps pur i on peut associer :

Grandeur standard	notée	qui correspond à …	unité	propriété
Enthalpie molaire standard	H_i^0	enthalpie d'une mole de la substance dans son état standard	(k) J · mol^{-1}	
Entropie molaire standard	S_i^0	entropie d'une mole de la substance dans son état standard	J · K^{-1} · mol^{-1}	
Capacité calorifique molaire standard à pression constante	$C_{p,i}^0$	Capacité calorifique (thermique) à pression constante d'une mole de la substance dans son état standard	J · K^{-1} · mol^{-1}	$\begin{cases} \dfrac{dH_i^0}{dT} = C_{p,i}^0 \\ \dfrac{dS_i^0}{dT} = \dfrac{C_{p,i}^0}{T} \end{cases}$
Potentiel chimique standard ou enthalpie libre molaire standard	$\mu_i^0 = G_i^0$	potentiel chimique d'une mole de corps pur dans son état standard, s'identifie à son enthalpie libre molaire standard	(k) J · mol^{-1}	$\boxed{\mu_i^0 = G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0}$

1.2. Grandeurs molaires standard tabulées à 298 K

On trouve dans les tables, à 298 K :

• l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^0(298\ \text{K})$ de la substance i plutôt que son enthalpie molaire standard (*cf.* chapitre 4). Dans certains exercices, en particulier pour l'étude

© Nathan, *classe prépa*

du changement d'état d'un corps pur, on donne des tables d'enthalpie molaire standard. Ceci n'est possible qu'en fixant, arbitrairement, la valeur de l'enthalpie molaire standard d'une des espèces mises en jeu dans la transformation ;

• l'entropie molaire standard $S_i^0(298\ \text{K})$ est tabulée à 298 K. Ceci est possible car il existe une valeur de référence de l'entropie pour chaque corps pur. En effet, d'après le troisième principe de la thermodynamique, $S_i^0 = 0$ pour $T = 0\,\text{K}$;

• la capacité calorifique standard $C_{p,i}$ de la substance *i*. On considère le plus souvent cette grandeur comme indépendante de la température. Si une précision plus importante est nécessaire, on peut également trouver les coefficients *a*, *b*, c d'un trinôme permettant de calculer la capacité calorifique standard à la température T : $C_{p,i}^0(T) = a + bT + cT^{-2}$.

Le potentiel chimique standard (ou l'enthalpie libre molaire standard) se calcule alors aisément. À 298 K :

$$\boxed{\mu_i^0(298) = G_i^0(298) = H_i^0(298) - 298\,S_i^0(298)}$$

1.3. Enthalpie standard et entropie standard de changement d'état

L'enthalpie standard et l'entropie standard du corps pur subissent une discontinuité au changement d'état.

Lors d'un changement d'état, le corps pur passant de la phase α à la phase β à la température $T_{\alpha\beta}$, on note :

• $\Delta_{\alpha\to\beta}H_i^0 = H_{i(\beta)}^0 - H_{i(\alpha)}^0$ l'enthalpie standard de changement d'état (parfois également notée $L_{\alpha\to\beta}$: chaleur latente de changement d'état) ;

• $\Delta_{\alpha\to\beta}S_i^0 = S_{i(\beta)}^0 - S_{i(\alpha)}^0$ l'entropie standard de changement d'état.

Ces deux grandeurs sont liées car, à la température $T_{\alpha\beta}$ du changement d'état :

$$\Delta_{\alpha\to\beta}G_i^0(T_{\alpha\beta}) = 0 = \Delta_{\alpha\to\beta}H_i^0 - T_{\alpha\beta}\Delta_{\alpha\to\beta}S_i^0.$$

À la température $T_{\alpha\beta}$ du changement d'état $\alpha = \beta$ sous la pression P^0 :

$$\boxed{\Delta_{\alpha\to\beta}S_i^0 = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta}H_i^0}{T_{\alpha\beta}}}$$

1.4. Enthalpie molaire standard et entropie molaire standard en fonction de la température

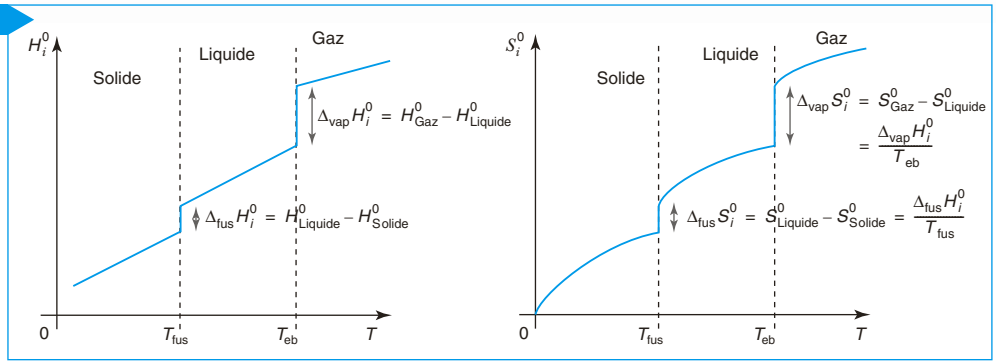
En notant $C_{p,i}^0$ la capacité calorifique (ou thermique) molaire standard à pression constante on a, en dehors de tout changement d'état : $\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}H_i^0}{\mathrm{d}T} = C_{p,i}^0 \\ \dfrac{\mathrm{d}S_i^0}{\mathrm{d}T} = \dfrac{C_{p,i}^0}{T} \end{cases}$.

Si $C_{p,i}^0$ est indépendant de la température, en dehors de tout changement d'état : la courbe $H_i^0(T)$ sera une portion de droite et la courbe $S_i^0(T)$ une fonction du type :

$$S_i^0(T) = C_{p,i}^0 \ln(T) + \text{C}^{\text{ste}}.$$

© Nathan, *classe prépa*

Fig. 1



Remarque

Signalons que l'enthalpie standard de vaporisation est plus importante que celle de fusion ($40\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre $6\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'eau).

2 Potentiel chimique d'un corps pur

2.1. Généralités

Pour un corps pur, le potentiel chimique s'identifie à l'enthalpie libre molaire du constituant : $\mu^* = G^*$ (pour 1 mole) (on note avec une * les grandeurs relatives au corps pur).

On peut écrire $\mu^* = \underbrace{G^*}_{\text{enthalpie libre molaire}} = \underbrace{H^*}_{\text{enthalpie molaire}} - \underbrace{TS^*}_{\text{entropie molaire}}$

Ainsi pour une mole de corps pur :

$$d\mu^* = V^* dP - S^* dT \iff \begin{cases} \left(\dfrac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^* \text{ : volume molaire du corps pur} \\ \left(\dfrac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S^* \text{ : opposé de l'entropie molaire du corps pur} \end{cases}$$

Le volume molaire d'une phase condensée est faible ($18 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau liquide par exemple) ; l'influence de la pression sur le potentiel chimique en phase condensée est, la plupart du temps, négligeable. On doit par contre systématiquement tenir compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un gaz (volume molaire : $24{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ sous 1 bar à 298 K).

Il faut toujours prendre en compte l'influence de la température sur le potentiel chimique d'une espèce.

Le potentiel chimique du corps pur va, comme tout potentiel chimique, faire intervenir son potentiel chimique standard μ_i^0 et son activité a_i : $\boxed{\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT\ln(a_i).}$

2.2. Potentiel chimique d'une phase condensée pure

Dans un domaine de pression « raisonnable », on peut négliger l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée :

$$\boxed{\mu^*_{\text{phase condensée}}(T, P) \approx \mu^0_{\text{phase condensée}}(T)},$$

ce qui revient à avoir $\boxed{a_{\text{phase condensée pure}} = 1.}$

L'état qui sert de référence correspond à la phase condensée pure.

© Nathan, *classe prépa*

2.3. Potentiel chimique d'un gaz parfait

Même aux faibles pressions il faut tenir compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un gaz : $\boxed{\mu^*_{\text{gaz}}(T, P) = \mu^0_{\text{gaz}}(T) + \mathrm{R}T \ln\left(\frac{P}{P^0}\right).}$

L'activité d'un gaz parfait est donc égale au rapport de sa pression à la pression de référence : $\boxed{a_{\text{gaz}} = \frac{P}{P^0}.}$

L'état qui sert de référence correspond au gaz parfait pur.

3 Changement d'état du corps pur

Considérons l'équilibre de changement d'état d'un corps pur à la température T et sous la pression P. Notons α et β les deux phases en équilibre : phase α = phase β.
L'affinité chimique vaut, pour cette transformation à la température T et sous la pression P :

$$\mathcal{A} = \mu_{(\text{phase } \alpha)}(T, P) - \mu_{(\text{phase } \beta)}(T, P)$$

À l'équilibre, l'affinité chimique du système est nulle. On en déduit l'égalité :

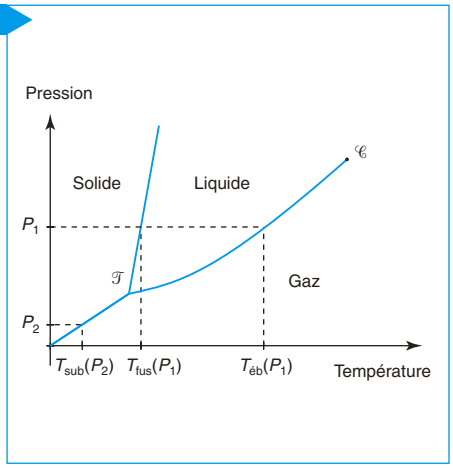
$$\mu_{(\text{phase } \alpha)}(T, P) = \mu_{(\text{phase } \beta)}(T, P)$$

> Le potentiel chimique du corps pur est le même dans toutes les phases d'un système à l'équilibre.

3.1. Diagramme de phase d'une substance pure

Rappelons l'allure du diagramme (P, T) vu dans le cours de physique de première année :

Fig. 2



- Lorsqu'une seule phase est présente : la pression et la température peuvent varier de façon indépendante, ce qui donne naissance à tout un domaine (P, T) pour la phase étudiée.
- Lorsque deux phases coexistent : la pression est fonction de la température (et vice versa). On a donc une courbe $P(T)$ ou $T(P)$ pour le changement d'état. Sur la courbe d'équilibre correspondante, les potentiels chimiques de l'espèce dans les deux phases sont égaux.
- Lorsque trois phases coexistent : la pression et la température sont parfaitement déterminées : c'est le **point triple** $\mathcal{T}$. En ce point, le potentiel chimique du corps pur est le même dans les trois phases.

Le point $\mathcal{C}$ correspond au point critique. Au-delà de ce point, liquide et vapeur deviennent indiscernables (état fluide supercritique).
On repère, en fonction de la pression, les températures de fusion et de vaporisation (si la pression est supérieure à celle du point triple), et la température de sublimation (si la pression est inférieure à celle du point triple).

© Nathan, *classe prépa*

Remarques à propos de ce diagramme :

• **Équilibre solide-liquide** : dans le cas général, la pente de la courbe d'équilibre dans le diagramme (P, T) est positive, ce qui est représenté sur le diagramme. Une exception notable est l'eau. Dans ce cas, la pente est négative (le volume molaire diminue lors de la fusion). Dans tous les cas de figure, cette courbe est quasi verticale puisque la pression a peu d'influence sur l'équilibre en phase condensée.

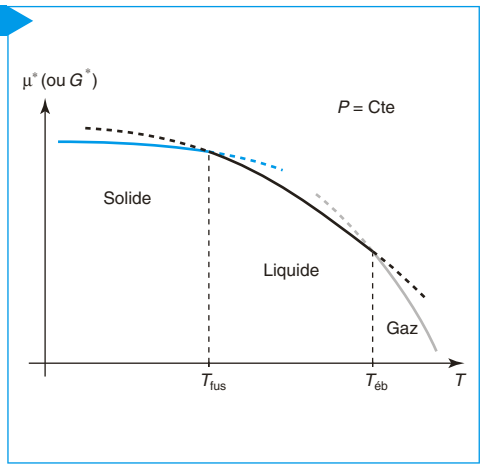
Remarque
On assimilera, la plupart du temps, la pression atmosphérique (101 325 Pa) à 1 bar.

• **Équilibre solide-gaz** : pour certains systèmes comme le dioxyde de carbone ou le diiode, la pression du point triple est supérieure à 1 bar. Dans ces conditions, on passe directement, sous la pression atmosphérique, de l'état solide à l'état gaz.

• **Équilibre liquide-gaz** : l'expression de la courbe $P = f(T)$ n'est autre que l'expression de la **pression de vapeur saturante** en fonction de la température. La pression de vapeur saturante (notée P^* par la suite) est la pression (partielle) qui règne au-dessus d'un liquide pur lorsqu'il se trouve en équilibre avec sa vapeur.

3.2. Évolution du potentiel chimique en fonction de la température

Fig. 3



Pour le corps pur monophasé : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S^*$.

Le potentiel chimique diminue lorsque la température augmente et ce d'autant plus que l'entropie du corps pur est élevée (donc d'autant plus que la phase est désordonnée).
Nous devons, par ailleurs, nous rappeler qu'il y a égalité des potentiels chimiques au changement de phase.
Le potentiel chimique (ou l'enthalpie libre molaire) est donc une fonction continue de la température. En revanche, cette fonction n'est pas continûment dérivable puisque les pentes de part et d'autre sont différentes.

À température et pression fixées, la phase la plus stable est celle pour laquelle le potentiel chimique de l'espèce est le plus faible.

3.3. Dissolution d'une espèce moléculaire dans l'eau

Soit une espèce M en équilibre entre une phase Φ et une solution aqueuse. Il s'agit, par exemple, de la dissolution d'un gaz dans l'eau : $O_2(g) = O_2(aq)$ ou bien la dissolution d'une espèce solide dans l'eau : $I_2(s) = I_2(aq)$.
Il ne s'agit pas, bien sûr, d'un changement d'état. Cependant, le potentiel chimique de M est, à l'équilibre, le même dans les deux phases : $\mu_{M(\Phi)} = \mu_{M(aq)}$.
Cette relation permet d'accéder à la concentration de M en solution aqueuse (et donc à sa solubilité dans l'eau) puisqu'elle s'écrit également :

$$\mu_{M(\Phi)} = \mu_{M(aq)} \iff \mu^0_{M(\Phi)} + RT\ln(a_{M(\Phi)}) = \mu^0_{M(aq)} + RT\ln\left(\frac{[M]}{C^0}\right).$$

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 40

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

1 Le potentiel chimique d'un corps pur est une fonction croissante de la température (à pression constante).

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

2 Le potentiel chimique d'un corps pur est une fonction croissante de la pression (à température constante).

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3 Établir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur.

4 Quelle relation existe-t-il entre l'enthalpie et l'entropie de changement d'état d'un corps pur à la température du changement d'état sous une pression P ?

5 Quelle relation existe-t-il entre la pression de vapeur saturante P^* d'un corps pur liquide et ses potentiels chimiques standard en phase liquide et gaz ?

6 Retrouver l'expression de la pression de vapeur saturante P^* d'un corps pur en fonction de la température, de son enthalpie standard de vaporisation (indépendante de T) et de sa température T_{vap} d'ébullition sous la pression standard.

7 Entre deux composés, le plus volatil est celui qui, à une température donnée, a la pression de vapeur saturante la plus petite.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

8 On suit l'évolution d'une grandeur thermodynamique d'un corps pur en fonction de la température à pression constante P^0. Ce composé passe de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux. Représenter qualitativement l'évolution, en fonction de la température :

a. de l'enthalpie molaire standard ;

b. de l'entropie molaire standard.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 41

1 On donne à 298 K :

	Graphite	Diamant
H^0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0 (valeur arbitraire)	1,9
S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	5,7	2,4

Quelle est, du graphite ou du diamant, la variété allotropique la plus stable du carbone à 298 K sous $P = P^0 = 1$ bar ?

2 À 25 °C, la solubilité du diiode dans l'eau pure vaut $s = 1{,}26 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

En déduire la valeur du potentiel chimique standard du diiode en solution aqueuse (on prendra $\mu^0_{I_2(s)}(298) = 0$).

3 Dans les conditions standard, à 298 K, le potentiel chimique du dioxygène en solution aqueuse vaut : $\mu^0_{O_2(aq)} = +16{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$ (en prenant $\mu^0_{O_2(g)} = 0\ kJ \cdot mol^{-1}$).

Déterminer la concentration en O_2 (aq) d'une eau en présence de dioxygène gazeux sous une pression P, à 298 K.

Que vaut cette concentration pour $P = 0{,}2$ bar ?

4 Courbes d'analyse thermique

Un corps pur gazeux est introduit dans une enceinte adiabatique. À pression constante, on extrait du système une quantité de chaleur constante par unité de temps. Le système se refroidit et on étudie l'évolution de la température en fonction du temps. Donner l'allure de la courbe température en fonction du temps, le composé passant de l'état gaz à l'état liquide puis à l'état solide.

© Nathan, *classe prépa*

1 – Variétés allotropiques de l'étain

L'étain existe sous deux formes polymorphes : l'étain gris ou Sn(α) et l'étain blanc ou Sn(β). Ces formes sont en équilibre sous la pression $P = P^0$ à $T_{trs} = 286$ K. L'enthalpie standard de réaction de la transformation Sn(β) = Sn(α) vaut $\Delta_{trs}H^0(T_{trs}) = -2\,090$ J · mol^{-1}.

1 Calculer l'entropie standard de réaction de cette transformation à $T_{trs} = 286$ K.

2 En supposant l'enthalpie et l'entropie standard de changement d'état indépendantes de la température, en déduire quelle est la forme allotropique stable de l'étain à 298 K sous $P = P^0$.

résolution méthodique

Deux approches (au moins) sont possibles pour résoudre les exercices sur les équilibres de changement de phase. La première solution fait appel au potentiel chimique du corps pur étudié dans les deux phases ; la seconde consiste à traiter l'équilibre de changement de phase comme un équilibre chimique. Si le cours sur les équilibres chimiques a été traité, cette seconde approche semble, *a priori*, plus simple.

Première solution : « approche potentiel chimique »

1

À $T = T_{trs}$, le système est à l'équilibre, le potentiel chimique de l'étain est le même dans les deux phases. Comme il s'agit de phases condensées pures, l'activité de l'étain dans chacune des phases du système à l'équilibre vaut 1.

À l'équilibre, à $T = T_{trs}$: $\mu_{Sn(\beta)}(T_{trs}) = \mu_{Sn(\alpha)}(T_{trs})$, soit, puisque les deux phases sont solides : $\mu^0_{Sn(\beta)}(T_{trs}) = \mu^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs})$.

Le potentiel chimique standard d'une espèce s'identifie à son enthalpie libre molaire standard, on en déduit la relation : $\mu^0_i(T) = G^0_i(T) = H^0_i(T) - TS^0_i(T)$.

Il vient alors :

$$\underbrace{H^0_{Sn(\beta)}(T_{trs}) - T_{trs}S^0_{Sn(\beta)}(T_{trs})}_{\mu^0_{Sn(\beta)}(T_{trs})} = \underbrace{H^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs}) - T_{trs}S^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs})}_{\mu^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs})}$$

$$\Longleftrightarrow \quad T_{trs}(S^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs}) - S^0_{Sn(\beta)}(T_{trs})) = H^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs}) - H^0_{Sn(\beta)}(T_{trs})$$

Puisque $\begin{cases} \Delta_{trs}H^0(T_{trs}) = H^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs}) - H^0_{Sn(\beta)}(T_{trs}) \\ \Delta_{trs}S^0(T_{trs}) = S^0_{Sn(\alpha)}(T_{trs}) - S^0_{Sn(\beta)}(T_{trs}) \end{cases}$

© Nathan, *classe prépa*

on trouve $\boxed{\Delta_{trs}S^0(T_{trs}) = \dfrac{\Delta_{trs}H^0(T_{trs})}{T_{trs}}.}$

A.N. : $\boldsymbol{\Delta_{trs}S^0(T_{trs}) = -7,31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}$.

2

On se place à une température différente de T_{trs}, une seule phase sera alors présente à l'équilibre (l'équilibre de changement de phase n'est possible, sous la pression P^0, que pour $T = T_{trs}$). La phase la plus stable, à la température considérée, est celle qui possède le plus potentiel chimique (standard ici) le plus faible.

$$\begin{aligned}\mu^0_{Sn(\alpha)}(T) - \mu^0_{Sn(\beta)}(T) &= H^0_{Sn(\alpha)}(T) - H^0_{Sn(\beta)}(T) - T(S^0_{Sn(\alpha)}(T) - S^0_{Sn(\beta)}(T)) \\ &= \Delta_{trs}H^0(T) - T\Delta_{trs}S^0(T).\end{aligned}$$

On suppose l'enthalpie standard et l'entropie standard de changement d'état comme indépendantes de la température.

On en déduit alors :

$$\mu^0_{Sn(\alpha)}(T) - \mu^0_{Sn(\beta)}(T) = \Delta_{trs}H^0 - T\Delta_{trs}S^0 = \Delta_{trs}H^0 - T\frac{\Delta_{trs}H^0}{T_{trs}} = \Delta_{trs}H^0\left(1 - \frac{T}{T_{trs}}\right).$$

Sachant que $\Delta_{trs}H^0 < 0$, si on se place à $T > T_{trs}$: $1 - \dfrac{T}{T_{trs}} < 0$; on trouve

$$\mu^0_{Sn(\alpha)}(T) - \mu^0_{Sn(\beta)}(T) = \underbrace{\Delta_{trs}H^0}_{<0}\underbrace{\left(1 - \frac{T}{T_{trs}}\right)}_{<0} > 0 \text{ soit : } \mu^0_{Sn(\alpha)}(T) > \mu^0_{Sn(\beta)}(T).$$

La forme allotropique stable à 298 K est Sn(β) car son potentiel chimique (standard ici) est plus faible que celui de la forme Sn(α).

Deuxième solution : « approche équilibre chimique »

1

À $T = T_{trs}$, le système est à l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre thermodynamique.

Le système à l'équilibre est un système hétérogène faisant intervenir deux solides non miscibles. Le quotient de réaction à l'équilibre vaut 1 : $Q_{r,\,éq} = 1$.

À $T = T_{trs}$, l'équilibre étant réalisé, $Q_{r,\,éq} = K^0(T_{trs}) = 1$. On a donc : $\Delta_{trs}G^0(T_{trs}) = 0$.

Or, $\Delta_{trs}G^0(T_{trs}) = \Delta_{trs}H^0(T_{trs}) - T_{trs}\Delta_{trs}S^0(T_{trs}) \iff \boxed{\Delta_{trs}S^0(T_{trs}) = \dfrac{\Delta_{trs}H^0(T_{trs})}{T_{trs}}.}$

A.N. : $\boldsymbol{\Delta_{trs}S^0(T_{trs}) = -7,31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}$.

© Nathan, *classe prépa*

2

On suppose que les deux formes solides sont présentes et on calcule l'affinité du système pour savoir dans quel sens évolue le système et quelle est la forme allotropique consommée.

$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln(Q_r)$. Or, $Q_r = 1$ car les espèces présentes sont des solides non miscibles. Il vient : $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T)$.

A.N. : $\mathcal{A} = 2\,090 - 7{,}31 \times 298 \iff \mathcal{A} = -88\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} < 0 \iff$ Le système évolue dans le sens indirect jusqu'à consommation totale de $Sn(\alpha)$.

La forme allotropique stable à 298 K est $Sn(\beta)$.

Il existe une température et une seule sous $P = P^0 = 1$ bar pour laquelle l'équilibre est réalisé comme l'aurait montré un calcul de variance.
Une réponse plus rapide à la question 2. est possible en utilisant la loi de Van't Hoff.
Une augmentation de température (à pression constante) déplace l'équilibre dans le sens de la transformation endothermique, à savoir, ici, dans le sens de la formation de $Sn(\beta)$ puisque $\Delta_{trs}H^0 < 0$. L'équilibre de changement de phase d'un corps pur n'étant réalisé (pour une pression donnée) qu'à une seule température, toute modification de celle-ci conduit à une rupture d'équilibre. Ainsi, la seule phase stable à 298 K est $Sn(\beta)$.

en conclusion

La donnée de l'enthalpie standard de changement d'état et de la température de changement d'état permet de déterminer l'entropie standard de changement d'état d'un corps pur.
La phase la plus stable à une température donnée est celle qui a le potentiel chimique le plus faible.

© Nathan, *classe prépa*

2 – Détermination d'une enthalpie standard de vaporisation (d'après ENSIETA)

On supposera les vapeurs parfaites et le volume molaire d'un liquide négligeable devant celui de sa vapeur. On confondra la pression atmosphérique normale avec la pression standard de référence.
Sur l'intervalle de température qui nous intéresse, les variations de la pression de vapeur saturante du toluène (méthylbenzène) avec la température T peuvent être représentées par la relation : $\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11{,}93 - \frac{4\,544}{T}$ (T en kelvin).

1 Peut-on considérer l'enthalpie molaire de vaporisation du toluène $\Delta_{vap}H^0$ comme constante sur l'intervalle de température envisagé ? Si oui, donner sa valeur.

2 Quelle est la température d'ébullition du toluène sous la pression atmosphérique normale ?

résolution méthodique

Cet exercice aborde de façon analytique l'influence de la température sur la pression de vapeur saturante P^* d'un gaz. Nous proposons deux solutions selon que le cours sur les équilibres chimiques aura été traité ou non.

1

Première solution : on traite l'équilibre de changement de phase comme un équilibre chimique classique et on utilise la relation de Van't Hoff pour étudier l'influence de la température sur cet équilibre.

Lorsque l'équilibre toluène(ℓ) = toluène(g) est installé, le quotient réactionnel est égal à la constante thermodynamique de la réaction : $Q_{r,éq} = \frac{\left(\frac{P^*}{P^0}\right)}{1} = \frac{P^*}{P^0} = K^0$.

La relation de Van't Hoff $\frac{d}{dT}(\ln(K^0)) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}$ donne alors $d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{dT}{T^2}$.

Dans ces conditions, étudier l'influence de la température sur la pression de vapeur saturante revient à l'étude de l'influence de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique.

© Nathan, *classe prépa*

Deuxième solution : on écrit l'égalité des potentiels chimiques et on applique la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ à l'équilibre de vaporisation.

À l'équilibre, le potentiel chimique du toluène dans les deux phases est le même :

$\mu^*_{(\text{liquide})} = \mu^*_{(\text{gaz})}$, d'où $\mu^0_{(\text{liquide})} = \mu^0_{(\text{gaz})} + RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$.

Dérivons $\frac{\mu^0_{(\text{gaz})} - \mu^0_{(\text{liquide})}}{T} = -R\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$ par rapport à la température :

$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu^0_{(\text{gaz})} - \mu^0_{(\text{liquide})}}{T}\right) = -R\frac{d}{dT}\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$. D'après la relation de Gibbs-Helmholtz :

$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu^0_{(\text{gaz})} - \mu^0_{(\text{liquide})}}{T}\right) = -\frac{(H^0_{(\text{gaz})} - H^0_{(\text{liquide})})}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{T^2}$;

soit finalement $d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R}\frac{dT}{T^2}$.

Il nous reste maintenant à dériver l'expression donnée par l'énoncé et à identifier pour avoir $\Delta_{\text{vap}}H^0$.

Sachant que $\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11{,}93 - \frac{4\,544}{T}$, on en déduit : $\frac{d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{RT^2} = +\frac{4\,544}{T^2}$.

Par identification, on confirme le fait que $\Delta_{\text{vap}}H^0$ est indépendant de T et on en déduit sa valeur : $\frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R} = 4\,544 \iff \boldsymbol{\Delta_{\text{vap}}H^0 = 37{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

Lors du changement d'état d'un corps pur, la pression de vapeur saturante est fonction de la température. Les frontières $P^* = f(T)$ sur le diagramme représentent ces fonctions. En dehors de ces frontières on a le domaine d'existence de telle ou telle phase, sur la frontière on a équilibre entre les phases concernées.

2

On peut aisément, ici, à partir de l'expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P^* = f(T)$ obtenir l'expression de la température en fonction de la pression de vapeur saturante : $T = \frac{4\,544}{11{,}93 - \ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)}$. Cette expression permet de calculer la température d'ébullition sous une pression P donnée.

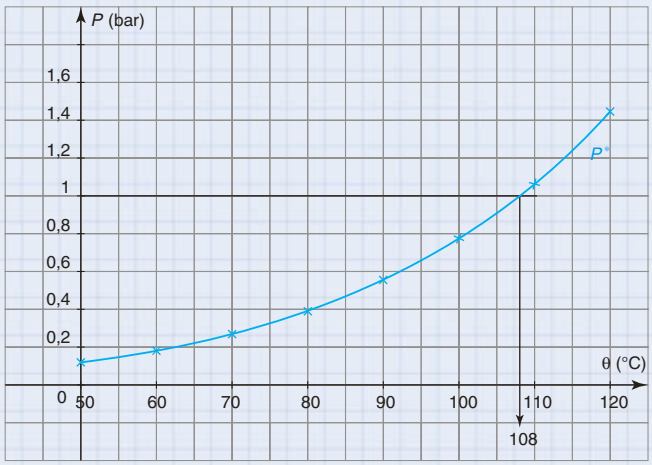
© Nathan, *classe prépa*

On obtient la température d'ébullition T_{eb} sous la pression atmosphérique en prenant $P^* = P^0$ dans l'expression de $P^* = f(T)$. On trouve alors $0 = 11{,}93 - \frac{4\ 544}{T_{eb}}$ soit :

$\boldsymbol{T_{eb} \approx 381\ \mathrm{K} = 108\ °\mathrm{C}}$.

Notons que cet exercice peut également être résolu sous forme graphique :
- on trace la courbe $P^* = f(T)$;
- on repère la température d'ébullition sous la pression atmosphérique (abscisse du point dont l'ordonnée vaut P^0 sur la courbe) ;
- on peut déterminer, pour une température T, l'enthalpie standard de vaporisation en déterminant la pente à la courbe au point $\left|\begin{matrix} T \\ P^* \end{matrix}\right.$. En effet la relation $\mathrm{d}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$ que l'on vient de trouver donne, en calculant $\mathrm{d}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\mathrm{d}P^*}{P^*}$:

$$\frac{\mathrm{d}P^*}{P^*} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2} \iff \Delta_{vap}H^0 = \frac{RT^2}{P^*}\frac{\mathrm{d}P^*}{\mathrm{d}T}.$$



en conclusion

L'expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température peut se déduire de la relation de Van't Hoff (ou de Gibbs Helmholtz) appliquée à l'équilibre de changement de phase.

© Nathan, *classe prépa*

1 * 10 min

➤ Corrigé p. 43

Teneur en benzène

La pression de vapeur saturante du benzène suit dans le domaine de température qui nous intéresse la loi $\ln(P^*) = 18,10 - \frac{4\,030}{T}$; la température étant exprimée en Kelvin et la pression en torr (760 torr ≈ 1 bar).

1. Calculer la température d'ébullition du benzène sous la pression atmosphérique (égale à 760 torr).

2. Une cuve contenant du benzène est laissée ouverte, à 25 °C, dans une salle. Quelle serait en ppm (fraction molaire × 10^6) et en $mg \cdot m^{-3}$ la teneur en benzène de l'atmosphère ambiante en absence de toute ventilation ? Compte tenu des propriétés cancérigènes reconnues du benzène, la valeur limite d'exposition professionnelle dans l'Union Européenne est fixée par la réglementation à 1 ppm sur 8 heures. Conclure !

2 ** 20 min

➤ Corrigé p. 43

Vaporisation de l'aluminium
(concours Centrale)

La température de vaporisation standard de l'aluminium (sous la pression $P^0 = 1$ bar) vaut 2 792 K. L'enthalpie molaire de vaporisation vaut 293 $kJ \cdot mol^{-1}$ et elle est supposée indépendante de la température.

1. Établir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T en fonction de la pression P, de la pression de référence P^0 et d'un potentiel chimique de référence à la température T.

2. Établir de même l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur à une température T en fonction de la pression P et d'un potentiel chimique de référence à la température T en supposant que son volume molaire V_m à la température T est indépendant de la pression. Pour la suite, on considère que $V_m = 0$.

3. L'équilibre liquide-vapeur du corps pur est monovariant. Comment cela se manifeste-t-il dans un diagramme (P, T) ? Établir une relation entre la pression P^* de la vapeur à l'équilibre, la température T et les potentiels chimiques de référence des deux phases à la température T.

4. Une relation, qu'on ne demande pas d'établir, indique que $\frac{d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT} = \frac{(L_v)^a}{RT^b}$ où a et b sont des exposants à déterminer, R la constante molaire des gaz parfaits et L_v l'enthalpie molaire de vaporisation, supposée indépendante de T. Expliciter la loi $P^*(T)$ pour l'aluminium et en déduire la pression de vapeur à l'équilibre à 1 400 °C.

3 ** 20 min

➤ Corrigé p. 44

Vaporisation de $Ni(CO)_4$ (banque PT)

On considère le nickel carbonyle $Ni(CO)_4$ pur sous deux phases en équilibre :
$Ni(CO)_4(\ell) = Ni(CO)_4(g)$.

La pression de vapeur saturante P^* du liquide, entre −35 °C et 45 °C, suit la loi :

$\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11,0537 - \frac{3493}{T}$ où T est la température en Kelvin.

Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de vaporisation du nickel carbonyle (supposées indépendantes de la température), puis sa température d'ébullition sous $P^0 = 1$ bar.

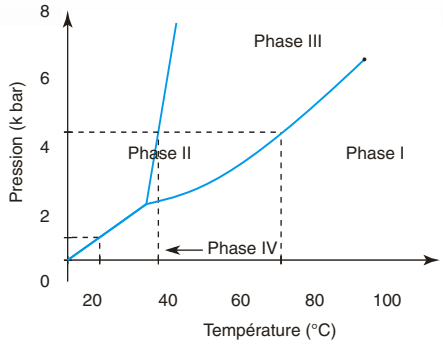
4 *** 20 min

➤ Corrigé p. 44

Diagramme d'état d'un polymère
(concours X-ESPCI)

Le PTFE est un polymère qui présente un diagramme de phases assez complexe puisque quatre formes allotropiques différentes ont pu être décelées en fonction de la température et de la pression.

© Nathan, *classe prépa*



1. Que représentent les frontières $P = f(T)$ des différents domaines ?

2. On se place à l'équilibre entre deux phases α et β. On note $\mu_\alpha^*(T, P)$ et $\mu_\beta^*(T, P)$ le potentiel chimique du corps pur dans chacune des deux phases. Même s'il s'agit de phases condensées, ces potentiels chimiques dépendent de T et P.

a. Quelle relation existe-t-il entre $\mu_\alpha^*(T, P)$ et $\mu_\beta^*(T, P)$ sur la courbe d'équilibre correspondante ?

b. On se déplace de $\mathrm{d}P$ et $\mathrm{d}T$ tout en se maintenant sur la courbe d'équilibre ; en déduire une relation entre $\mathrm{d}P$, $\mathrm{d}T$, les volumes molaires V_α^*, V_β^* et les entropies molaires S_α^*, S_β^* des corps purs.

c. En déduire l'expression de la chaleur latente de changement de phase en fonction des volumes molaires des deux phases et de la pente de la courbe

$\Delta_{\alpha \to \beta} H = T \Delta_{\alpha \to \beta} V \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}}$ (relation de Clapeyron).

3. Que signifie une pente positive ?

4. Quels sont les changements de phase du PTFE observables sous la pression de 1 bar ?

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 **Réponse b.** Pour une mole de corps pur :

$$d\mu^* = V^* dP - S^* dT \implies \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S^* < 0.$$

Le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température à pression constante.

2 **Réponse a.** Pour une mole de corps pur :

$$d\mu^* = V^* dP - S^* dT \implies \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^* > 0.$$

Le potentiel chimique est une fonction croissante de la pression à température constante.

3 Pour une mole de corps pur :

$$d\mu^* = V^* dP - S^* dT \implies \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*.$$

D'après son équation d'état $PV = nRT$, le volume molaire d'un gaz parfait vaut $V^* = \frac{RT}{P}$ d'où, à température constante : $\frac{d\mu^*}{dP} = V^* = \frac{RT}{P}$.

Il nous reste à intégrer l'équation $d\mu^* = RT\frac{dP}{P}$, à température constante, entre les deux états $\left|\begin{matrix} P^0 \\ \mu^*(T, P^0) \end{matrix}\right.$ et $\left|\begin{matrix} P \\ \mu^*(T, P) \end{matrix}\right.$.

On trouve : $\mu^*(T, P) - \mu^*(T, P^0) = RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$.

Soit, puisque $\mu^*(T, P^0) = \mu^0(T)$, l'expression du potentiel chimique du gaz parfait :

$$\boxed{\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right).}$$

4 À l'équilibre du changement de phase $1 = 2$: $\Delta_{1\to2}G = \mu_2^* - \mu_1^* = 0 = \Delta_{1\to2}H - T_{1\to2} \times \Delta_{1\to2}S$ ce qui permet de relier, à la température du changement d'état, l'enthalpie et l'entropie standard de changement d'état : $\boldsymbol{\Delta_{1\to2}S = \frac{\Delta_{1\to2}H}{T_{1\to2}}}$.

En particulier, si le changement d'état a lieu sous la pression de référence $P = P^0 = 1$ bar, on aura

$$\boxed{\Delta_{1\to2}S^0 = \frac{\Delta_{1\to2}H^0}{T_{1\to2}}.}$$

5 On écrit l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre liq = gaz : $\mu_{liq}^* = \mu_{gaz}^*$ pour en déduire la relation $\boxed{\mu_{liq}^0(T) = \mu_{gaz}^0(T) + RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).}$

6 Soit l'équation de réaction liquide = gaz. L'égalité des potentiels chimiques au changement d'état conduit à la relation : $\mu_{liq}^0(T) = \mu_{gaz}^0(T) + RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$.

On en déduit :

$$\Delta_{vap}G^0(T) = \mu_{gaz}^0(T) - \mu_{liq}^0(T) = -RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).$$

On utilise alors la relation de Gibbs Helmholtz $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$ (*cf.* chapitre 1).

Alors : $\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_{vap}G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{T^2} = \frac{d}{dT}\left(\frac{-RT\ln\left(\frac{P^*}{P}\right)}{T}\right)$

$$= -R\frac{d}{dT}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P}\right)\right)$$

soit $d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{dT}{T^2}$.

Signalons que l'on peut arriver plus simplement à cette expression si on a déjà traité en cours la relation de Van't Hoff. Pour l'équilibre liq = gaz, celle-ci s'écrit : $\frac{d}{dT}(\ln(K^0)) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}$. Or à l'équilibre,

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P^*}{P^0}\right)}{1} = \frac{P^*}{P^0} = K^0,$$

soit $d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{dT}{T^2}$.

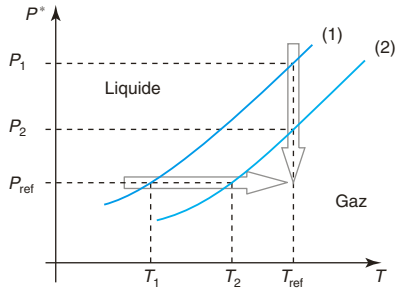
Si on considère $\Delta_{vap}H^0$ indépendant de T, cette relation donne par intégration entre deux états $\left|\begin{matrix} P^0 \\ T_{vap} \end{matrix}\right.$ et $\left|\begin{matrix} P^* \\ T \end{matrix}\right.$:

$$\int_{P=P^0}^{P^*} d\left(\ln\left(\frac{P^*P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\int_{T_{vap}}^{T}\frac{dT}{T^2}.$$

D'où l'expression demandée :

$$\boxed{\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{vap}}\right).}$$

7 **Réponse b.** Si on compare deux composés 1 et 2 : le composé le plus volatil est celui qui passe le plus facilement à l'état gazeux.



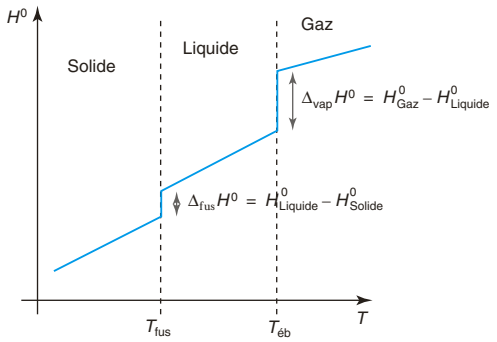
© Nathan, *classe prépa*

C'est donc :

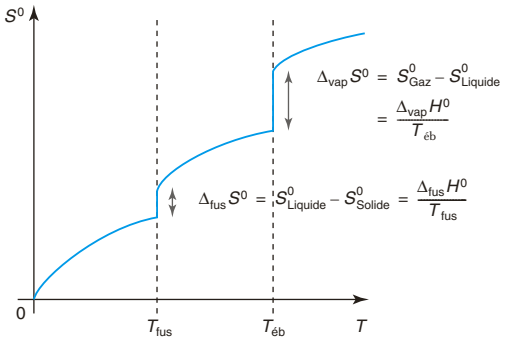
- celui qui a la température d'ébullition la plus basse pour une pression donnée ;
- celui qui a la pression de vapeur saturante la plus élevée pour une température donnée.

Sur l'exemple du graphe, le composé (1) est le plus volatil.

8 **a.** En dehors du changement d'état : $\frac{dH^0}{dT} = C_P^0$, l'enthalpie molaire est une fonction croissante de la température. Si C_P^0 est indépendant de la température, la courbe $H^0(T)$ sera constituée de portions de droites. L'enthalpie molaire n'est bien sûr pas continue au changement d'état puisqu'intervient l'enthalpie de changement d'état. Signalons que l'enthalpie standard de vaporisation est plus importante que celle de fusion (40 kJ · mol^{-1} contre 6 dans le cas de l'eau).



b. D'après le troisième principe de la thermodynamique $S = 0$ pour $T = 0$ K.
En dehors de tout changement d'état, il « suffit » d'intégrer $\frac{dS^0}{dT} = \frac{C_p^0}{T}$ pour exprimer S en fonction de la température. On obtient une fonction du type : $S^0(T) = C_p^0 \ln(T) + C^{ste}$.
Lors d'un changement d'état, à la température T_{ch}, sous la pression P^0 : $\Delta_{ch}S^0 = \frac{\Delta_{ch}H^0}{T_{ch}}$.
S (ou S^0) n'est pas continue au changement d'état.



© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

1 Le potentiel chimique d'un corps pur sous 1 bar est égal à son potentiel chimique standard qui s'identifie à son enthalpie libre molaire standard. Ainsi :

$$\mu_{graphite}(298\text{ K}, 1\text{ bar}) = \mu^0_{graphite}(298\text{ K})$$
$$= H^0_{graphite}(298\text{ K}) - 298 \times S^0_{graphite}(298\text{ K})$$
$$= 0 - 298 \times 5{,}7$$
$$\approx -1{,}7 \cdot 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mu_{diamant}(298\text{ K}, 1\text{ bar}) = \mu^0_{diamant}(298\text{ K})$$
$$= H^0_{diamant}(298\text{ K}) - 298 \times S^0_{diamant}(298\text{ K})$$
$$= 1{,}9 \cdot 10^3 - 298 \times 2{,}4$$
$$\approx +1{,}2 \cdot 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On constate qu'à 298 K et sous 1 bar :

$$\mu_{diamant}(298\text{ K}, 1\text{bar}) > \mu_{graphite}(298\text{ K}, 1\text{bar}).$$

On peut alors affirmer qu'à 298 K sous 1 bar, le graphite a le potentiel chimique le plus faible donc que **le graphite est plus stable que le diamant**.

2 Le potentiel chimique du diiode vaut :
– à l'état solide :

$$\mu_{I_2(s)}(T, P) = \mu^0_{I_2(s)}(T) + RT\ln(1) = \mu^0_{I_2(s)}(T) ;$$

– en solution aqueuse :

$$\mu_{I_2(aq)}(T, P) = \mu^0_{I_2(aq)}(T) + RT\ln\left(\frac{[I_2(aq)]}{C^0}\right).$$

À l'équilibre, le potentiel chimique de I_2 est le même dans les deux phases : on en déduit :

$$\mu^0_{I_2(s)}(T) = \mu^0_{I_2(aq)}(T) + RT\ln\left(\frac{[I_2(aq)]}{C^0}\right)$$

$$\text{A.N. : } \mu^0_{I_2(aq)}(298) = \mu^0_{I_2(s)}(298) - RT\ln\left(\frac{[I_2(aq)]}{C^0}\right)$$
$$= 0 - 8{,}314 \times 298 \ln(1{,}26 \cdot 10^{-3})$$
$$= 16\,541$$

$\boldsymbol{\mu^0_{I_2(aq)}(298) \approx 16{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

3 Le potentiel chimique du dioxygène est le même dans toutes les phases du système à l'équilibre : $\mu_{O_2(g)} = \mu_{O_2(aq)}$.
Compte tenu des expressions des activités en phase gaz $\left(\frac{P}{P^0}\right)$ et en solution aqueuse $\left(\frac{C}{C^0}\right)$, on peut écrire : $\mu^0_{O_2(g)} + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \mu^0_{O_2(aq)} + RT\ln\left(\frac{C}{C^0}\right)$.
On exprime alors la concentration C en dioxygène en solution :

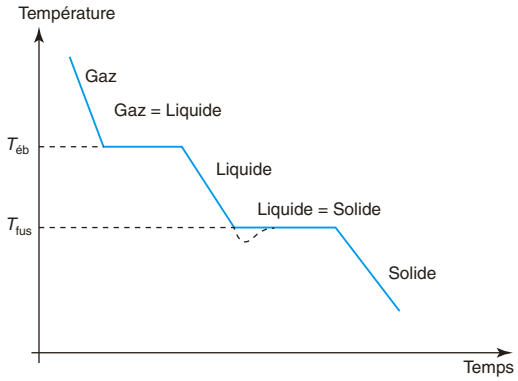
$$\boxed{C = C^0 \frac{P}{P^0} \exp\left(\frac{\mu^0_{O_2(g)} - \mu^0_{O_2(aq)}}{RT}\right)}$$

$$\text{A.N. : } C = 1 \times \frac{0{,}2}{1} \exp\left(\frac{0 - 16\,300}{8{,}314 \times 298}\right)$$
$$\approx 2{,}77 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$\boldsymbol{C \approx 3 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

Par litre d'eau, on peut donc dissoudre $3 \cdot 10^{-4}$ mol de O_2 soit un volume de $\frac{nRT}{P^0} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \times 8{,}314 \times 298}{10^5} \approx 7 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3$… le poisson rouge dispose donc d'environ 7 mL de O_2 par litre d'eau !

4 Comme la pression est fixée, la température du changement d'état du corps pur est constante (tant que les deux phases coexistent). Ce résultat se traduit graphiquement par l'existence d'un plateau sur la courbe d'analyse thermique.



Lors du refroidissement du liquide on observe fréquemment un phénomène de surfusion (en pointillé) qui traduit un retard (cinétique) à la cristallisation.

© Nathan, *classe prépa*

1 **1.** On cherche T telle que $P^* = 760$ torr ; soit $\ln(P^*) = 6{,}63 \implies 6{,}63 = 18{,}10 - \dfrac{4\,030}{T}$:

$T = \dfrac{4\,030}{18{,}10 - 6{,}63} \approx \mathbf{351\ K \approx 78\ °C.}$

2. À 298 K : $\ln(P^*) = 18{,}10 - \dfrac{4\,030}{298} = 4{,}58$ donne $P^* = 97$ torr $= \dfrac{97 \times 1}{760} = 0{,}128$ bar.

1 m^3 de gaz contient donc $\dfrac{0{,}128 \times 10^5 \times 1}{8{,}314 \times 298} = 5{,}16$ mol de benzène.

La masse molaire du benzène (C_6H_6) valant 78 g · mol^{-1}, on a $5{,}16 \times 78 \approx 402$ g de benzène par m^3 d'air.

Par ailleurs 1 m^3 d'air contient $\dfrac{10^5 \times 1}{8{,}314 \times 298} \approx 40{,}36$ mol de gaz.

La fraction molaire en benzène vaut alors :

$$x_{\text{Benzène}} = \frac{n_{\text{Benzène}}}{n_{\text{Benzène}} + n_{\text{air}}} = \frac{5{,}16}{5{,}16 + 40{,}36} \approx 0{,}11$$
$$= 110000 \cdot 10^{-6} = 1{,}1 \cdot 10^5 \text{ ppm.}$$

La teneur en benzène est de $402 \cdot 10^3$ mg/m^3 d'air soit environ $1{,}1 \cdot 10^5$ ppm !

Le seuil de toxicité est donc largement dépassé.

2 **1.** Pour une mole de corps pur :

$d\mu^* = V^* dP - S^* dT \implies \left(\dfrac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*.$

D'après son équation d'état $PV = nRT$, le volume molaire d'un gaz parfait vaut $V^* = \dfrac{RT}{P}$ d'où, à température constante : $\dfrac{d\mu_g^*}{dP} = V^* = \dfrac{RT}{P}$.

L'intégration de l'équation $d\mu_g^* = RT\dfrac{dP}{P}$, à température constante, entre les deux états $\left|\begin{matrix} P^0 \\ \mu_g^0(T) \end{matrix}\right.$ et $\left|\begin{matrix} P \\ \mu_g^*(T, P) \end{matrix}\right.$ donne l'expression du potentiel chimique du gaz parfait :

$$\boxed{\mu_g^*(T, P) = \mu_g^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right).}$$

2. La relation $\left(\dfrac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V^*$ demeure valable. On suppose le volume molaire $V^* = V_m$ de la phase condensée pure indépendant de la pression.

L'intégration de l'équation : $d\mu_\ell^* = V_m dP$, à température constante, entre les deux états $\left|\begin{matrix} P^0 \\ \mu_\ell^0(T) \end{matrix}\right.$ et $\left|\begin{matrix} P \\ \mu_\ell^*(T, P) \end{matrix}\right.$ conduit à l'expression du potentiel chimique en phase condensée lorsque l'on ne néglige pas l'influence de la pression sur le potentiel chimique :

$$\boxed{\mu_\ell^*(T, P) = \mu_0^*(T) + V_m(P - P^0).}$$

3. L'équilibre liquide = vapeur étant monovariant (comme tout équilibre de changement d'état d'ailleurs), la pression, à l'équilibre, est fonction de la température et vice-versa. Sur le diagramme (P, T), l'équilibre se traduit donc par une courbe pour le changement d'état. Un point sur la courbe est représentatif d'un état d'équilibre du système, en dehors de la courbe $P(T)$ on a existence d'une seule phase : soit la phase liquide (au dessus), soit la phase gaz (en dessous).

À l'équilibre on a, pour le corps pur étudié, égalité des potentiels chimiques dans les deux phases :

$$\mu_g^*(T, P) = \mu_\ell^*(T, P) \text{ soit } \boldsymbol{\mu_g^0(T) + RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = \mu_\ell^0(T).}$$

4. L'équation aux dimensions permet de déterminer les coefficients a et b dans l'expression $\dfrac{d\left(\ln\left(\dfrac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT} = \dfrac{(L_v)^a}{(RT)^b}$.

$\dfrac{d\left(\ln\left(\dfrac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT}$ s'exprime en K^{-1} puisque $\ln\left(\dfrac{P^*}{P^0}\right)$ est sans dimension.

Les grandeurs L_v et RT sont homogènes à des énergies molaires, elles s'expriment en J · mol^{-1}.

Le terme $\dfrac{(L_v)^a}{RT^b}$ a donc comme unité des $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^{a-1}(\text{K})^{1-b}$.

On en déduit que $\begin{cases} 0 = a - 1 \iff a = 1 \\ -1 = 1 - b \iff b = 2 \end{cases}$

soit la relation : $\dfrac{d\left(\ln\left(\dfrac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT} = \dfrac{L_v}{RT^2}$.

Après séparation des variables, l'intégration de la relation : $d\left(\ln\left(\dfrac{P^*}{P^0}\right)\right) = \dfrac{L_v}{R}\dfrac{dT}{T^2}$ entre les deux états $\left|\begin{matrix} P^* = P^0 \\ T = T_{eb} \end{matrix}\right.$ et $\left|\begin{matrix} P^* \\ T \end{matrix}\right.$ conduit, en considérant L_v comme indépendant de la température, à

$$\int_{P^0}^{P^*} d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{L_v}{R}\int_{T_{eb}}^{T} \frac{dT}{T^2} \iff \ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = -\frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}}\right).$$

A.N. : $P^* \approx P^0 \exp\left(12{,}6 - \dfrac{35240}{T}\right)$

soit, pour $T = 1673$ K : $\boldsymbol{P^* \approx 2 \cdot 10^4}$ **bar.**

© Nathan, *classe prépa*

3 À l'équilibre le potentiel chimique du nickel carbonyle dans les deux phases est le même : $\mu_\ell^* = \mu_g^*$, d'où

$$\mu_\ell^0 = \mu_g^0 + RT\ln\left(\frac{P_{Ni(CO)_4(g)}}{P^0}\right)$$
$$= \mu_g^0 + RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) \Longleftrightarrow \mu_g^0 - \mu_\ell^0 = -RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).$$

Utilisons la relation de Gibbs Helmoltz $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$ pour déterminer l'enthalpie standard de vaporisation et la relation $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ pour déterminer l'entropie standard de vaporisation.

1. D'après la relation de Gibbs Helmholtz :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu_g^0 - \mu_\ell^0}{T}\right) = -\frac{(H_g^0 - H_\ell^0)}{T^2} = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{T^2}.$$

Or $\frac{\mu_g^0 - \mu_\ell^0}{T} = -R\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$, en dérivant par rapport à la température on obtient :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu_g^0 - \mu_\ell^0}{T}\right) = -R\frac{d}{dT}\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).$$

On en déduit finalement : $\frac{d}{dT}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}$.

Sachant que $\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11{,}0537 - \frac{3\,493}{T}$, on trouve

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right)}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2} = +\frac{3\,493}{T^2}.$$

Soit : $\frac{\Delta_{vap}H^0}{R} = 3493 \Longleftrightarrow \mathbf{\Delta_{vap}H^0 = 29{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

2. D'après la relation $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$:

$$\frac{d}{dT}(\mu_g^0 - \mu_\ell^0) = -(S_g^0 - S_\ell^0) = -\Delta_{vap}S^0.$$

Or $\mu_g^0 - \mu_\ell^0 = -RT\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)$, en dérivant par rapport à la température on obtient :

$$\frac{d}{dT}(\mu_g^0 - \mu_\ell^0) = -RT\frac{d}{dT}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) - R\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).$$

On en déduit finalement :

$$\Delta_{vap}S^0 = RT\frac{d}{dT}\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right)\right) + R\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right).$$

Sachant que $\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11{,}0537 - \frac{3493}{T}$, on trouve

$$\Delta_{vap}S^0 = \cancel{RT \times \frac{3\,493}{T^2}} + R\left(11{,}0537 - \cancel{\frac{3\,493}{T}}\right) = 11{,}0537 \times R.$$

Soit : $\mathbf{\Delta_{vap}S^0 \approx 91{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Remarque : si le cours sur les équilibres chimiques a été traité, on peut accéder plus rapidement au résultat.

On traite l'équilibre de changement de phase comme un équilibre chimique classique.
Lorsque l'équilibre de vaporisation :
$Ni(CO)_4(\ell) = Ni(CO)_4(g)$ est installé, le quotient réactionnel est égal à la constante thermodynamique de la réaction : $Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{P^*}{P^0}\right)}{1} = \frac{P^*}{P^0} = K^0$.

Puisque l'on précise que $\Delta_{vap}H^0$ et $\Delta_{vap}S^0$ sont indépendants de la température, on se place dans l'approximation d'Ellingham ; on peut alors écrire, pour l'équilibre de changement d'état : $\Delta_{vap}G^0 = \Delta_{vap}H^0 - T\Delta_{vap}S^0$.
Par définition de K^0, on a également $\Delta_{vap}G^0 + RT\ln(K^0) = 0$; ce qui conduit à la relation :

$$\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = \ln(K^0) = -\frac{\Delta_{vap}G^0}{RT} = -\frac{\Delta_{vap}H^0 - T\Delta_{vap}S^0}{RT}$$
$$= \frac{\Delta_{vap}S^0}{R} - \frac{\Delta_{vap}H^0}{R}\frac{1}{T}.$$

On trouve alors, par identification :

$$\begin{cases} \frac{\Delta_{vap}S^0}{R} = 11{,}0537 \Longleftrightarrow \Delta_{vap}S^0 \approx 91{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ -\frac{\Delta_{vap}H^0}{R} = -3\,493 \Longleftrightarrow \Delta_{vap}H^0 \approx 29{,}0\ kJ \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

3. La relation $\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = 11{,}0537 - \frac{3\,493}{T}$ donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température mais également la température d'ébullition pour une pression donnée. Si on prend $P^* = P^0$, on trouve :

$$\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = \ln\left(\frac{P^0}{P^0}\right) = 0 = 11{,}0537 - \frac{3\,493}{T_{eb}}$$
$$\Longleftrightarrow T_{eb} = \frac{3\,493}{11{,}0537} = 316\ K.$$

Remarque : on vérifie, bien sûr, que sous la pression $P = P^0$, la température de changement d'état T_{eb} est telle que : $T_{eb} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{\Delta_{vap}S^0}$.

4 **1.** La température de changement d'état d'un corps pur est fixée dès lors que l'on impose la pression. Vice versa, la pression pour laquelle le changement d'état intervient est fixée si l'on impose la température. Les frontières $P = f(T)$ sur le diagramme représentent la relation qui existe entre pression et température à l'équilibre de changement de phase :
- sur la frontière, on a équilibre entre les phases concernées ;
- en dehors de ces frontières on a rupture d'équilibre. On se trouve alors dans le domaine d'existence d'une seule phase.

© Nathan, *classe prépa*

2. a. À l'équilibre du changement de phase $\alpha = \beta$, on a égalité des potentiels chimiques : $\boxed{\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P).}$

b. Tant que l'on se maintient sur la courbe d'équilibre $P = f(T)$, cette égalité reste vraie. En différentiant par rapport aux variables T et P, sur la courbe de changement d'état, on a $\mathrm{d}\mu_\alpha^* = \mathrm{d}\mu_\beta^*$

soit : $\boxed{V_\alpha^* \mathrm{d}P - S_\alpha^* \mathrm{d}T = V_\beta^* \mathrm{d}P - S_\beta^* \mathrm{d}T.}$

c. On tire de l'égalité précédente que, sur la courbe de changement d'état du corps pur :

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{S_\beta^* - S_\alpha^*}{V_\beta^* - V_\alpha^*} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} S}{\Delta_{\alpha\to\beta} V}.$$

Par ailleurs, l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre du changement de phase $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$ donne : $H_\alpha^* - TS_\alpha^* = H_\beta^* - TS_\beta^* \iff (H_\alpha^* - H_\beta^*) = T(S_\alpha^* - S_\beta^*)$ soit $\Delta_{\alpha\to\beta} H = T\Delta_{\alpha\to\beta} S$.

On en déduit la formule de Clapeyron :

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} S}{\Delta_{\alpha\to\beta} V} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta} H}{T\Delta_{\alpha\to\beta} V}$$

$$\iff \Delta_{\alpha\to\beta} H = T\Delta_{\alpha\to\beta} V \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{sur la courbe d'équilibre}}$$

Remarque : Si on s'écarte de la courbe de changement d'état, on n'a plus égalité entre les potentiels chimiques et les dérivées partielles (par rapport à T ou P) n'ont aucune raison d'être égales. Par exemple, si on se déplace sur une horizontale, on aura $\left(\frac{\partial}{\partial T}\mu_\alpha^*\right)_P \neq \left(\frac{\partial}{\partial T}\mu_\beta^*\right)_P$. Une modification de la température (à pression constante) ou de la pression (à température constante) induira la disparition d'une des deux phases et donc la rupture d'équilibre.

3. Si, par rapport à une frontière le domaine β apparaît à droite du domaine α, il faut augmenter la température (à pression constante) pour passer de α à β, le changement de phase est alors endothermique : $\Delta_{\alpha\to\beta} H > 0$.

Si, par ailleurs, la pente de la courbe $P = f(T)$ est positive, on peut en déduire que $\Delta_{\alpha\to\beta} V > 0$: le volume molaire de la phase β est donc plus grand que celui de la phase α ou encore, puisque

volume molaire $= \dfrac{\text{masse molaire}}{\text{masse volumique}}$, **la masse volumique de β est plus faible que celle de α.**

4. On trace une horizontale pour $P = 1$ bar. On observe les changements de phase :

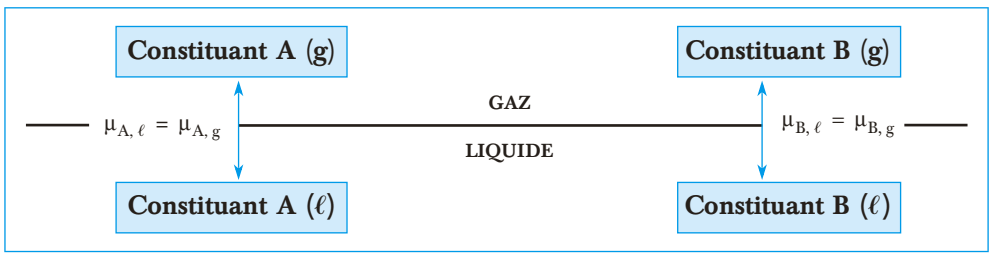
- ***II*→*IV* vers 38 °C ;**
- ***IV*→*I* vers 44 °C.**

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

3 Diagrammes binaires liquide-vapeur

On étudie, dans ce chapitre, l'équilibre de changement d'état liquide = vapeur d'un système binaire. Les deux constituants A et B du système ne réagissent pas entre eux (ce qui n'exclut pas l'existence d'interactions moléculaires). La phase gaz est idéale, chaque gaz est assimilé à un gaz parfait.
À l'état liquide A(ℓ) et B(ℓ) sont, dans le cadre du programme :
– soit totalement miscibles : on a alors une seule phase liquide homogène ;
– soit totalement non miscibles : on a alors deux phases liquides.



On rappelle que, le système étant à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans les deux phases.

1 Variance d'un mélange binaire, théorème des moments chimiques

1.1. Paramètres intensifs descriptifs du système et relations entre eux

Dans le cas le plus général, les paramètres intensifs nécessaires à la description du système sont :
– la température T ;
– la pression totale P ;

© Nathan, *classe prépa*

les fractions molaires $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ et $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ pour chaque phase homogène dans laquelle se trouvent n_A mole de A et n_B mole de B (on peut, dans certains cas, préférer travailler avec les masses m_A et m_B présentes dans la phase étudiée, les paramètres intensifs de composition de la phase sont alors les fractions massiques : $\omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$ et $\omega_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$).

Quelles sont les relations entre ces paramètres intensifs ?

• Pour chaque phase dans laquelle les deux constituants sont présents, on peut écrire une relation entre les paramètres de composition de phase : $x_A + x_B = 1$ (ou bien $\omega_A + \omega_B = 1$). Les données de x_A et x_B étant redondantes, on choisit, par la suite, x_B comme paramètre de composition de phase (mais on aurait tout aussi bien pu choisir x_A).

• Pour chaque espèce i présente dans les deux phases à l'équilibre, on peut écrire l'égalité des potentiels chimiques $\mu_{i,\ell} = \mu_{i,g}$. Cette égalité conduit à une relation entre les paramètres intensifs puisqu'elle peut s'écrire, en fonction des activités :

$\mu^0_{i,\ell}(T) + RT\ln(a_{i,\ell}) = \mu^0_{i,g}(T) + RT\ln\left(x_{i,g}\frac{P}{P^0}\right)$ ($a_{i,\ell}$ étant l'activité du constituant i dans la phase liquide, éventuellement égale à 1 si le constituant est seul dans sa phase).

© Nathan, *classe prépa*

1.2. Système homogène liquide ou gazeux

Les paramètres intensifs nécessaires à la description du système sont la température T, la pression P et les deux paramètres de composition de la phase étudiée, par exemple les fractions molaires x_A et x_B. On a donc 4 paramètres intensifs.
Une seule relation existe entre ces paramètres : $x_A + x_B = 1$.

Dans ces conditions : la variance vaut $v = 4 - 1 = 3$: $\boxed{v = 3.}$

Ainsi, dans un diagramme isobare (pression fixée), il apparaît tout un domaine dans lequel la composition du système monophasé et sa température peuvent varier.

De même, dans un diagramme isotherme (température fixée), il apparaît tout un domaine dans lequel la composition du système monophasé et sa pression peuvent varier.

1.3. Système biphasé : théorème des « moments chimiques »

Deux phases sont présentes dans le système à l'équilibre. On rencontre ce cas de figure, dans la pratique :

– soit lorsqu'on a un mélange homogène liquide (constituée de A(ℓ) et B(ℓ)) en équilibre avec la phase gaz (constituée de A(g) et B(g)) (*cf.* paragraphe 3.1) ;

– soit lorsqu'on a un constituant liquide seul dans sa phase en équilibre avec la phase gaz (constituée de A (*g*) et B (*g*)) (*cf.* paragraphe 3.2).

Remarque

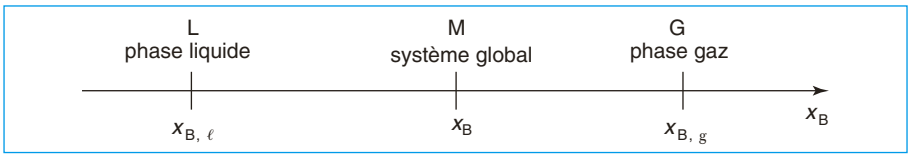
On note parfois x_B la fraction molaire de B en phase liquide et y_B sa fraction molaire en phase gaz.

Phase gaz en équilibre avec	liquide homogène (A(ℓ) + B(ℓ))	liquide pur (A(ℓ) ou B(ℓ))
Paramètres intensifs descriptifs du système	Température T, pression P, pour la phase gaz $x_{A,\,g}$, $x_{B,\,g}$	
	Pour la phase liquide $x_{A,\,\ell}$, $x_{B,\,\ell}$	Pour la phase liquide $x_{A,\,\ell}$ ou $x_{B,\,\ell}$
Nombre de paramètres intensifs	6	5
Relations entre les paramètres intensifs	$x_{A,\,g} + x_{B,\,g} = 1$ $x_{A,\,\ell} + x_{B,\,\ell} = 1$ $\mu_{A,\,\ell} = \mu_{A,\,g}$ $\mu_{B,\,\ell} = \mu_{B,\,g}$	$x_{A,\,g} + x_{B,\,g} = 1$ $x_{A,\,\ell} = 1$ ou $x_{B,\,\ell} = 1$ $\mu_{A,\,\ell} = \mu_{A,\,g}$ ou $\mu_{B,\,\ell} = \mu_{B,\,g}$
Nombre de relations	4	3
Variance	2	2

Ainsi, lorsque 2 phases sont présentes à l'équilibre, la variance vaut $\boxed{v = 2.}$

Puisque la variance vaut 2, si on impose la pression et la température alors la composition des phases est parfaitement déterminée à l'équilibre liquide vapeur.
Les diagrammes d'équilibre des mélanges binaires vont nous permettre (*cf.* paragraphes 2. et 3.) de connaître la valeur de la fraction molaire $x_{B,\,g}$ du constituant B dans la phase gaz ainsi que la valeur de $x_{B,\,\ell}$ dans la phase liquide (valeur éventuellement égale à 0 ou 1).

La composition globale de l'ensemble du système est $x_B = \dfrac{n_B}{n_A + n_B}$.
À température et pression fixées, on peut reporter sur un axe : x_B, $x_{B,\,g}$, $x_{B,\,\ell}$. Ces grandeurs sont connues. On peut aller plus loin puisque l'on peut accéder aux quantités de matière présentes dans les deux phases.
Envisageons, par exemple, le cas de figure ci-dessous :



Notons n, n_g et n_ℓ les quantités de matière respectivement dans le système global, dans la phase gaz et dans la phase liquide.
Par conservation de matière pour le constituant B, on peut écrire $\underbrace{n_B}_{=\,x_B n} = \underbrace{n_{B,\,g}}_{=\,x_{B,\,g} n_g} + \underbrace{n_{B,\,\ell}}_{=\,x_{B,\,\ell} n_\ell}$.

D'où $\boxed{x_B n = x_{B,\,g} n_g + x_{B,\,\ell} n_\ell}$ $\iff$ $x_B(n_g + n_\ell) = x_{B,\,g} n_g + x_{B,\,\ell} n_\ell$

Le point M (d'abscisse x_B) est le barycentre des points L (d'abscisse $x_{B,\,\ell}$) et G (d'abscisse $x_{B,\,g}$) affectés de coefficients égaux aux quantités de matière des phases.

De la relation précédente on peut tirer :

$$n_\ell(x_B - x_{B,\,\ell}) = n_g(x_{B,\,g} - x_B) \implies \frac{\overline{MG}}{\overline{LM}} = \frac{n_\ell}{n_g} \iff n_g\overline{MG} = n_\ell\overline{LM}.$$

© Nathan, *classe prépa*

Attention
Il s'agit bien ici de la quantité totale de matière dans chacune des phases et non de la quantité de B dans les différentes phases et dans le mélange sous prétexte que l'on paramètre les compositions par x_B.

Mais, de toutes les relations que l'on peut écrire à propos des barycentres, la plus utile est certainement celle qui fait intervenir la quantité de matière totale :

$$\frac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \frac{n_\ell}{n} = \frac{\text{quantité de matière dans la phase liquide}}{\text{quantité de matière totale du système}}$$

$$\text{ou } \frac{\overline{LM}}{\overline{LG}} = \frac{n_g}{n} = \frac{\text{quantité de matière dans la phase gaz}}{\text{quantité de matière totale du système}}$$

Notons enfin que si l'on utilise les fractions massiques ω_B, $\omega_{B,g}$ et $\omega_{B,\ell}$ du constituant B, le théorème des moments chimiques donne une relation entre les masses

$$\frac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \frac{m_\ell}{m} = \frac{\text{masse totale de la phase liquide}}{\text{masse totale du système}} \quad \text{ou}$$

$$\frac{\overline{ML}}{\overline{GL}} = \frac{m_g}{m} = \frac{\text{masse totale de la phase gaz}}{\text{masse totale du système}}.$$

1.4. Trois phases présentes à l'équilibre

Ce cas de figure va se rencontrer lors de l'équilibre entre la phase gaz et les deux liquides non miscibles.
Chaque constituant liquide est seul dans sa phase.
Les paramètres intensifs nécessaires à la description du système sont la température T, la pression P et les deux paramètres de composition de la phase gaz : $x_{A,g}$ et $x_{B,g}$.
On peut écrire entre ces quatre paramètres intensifs :

– la relation liant $x_{A,g}$ et $x_{B,g}$ en phase gaz $x_{A,g} + x_{B,g} = 1$;

– pour l'équilibre $A(\ell) = A(g)$:

$$\mu_{A,\ell} = \mu_{A,\ell} \iff \mu^0_{A,\ell}(T) = \mu^0_{A,g}(T) + RT\ln\left(x_{A,g}\frac{P}{P^0}\right);$$

– pour l'équilibre $B(\ell) = B(g)$:

$$\mu_{B,\ell} = \mu_{B,\ell} \iff \mu^0_{B,\ell}(T) = \mu^0_{B,g}(T) + RT\ln\left(x_{B,g}\frac{P}{P^0}\right).$$

Dans ces conditions, la variance vaut $v = 4 - 3 = 1$: $\boxed{v = 1.}$
Les conséquences sont importantes :

– si on fixe la pression : la température ainsi que la composition de la phase gazeuse sont parfaitement déterminées ;

– si on fixe la température : la pression ainsi que la composition de la phase gazeuse sont parfaitement déterminées.

Conclusion : des différents cas de figures précédents, on peut tirer que la variance à l'équilibre pour le mélange binaire vaut : $v = 4 - \phi$, ϕ étant le nombre de phases présentes.

© Nathan, *classe prépa*

2 Diagramme d'équilibre isotherme liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal

2.1. Mélange idéal : définition, propriétés

• On rappelle qu'un mélange liquide est idéal si le potentiel chimique de chaque constituant i s'écrit : $\mu_{i,\ell}(T, P) = \mu^0_{i,\ell}(T) + RT\ln(x_{i,\ell})$ ($x_{i,\ell}$ étant la fraction molaire du constituant i en phase liquide).

À l'équilibre i (liquide) = i (gaz), l'égalité du potentiel chimique du constituant i dans les deux phases s'écrit : $\mu_{i,\ell}(T, P) = \mu_{i,g}(T, P)$.

• Pour le corps pur : $\mu^0_{i,\ell}(T) = \mu^0_{i,g}(T) + RT\ln\left(\frac{P_i^*}{P^0}\right)$ avec P_i^*, pression de vapeur saturante du constituant i ;

• Pour le constituant i dans le mélange : $\mu^0_{i,\ell}(T) + RT\ln(x_{i,\ell}) = \mu^0_{i,g}(T) + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$

avec P_i, pression partielle du constituant i en phase gaz.

En soustrayant membre à membre les deux expressions précédentes, on trouve :

$$RT\ln(x_{i,\ell}) = RT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) - RT\ln\left(\frac{P_i^*}{P^0}\right) \iff x_i = \frac{P_i^*}{P_i}, \text{ d'où :}$$

> Pour un mélange liquide idéal, $P_i = x_{i,\ell}P_i^*$: la pression partielle en phase gaz du constituant i est proportionnelle à la fraction molaire de ce constituant en phase **liquide** (avec comme coefficient de proportionnalité la pression de vapeur saturante).

Remarque : on peut également dire qu'un mélange liquide est idéal si la pression partielle P_i de chaque constituant du mélange est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide avec un coefficient égal à sa pression de vapeur saturante :

$$\boxed{\mu_{i,\ell} = \mu^0_{i,\ell} + RT\ln(x_{i,\ell}) \iff P_i = x_{i,\ell}P_i^*}$$

2.2. Diagramme isotherme du mélange binaire idéal

On fixe la température et on choisit, par exemple, la fraction molaire du constituant B comme paramètre intensif de composition des phases. On trace un diagramme avec en ordonnée la pression et en abscisse la fraction molaire du constituant B, soit dans la phase liquide ($x_{B,\ell}$), soit dans la phase gaz ($x_{B,g}$).

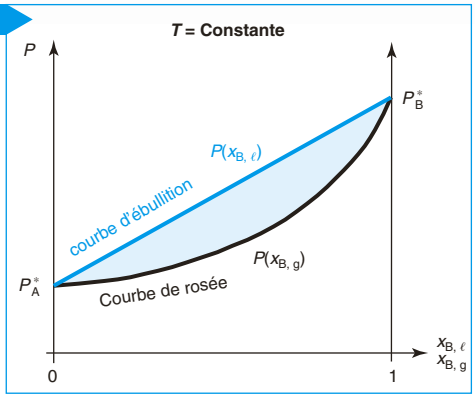
On trace sur ce diagramme (fig. 1) les courbes représentatives :

– de la pression totale P en fonction de la composition de la phase liquide $x_{B,\ell}$ (dans le cas d'un mélange idéal on obtient une droite) ;

– de la pression totale P en fonction de la composition de la phase gaz $x_{B,g}$.

© Nathan, *classe prépa*

Fig. 1

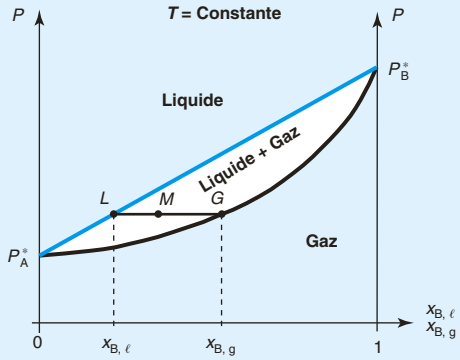


Remarque

Par la suite, on portera uniquement x_B en abscisse et on attribuera la fraction molaire soit à la phase liquide, soit à la phase gaz en fonction du contexte.

• Pour une pression donnée :
– la courbe $P(x_{B,\ell})$ en couleur donne la composition de la phase liquide ; cette courbe est appelée **courbe d'ébullition** ;
– la courbe $P(x_{B,g})$ en noir donne la composition de la phase gaz ; cette courbe est appelée **courbe de rosée**.
On se rapportera à l'exercice « Savoir appliquer le cours » n° 2 pour l'expression analytique des courbes $P(x_{B,\ell})$ et $P(x_{B,g})$.

Diagramme isotherme d'un mélange binaire idéal



Les courbes de ce diagramme délimitent trois domaines du plan :
– aux faibles pressions : le système monophasé **Gaz** (ou vapeur sèche) ;
– aux fortes pressions : le système monophasé **Liquide** ;
– entre les courbes : le domaine biphasé d'équilibre **Liquide** = **Gaz** (ou **Liquide** = **Vapeur**). Deux phases étant présentes, la variance vaut 2 (*cf.* paragraphe 1.3). À température et pression fixées la composition du système est parfaitement déterminée. Si *M* est le point représentatif de l'ensemble du système, pour obtenir la composition de celui-ci, il faut tracer la droite horizontale passant par *M*. Ses intersections avec les courbes d'équilibre donnent les compositions des phases : en *L* (abscisse $x_{B,\ell}$) on a la composition du liquide ; en *G* (abscisse $x_{B,g}$), on a la composition de la phase gaz.

3 Diagramme d'équilibre isobare liquide-vapeur d'un mélange binaire

On fixe la pression.

3.1. Cas des liquides miscibles en toute proportion

Dans ce cas, le liquide est homogène (une seule phase) puisque les liquides sont miscibles.

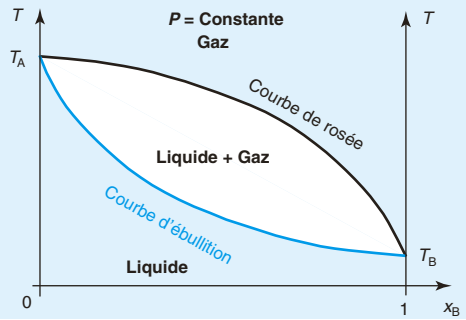
© Nathan, *classe prépa*

3.1.1. Diagramme isobare d'un mélange idéal

a. Diagramme

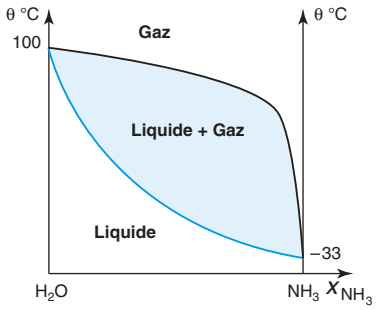
Attention
Pour vos représentations graphiques ; le fuseau doit être « tendu » entre les points (0, T_A) et (1, T_B) sans passer par un extremum.

Diagramme isobare d'un mélange binaire idéal



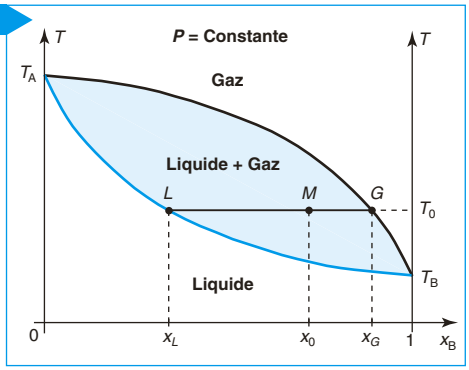
Le domaine d'équilibre liquide = gaz apparaît en blanc à l'intérieur d'un « fuseau ». En dessous on a le domaine du liquide, au-dessus celui de la vapeur sèche.
La courbe du dessus (en noir) est la **courbe de rosée**. Elle donne, à l'équilibre, la composition de la phase gaz. Elle sépare le domaine du gaz de celui de l'équilibre liquide = gaz.
La courbe du dessous (en couleur) est la **courbe d'ébullition**. Elle donne, à l'équilibre, la composition de la phase liquide. Elle sépare, ici, le domaine du liquide de celui de l'équilibre liquide = gaz.

- *Remarque* 1 : deux définitions sont admises pour les courbes de rosée et d'ébullition :
– soit on considère que ce sont les courbes qui, à l'équilibre, donnent la composition des phases (phase gaz pour la courbe de rosée, phase liquide pour la courbe d'ébullition) ;
– soit on considère que ce sont les courbes qui séparent le domaine du gaz (pour la courbe de rosée) ou du liquide (pour la courbe d'ébullition) du domaine biphasé liquide-vapeur.
La première définition sera privilégiée par la suite.
- *Remarque* 2 : si l'écart à l'idéalité demeure faible, on conserve un diagramme avec un seul fuseau, même si ce dernier est déformé.
C'est le cas, par exemple, du mélange eau-ammoniac ci-contre.



b. Composition du mélange liquide-gaz à l'équilibre à une température T_0

Fig. 2



Soit, à une température T_0, le point M (de composition x_0). Si ce point M apparaît dans le domaine d'équilibre liquide-vapeur, alors la composition du système est parfaitement déterminée (la variance vaut 2 et on a fixé P et T_0).
Pour déterminer celle-ci on trace une horizontale à la température T_0 :
– l'abscisse du point L d'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition x_L de la phase liquide ;
– l'abscisse du point G d'intersection avec la courbe de rosée donne la composition x_G de la phase gaz.

© Nathan, *classe prépa*

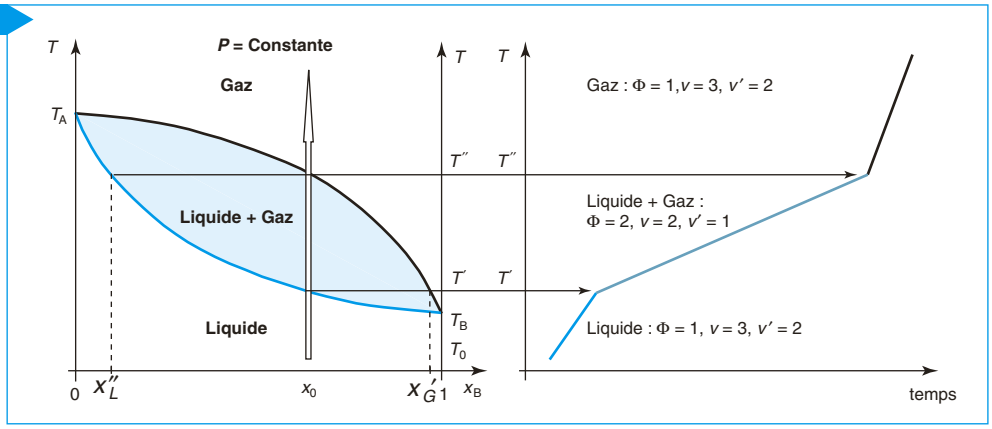
On peut alors écrire, d'après le théorème des moments chimiques :

$$\frac{n_{\text{liquide}}}{n_{\text{total}}} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \frac{x_G - x_0}{x_G - x_L}.$$

c. Courbes d'analyse thermique

Soit un système fermé de composition x_0, à la température T_0 telle que le mélange soit totalement liquide. Ce système est enfermé dans une enceinte adiabatique et on apporte une quantité de chaleur constante par unité de temps. De telles courbes ont été tracées au chapitre **2** dans le cas du corps pur.

Fig. 3



Remarque

Contrairement au corps pur, le changement d'état du mélange n'a pas lieu, ici, à température constante.

Attention

Bien représenter les ruptures de pentes : l'ébullition est un processus endothermique, la condensation sera exothermique.

Le point représentatif de l'ensemble du système se déplace sur une verticale car on a un système fermé. À la température T' apparaît la première bulle de vapeur (de composition x'_G). Le système possède maintenant 2 phases, la variance vaut 2. La pression est fixée, on trouve donc une variance réduite de 1 : la température peut encore varier.
Cependant, la température augmente moins vite lorsqu'il y a changement d'état car une certaine quantité de l'énergie apportée sert à provoquer l'ébullition du système (processus endothermique). À la température T'' disparaît la dernière goutte de liquide (de composition x''_L). Une rupture de pente apparaît à nouveau sur la courbe d'analyse thermique. On se trouve alors en présence d'une unique phase gaz.

3.1.2. Mélange non idéal : azéotropie

a. Diagramme

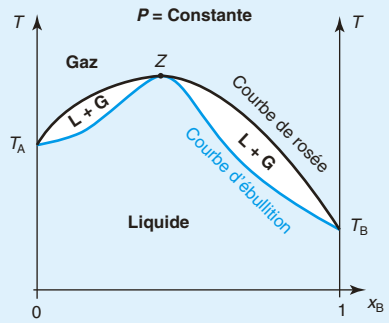
Le phénomène d'azéotropie apparaît lorsque la courbe température en fonction de la composition (à pression constante) du système présente un extremum.
Lorsqu'on a un azéotrope (point Z sur la figure ci-après), le diagramme présente deux fuseaux. La courbe d'ébullition et la courbe de rosée présentent un extremum de même nature et confondu au point Z. Le liquide et la vapeur ont, en ce point, la même composition. À l'équilibre du changement d'état on a 2 phases, la variance vaut donc $v = 2$ (*cf.* paragraphe 1.3). La pression est fixée. Par ailleurs, la fraction molaire de B est la même dans les deux phases. Cette relation supplémentaire entre paramètres intensifs fait que la variance réduite vaut 0 : le changement d'état de l'azéotrope a donc lieu à température constante.

> Un azéotrope est un mélange liquide homogène de deux constituants qui bout à température constante ; la vapeur et le liquide ont alors la même composition.

© Nathan, *classe prépa*

Attention
Il n'y a toujours qu'une seule phase liquide.

Diagramme isobare d'un mélange non idéal

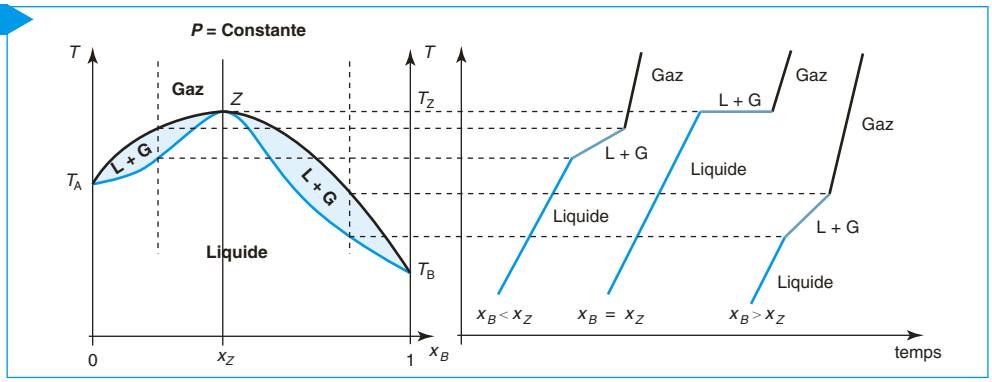


Si les interactions entre les constituants A et B sont, en moyenne, plus fortes dans le mélange que dans les corps purs séparés on doit s'attendre à une température d'ébullition plus élevée. Le diagramme présente alors un azéotrope à maximum de température (comme sur le diagramme précédent). Dans le cas contraire, on aurait un diagramme à minimum de température.
Le domaine biphasé est scindé en deux, mais dans chaque cas on a équilibre entre une phase liquide homogène et la phase gaz.
Lorsque la pression change, la température et la composition de l'azéotrope changent.
Par exemple, les coordonnées de l'azéotrope éthanol-eau valent : $\left| \begin{array}{l} x_{eau} = 0{,}11 \\ \theta = 78\ °C \end{array} \right.$ sous $P = 1$ bar

et : $\left| \begin{array}{l} x_{eau} = 0{,}07 \\ \theta = 48\ °C \end{array} \right.$ sous $P = 0{,}25$ bar ; c'est un azéotrope à minimum de température.

b. Courbes d'analyse thermique

Fig. 4



Si le mélange liquide a la composition de l'azéotrope, le changement d'état a lieu à température constante puisque la variance réduite est nulle (on a 2 phases, P fixée et $x_{B,\ell} = x_{B,g}$).
Pour une composition différente de celle de l'azéotrope, la courbe d'analyse thermique est, en tout point, analogue à celle obtenue au § 3.1.1.c. pour un diagramme à un seul fuseau.

3.2. Cas des liquides non miscibles

Lorsque les liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase ! La conséquence primordiale est qu'au changement d'état, si on part d'un mélange des deux liquides, on aura 2 phases liquides et 1 phase gaz soit une variance $v = 1$ (*cf.* paragraphe 1.4).

© Nathan, *classe prépa*

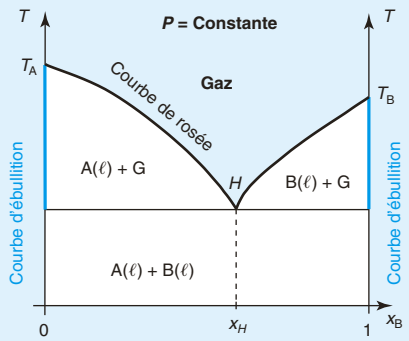
Comme la pression est fixée, la variance réduite est nulle. Ceci implique d'une part que la composition de la phase gaz est parfaitement déterminée (notons-la x_H) ; d'autre part que la température est fixée tant que les 3 phases coexistent. Celle-ci est indépendante de la composition du système (notons la T_H).

On a une droite horizontale sur le diagramme binaire à la température T_H. Le point $H \left| \begin{matrix} x_H \\ T_H \end{matrix} \right.$ est appelé **hétéroazéotrope**.

Un hétéroazéotrope est un système hétérogène liquide (2 phases) en équilibre avec sa vapeur.

3.2.1. Diagramme

Diagramme isobare de liquides non miscibles



Le seul domaine monophasé est le domaine du gaz (au-dessus de la courbe de rosée).
Deux domaines d'équilibre liquide = gaz apparaissent sur le diagramme :
– à gauche : le constituant A liquide pur et la phase gaz ;
– à droite : le constituant B liquide pur et la phase gaz.
Les points sur la droite horizontale à $T = T_H$ caractérisent un système triphasé contenant A liquide pur d'une part, B liquide pur d'autre part et la vapeur.
La courbe d'ébullition est scindée en deux et se superpose aux axes verticaux des corps purs.
On peut aussi considérer (voir § 3.1.1.a) que la courbe d'ébullition correspond à la droite horizontale pour la température T_H puisqu'elle sépare le domaine d'équilibre liquide = vapeur du domaine liquide (ici, deux liquides non miscibles).
En dessous de la température T_H se trouve le domaine biphasé du constituant A liquide et du constituant B liquide.

Le système hétérogène constitué des deux liquides bout à température constante T_H. Sa température d'ébullition est inférieure à celle de chacun des deux corps purs.

3.2.2. Courbe d'analyse thermique

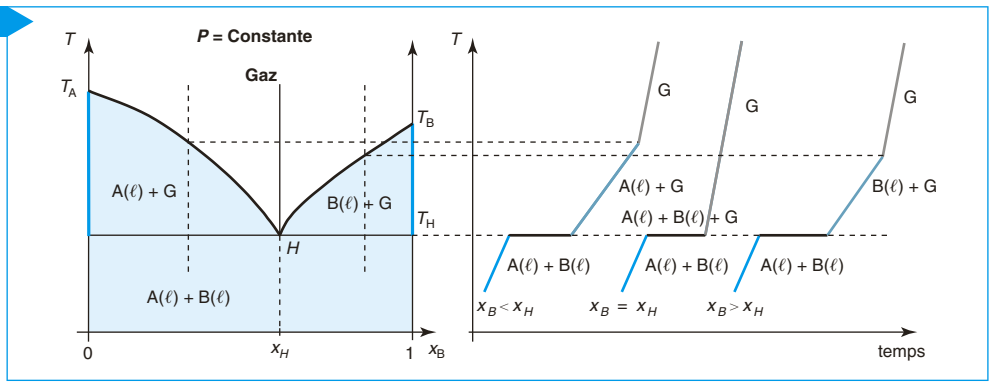
Si le mélange a la composition de l'hétéroazéotrope, on a un palier sur la courbe d'analyse thermique. La variance réduite est nulle (on a 3 phases et la pression est fixée) ; la tempé-

© Nathan, *classe prépa*

rature est constante tant que les 3 phases coexistent. La vapeur obtenue a la composition x_H de l'hétéroazéotrope.

Si le mélange liquide a, initialement, une composition différente de celle de l'hétéroazéotrope, quelle que soit cette composition la première bulle de vapeur apparaîtra toujours à la température T_H. On se trouve alors en présence de 3 phases et donc d'un palier sur la courbe d'analyse thermique. La température est fixée jusqu'à ce qu'une phase liquide disparaisse ; il s'agit soit de B si $x_B < x_H$, soit de A si $x_B > x_H$. On chauffe alors un système biphasé liquide (A ou B) - gaz ; la température peut à nouveau augmenter. Une rupture de pente apparaît lorsque la dernière goutte de liquide a disparu, on se trouve alors dans le domaine du gaz.

Fig. 5



© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ *Corrigés p. 79*

1 Soit un mélange binaire des constituants 1 et 2 à une température et une pression données. On se réfère au constituant 2 et on note :
– $x_{2,\ell}$ sa fraction molaire en phase liquide ;
– $x_{2,g}$ sa fraction molaire en phase gaz ;
– x_2 (compris entre $x_{2,\ell}$ et $x_{2,g}$) sa fraction molaire dans le mélange ;
– n_1 et n_2 les quantités de matière de 1 et 2 dans l'ensemble du système ;
– $n_{1,\ell}$ et $n_{2,\ell}$ les quantités de 1 et 2 en phase liquide ;
– $n_{1,g}$ et $n_{2,g}$ les quantités de 1 et 2 en phase gaz.
Les relations suivantes sont-elles exactes ?

a. $\dfrac{n_{1,\ell}+n_{1,g}}{n_{2,\ell}+n_{2,g}} = \dfrac{x_2-x_{2,\ell}}{x_{2,g}-x_2}$

b. $\dfrac{n_{1,g}+n_{2,g}}{n_1+n_2} = \dfrac{x_2-x_{2,\ell}}{x_{2,g}-x_{2,\ell}}$

c. $\dfrac{n_{2,\ell}}{n_2} = \dfrac{x_{2,g}-x_2}{x_{2,g}-x_{2,\ell}}$

d. $\dfrac{n_{1,g}+n_{2,g}}{n_{1,\ell}+n_{2,\ell}} = \dfrac{x_{2,g}-x_2}{x_2-x_{2,\ell}}$

e. $\dfrac{n_{1,g}+n_{2,g}}{n_{1,\ell}+n_{2,\ell}} = \dfrac{x_2-x_{2,\ell}}{x_{2,g}-x_2}$

f. $\dfrac{\text{masse(liquide)}}{\text{masse(totale)}} = \dfrac{x_{2,g}-x_2}{x_{2,g}-x_{2,\ell}}$

2 On mélange 7,0 moles de A et 5,0 moles de B. À température et pression données, la fraction molaire de A vaut 0,40 en phase liquide et 0,70 en phase gaz.
Quelles sont les quantités de matière de A et de B dans chacune des phases ?

3 A et B forment un mélange idéal. A est plus volatil que B. Tracer l'allure des diagrammes d'équilibre binaires (d'équilibre liquide = vapeur) isotherme et isobare en fonction de x_A.
Préciser la nature des phases dans les différents domaines. Identifier, sur chacun des diagrammes, la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

4 Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur de A et B (plus volatil que A) présente un azéotrope *Z*. Les interactions moyennes, à l'état liquide, entre A et B sont plus fortes que celles des corps purs pris séparément.

1. Donner l'allure de ce diagramme en fonction de x_B et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

2. On part d'un mélange gazeux que l'on refroidit. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique dans les différents cas suivants : $x_B = 0$; $0 < x_B < x_Z$; $x_B = x_Z$; $x_Z < x_B < 1$; $x_B = 1$.

5 Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur de A et B (plus volatil que A) présente un hétéroazéotrope *H*.

1. Donner l'allure de ce diagramme en fonction de x_B et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

2. On part d'un mélange gazeux que l'on refroidit. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique dans les différents cas suivants : $x_B = 0$; $0 < x_B < x_H$; $x_B = x_H$; $x_H < x_B < 1$; $x_B = 1$.

3. Expliquer qualitativement ce qui se passe au cours du temps quand on est sur le palier à la température T_H de l'hétéroazéotrope.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ *Corrigés p. 82*

1 Un système contient 1,0 mole d'acide nitrique et 12,0 moles d'eau. À 110 °C sous 1 bar, la fraction massique de la phase gaz en HNO_3 vaut 0,10 alors que celle de la phase liquide vaut 0,45.
Quelle est la masse de chacune des phases ?
$M(HNO_3) = 63\ g \cdot mol^{-1}$;
$M(H_2O) = 18\ g \cdot mol^{-1}$.

2 On cherche à construire le diagramme d'équilibre isotherme du mélange binaire idéal. On note :
– P la pression totale en phase gaz ;
– P_1^* et P_2^* les pressions de vapeur saturante des constituants 1 et 2 ;
– x_2 et y_2 les fractions molaires du constituant 2 en phase liquide et gaz respectivement.

1. Montrer que l'expression de P en fonction de x_2, P_1^* et P_2^* est une droite dont on donnera l'équation.

2. Montrer que l'expression de P en fonction de y_2, P_1^* et P_2^* est un arc d'hyperbole dont on donnera l'équation.

3. Tracer l'allure du diagramme dans le cas où 1 est moins volatil que 2. Identifier les différents domaines.

4. Soit un système gazeux de composition $x_2 = g_0$ à la pression P_0. On comprime le système, que se passe-t-il ? On prendra soin de préciser pour chaque pression la nature et la composition des phases présentes à l'équilibre.

3 Soit le mélange binaire chloroforme (1)-acétone (2). On a relevé sous $P = 1$ bar les points anguleux (θ_E et θ_R en °C) sur la courbe d'analyse thermique.

x_2	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,36	0,4
θ_E	61,7	62	62,3	63,8	64,2	64,4	64,1
θ_R	61,7	63	63,3	64,1	64,3	64,4	64,3

x_2	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
θ_E	63,5	62	60,4	58,5	57	56,2
θ_R	64,1	63,2	62	60	58,2	56,2

Tracer l'allure du diagramme binaire isobare. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

4 Le bromobenzène et l'eau sont deux liquides non miscibles.
On donne les pressions de vapeur saturante (en bar) en fonction de la température.

θ (°C)	92	94	96	98	100
P^*_{eau} (bar)	0,76	0,81	0,88	0,94	1,01
P^*_{bromo} (bar)	0,14	0,15	0,16	0,17	0,10

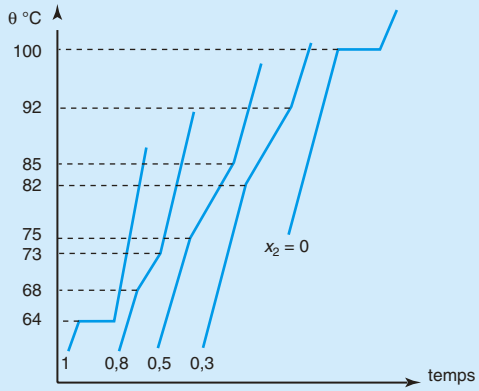
Estimer la température d'ébullition du système {eau-bromobenzène} liquide sous la pression atmosphérique ainsi que le rapport des masses de bromobenzène et d'eau dans la phase vapeur.
Données : 1 atm = 1,01 bar,
$M_{eau} = 18\ g \cdot mol^{-1}$ et
$M_{bromo} = 157\ g \cdot mol^{-1}$.

© Nathan, *classe prépa*

1 – Construction, point par point, d'un diagramme binaire

1 Construction à partir des courbes d'analyse thermique

Soit le mélange binaire eau (1)-méthanol (2).
On donne, sous la pression de 1 bar, les courbes d'analyse thermique pour différentes valeurs de x_2, fraction molaire en méthanol.
Construire le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.



2 Construction à partir de la composition des phases à une température donnée

On cherche, ici, à tracer le diagramme d'équilibre du mélange binaire eau (composé 1) – propan-1-ol (composé 2) en fonction de la fraction massique ω_2 en propan-1-ol.
Pour cela, on introduit dans un ballon un mélange de m g de propan-1-ol et de $(100 - m)$ g d'eau. Aucune séparation de phases n'apparaît pour les différents systèmes.
On porte le mélange à ébullition. On relève la température T_{eb} à laquelle apparaissent les premières bulles de vapeur. La vapeur obtenue en tout début d'ébullition est condensée. On mesure l'indice de réfraction du liquide ainsi obtenu ce qui nous permet (en exploitant une courbe d'étalonnage) de déterminer la fraction massique en propan-1-ol dans ce liquide ω_2'.
On obtient les résultats suivants :

m (g)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T_{eb} (°C)	100,0	95,7	93,3	91,5	90,2	89,1	88,8	88,5	90,0	91,7	97,0
ω_2'	0	0,32	0,38	0,47	0,52	0,59	0,66	0,72	0,75	0,83	1

Construire le diagramme binaire eau – propan-1-ol et préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

1

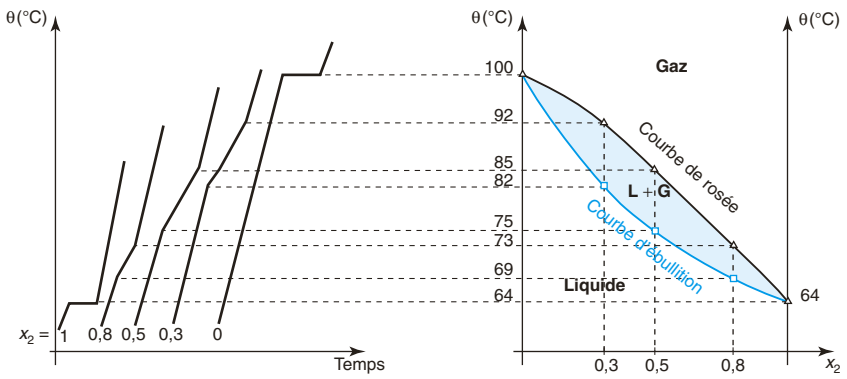
On donne dans cet exercice les courbes d'analyse thermique. On apporte au liquide une quantité de chaleur constante par unité de temps et on relève la température du système maintenu dans une enceinte adiabatique.
Partant du mélange liquide, l'évolution de la température en fonction du temps est linéaire. Lorsque l'ébullition (transformation endothermique) apparaît, une fraction de la chaleur apportée « sert » à provoquer le changement d'état, le reste à élever la température du système. La température augmente alors moins vite que précédemment ; on observe une rupture de pente sur la courbe d'analyse thermique.
Partant d'un mélange de composition donnée, les ruptures de pentes sur la courbe d'analyse thermique permettent de déterminer les températures correspondantes sur la courbe d'ébullition et sur la courbe de rosée.

Les courbes pour $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ permettent de déterminer les températures de changement d'état des corps purs.

Lorsqu'on chauffe les mélanges :

– la première rupture de pente correspond à **l'apparition de la première bulle de gaz**. L'ébullition commence ; le point représentatif du système se trouve sur la courbe d'ébullition.

– la seconde rupture de pente correspond à la **disparition de la dernière goutte de liquide**. Le point représentatif du système se trouve sur la courbe de rosée.



Les courbes d'analyse thermique permettent donc de construire, point par point, les courbes d'ébullition et de rosée. Entre ces dernières se trouve le domaine d'équilibre liquide gaz.

Les courbes d'analyse thermique mettent clairement en évidence la différence de comportement d'un corps pur et d'un mélange lors du changement d'état. Dans le premier cas, le changement d'état a lieu, bien sûr, à température constante ; dans le second cas il n'en est rien.
Il faudra cependant être vigilant : le changement d'état de certains mélanges dont la composition est très particulière (azéotrope ou hétéroazéotrope) a également lieu à température constante.

© Nathan, *classe prépa*

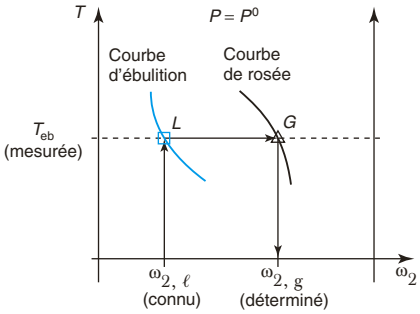
2

Dans la question précédente, on se plaçait à composition fixée pour déterminer le point sur la courbe d'ébullition et celui sur la courbe de rosée. Cette fois, on place sur le diagramme à la température T_{eb} le point appartenant à la courbe d'ébullition et celui appartenant à la courbe de rosée.

On part d'un mélange liquide de fraction massique $\omega_{2,\ell}$ en propan-1-ol connu :

$$\omega_{2,\ell} = \frac{\overbrace{m}^{\text{masse de propan-1-ol}}}{\underbrace{100 - m}_{\text{masse d'eau}} + \underbrace{m}_{\text{masse de propan-1-ol}}} = \frac{m}{100}.$$

On élève la température du système. Le système est fermé, on se déplace, lorsque l'on chauffe le système, sur une verticale sur le diagramme binaire isobare.



Lorsque l'ébullition apparaît, on note une température T_{eb}. Sur le diagramme binaire, on vient d'atteindre la courbe d'ébullition. Le point L sur la courbe d'ébullition a comme coordonnées $L \left| \begin{matrix} \omega_{2,\ell} \\ T_{eb} \end{matrix} \right.$.

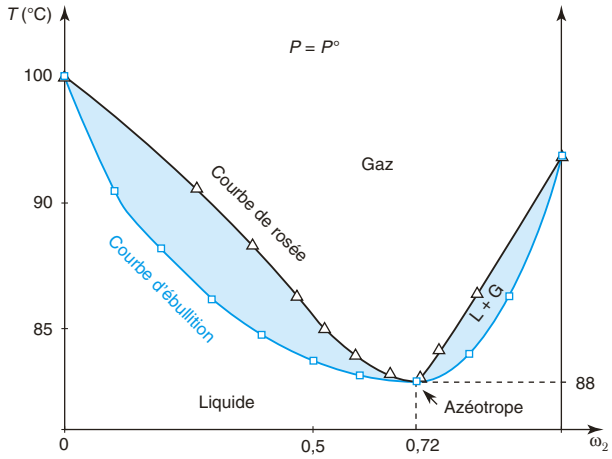
Les premières bulles de vapeur (de fraction massique $\omega_{2,g}$ en propan-1-ol) que l'on recueille donnent, une fois condensées, un liquide de fraction massique ω'_2. On a, bien sûr, $\omega_{2,g} = \omega'_2$.

Soit, dans ces conditions, G le point de coordonnées $G \left| \begin{matrix} \omega_{2,g} \\ T_{eb} \end{matrix} \right.$ sur le diagramme.

Si on suppose l'équilibre liquide = vapeur atteint, le point G appartient à la courbe de rosée.

On construit alors point par point **la courbe d'ébullition** (points repérés par les carrés □) et **la courbe de rosée** (points repérés par les triangles △).

On obtient alors le diagramme suivant :



Le système eau – propan-1-ol présente un azéotrope dont les coordonnées sont $\left| \begin{matrix} \omega_2 \approx 0{,}72 \\ T \approx 88\ °C \end{matrix} \right.$.

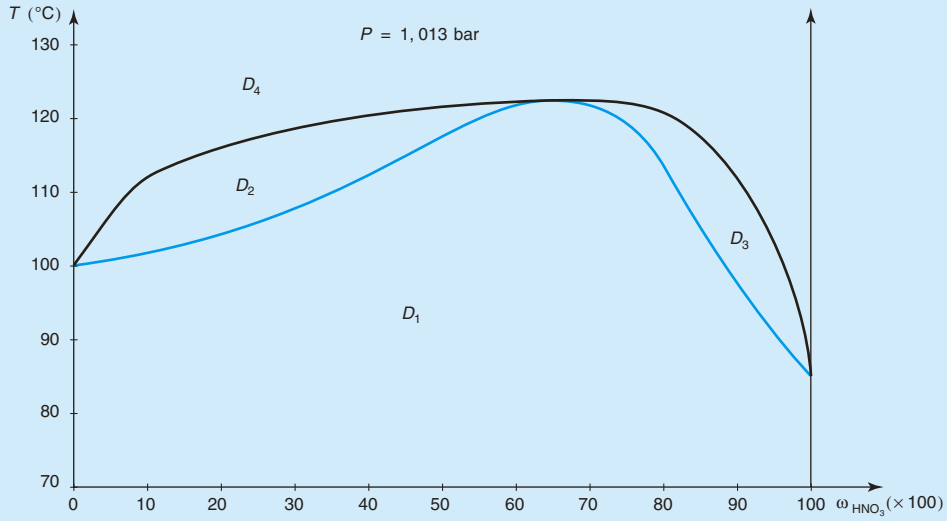
© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

La détermination expérimentale de points sur la courbe d'ébullition et sur la courbe de rosée permet de tracer un diagramme binaire :
– les courbes d'analyses thermiques donnent, pour une composition donnée, les ordonnées des points sur la courbe d'ébullition et la courbe de rosée ;
– l'étude du début d'ébullition de mélange donne, pour une température donnée, les abscisses des points sur la courbe d'ébullition.
L'une ou l'autre de ces approches fait l'objet d'un TP cours dont il faut connaître le principe et l'exploitation.

2 – Diagramme isobare d'ébullition du système acide nitrique/eau (d'après E3A)

Soit le diagramme isobare liquide-vapeur du système {acide nitrique-eau} sous la pression atmosphérique ($P = 1{,}013$ bar), sur lequel on a porté en abscisse, de gauche à droite, la fraction massique ω_{HNO_3} du mélange en acide nitrique.



1 **a.** À quelles phases correspondent les différents domaines du diagramme ? Comment se nomment les deux courbes ?
b. Comment s'appelle le mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum ? Quelle propriété possède un tel mélange ?
c. Quelle est la variance dans les domaines D_1 et D_2 ?

2 Un échantillon du mélange obtenu par la préparation industrielle de l'acide nitrique est constitué, en tout, de $n = 4{,}00$ moles ; il comporte $n_1 = 0{,}30$ mole d'acide nitrique (HNO_3 : $M_1 = 63{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; H_2O : $M_2 = 18{,}0\ g \cdot mol^{-1}$).
a. Calculer la fraction massique globale ω_{HNO_3} en acide nitrique.
b. Sous quelle forme se trouve le système à 100 °C ?

© Nathan, *classe prépa*

c. À quelle température faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ? Quelle est alors la fraction massique en HNO_3 dans la première bulle de vapeur ?

d. À quelle température l'ébullition se termine-t-elle si on opère en système fermé ? Quelle est la fraction massique en HNO_3 dans la dernière goutte de liquide ?

3 En opérant en système fermé, on chauffe le système jusqu'à la température 110 °C. Quelles sont, à cette température, la masse des phases et leur composition ?

4 Le mélange est introduit dans une colonne à distiller. Le gaz s'élève lentement dans cette colonne et le liquide y descend, le mélange restant constamment à l'équilibre thermique dans la zone de colonne où il se trouve. La température est inhomogène dans cette colonne ; la température au sommet est T_h et la température à la base, T_b.

a. Où se trouvent la température la plus haute et la température la plus basse ? Que valent ces températures T_h et T_b ? Quelles sont les compositions des deux phases obtenues aux extrémités de la colonne ?

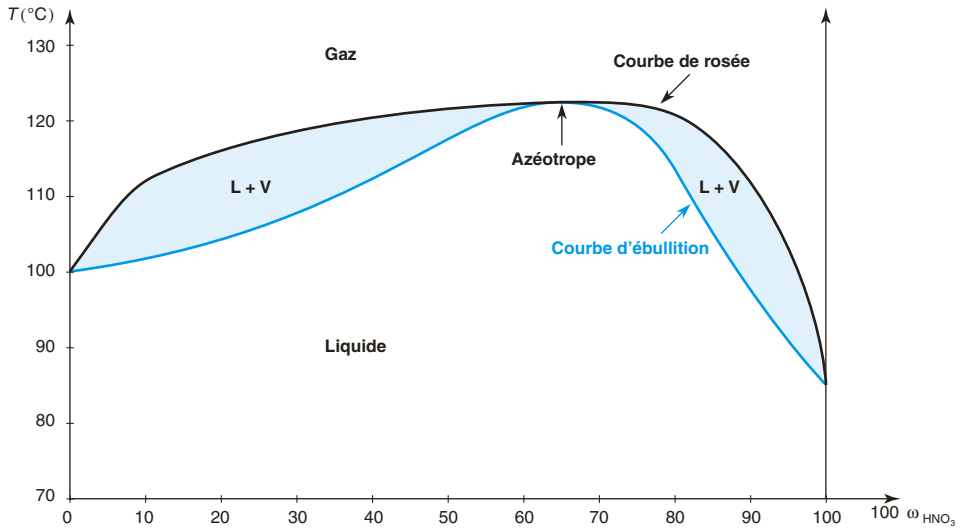
b. Une masse de mélange égale à 1 000 g est introduite dans la colonne. Quelle est la masse de solution acide récupérée, une fois que le mélange est entièrement séparé ?

c. Pour obtenir de l'acide nitrique pur, il faut utiliser un corps susceptible d'absorber l'eau de la solution. Quel composé connaissez-vous, qui soit apte, de par son caractère hydrophile, à remplir ce rôle ?

résolution méthodique

1 a.

On propose un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur avec azéotrope qu'il « suffit » de légender. Le domaine d'équilibre liquide = vapeur correspond aux deux domaines entre la courbe de rosée (au-dessus) et la courbe d'ébullition (en dessous). Il n'y a qu'un seul liquide homogène ici.



© Nathan, *classe prépa*

b. Le mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum s'appelle l'azéotrope. Ce mélange bout, comme un corps pur, à température constante. La vapeur obtenue a même composition que le liquide de départ.

c. Le domaine D_1 correspond au domaine monophasé liquide.

3 paramètres intensifs sont nécessaires à la description du système : la température et les fractions massiques en phase liquide $\omega_{HNO_3,\ell}$ et $\omega_{H_2O,\ell}$ (la pression est fixée puisque l'on étudie un diagramme isobare).

Une seule relation existe entre ces paramètres intensifs : $\omega_{HNO_3,\ell} + \omega_{H_2O,\ell} = 1$.

La variance vaut donc $v = 3 - 1 = 2$ soit $\boldsymbol{v = 2}$.

On peut, en effet faire varier, en restant dans le domaine D_1, la composition du système en se maintenant à température constante ou faire varier la température du système tout en conservant sa composition constante.

Une analyse similaire conduirait également à une variance de 2 dans le domaine monophasé vapeur D_4.

Le domaine D_2 correspond au domaine d'équilibre liquide = vapeur.

5 paramètres intensifs sont nécessaires à la description du système : la température, les fractions massiques en phase liquide $\omega_{HNO_3,\ell}$ et $\omega_{H_2O,\ell}$ et en phase gaz $\omega_{HNO_3,g}$ et $\omega_{H_2O,g}$ (la pression est fixée puisque l'on étudie un diagramme isobare).

Deux relations peuvent être écrites entre ces paramètres de composition de phase : $\omega_{HNO_3,\ell} + \omega_{H_2O,\ell} = 1$ et $\omega_{HNO_3,g} + \omega_{H_2O,g} = 1$.

Par ailleurs, le fait d'être à l'équilibre liquide = vapeur permet d'écrire 2 relations entre les paramètres intensifs :

pour H_2O :

$$\mu_{H_2O,\ell} = \mu_{H_2O,g} \iff \mu^0_{H_2O,\ell} + RT\ln(a_{H_2O,\ell}) = \mu^0_{H_2O,g} + RT\ln\left(x_{H_2O,g}\frac{P}{P^0}\right)$$

et pour HNO_3 :

$$\mu_{HNO_3,\ell} = \mu_{HNO_3,g} \iff \mu^0_{HNO_3,\ell} + RT\ln(a_{HNO_3,\ell}) = \mu^0_{HNO_3,g} + RT\ln\left(x_{HNO_3,g}\frac{P}{P^0}\right).$$

Ce ne sont pas directement les fractions massiques ($\omega_{HNO_3,\ell}$, $\omega_{H_2O,\ell}$, $\omega_{HNO_3,g}$ et $\omega_{H_2O,g}$) qui interviennent ici mais des grandeurs qui leur sont liées (respectivement les activités $a_{HNO_3,\ell}$ et $a_{H_2O,\ell}$ dans le mélange liquide et les fractions molaires $x_{HNO_3,g}$ et $x_{H_2O,g}$ en phase gaz). On pourra écrire une relation entre les paramètres intensifs chaque fois que l'un des constituants se trouve, à l'équilibre, à la fois en phase liquide et en phase gaz.

La variance vaut donc $v = 5 - 4 = 1$ soit $\boldsymbol{v = 1}$.

La variance vaut donc 1 dans le domaine D_2 (tout comme dans D_3). Si on fixe la température, la composition du système est parfaitement déterminée.

Pour connaître la composition des phases en équilibre, il suffit, rappelons-le, de tracer une horizontale à la température étudiée :
- l'abscisse du point d'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide ;
- l'abscisse du point d'intersection avec la courbe de rosée donne la composition de la phase gaz.

On peut, dans ce cas, appliquer le théorème des moments chimiques pour connaître les masses respectives des phases (*cf.* question 3.).

© Nathan, *classe prépa*

2 a.

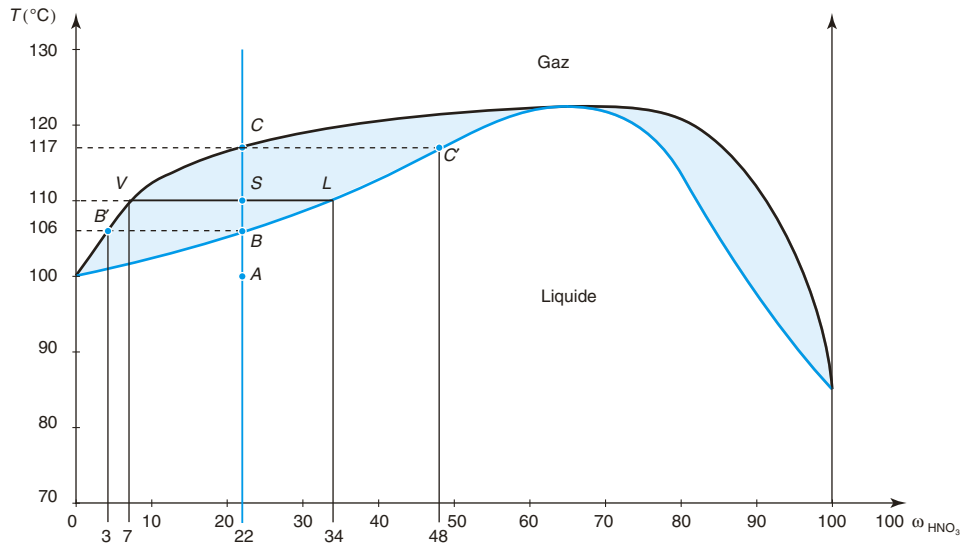
Inutile, ici, de chercher une formule littérale. On donne la quantité de matière totale : 4,00 mol et la quantité d'acide nitrique : 0,3 mol. On en déduit la quantité d'eau. On passe ensuite aux masses d'acide nitrique et d'eau. Ce qui permet alors de calculer la fraction massique en acide nitrique.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}30 \text{ mol } HNO_3 \iff 0{,}3 \times 63 = 18{,}9 \text{ g } HNO_3 \\ 3{,}70 \text{ mol } H_2O \iff 3{,}7 \times 18 = 66{,}6 \text{ g } H_2O \end{array}\right\} \Longrightarrow \boxed{\omega_{HNO_3} = \frac{m(HNO_3)}{m(HNO_3) + m(H_2O)}}$$

A.N. : $\omega_{HNO_3} = \dfrac{18{,}9}{18{,}9 + 66{,}6} = \mathbf{22\ \%}$.

Le système est fermé. On se place sur une verticale correspondant à $\omega_{HNO_3} = 22\ \%$.

b. D'après le diagramme



À 100 °C, le point $A \left| \begin{array}{l} 22\ \% \\ 100\ °C \end{array} \right.$ représentatif du système se trouve dans le domaine monophasé liquide (homogène).

c. En se déplaçant sur la verticale, on atteint la courbe d'ébullition au point *B*. En ce point la première bulle de vapeur apparaît. La température est de 106 °C.
Soit *B'* le point d'intersection entre la droite horizontale à la température 106 °C (en pointillé sur le graphe) et la courbe de rosée. L'abscisse du point *B'* donne la composition de la première bulle de vapeur : celle-ci contient environ **3 % d'acide nitrique en masse**.

d. Toujours en se déplaçant sur la verticale (système fermé), on atteint la courbe de rosée au point *C*. En ce point la dernière goutte de liquide disparaît. L'ébullition cesse à 117 °C.

© Nathan, *classe prépa*

Soit C' le point d'intersection entre la droite horizontale à la température 117 °C (en pointillé sur le graphe) et la courbe d'ébullition. L'abscisse du point C' donne la composition de la première goutte de liquide : celle-ci contient environ **48 % d'acide nitrique en masse**.

3

Lorsque le système est biphasé, l'intersection de l'horizontale (passant par le point représentatif du système) et les courbes d'ébullition et de rosée donne la composition des phases. Le théorème des moments chimiques permet alors de calculer les masses de ces phases.

À 110 °C, le point $S \left| \begin{array}{l} 22\ \% \\ 110\ °C \end{array} \right.$ représentatif du système se trouve dans le domaine d'équilibre liquide-vapeur. On a deux phases en présence.

On trace une droite horizontale passant par S. Cette droite coupe :

• la courbe de rosée au point V ; l'abscisse de V donne la composition de la phase vapeur : $\omega_{HNO_3, V} = 0{,}07$ (et donc $\omega_{H_2O, V} = 0{,}93$).

• la courbe d'ébullition au point L ; l'abscisse de L donne la composition de la phase liquide : $\omega_{HNO_3, L} = 0{,}34$ (et donc $\omega_{H_2O, L} = 0{,}66$).

Pour obtenir la masse des phases, il faut appliquer le théorème des moments chimiques. Le point S est le barycentre des points V et L affectés de coefficients égaux aux masses des phases (des masses car on a ici un diagramme en fraction massique).

Alors : $\dfrac{m(\text{liquide})}{m(\text{total})} = \dfrac{\overline{VS}}{\overline{VL}} = \dfrac{22-7}{34-7} = 0{,}56.$

La masse totale vaut 85,5 g (question **2**), il vient $m_L = 47{,}9$ g de liquide de fraction massique $\omega_{HNO_3} = 34\ \%$ et $m_G = 85{,}5 - 47{,}9 = 37{,}6$ g de gaz.

Liquide : 47,9 g de fraction massique $\omega_{HNO_3} = 34\ \%$ $\begin{cases} 16{,}3\ \text{g}\ HNO_3 \\ 31{,}6\ \text{g}\ H_2O \end{cases}$

Vapeur : 37,6 g de fraction massique $\omega_{HNO_3} = 7\ \%$ $\begin{cases} 2{,}6\ \text{g}\ HNO_3 \\ 35{,}0\ \text{g}\ H_2O \end{cases}$

4 a. Des équilibres liquide = vapeur à différentes températures s'établissent dans la colonne à distiller.

La température est décroissante de bas en haut de la colonne puisque la source de chauffage se trouve en bas.

En tête de colonne, à la température la plus basse T_h, on récupère le distillat et dans le ballon, à la température la plus haute T_b, on récupère le résidu.

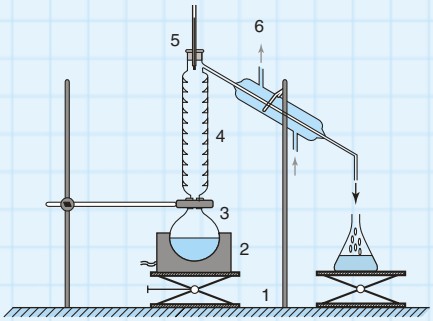
D'après le diagramme (et en supposant une distillation idéale) :

– à la température $\boldsymbol{T_h = 100\ °C}$ on récupère en haut de colonne **de l'eau pure** ;

– à la température $\boldsymbol{T_b = 123\ °C}$ on récupère dans le ballon **le mélange azéotropique**.

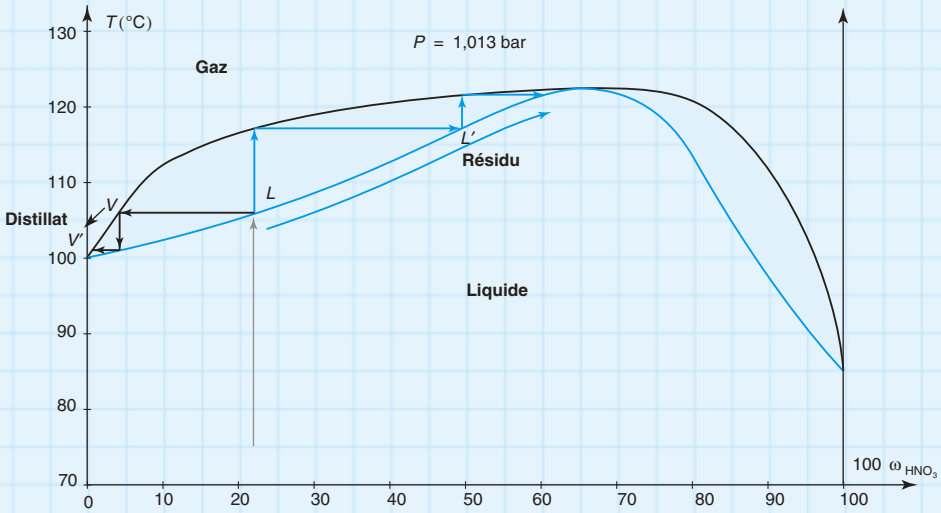
© Nathan, *classe prépa*

On peut compléter et préciser quelque peu les résultats précédents.
Tout d'abord, on rappelle, sur le schéma ci-dessous, le montage utilisé au laboratoire pour une telle distillation (distillation fractionnée) :



1 : support élévateur Boy
2 : chauffe-ballon
3 : ballon
4 : colonne de Vigreux (colonne à distiller)
5 : tête de colonne et thermomètre
6 : réfrigérant droit

Ensuite, on peut exploiter le diagramme binaire, pour préciser la nature du distillat et du résidu.
On suit, sur le graphe ci-dessous, le cheminement du point représentatif :
• la vapeur s'élève dans la colonne. Lors des équilibres successifs, à des températures de plus en plus basse, la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil (H_2O ici) ; la vapeur forme le distillat. Le point représentatif de la phase vapeur passe de V à V'.
• le liquide, lui, suit un courant descendant au cours duquel il s'enrichit en constituant le moins volatil (ici l'azéotrope) ; le liquide forme le résidu. Le point représentatif de la phase liquide passe de L à L'.



b. On distille 1 000 g de mélange dont la fraction massique en acide nitrique vaut, initialement, 0,22. On dispose donc de 220 g d'acide nitrique. Si la distillation est idéalement réalisée, l'acide nitrique se retrouve exclusivement dans le mélange azéotropique dans le ballon puisque c'est l'eau pure que l'on distille.
La fraction massique en acide nitrique dans l'azéotrope vaut environ 66 %. On en déduit la masse du mélange : $\omega_{HNO_3} = \dfrac{m_{HNO_3}}{m_{mélange}} \iff m_{mélange} = \dfrac{m_{HNO_3}}{\omega_{HNO_3}} = \dfrac{220}{0{,}66} \approx 330$ g.

On récupère ainsi environ 330 g de mélange dont la fraction massique en acide nitrique vaut 66 %.

c. Pour obtenir de l'acide nitrique pur, il faudrait ajouter un déshydratant : **l'acide sulfurique H_2SO_4**.

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

- Pour une température donnée, la courbe de rosée donne, à l'équilibre, la composition de la phase vapeur ; la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide.
- Lors de l'évolution d'un système fermé, le point représentatif de l'ensemble du système se déplace sur une verticale.
- Le diagramme binaire permet de suivre le comportement du système lors d'une distillation (système ouvert) : on récupère le distillat en tête de colonne et le résidu dans le ballon.

3 – Distillation de l'essence de térébenthine et du pinène (d'après CCP)

Partie A. Distillation de l'essence de térébenthine

L'essence de térébenthine est constituée de pinène $C_{10}H_{16}$ et de produits lourds moins volatils dont on négligera l'effet dans ce problème.
Le pinène, selon la température T(K), présente une tension de vapeur $P^*_{\text{pinène}}$ donnée (en hectopascals hPa) par la relation :

$$\ln(P^*_{\text{pinène(hPa)}}) = 16{,}048 - \frac{3\,326{,}67}{T_{(\text{K})} - 65}.$$

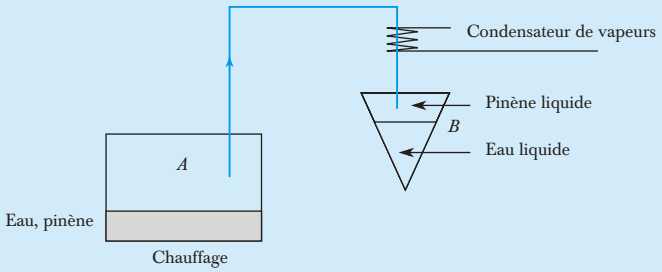
De même la tension de vapeur de l'eau est donnée par la relation :

$$\ln(P^*_{\text{eau(hPa)}}) = 20{,}809 - \frac{5\,176{,}44}{T_{(\text{K})}}$$

1 Est-il dangereux de travailler (peinture d'un tableau) dans un local où l'essence de térébenthine est à l'air libre, $T = 298$ K ? La limite à ne pas dépasser est de $5\ \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. On assimile la vapeur saturante à un gaz parfait. Quelle solution envisagez-vous ?

2 Dans quel domaine de température doit-on travailler pour éviter tout danger ?

3 Pour purifier l'essence de térébenthine, on se propose d'entraîner le pinène dans un courant de vapeur dans un appareillage correspondant au schéma ci-dessous, fonctionnant à la pression atmosphérique (1 013 hPa) :



On recueille ainsi en B de l'eau et du pinène liquides. Eau et pinène liquides ne sont pas miscibles quelle que soit la température.

© Nathan, *classe prépa*

Quelle est la variance au niveau du récipient A ? Que peut-on en déduire pour la valeur de la température T ?

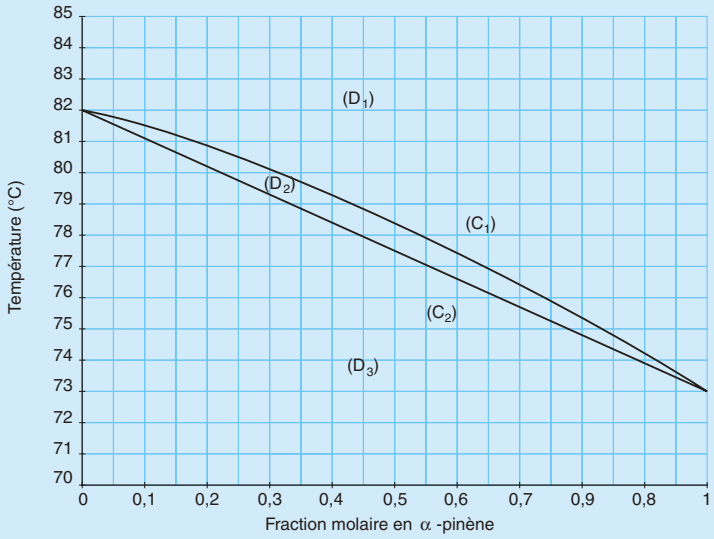
4 Calculer la température en A en °C à ± 1 °C prés.

5 Quel est le rapport des masses de pinène et d'eau du mélange recueilli en B s'ils sont assimilés à des gaz parfaits à l'état vapeur ?

6 Quelle masse minimale d'eau doit-on introduire en A si l'on veut recueillir 1 000 g de pinène en B ?
On donne les masses molaires : $H = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C = 12{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $O = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie B. Distillation du pinène

En fait, le pinène obtenu est composé d'un mélange de deux isomères : l'α-pinène et le β-pinène de formule $C_{10}H_{16}$. Le diagramme, isobare tracé à la pression de 73 hPa présente l'évolution de la température en fonction de la composition molaire en α-pinène pour un mélange d'α-pinène et de β-pinène.



7 Quelle est la température d'ébullition de l'α-pinène pur t_{eb_α} et celle du β-pinène pur t_{eb_β} ?

8 On considère un mélange de 280 g d'α-pinène et 720 g de β-pinène. Sous quelle forme se trouve ce mélange si on le porte à des températures successives de $t = 76$ °C, $t = 80$ °C, $t = 81$ °C, $t = 83$ °C ?
Préciser alors les domaines d'existence des différentes phases D_1, D_2, D_3.
Quel est le nom des courbes C_1 et C_2 figurant sur le diagramme ?

9 Lors d'une distillation du mélange précédent, à quelle température t_{eb} observe-t-on l'apparition de la première bulle de vapeur ?
Les premières gouttes de liquide ainsi recueillies sont-elles plus riches en α-pinène ou en β-pinène ? Quelle est leur composition en fraction molaire ?

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

Partie A

1 Lorsque $T = 298$ K, la pression de vapeur saturante du pinène vaut :

$$P^*_{\text{pinène}} = \exp\left(16{,}048 - \frac{3\,326{,}67}{298 - 65}\right) \approx 590 \text{ Pa}.$$

Pour un corps pur A en équilibre liquide = vapeur, la pression de vapeur saturante correspond à la pression du gaz qui règne au-dessus du liquide.
Si d'autres constituants sont présents à l'état gazeux, la pression de vapeur saturante correspond à la pression partielle du composé étudié en phase vapeur.
En effet, dans les deux cas de figure, à l'équilibre, le potentiel chimique du composé étudié est le même dans les deux phases ; ce qui conduit à $P_A = P^*_A$

$$\begin{cases} A\,(\text{liquide pur}) = A\,(\text{gaz parfait pur}) : \text{à l'équilibre : } \mu^0_{A\,(\ell)} = \mu^0_{A\,(g)} + RT\ln\left(\dfrac{P^*_A}{P^0}\right) \\ A\,(\text{liquide pur}) = A\,(\text{gaz parfait dans un mélange}) : \text{à l'équilibre : } \mu^0_{A\,(\ell)} = \mu^0_{A\,(g)} + RT\ln\left(\dfrac{P_A}{P^0}\right) \end{cases}$$

Ainsi, la pression de vapeur saturante d'un constituant est, à l'équilibre, la pression partielle de ce constituant en phase gaz qui règne au-dessus du liquide seul dans sa phase.

Cette valeur correspond également à la pression partielle en pinène dans le mélange gazeux.
En assimilant le pinène à un gaz parfait, la quantité de matière de pinène présente dans $1\,\text{m}^3$ d'air est donc telle que :

$$P_{\text{pinène}} = P^*_{\text{pinène}} = \frac{n_{\text{pinène}}RT}{V} \iff n_{\text{pinène}} = \frac{P^*_{\text{pinène}}V}{RT} = \frac{590 \times 1}{8{,}314 \times 298} \approx 0{,}24 \text{ mol}.$$

La masse molaire du pinène $C_{10}H_{16}$ vaut $M_{\text{pinène}} = 10 \times 12 + 16 \times 1 = 136{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
On obtient ainsi $m_{\text{pinène}} = n_{\text{pinène}}M_{\text{pinène}} = 0{,}24 \times 136{,}0 \approx 32{,}6$ g.
Le seuil de toxicité est largement atteint. Il faut **boucher le flacon** de térébenthine et **aérer** le local !

2 Dans $1\,\text{m}^3$ d'air, la quantité maximale de pinène acceptable vaut

$$n_{\text{limite}} = \frac{m_{\text{limite}}}{M_{\text{pinène}}} = \frac{5}{136} = 3{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

On cherche alors à comparer la pression de vapeur saturante du pinène à la pression partielle correspondant à cette valeur limite de la quantité de pinène en phase gaz.

On souhaite avoir $n_{\text{pinène}} < n_{\text{limite}}$ soit, à la température T de l'expérience :

$$\frac{n_{\text{pinène}}RT}{V} < \frac{n_{\text{limite}}RT}{V}.$$

Or $\dfrac{n_{\text{pinène}}RT}{V} = P^*_{\text{pinène}}(T)$. La température T doit donc vérifier : $P^*_{\text{pinène}}(T) < \dfrac{n_{\text{limite}}RT}{V}$.

En passant à l'application numérique, il ne faut pas oublier que $P^*_{\text{pinène}}(T)$ est donnée, d'après l'expression de l'énoncé en hPa et non en Pa.

© Nathan, *classe prépa*

On trouve ainsi :

$$\underbrace{10^2 \exp\left(16{,}048 - \frac{3326{,}67}{T-65}\right)}_{P^*_{\text{pinène}} \text{ exprimée en Pa}} < \frac{n_{\text{limite}} \mathrm{R} T}{V} = \frac{3{,}7 \cdot 10^{-2} \times 8{,}314 \times T}{1} = 0{,}308 T$$

Soit à résoudre : $\frac{324{,}7}{T} \exp\left(16{,}048 - \frac{3\,326{,}67}{T-65}\right) < 1$

On trouve $T < T_{\text{limite}} \approx 270$ K. Il faut se placer **à une température inférieure à −3 °C**… ce qui nécessite de bonnes moufles pour peindre !

3 Dans le récipient A, on se trouve en présence de 3 phases : la phase gaz, l'eau liquide et le pinène liquide.
Les paramètres intensifs nécessaires à la description du système à l'équilibre sont : la pression totale P, la température T et les pressions partielles P_{eau} et $P_{\text{pinène}}$ en phase gaz.
Entre ces 4 paramètres intensifs existent 3 relations :
– dans la phase gazeuse $P = P_{\text{eau}} + P_{\text{pinène}}$;
– le pinène liquide est en équilibre avec sa vapeur, ce qui nous permet d'écrire, les deux liquides étant non miscibles, que $P_{\text{pinène}} = P^*_{\text{pinène}}(T)$; on obtient ainsi une relation entre les 2 paramètres intensifs $P_{\text{pinène}}$ et T ;
– de la même façon, pour l'eau, liquide seul dans sa phase en équilibre avec sa vapeur, on peut écrire $P_{\text{eau}} = P^*_{\text{eau}}(T)$; on obtient ainsi une relation entre P_{eau} et T.
La variance du système vaut donc $v = 4 - 3 = 1$ soit $\boldsymbol{v = 1}$.
Le système est monovariant. Dans l'expérience décrite on fixe la pression, on en déduit que la température en A en parfaitement déterminée. **Cette température est constante tant que les trois phases coexistent**.

À pression fixée, il existe une seule température pour laquelle l'équilibre entre une phase gaz et deux phases liquides est réalisé. La composition de la phase gaz est alors parfaitement déterminée. On retrouve ainsi les caractéristiques de l'hétéroazéotrope.

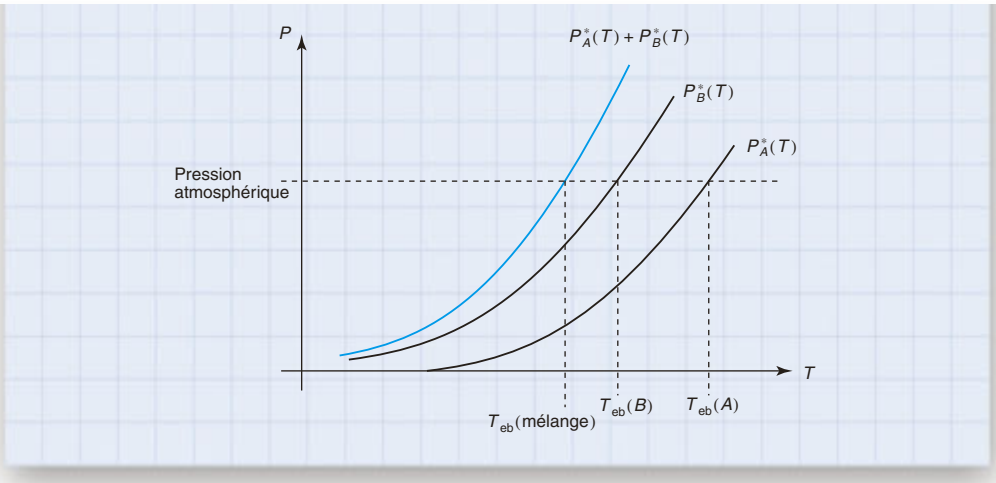
4 D'après ce qui précède, les expressions de $P^*_{\text{pinène}}(T)$ et $P^*_{\text{eau}}(T)$ doivent vérifier $P = P^*_{\text{pinène}}(T) + P^*_{\text{eau}}(T)$.
La résolution numérique de l'équation :

$$\exp\left(16{,}048 - \frac{3\,326{,}67}{T-65}\right) + \exp\left(20{,}809 - \frac{5\,176{,}44}{T}\right) = 1013$$

donne $\boldsymbol{T \approx 368}$ **K = 95 °C**.

Attention, ce n'est que lorsque les deux constituants A et B sont non miscibles à l'état liquide que l'on peut écrire, pour la phase gaz du système binaire à l'équilibre : $P = P^*_A + P^*_B$; cette relation est fausse si les liquides sont miscibles.
On peut retrouver sur un diagramme $P(T)$ les températures d'ébullition, sous la pression atmosphérique, des corps pur $T_{\text{eb}}(A)$ et $T_{\text{eb}}(B)$ ainsi que celle du mélange des deux liquides non miscibles T_{eb} (mélange). Cette dernière étant nécessairement plus faible que les températures d'ébullition des corps purs.

© Nathan, *classe prépa*



5 À cette température de 368 K, on peut calculer :

$$\begin{cases} P_{\text{pinène}} = P^*_{\text{pinène}} = \exp\left(16{,}048 - \dfrac{3\,326{,}67}{368 - 65}\right) \approx 159 \text{ hPa} \\ P_{\text{eau}} = P^*_{\text{eau}} = \exp\left(20{,}809 - \dfrac{5\,176{,}44}{368}\right) \approx 848 \text{ hPa} \end{cases}$$

On vérifie que $P_{\text{pinène}} + P_{\text{eau}} = 1\,007$ hPa $\approx 1\,013$ hPa.

Les gaz sont supposés parfaits, on a donc $P_{\text{pinène}} = x_{\text{pinène}} P = \dfrac{n_{\text{pinène}}}{n_{\text{pinène}} + n_{\text{eau}}} P$ et de même : $P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} P = \dfrac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{pinène}} + n_{\text{eau}}} P$.

On en déduit donc que : $\dfrac{P_{\text{pinène}}}{P_{\text{eau}}} = \dfrac{n_{\text{pinène}}}{n_{\text{eau}}} = \dfrac{\dfrac{m_{\text{pinène}}}{M_{\text{pinène}}}}{\dfrac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} \Longleftrightarrow \dfrac{m_{\text{pinène}}}{m_{\text{eau}}} = \dfrac{M_{\text{pinène}}}{M_{\text{eau}}} \dfrac{P_{\text{pinène}}}{P_{\text{eau}}}$

D'où $\dfrac{m_{\text{pinène}}}{m_{\text{eau}}} = \dfrac{136}{18} \times \dfrac{159}{848} \approx 1{,}4$: $\boldsymbol{\dfrac{m_{\text{pinène}}}{m_{\text{eau}}} = 1{,}4}$.

6 Ainsi, pour recueillir 1 000 g de pinène, il faut utiliser au moins $\boldsymbol{\dfrac{1\,000}{1{,}4} \approx 714}$ **g d'eau**.

Partie B

7 On lit directement sur le graphe :
pour $x = 1$, la température d'ébullition de l'α-pinène pur : $\boldsymbol{t_{eb_\alpha} = 73}$ **°C** ;
pour $x = 0$, la température d'ébullition du β-pinène pur : $\boldsymbol{t_{eb_\beta} = 82}$ **°C.**

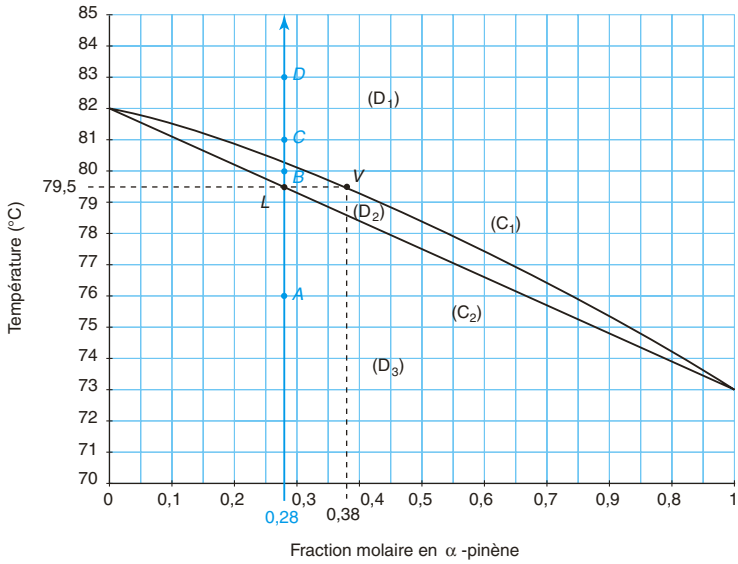
© Nathan, *classe prépa*

8 La fraction molaire en α-pinène du mélange étudié $\begin{cases} 280 \text{ g d'}\alpha - \text{pinène} \\ 720 \text{ g de } \beta - \text{pinène} \end{cases}$

vaut $x = \dfrac{\dfrac{280}{136}}{\dfrac{280}{136} + \dfrac{720}{136}} = \dfrac{280}{280 + 720} = 0{,}28.$

Le résultat était prévisible. Les masses molaires des deux constituants étant identiques, les fractions molaires et massiques en α-pinène sont identiques : $x = \omega = 0{,}28$.

Le système est fermé, on trace sur le graphe une verticale pour cette température.



On constate alors que :

• pour $t = 76$ °C (point A) : on se trouve dans le domaine monophasé du liquide (homogène) ;

• pour $t = 80$ °C (point B) : on se trouve dans le domaine biphasé d'équilibre liquide = vapeur ;

• pour $t = 81$ °C (point C) et $t = 83$ °C (point D) : on se trouve dans le domaine monophasé du gaz.

D_1 correspond au domaine monophasé vapeur ;

D_2 au domaine d'équilibre liquide = vapeur ;

D_3 au domaine monophasé liquide.

La courbe C_1 correspond à la **courbe de rosée**. On peut l'interpréter comme la courbe de condensation commençante ou d'ébullition finissante. C'est aussi cette courbe qui, à l'équilibre liquide = vapeur, donne la composition de la phase vapeur.

La courbe C_2 correspond à la **courbe d'ébullition**. On peut l'interpréter comme la courbe d'ébullition commençante ou de condensation finissante. C'est aussi cette courbe qui, à l'équilibre, liquide = vapeur, donne la composition de la phase liquide.

9 Partant du mélange liquide pour $x = 0{,}28$, on atteint la courbe d'ébullition pour **$t \approx 79{,}5$ °C** (point L sur le graphe).

© Nathan, *classe prépa*

On trace une droite horizontale sur le graphe pour $t = 79{,}5$ °C. On note V son intersection avec la courbe de rosée. L'abscisse du point V donne la composition de la phase vapeur.

La fraction molaire en α-pinène en phase vapeur vaut alors $\boldsymbol{x_V \approx 0{,}38}$ (abscisse du point V).

La vapeur est plus riche que le liquide en α-pinène ; le liquide que l'on va recueillir sera donc enrichi en α-pinène par rapport au mélange de départ.

Lorsque le diagramme binaire présente un seul fuseau, la vapeur que l'on obtient par chauffage du mélange liquide (homogène) est toujours plus riche que le liquide de départ en constituant le plus volatil.

en conclusion

La température d'ébullition d'un mélange de deux liquides non miscibles A et B, sous la pression P, est la température T_{eb} pour laquelle : $P = P_A^*(T_{eb}) + P_B^*(T_{eb})$; les fractions molaires en A et B en phase gaz valent alors respectivement : $x_{A(g)}(T_{eb}) = \dfrac{P_A^*(T_{eb})}{P}$ et $x_{B(g)}(T_{eb}) = \dfrac{P_B^*(T_{eb})}{P}$.

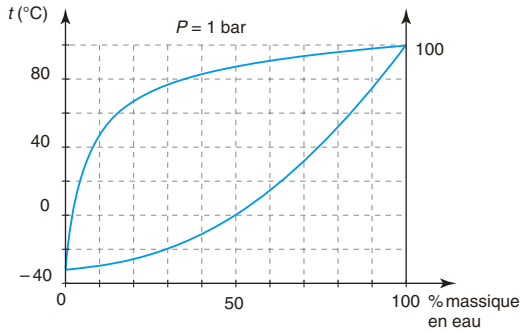
© Nathan, *classe prépa*

1 * 10 min

➤ Corrigé p.84

Lecture du diagramme eau-ammoniac

À l'aide de la figure ci-dessous, on se propose d'étudier l'ébullition d'un mélange liquide contenant 150 g d'eau et 50 g d'ammoniac.



1. À quelle température apparaît la première bulle de vapeur ? Quelle est sa composition ?

2. Quelle est, à la température de 80 °C, la composition du liquide et de la vapeur en équilibre ? Quelles sont les masses de chacune des phases ?

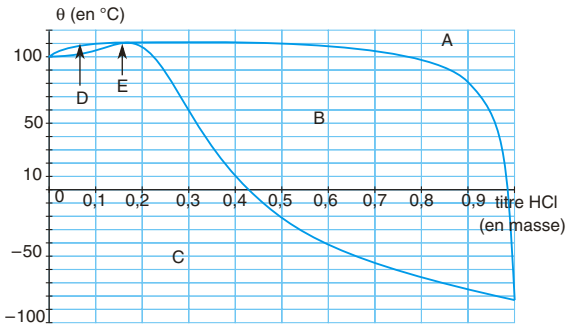
3. À quelle température s'achève la vaporisation et quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?

2 ** 20 min

➤ Corrigé p. 84

Diagramme binaire HCl–H_2O (Centrale)

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange H_2O/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C.



1. Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C.

Quelle est la particularité du point E ?

2. Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.

3. La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

a. Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

b. Un kilogramme de cette solution commerciale est porté à 90 °C, sous une pression de 1 bar. Déterminer :

– la masse de la phase liquide ;

– la masse de la phase vapeur ;

– la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;

– la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

Données :

Masse molaire atomique du chlore : $35{,}5 \cdot 10^{-3}$ kg · mol^{-1}.

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ kg · mol^{-1}.

3 ** 30 min

➤ Corrigé p. 85

Diagramme binaire propan-1-ol-éthylbenzène (d'après CCP)

Nous nous intéresserons ici à un mélange binaire constitué par du propan-1-ol (C_3H_8O, composé 1) et de l'éthylbenzène (C_8H_{10}, composé 2). Le diagramme d'équilibre liquide = vapeur de ce mélange est tracé sur la figure suivante pour une pression égale à 1 bar.

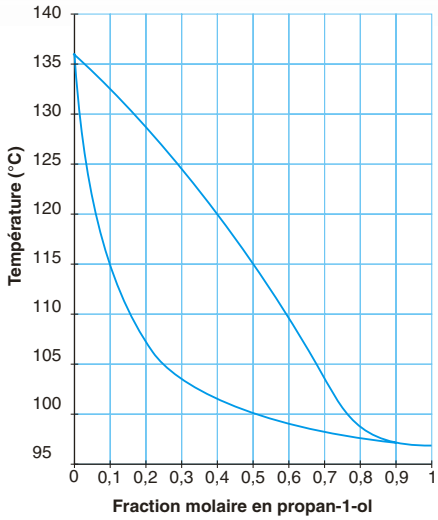
On donne les masses molaires :

H : 1,0 g · mol^{-1} ;

C : 12,0 g · mol^{-1} ;

O : 16,0 g · mol^{-1}

© Nathan, *classe prépa*



1. Déterminer la température d'ébullition de l'éthylbenzène à $P = 1$ bar. Quel est du propan-1-ol et de l'éthylbenzène le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.

2. Quelle est, sous $P = 1$ bar, la température de rosée d'un mélange contenant 40 % en mole d'éthylbenzène ? Une phase vapeur contenant 40 % en mole d'éthylbenzène est refroidie, sous $P = 1$ bar. Quelle est la composition molaire en éthylbenzène de la première goutte de liquide obtenue ?

3. On souhaite que le refroidissement, sous $P = 1$ bar, de 100 moles d'une phase vapeur contenant 40 % en mole d'éthylbenzène conduise à une phase liquide ayant une fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,75. À quelle température doit-on opérer ? Calculer dans ces conditions la quantité de matière d'éthylbenzène contenu dans la phase liquide obtenue.

4. On porte à 110 °C, sous $P = 1$ bar, 10,0 kg d'un mélange contenant 70 % en masse d'éthylbenzène. Déterminer la composition molaire de la phase liquide et de la phase vapeur obtenue. Calculer la masse totale de la phase liquide à l'équilibre.

4 ★★★ 45 min

➤ *Corrigé p. 86*

Diagramme binaire eau-benzène
(d'après CCP)

On se propose d'établir le diagramme binaire liquide-vapeur eau (composé 1) – benzène (composé 2). Pour ce faire, on a établi les courbes d'analyse thermique : ces courbes sont obtenues en refroidissant, sous 1 bar, différents mélanges gazeux eau-benzène. Selon la composition du mélange, on observe sur ces courbes une ou plusieurs ruptures de pente, pouvant correspondre éventuellement à des paliers. Dans le tableau ci-après, on indique la fraction molaire d'eau dans le mélange initial gazeux $x_{1,i}$ ainsi que les températures de rupture de pente traduisant l'apparition d'une phase liquide. On note T_{r1} la première température de rupture de pente et T_{r2} la seconde. On a souligné les températures correspondant à l'existence d'un palier.

On notera x_1 la fraction molaire d'eau dans le liquide et y_1 la fraction molaire d'eau dans la vapeur.

Mélange	$x_{1,i}$	T_{r1}(K)	T_{r2}(K)
A_1	0	353,0	
A_2	0,10	348,7	340,8
A_3	0,20	344,0	340,8
A_4	0,26	340,8	
A_5	0,30	343,1	340,8
A_6	0,50	355,6	340,8
A_7	0,70	363,9	340,8
A_8	0,90	370,2	340,8
A_9	1	373,0	

1. Tracer l'allure du diagramme binaire du mélange eau-benzène $T = f(x_1 \text{ ou } y_1)$ en faisant apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition dans deux couleurs différentes.

2. Indiquer, sur ce schéma, la nature des phases présentes dans les différents domaines.

3. D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle ou totale ? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.

4. Comment appelle-t-on le point correspondant au mélange A_4 ? Indiquer la composition du système en ce point. Calculer la variance.

5. On refroidit sous 1 bar un mélange gazeux de fraction molaire en eau $y_1 = 0{,}10$. Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.

6. On chauffe un mélange liquide équimolaire eau-benzène sous 1 bar.

© Nathan, *classe prépa*

a. À quelle température l'ébullition commence-t-elle ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

b. La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

7. On introduit à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression $P^0 = 1$ bar, un mélange constitué de 1,4 mole d'eau et 0,6 mole de benzène. Indiquer la composition exacte du système à l'équilibre (nature des phases et quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase) pour les températures suivantes :

a. $T = 330{,}0$ K.

b. $T = 355{,}6$ K.

c. $T = 370{,}2$ K.

8. On cherche à établir l'équation de la branche de la courbe de rosée correspondant à l'équilibre eau (ℓ) = eau (g).

a. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait en fonction de sa fraction molaire et de la pression totale du système, puis celle du corps pur liquide (en négligeant pour ce dernier l'influence de la pression).

b. Écrire la condition sur les potentiels chimiques réalisée à l'équilibre.

c. Rappeler l'expression de $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{P,\, n_j}$ (relation de Gibbs-Helmholtz).

d. En utilisant l'équation précédente, établir une équation différentielle faisant apparaître l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau ($\Delta_{vap}H^0 = 44$ kJ · mol^{-1}, supposée indépendante de la température).

e. En intégrant cette équation, établir l'équation de la courbe de rosée.

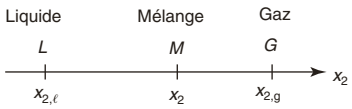
f. Vérifier la formule trouvée pour une fraction molaire à l'équilibre de la phase gaz y_1 égale à 0,50.

Données : R = 8,31 J · K^{-1} · mol^{-1}.

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 On applique le théorème des moments chimiques pour le système biphasé. Le point M (d'abscisse x_2) est le barycentre des points L (d'abscisse $x_{2,\ell}$) et G (d'abscisse $x_{2,g}$) affectés de coefficients égaux aux quantités de matière totales des phases.



On a alors : $n(\text{liquide}) \times \overline{LM} = n(\text{gaz}) \times \overline{MG}$ soit encore :

$\dfrac{n(\text{liquide})}{n(\text{gaz})} = \dfrac{\overline{MG}}{\overline{LM}}$ ou également $\dfrac{n(\text{liquide})}{n(\text{total})} = \dfrac{\overline{MG}}{\overline{LG}}$ et $\dfrac{n(\text{gaz})}{n(\text{total})} = \dfrac{\overline{LM}}{\overline{LG}}$. Analysons les différentes propositions.

a. Faux. Cela reviendrait à dire que $\dfrac{n_1}{n_2}$ interviendrait directement dans l'expression du théorème des moments chimiques.

b. Vrai. L'expression correspond à $\dfrac{n(\text{gaz})}{n(\text{total})} = \dfrac{\overline{LM}}{\overline{LG}}$.

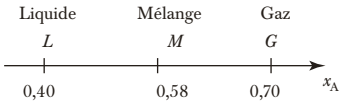
c. Faux. Cette expression correspond à $\dfrac{\cancel{\text{quantité de 2 dans la phase liquide}}}{\cancel{\text{quantité totale de 2}}} = \dfrac{\overline{MG}}{\overline{LG}}$ or le théorème des moments chimiques met en jeu les quantités totales, même si les fractions molaires sont données en fonction de l'espèce 2. C'est une erreur très classique qu'il faut éviter !

d. Faux. Cette expression reviendrait à dire $\dfrac{\cancel{n(\text{gaz})}}{\cancel{n(\text{liquide})}} = \dfrac{\overline{MG}}{\overline{LG}}$ ce qui ne correspond pas à la représentation barycentrique souhaitée.

e. Vrai. On corrige ici la question **d.** ; on a bien $\dfrac{n(\text{gaz})}{n(\text{liquide})} = \dfrac{\overline{LM}}{\overline{MG}}$.

f. Faux. Le paramètre intensif de composition de phase est une fraction molaire. On a donc un résultat qui met en jeu les quantités de matière et non les masses des phases.

2 On mélange 7,0 moles de A et 5,0 moles de B.



La composition molaire globale en A dans le mélange vaut : $x_A = \dfrac{n_A}{n_A + n_B} = \dfrac{7{,}0}{7{,}0 + 5{,}0} \approx 0{,}58$.

D'après le théorème des moments chimiques : $\dfrac{n(\text{liquide})}{n(\text{totale})} = \dfrac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \dfrac{0{,}70 - 0{,}58}{0{,}70 - 0{,}40} = 0{,}40$. On a donc 4,8 moles de liquide et 7,2 moles de gaz puisque la quantité de matière totale vaut 12,0 moles.

Le liquide contient 40 % de A, ce qui conduit à 1,9 mole de A et donc, par différence, à 2,9 moles de B.

Pour le gaz :

– soit on dit que le gaz contient 70 % de A, ce qui conduit à 5,1 moles de A et 2,1 moles de B ;

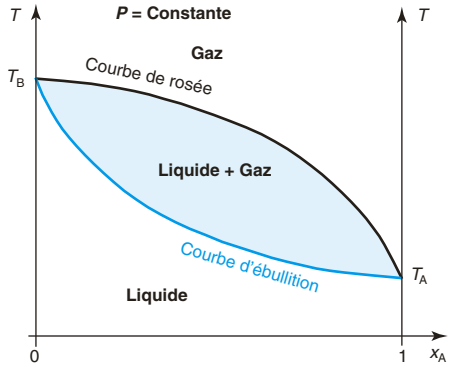
– soit on fait directement la différence entre ce qu'on a trouvé dans le liquide et les quantités initiales.

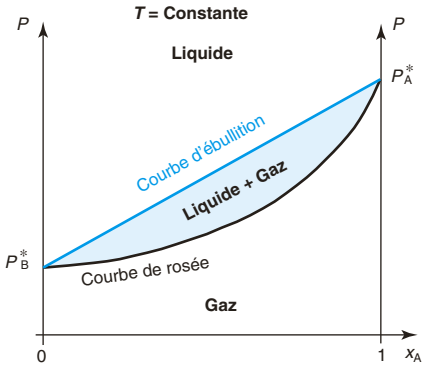
(La première solution permet de vérifier que l'on ne s'est pas trompé dans l'application du théorème des moments chimiques).

Conclusion : 12,0 moles en tout
- **phase liquide : 4,8 moles**
  - **1,9 mole de A**
  - **2,9 moles de B**
- **phase gaz : 7,2 moles**
  - **5,1 moles de A**
  - **2,1 moles de B**

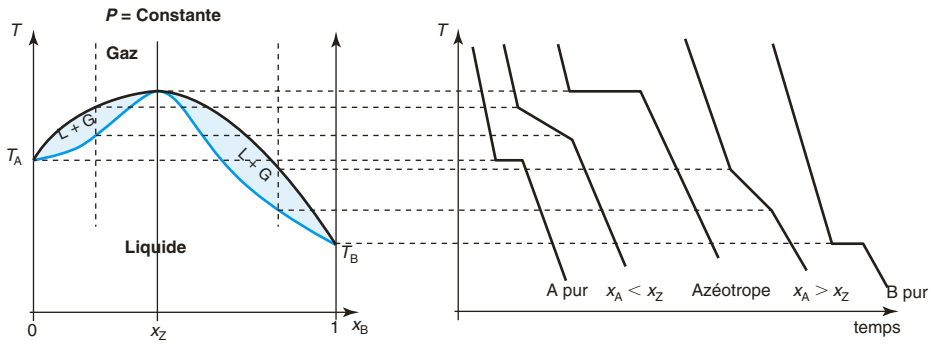
© Nathan, *classe prépa*

3 A est plus volatil que B.
À pression fixée, la température d'ébullition de A est plus petite que celle de B.
À température fixée, la pression de vapeur saturante de A est plus grande que celle de B.
La courbe d'ébullition donne, à l'équilibre, la composition de la phase liquide ; la courbe de rosée celle de la phase gaz.





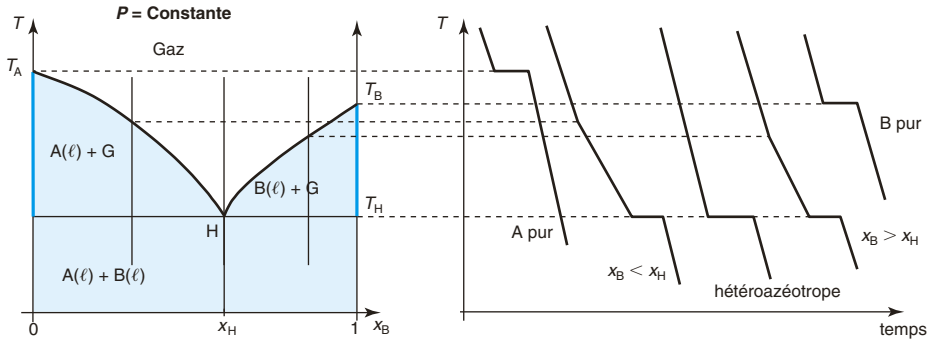
4 **a.** Sur ce diagramme, $T_A > T_B$ puisque B est plus volatil que A. Les interactions sont plus fortes dans le mélange. Une température plus élevée est donc nécessaire pour provoquer l'ébullition. On a un azéotrope à maximum de température.



b. Tracé des courbes d'analyse thermique :
• Pour le corps pur, on doit avoir un plateau pour le changement d'état car celui-ci intervient à température constante.
• Pour le mélange ayant la composition de l'azéotrope, on doit également avoir un plateau pour le changement d'état. En effet, on a 2 phases, on doit donc s'attendre à une variance de 2. La variance réduite vaut 1 puisque la pression est fixée. Une relation supplémentaire intervient ici : la phase liquide et la phase gaz ont, à tout instant lors du changement de phase, la même composition. Ainsi, on peut à nouveau réduire la variance d'une unité ; celle-ci devient nulle. **Le changement d'état de l'azéotrope a lieu à température constante**.
• Pour les mélanges de composition différente de celle de l'azéotrope, on a une première rupture de pente lors de l'apparition de la première goutte de liquide (on atteint alors la courbe de rosée) puis une seconde lors de la disparition de la dernière bulle de gaz (on se trouve alors sur la courbe d'ébullition). Lorsque l'on extrait une quantité de chaleur constante par unité de temps on refroidit le système. Lorsqu'on se trouve dans le domaine biphasé, on doit en plus récupérer la chaleur dégagée par le changement d'état (qui dans le sens de la condensation est exothermique). La température diminue alors moins vite, **la pente sur la courbe d'analyse thermique est plus faible (en valeur absolue)**.

© Nathan, *classe prépa*

5 **1.** Sur ce diagramme, $T_A > T_B$ puisque B est plus volatil que A. On trace le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur lorsque les deux liquides sont non miscibles. Ce diagramme présente un hétéroazéotrope H.



2. Tracé des courbes d'analyse thermique :

• Pour le corps pur, on doit avoir un plateau pour le changement d'état car celui-ci intervient à température constante.

• Pour l'hétéroazéotrope, on doit également avoir un plateau pour le changement d'état. En effet, 3 phases (2 liquides + 1 gaz) sont présentes d'où une variance de un. La variance réduite est nulle à pression fixée ; la température est constante tant que les 3 phases coexistent. Si on part de la composition de l'hétéroazéotrope, le liquide qui se condense a la même composition que le gaz.

• Si la composition initiale x_B est différente de celle de l'hétéroazéotrope, on a une première rupture de pente qui correspond à l'apparition d'une goutte de liquide. Ce liquide sera soit A pur (si, initialement $x_B < x_H$), soit B pur (si initialement $x_B > x_H$). Le système est biphasé, la température peut varier lors du changement d'état. La température diminue moins rapidement car le processus de condensation est exothermique. Lorsque la température atteint la température de l'hétéroazéotrope, une nouvelle phase liquide apparaît (B liquide si on part de $x_B < x_H$; A liquide pour $x_B > x_H$). Dès lors, la présence de trois phases (à pression fixée) impose une température constante et donc un palier sur la courbe de refroidissement jusqu'à disparition de la phase gaz. Il reste alors à refroidir le liquide hétérogène.

3. Lorsqu'on se trouve sur le palier de l'hétéroazéotrope, le système s'appauvrit au cours du temps en vapeur. De façon simultanée, on obtient les deux liquides A et B (non miscibles).

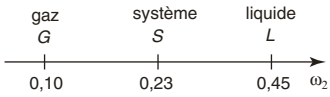
© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

1 On donne la composition des phases en fraction massique, il nous faut calculer la fraction massique en HNO_3 du mélange réactionnel :

$$\left.\begin{array}{l}\text{eau : } n_1 = 12{,}0 \text{ mol} \implies m_1 = 216 \text{ g} \\ HNO_3 : n_2 = 1{,}0 \text{ mol} \implies m_2 = 63 \text{ g}\end{array}\right\} \omega_2 = \frac{m(HNO_3)}{m(HNO_3) + m(H_2O)} = \frac{63}{63+216} \approx 0{,}23.$$

On applique ensuite le théorème des moments chimiques. Le point S, représentatif du système est le barycentre des points G et L représentatifs des phases gaz et liquide affectés de coefficients égaux aux masses des phases.



Alors :

$$\frac{m(\text{gaz})}{m(\text{totale})} = \frac{\overline{SL}}{\overline{GL}} = \frac{0{,}45-0{,}23}{0{,}45-0{,}10} \approx 0{,}63 \implies m(\text{gaz}) = 0{,}63 \times 279 \approx 176 \text{ g}.$$

On a alors 279 – 176 = 103 g de liquide.

On a donc **176 g de gaz et 103 g de liquide**.

2 **1.** Le mélange étant idéal, on a $\begin{cases}\text{pour le constituant (2)} : P_2 = x_2 P_2^* \\ \text{pour le constituant (1)} : P_1 = x_1 P_1^* = (1-x_2)P_1^*\end{cases}$. On en déduit l'expression de pression totale P en fonction de la composition de la phase liquide x_2 :

$P = P_1 + P_2 = (1-x_2)P_1^* + x_2 P_2^*$.

On obtient effectivement une $\boxed{\text{droite d'équation : } P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*)x_2.}$

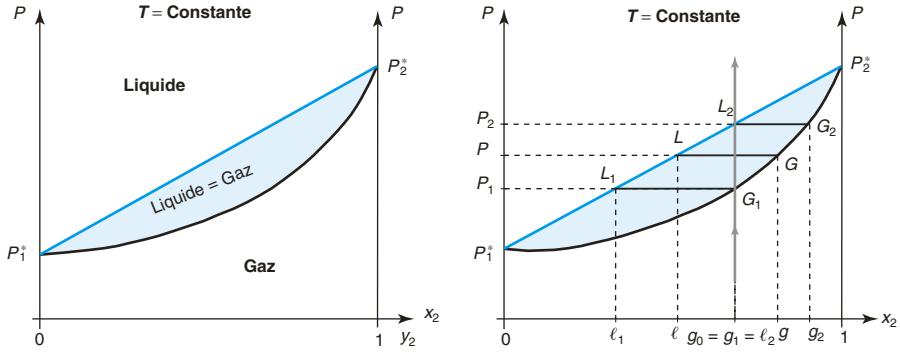
2. Par ailleurs, pour chaque gaz $P_i = y_i P$; on peut alors écrire :

$$\begin{cases}\text{constituant (2)} \left|\begin{array}{l}\text{phase gaz : } P_2 = y_2 P \\ \text{phase liquide : } P_2 = x_2 P^*{}_2\end{array}\right\} \implies y_2 P = x_2 P^*{}_2 \iff \underbrace{x_2 = y_2 \frac{P}{P_2^*}} \\ \text{constituant (1)} \left|\begin{array}{l}\text{phase gaz : } P_1 = (1-y_2)P \\ \text{phase liquide : } P_1 = (1-x_2)P_1^*\end{array}\right\} \implies (1-y_2)P = (1-x_2)P_1^* = \left(1 - y_2\frac{P}{P_2^*}\right)P_1^*\end{cases}$$

Soit $(1-y_2)P = \left(1 - y_2\frac{P}{P_2^*}\right)P_1^* \iff P\left(1 - y_2 + y_2\frac{P_1^*}{P_2^*}\right) = P_1^* \iff P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)y_2}$

Ce qui correspond à un $\boxed{\text{arc d'hyperbole d'équation : } P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)y_2}}$

3. On obtient alors le graphe ci-dessous (figure de gauche). 1 étant moins volatil que 2, sa pression de vapeur saturante est plus petite que celle de 2.



© Nathan, *classe prépa*

4. Soit un système gazeux de composition $x_2 = g_0$ à la pression P_0. On comprime le système (voir figure de droite ci-dessus).

• Tant que $P < P_1$, le système demeure gazeux.

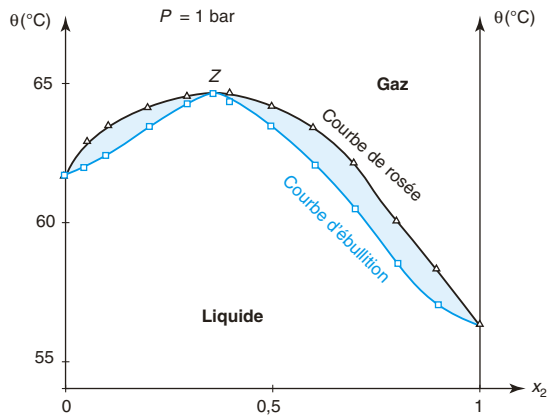
• À la pression P_1, la première goutte de liquide apparaît, sa composition est l_1 (abscisse du point L_1).

• Lorsque la pression augmente, le système demeure biphasé et la quantité de liquide augmente au détriment de la quantité de vapeur.

• À la pression P, la composition de la phase liquide est ℓ (abscisse du point L), celle de la phase gaz est g (abscisse du point G).

• La dernière bulle de vapeur disparaît à la pression P_2. Celle-ci avait la composition g_2 (abscisse du point G_2) alors que le liquide a la composition $l_2 = g_0$ (abscisse du point L_2).

3



Les points anguleux d'abscisse θ_E correspondent à l'apparition de la première goutte de vapeur lorsque l'on chauffe le liquide (ou à la disparition de la dernière goutte de gaz lorsque l'on refroidit ce dernier). Ces points appartiennent à la courbe d'ébullition, ils sont matérialisés par des □.

Les points anguleux d'abscisse θ_R correspondent à l'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement du gaz (ou à la disparition de la dernière goutte de liquide lorsque l'on chauffe ce dernier). Ces points appartiennent à la courbe de rosée, ils sont matérialisés par des Δ.

Le système chloroforme – acétone présente un azéotrope à maximum de température : $Z \left| \begin{array}{l} x_2 = 0{,}36 \\ \theta = 64{,}4\ °C \end{array} \right.$.

Entre les courbes d'ébullition et de rosée se trouve le domaine d'équilibre liquide-vapeur.

4 Lorsque les liquides sont non miscibles, la pression totale qui règne au-dessus du mélange est la somme des pressions de vapeur saturante $P = P^*_{eau} + P^*_{bromo}$. L'ébullition a lieu lorsque $P = 1{,}01$ bar.
D'après le tableau de valeurs, on peut calculer :

θ (°C)	92	94	96	98	100
$P = P^*_{eau} + P^*_{bromo}$	0,90	0,96	1,04	1,11	1,20

On en déduit que le mélange bout pour $\theta = 95$ °C. On peut estimer qu'on aura alors $P^*_{eau} \approx 0{,}85$ bar et $P^*_{bromo} \approx 0{,}16$ bar.

La fraction molaire en bromobenzène en phase vapeur vaut $y_{bromo} = \dfrac{P_{bromo}}{P_{totale}} = \dfrac{P^*_{bromo}}{P_{totale}} = \dfrac{0{,}16}{1{,}01} \approx 0{,}16$.

Supposons que l'on ait 1 mole de bromobenzène en phase vapeur. La quantité d'eau, n, sera alors telle que $y_{bromo} = \dfrac{1}{1+n}$. On trouve ainsi : $\dfrac{1}{1+n} = 0{,}16 \iff n = \dfrac{1}{0{,}16} - 1 = 5{,}25$.

Ainsi pour 1 mole (soit 157 g) de bromobenzène, on aura 5,25 moles (soit 94,5 g) d'eau.

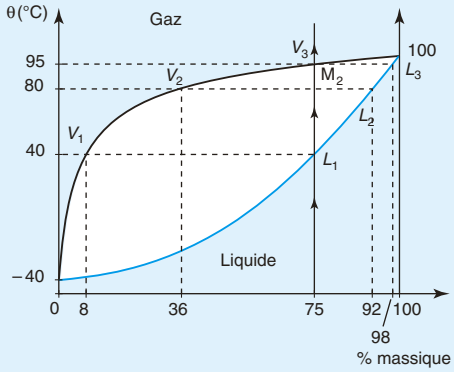
Le rapport des masses vaut donc $\dfrac{m(\text{bromobenzène})}{m(\text{eau})} = \dfrac{157}{94{,}5} \approx 1{,}7$.

Dans le distillat, on a $\dfrac{m(\text{bromobenzène})}{m(\text{eau})} \approx 1{,}7$ ou $\dfrac{m(\text{eau})}{m(\text{bromobenzène})} \approx 0{,}6$.

© Nathan, *classe prépa*

S'entraîner

1 Pour un système fermé, le point M représentatif de l'ensemble du système va se déplacer sur une verticale correspondant à une fraction massique en eau de $\omega_{eau} = \dfrac{m(\text{eau})}{m(\text{eau}) + m(NH_3)} = \dfrac{150}{150+50} = \mathbf{0{,}75}$.



1. On chauffe le liquide : la première bulle de vapeur apparaît à la température de 40 °C (ordonnée du point L_1). La composition de la vapeur est donnée par l'abscisse du point V_1 soit $\omega_{H_2O} = 0{,}08$. Notons que la vapeur est bien plus riche en ammoniac (composé le plus volatil) que le liquide de départ. Peut-être avez-vous déjà respiré au-dessus d'un flacon d'une solution aqueuse d'ammoniaque ouverte à l'air libre…

2. À 80 °C, le point M_2 représentatif du système se trouve dans le domaine d'équilibre liquide = vapeur. La composition du système est parfaitement déterminée. On trace une horizontale à cette température, son intersection avec les courbes de rosée et d'ébullition donne la teneur en eau dans les différentes phases. Ainsi :
– sur la courbe d'ébullition, l'abscisse de L_2 donne la composition de la phase liquide : 92 % ;
– sur la courbe de rosée, l'abscisse de V_2 donne la composition de la phase vapeur : 36 %.
La connaissance de la composition du système à l'équilibre permet alors d'utiliser le théorème des moments chimiques. Le point M_2 représentatif du système est le barycentre des points L_2 et V_2 affectés de coefficients égaux aux masses respectives des phases (des masses puisqu'on a ici un diagramme en fraction massique).

On a donc $\dfrac{m(\text{gaz})}{m(\text{totale})} = \dfrac{M_2L_2}{V_2L_2} = \dfrac{92-75}{92-36} \approx 0{,}30$. Puisque la masse totale vaut 200 g, on a $\begin{cases} \textbf{60 g de gaz} \\ \textbf{140 g de liquide} \end{cases}$.

3. Si on continue d'augmenter la température du système fermé, la dernière goutte de liquide disparaît à la température de 95 °C (environ) (ordonnée du point V_3 sur le diagramme). Cette dernière goutte de liquide avait la composition de l'abscisse de L_3 (environ 98 % d'eau).

2 **1.** A correspond au domaine monophasé vapeur ; C correspond au domaine monophasé liquide ;
B et D correspondent aux domaines biphasés d'équilibre liquide = gaz.
La courbe qui délimite les domaines B et D d'équilibre liquide = gaz :
– du domaine C du liquide est la **courbe d'ébullition**,
– du domaine A du gaz est la **courbe de rosée**.
Le point E est l'**azéotrope** ; un mélange dont la composition est celle de l'azéotrope bout à température constante (comme un corps pur). En ce point, le liquide et la phase gaz en équilibre lors du changement d'état ont même composition.

2. À 25 °C, la fraction massique en chlorure d'hydrogène dans la phase liquide en équilibre avec la phase gaz vaut $\omega_{HCl} = 0{,}36$.

On peut alors déterminer la masse m_{HCl} d'HCl dans la phase : $\omega_{HCl} = \dfrac{m_{HCl}}{m_{HCl} + m_{H_2O}} \Longleftrightarrow m_{HCl} = \dfrac{\omega_{HCl}}{1-\omega_{HCl}} m_{H_2O}$.

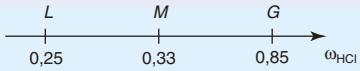
Ainsi, pour 1 kg d'eau : $m_{HCl} = \dfrac{0{,}36}{1-0{,}36} \times 1 \approx 0{,}56$ kg, ce qui correspond à une quantité de matière $n_{HCl} = \dfrac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \dfrac{0{,}56}{(35{,}5+1)\cdot 10^{-3}} \approx 15{,}4$ mol.

Le volume de gaz HCl que l'on peut dissoudre par kg d'eau vaut donc $15{,}4 \times 22{,}4 \approx 345$ L.
La solubilité de HCl dans l'eau est voisine de **345 litres par kg d'eau**.

3. a. La solution commerciale, de fraction massique $\omega_{HCl} = 0{,}33$ commence à bouillir, d'après le graphe à **40 °C** (c'est la température pour laquelle on atteint la courbe d'ébullition à partir du mélange liquide de composition 0,3 3).

© Nathan, *classe prépa*

b. À 90 °C, la fraction massique en HCl dans la phase liquide vaut 0,25 ; elle vaut 0,85 dans la phase gaz.



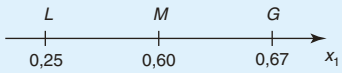
On applique alors le théorème des moments chimiques : $\frac{m_{\text{liquide}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{MG}{LG} = \frac{0{,}85 - 0{,}33}{0{,}85 - 0{,}25} = 0{,}87$.

Ainsi, on a : 1 000 g de mélange $(\omega_{HCl} = 0{,}33)$ $\begin{cases} 870 \text{ g de liquide} (\omega_{HCl} = 0{,}25) \begin{cases} \approx \mathbf{220\ g\ d'HCl} \\ \approx \mathbf{650\ g\ d'H_2O} \end{cases} \\ 130 \text{ g de gaz} (\omega_{HCl} = 0{,}85) \begin{cases} \approx \mathbf{110\ g\ d'HCl} \\ \approx \mathbf{20\ g\ d'H_2O} \end{cases} \end{cases}$

3 **1.** Sous $P = 1$ bar, on lit sur le diagramme :
– pour $x = 0$: la température d'ébullition de l'éthylbenzène : **136 °C** ;
– pour $x = 1$: la température d'ébullition du propan-1-ol : **97 °C**.
Le composé le plus volatil est celui qui, pour une pression donnée, passe le facilement de l'état liquide à l'état gazeux, c'est celui pour lequel la température d'ébullition est la plus basse : il s'agit du **propan-1-ol**.

2. On refroidit un mélange gazeux de composition $x_1 = 0{,}60$ (x_1 fraction molaire en propan-1-ol). Le système est fermé, on se déplace sur une verticale sur le graphe. La première goutte de liquide apparaît lorsqu'on atteint la courbe de rosée : la température vaut alors **109 °C.**
À cette température, l'abscisse du point sur la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide : celle-ci contient **16 % de propan-1-ol ($x_1 = 0{,}16$) et donc 84 % d'éthylbenzène**.

3. Toujours pour une composition globale du système $x_1 = 0{,}60$, on souhaite une fraction molaire en phase liquide de 0,75 en éthylbenzène. On voit sur le graphe qu'il faut se placer à une température de **105 °C** pour avoir une fraction molaire en éthylbenzène de 0,75 dans la phase liquide (soit $x_1 = 0{,}25$).
Dans ces conditions : la fraction molaire en propan-1-ol dans la phase gaz vaut : 0,67.

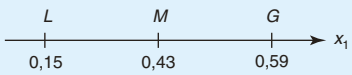


On applique alors le théorème des moments chimiques : $\frac{n_{\text{liquide}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{MG}{LG} = \frac{0{,}67 - 0{,}60}{0{,}67 - 0{,}25} \approx 0{,}17$. Puisque l'on part de 100 moles de mélanges on a donc 17 moles de liquide. La fraction molaire en éthylbenzène dans le liquide vaut 0,75 : on trouve ainsi environ **13 moles d'éthylbenzène en phase liquide**.

4. On ne peut exploiter le diagramme que si l'on dispose de fraction molaire. Il faut convertir les fractions massiques en fraction molaire.
La masse molaire de l'éthylbenzène C_8H_{10} vaut $8 \times 12 + 10 \times 1 = 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
La masse molaire du propan-1-ol C_3H_8O vaut $3 \times 12 + 8 \times 1 + 16 = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
La fraction massique d'éthylbenzène dans le mélange vaut 0,70 et on part de 10,0 kg de mélange ; on a donc :

$$\left.\begin{array}{l} 7{,}0 \text{ kg d'éthylbenzène} \iff n_2 = \frac{7000}{106} \approx 66 \text{ mol d'éthylbenzène} \\ 3{,}0 \text{ kg de propan-1-ol} \iff n_1 = \frac{3000}{60} = 50 \text{ mol de propan-1-ol} \end{array}\right\} \Longrightarrow x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{50}{50 + 66} \approx 0{,}43.$$

Si on trace une horizontale à 100 °C, l'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide : $x_{1,\ell} = 0{,}15$; l'intersection avec la courbe de rosée donne la composition de la phase gaz : $x_{1,g} = 0{,}59$.

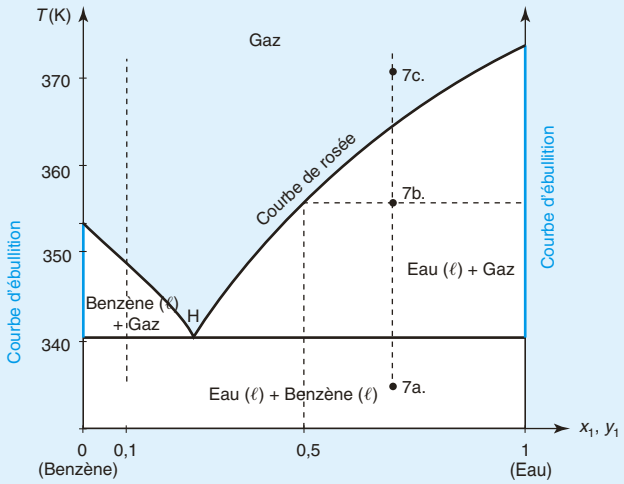


On applique alors le théorème des moments chimiques : $\frac{n_{\text{liquide}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{MG}{LG} = \frac{0{,}43 - 0{,}15}{0{,}59 - 0{,}15} \approx 0{,}64$.

© Nathan, *classe prépa*

La quantité de matière totale vaut $n = 50 + 66 = 116$ mol ; on obtient ainsi $116 \times 0{,}64 = 74$ mol de liquide. Ce liquide contient 15 % de propan-1-ol en mole soit 11,1 mol et 85 % d'éthylbenzène en mole soit 62,9 mol.
La masse de la phase liquide vaut donc : $11{,}1 \times 60 + 62{,}9 \times 106 \approx 7300$ g soit **7,3 kg**.

4



1. Les mélanges A_1 et A_9 permettent de retrouver les températures d'ébullition des corps purs.
La présence systématique d'un plateau montre l'existence d'un hétéroazéotrope à la température du plateau, c'est-à-dire 340,8 K.
Le changement d'état de l'hétéroazéotrope est identique à celui du corps pur, le mélange A_4 fournit la composition de l'hétéroazéotrope $x_H = 0{,}26$.
Pour les autres mélanges, la rupture de pente (sans plateau) correspond à l'apparition de liquide. Le point correspondant appartient à la courbe de rosée.
La **courbe de rosée** sépare le domaine monophasé vapeur sèche des domaines eau(ℓ) + gaz et benzène (ℓ) + gaz.
La **courbe d'ébullition** apparaît verticalement à gauche du domaine (benzène (ℓ) + gaz) et à droite de (eau (ℓ) + gaz) (entre la température de l'hétéroazéotrope et la température d'ébullition du liquide pur correspondant).
Remarque : on peut aussi considérer que la courbe d'ébullition est la droite horizontale à la température T_H.

2. La nature des phases présentes est indiquée sur le diagramme.

3. Ce diagramme correspond à une **miscibilité nulle à l'état liquide**. Le benzène, hydrocarbure apolaire ne présente aucune affinité pour un liquide polaire et protique comme l'eau.

4. A_4 correspond à l'hétéroazéotrope H. En ce point, la composition de la vapeur est $y_1 = 0{,}26$. La vapeur est en équilibre avec deux phases liquides pures : eau, d'une part, et benzène, d'autre part. En ce point, 3 phases sont présentes, la variance vaut donc $4 - 3 = 1$. Comme la pression est fixée, on a une variance qui se réduit à 0. Il n'existe qu'un seul point pour lequel les trois phases coexistent : c'est ce point en question.

5. Pour $y_1 = 0{,}10$ (mélange A_2) la première rupture de pente correspond à l'apparition de la première goutte de benzéne liquide (348,7 K) et la deuxième rupture à la disparition de la dernière bulle de vapeur (340,8 K).

6. a. Quelle que soit la composition du liquide, la première bulle de vapeur apparaît à 340,8 K, température de l'hétéroazéotrope. La composition de la vapeur est $y_1 = 0{,}26$, composition de l'hétéroazéotrope.
b. Si on part d'un mélange $x_1 = 0{,}5$, le liquide est plus riche en eau que la vapeur qui se forme. Le benzène est donc en défaut, c'est le liquide qui disparaît en premier. La température est toujours celle de l'hétéroazéotrope : 340,8 K. La phase vapeur n'a pas changé de composition, sa fraction molaire en eau vaut toujours 0,26.

7. On se place sur une verticale pour $x_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2} = \dfrac{1{,}4}{1{,}4 + 0{,}6} = 0{,}70$.

a. $T = 330{,}0$ K $< 340{,}8$ K : on se trouve dans le domaine biphasé liquide : on a donc :

1,4 mol d'eau dans une phase liquide et 0,6 mol de benzène dans l'autre phase liquide.

© Nathan, *classe prépa*

b. $T = 355{,}6$ K, on se trouve dans le domaine d'équilibre vapeur + eau (ℓ). Puisque l'on a deux phases à l'équilibre, on peut appliquer le théorème des moments chimiques. On trace une horizontale à cette température. L'intersection avec la courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur ($y_1 = 0{,}5$). L'autre phase étant, bien sûr, de l'eau pure $x_1 = 1$.

Le point S, représentatif du système, est le barycentre des points G et L représentatifs des phases gaz et liquide avec des coefficients égaux aux quantités de matière des phases.

Alors : $\dfrac{\overline{GS}}{\overline{GL}} = \dfrac{n(\text{liquide})}{n_{\text{total}}}$ soit $n(\text{liquide}) = \dfrac{\overline{GS}}{\overline{GL}} n_{\text{total}} = \dfrac{0{,}7 - 0{,}5}{1 - 0{,}5} \times 2 = 0{,}8$ mol.

On a donc:

$$\boxed{\text{0,8 mol d'eau liquide + 1,2 mol de gaz composé de 0,6 mol de benzène et 0,6 mol d'eau.}}$$

c. À $T = 370{,}2$ K, on se trouve dans le domaine monophasé vapeur. On a :

$$\boxed{\text{2 mol de vapeur : 0,6 mol de benzène et 1,4 mol d'eau.}}$$

8. a. Pour la phase gaz : $\mu_{i,\,g}(T, P) = \mu^0_{i,\,g}(T) + RT\ln\left(\dfrac{P_i}{P^0}\right) = \mu^0_{i,\,g}(T) + RT\ln\left(y_i\dfrac{P}{P^0}\right)$ (avec y_i, fraction molaire de i dans la phase gaz).

Pour le liquide pur : $\mu_{i,\,\ell}(T, P) = \mu^0_{i,\,\ell}(T)$.

b. À l'équilibre liquide = vapeur, il y a égalité des potentiels chimiques : $\mu_{i,\,g}(T, P) = \mu_{i,\,l}(T, P)$. Sous la pression $P = P^0 = 1$ bar on a donc $\boxed{\mu^0_{i,\,\ell}(T) = \mu^0_{i,\,g}(T) + RT\ln(y_i).}$

c. La relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit $\boxed{\left(\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\mu_i}{T}\right)\right)_{P,\,n_j} = -\dfrac{H_i}{T^2}}$ avec H_i enthalpie molaire partielle du constituant i.

d. Alors : $\left(\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{(\mu^0_{i,\,g} - \mu^0_{i,\,\ell})}{T}\right)\right)_{P,\,n_j} = -\dfrac{(H^0_{i,\,g} - H^0_{i,\,\ell})}{T^2} = -\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{T^2}$; par ailleurs $\dfrac{(\mu^0_{i,\,g}(T) - \mu^0_{i,\,\ell}(T))}{T} = -R\ln(y_i)$.

On obtient donc l'équation différentielle : $\boxed{d(\ln(y_i)) = +\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R}\dfrac{dT}{T^2}.}$

e. On intègre en prenant le corps pur $\left|\begin{array}{l} y_1 = 1 \\ T_1 = 373 \end{array}\right.$ pour une des bornes d'intégration, l'autre étant le mélange $\left|\begin{array}{l} y_1 \\ T \end{array}\right.$ soit $[\ln(y_1)]_1^{y_1} = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R}\left[-\dfrac{1}{T}\right]_{T_1}^{T}$ donc $\ln(y_1) = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T}\right)$ (avec $\Delta_{\text{vap}}H^0$ indépendant de T).

Si on souhaite avoir une expression $T(y_1)$, on écrit :

$$\frac{R\ln(y_1)}{\Delta_{\text{vap}}H^0} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \Longleftrightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \frac{R\ln(y_1)}{\Delta_{\text{vap}}H^0} \Longleftrightarrow \boxed{T = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0 \times T_1}{\Delta_{\text{vap}}H^0 - RT_1\ln(y_1)}}$$

A.N. : $T = \dfrac{44\,000 \times 373}{44\,000 - 8{,}31 \times 373\ln(y_1)} = \dfrac{\mathbf{373}}{\mathbf{1 - 0{,}07\ln(y_1)}}$.

f. Pour $y_1 = 0{,}5$ on a $\boldsymbol{T = 355{,}6}$ **K** en accord avec le point correspondant à la rupture de pente du mélange $\mathbf{A_6}$.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

4 Les grandeurs standard de réaction

Soit un système chimique fermé dont la transformation est modélisée par une seule équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$ et pour lequel, sauf indications particulières, on négligera l'influence de la pression sur les phases condensées.

© Nathan, *classe prépa*

1 Calculs des grandeurs standard de réaction à 298 K

1.1. Quelques définitions

Soit une grandeur extensive X, on appelle **grandeur X de réaction** (notée $\Delta_r X$), la dérivée partielle à pression P et température T constantes de la grandeur X par rapport à la variable avancement ξ :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Une telle grandeur fait intervenir la variable avancement de la réaction ξ ; elle ne peut être définie ou évaluée qu'après écriture d'une équation de réaction modélisant la transformation chimique étudiée.

On appelle **grandeur standard de réaction de la grandeur X** (notée $\Delta_r X^0$), la dérivée partielle à T constante de la grandeur standard X^0 par rapport à la variable avancement ξ :

$$\Delta_r X^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi}\right)_T$$

Rappel
Un état standard ne précise pas la température : on parle d'un état standard à la température T.

Une grandeur standard se rapporte à un état standard qui lui-même se rapporte à un état de référence pour lequel la pression est fixée. La pression de référence est la pression standard $P = P^0 = 1$ bar.

Une grandeur standard de réaction ne dépend que de T.

Une grandeur standard de réaction ou une grandeur de réaction sont des grandeurs dimensionnées : elles s'expriment en unité de X par mole.

1.2. Enthalpie standard de réaction à 298 K

Le calcul de ces grandeurs de réaction a été vu en première année. Leur détermination se fait à partir des grandeurs standard de formation tabulées à 298 K en utilisant la loi de Hess.

1.2.1. Rappel : enthalpie standard de formation

Remarque
Pour les définitions relatives à l'état standard, se reporter au paragraphe 2.4 du chapitre 1.

On appelle grandeur standard de formation à la température T de l'espèce M dans la phase φ et on note $\Delta_f X°(M(\varphi))$, la grandeur standard de réaction à la température T de la réaction de formation de l'espèce M dans la phase φ à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence à la température T, le nombre stœchiométrique de M dans l'équation de réaction étant pris égal à +1.

Pour un corps pur simple pris dans son état de référence à la température T, la grandeur standard de formation est nulle à cette température.

1.2.2. Enthalpie standard de réaction

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs des enthalpies standard de formation des constituants à 298 K et permettent le calcul des enthalpies standard de réaction à 298 K :

Remarque
La relation :
$\Delta_r X^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^0$
est aussi appelée loi de Hess.

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\Delta_r H^0(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(298)$
avec $\Delta_f H_i^0(298)$ enthalpie standard de formation de l'espèce M_i à 298 K et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

1.2.3. Liens avec les échanges thermiques

$\Delta_r H^o$ permet de calculer la quantité de chaleur Q_p échangée par un système en transformation chimique à pression constante : $\boxed{Q_p = \xi \Delta_r H^o}$ (ξ étant l'avancement de la réaction).

Le signe de Q_p ou celui de $\Delta_r H^o$ donne le sens du transfert thermique.

- Si $\Delta_r H^o < 0$ alors la transformation chimique réalisée **à pression constante** est **exothermique**.
- Si $\Delta_r H^o > 0$ alors la transformation chimique réalisée **à pression constante** est **endothermique**.
- Si $\Delta_r H^o = 0$ alors la transformation chimique réalisée **à pression constante** est **athermique**.

© Nathan, *classe prépa*

1.2.4. Cas d'une transformation adiabatique à pression constante

L'application du premier principe de la thermodynamique conduit alors, pour l'ensemble du système siège de la réaction chimique, à $\boxed{\Delta H = 0}$.

Dans ces conditions :

– si la réaction est exothermique, la température du système va augmenter ;

– si la réaction est endothermique, la température du système va diminuer.

La principale difficulté, ici, réside dans la bonne définition du système. On se reportera au cours de première année ainsi qu'aux exercices « Savoir résoudre n° 2 » et « Pour s'entraîner n°5 ».

1.3. Entropie standard de réaction à 298 K

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, celle-ci pourrait se calculer à partir des entropies standard de formation des différentes espèces $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^0$, mais le plus souvent on fait intervenir l'entropie molaire standard S_m^0 tabulée pour les différentes espèces.

> Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\Delta_r S^0(298) = \sum_i \nu_i S_i^0(298)$ avec $S_i^0(298)$ entropie molaire standard de l'espèce M_i à 298 K et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

Quand $\sum_{i\,gaz} \nu_{i\,gaz} \neq 0$, il est possible de prévoir le signe de $\Delta_r S^0$: si $\sum_{i\,gaz} \nu_{i\,gaz} > 0$, alors $\Delta_r S^0 > 0$ et si $\sum_{i\,gaz} \nu_{i\,gaz} < 0$, alors $\Delta_r S^0 < 0$.

$$\boxed{\Delta_r S^0 > 0 \text{ lorsque le désordre augmente.}}$$

1.4. Enthalpie libre standard de réaction à 298 K

De nombreuses méthodes permettent de calculer l'enthalpie libre standard de réaction.

1.4.1. À partir de la définition

On peut faire appel à la définition même de l'enthalpie libre $(G = H - TS)$ ce qui donne ici : $\boxed{\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - 298\Delta_r S^0(298)}$.

Ce calcul fait, en général, suite aux calculs de $\Delta_r H^0(298)$ et $\Delta_r S^0(298)$.

1.4.2. À partir des enthalpies libres standard de formation

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\boxed{\Delta_r G^0(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(298)}$

avec $\Delta_f G_i^0(298)$ enthalpie libre standard de formation de l'espèce M_i à 298 K et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

© Nathan, *classe prépa*

1.4.3. À partir des potentiels chimiques

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\boxed{\Delta_r G^0(298) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(298)}$

avec $\mu_i^0(298)$ potentiel chimique standard de l'espèce M_i à 298 K et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

2 Calculs des grandeurs standard de réaction en fonction de la température *T*

Connaissant la valeur d'une grandeur standard de réaction à 298 K, comment calculer la valeur de cette grandeur à une autre température ?

2.1. Capacités thermiques molaires standard à pression constante

Les tables thermodynamiques donnent $C_p^0(T)$ sous la forme d'un trinôme :

$$C_p^0(T) = a + bT + cT^{-2}.$$

Les valeurs numériques de b et c sont très petites, afin de simplifier les calculs on considère, en général, au niveau du programme que les capacités thermiques molaires standard à pression constante, C_P^0 sont indépendantes de la température.

2.2. Enthalpie standard de réaction à la température *T*

On utilise la loi dite de Kirchhoff vue en cours de première année :

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\dfrac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \; (= \Delta_r C_p^0)$

avec $C_{p,i}^0$ capacité calorifique molaire à pression constante de l'espèce M_i et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

Ces expressions peuvent être intégrées telles quelles **en dehors de tout changement d'état**.
Ainsi, en considérant les capacités calorifiques molaires indépendantes de la température, on obtient :

$$\boxed{\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}^0\right) \times (T - T_0)}$$

S'il y a un changement d'état pour un réactif ou un produit, il est nécessaire de faire un cycle thermodynamique pour effectuer le calcul.

© Nathan, *classe prépa*

2.3. Entropie standard de réaction en fonction de la température T

Pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\dfrac{\mathrm{d}\Delta_r S^0(T)}{\mathrm{d}T} = \sum_i \dfrac{\nu_i C^0_{\mathrm{p},i}}{T} \left(= \dfrac{\Delta_r C^0_{\mathrm{p}}}{T}\right)$

avec $C^0_{\mathrm{p},i}$ capacité calorifique molaire à pression constante de l'espèce M_i et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.

Cette expression peut être intégrée telle quelle **en dehors de tout changement d'état**. Ainsi, en considérant les capacités calorifiques molaires indépendantes de la température, on obtient :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \left(\sum_i \nu_i C^0_{\mathrm{p},i}\right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

S'il y a un changement d'état pour un réactif ou un produit, il est nécessaire de faire un cycle thermodynamique pour effectuer le calcul.

2.4. Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T

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

Cette relation permet aisément de trouver $\Delta_r G^0(T)$ si on vient de calculer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$.
D'autres expressions sont parfois nécessaires :

Attention
Ne pas oublier le signe – dans ces expressions.

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0(T)}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^0(T) \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

2.5. L'approximation d'Ellingham

Se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, c'est supposer que, en dehors de tout changement d'état, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température. $\Delta_r G^0(T)$ est alors une fonction affine par morceau de la température.

3 Constante d'équilibre thermodynamique

3.1. Définition

La constante d'équilibre thermodynamique que l'on note $K^0(T)$ est la grandeur, sans dimension, définie par la relation : $\Delta_r G^0(T) + \mathrm{R}T \ln(K^0(T)) = 0$.

Remarque
On appelle température d'inversion et on note T_i, la température pour laquelle : $\Delta_r G^0(T_i) = 0$, c'est-à-dire $K^0(T_i) = 1$.

© Nathan, *classe prépa*

Le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction permet donc d'accéder à la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique et donc donne une indication de la position du système à l'équilibre.

3.2. La constante d'équilibre thermodynamique ne dépend que de T

L'influence de la température sur la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln K^0(T)) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{\mathrm{R}T^2}.$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température. L'intégration de la relation précédente entre les températures T_1 et T_2 conduit à : $\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{\mathrm{R}}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$. Ceci permet un calcul rapide de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à T_2 quand on connaît sa valeur à T_1.

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ *Corrigés p. 107*

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et $\mathrm{R} = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

1 L'état standard correspond à $T = 298$ K et $P = P^0 = 1$ bar.

☐ **a.** Vrai
☐ **b.** Faux

2 Pour l'équation de réaction :

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{H_2O(\ell)},\ \Delta_r S^0 < 0.$$

☐ **a.** Vrai
☐ **b.** Faux

3 L'enthalpie standard de formation de $\mathrm{I_2(s)}$ à 298 K est-elle positive, négative ou nulle ? Même question pour $\mathrm{I_2(g)}$ à 298 K.

4 $\Delta_r G^0(T) < 0 \iff K^0(T) < 1$

☐ **a.** Vrai
☐ **b.** Faux

5 Pour une réaction exothermique à pression constante, $K^0(T)$ augmente quand T augmente.

☐ **a.** Vrai
☐ **b.** Faux

6 Démontrer les relations :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^0 \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

7 Rappeler et démontrer la relation de Van't Hoff.

8 Que suppose l'approximation d'Ellingham ?

9 Démontrer que si $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ *Corrigés p. 108*

1 On donne à 298 K :

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(\ell)$	$H_2O_2(aq)$
S^0 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	130,6	205,0	69,9	143,9

1. Calculer à 298 K, les entropies de formation de $H_2(g)$, $O_2(g)$, $H_2O(\ell)$ et de $H_2O_2(aq)$.

2. Calculer de deux façons différentes l'entropie de réaction de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution modélisée par l'équation de réaction :

$$2\ H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2\ H_2O(\ell).$$

2 Calculer, à 298 K, la constante de solubilité K_S de $Fe(OH)_3(s)$. On donne à 298 K :

	$Fe^{3+}(aq)$	$HO^-(aq)$	$Fe(OH)_3(s)$
μ^0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	−4,6	−157,3	−696,6

3 La synthèse de l'ammoniac peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) = 2\ NH_3(g).$$

1. Calculer l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter le signe.

2. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

3. Calculer $K^0(298)$.

On donne à 298 K :

	N_2	H_2	NH_3
S^0 en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	191,3	130,4	192,2
$\Delta_f G^0$ en $kJ \cdot mol^{-1}$	0	0	−16,47

4 **1.** Écrire la réaction de combustion du butane par le dioxygène à 298 K sachant que l'on obtient du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

2. On donne, à 298 K, l'enthalpie standard de combustion d'une mole de butane : $\Delta_r H^0(298) = -2870\ kJ \cdot mol^{-1}$ et les capacités calorifiques molaires à pression constante suivantes :

	C_4H_{10}	O_2	CO_2	$H_2O(\ell)$
C_p^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	98	30	37	75

Calculer l'enthalpie standard de réaction à 350K.

5 On donne :

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\ HO^- \quad (1)$$

$$Al(OH)_4^- = Al^{3+} + 4\ HO^- \quad (2)$$

$$4\ Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\ Al(OH)_4^- \quad (3)$$

1. Montrer que $\Delta_r G_3^0 = 4\Delta_r G_1^0 - 3\Delta_r G_2^0$.

2. Montrer que $K_3^0 = \dfrac{(K_1^0)^4}{(K_2^0)^3}$.

3. Généraliser les résultats précédents à une équation de réaction R, combinaison linéaire des équations de réaction R_i : $R = \sum_i \lambda_i R_i$.

6 L'enthalpie standard de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$2\ H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

vaut $\Delta_r H^0 = 57{,}26\ kJ \cdot mol^{-1}$ (valeur indépendante de la température).

On note K_e (produit ionique de l'eau) la constante d'équilibre thermodynamique de cet équilibre.

À $T_0 = 298$ K : $pK_e = -\log(K_e) = 14{,}0$.

1. Déterminer l'expression littérale de pK_e en fonction de la température.

2. Calculer pK_e à 50 °C.

3. Calculer le pH de l'eau pure à 50 °C. Le milieu est-il devenu plus acide ?

© Nathan, *classe prépa*

1 – Synthèse du méthanol

La réaction de synthèse industrielle du méthanol, en présence d'un catalyseur, est modélisée par l'équation de réaction : $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$.

1 Déterminer l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 298 K.

2 En supposant l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 650 K.

3 Exprimer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction en fonction de la température. Calculer leurs valeurs à 650 K ainsi que celle de l'enthalpie libre standard de réaction. Conclure.

4 Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° à 650 K dans le cas du **2.** et du **3.** Conclure.
On donne à 298 K :

	CO	H_2	CH_3OH
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	–110,5	0	–201,2
S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	197,7	130,7	238,0
C_p^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	28,6	27,8	38,4

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

1

À 298 K, on utilise les données fournies et on applique la loi de Hess.

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0_{i,298} = \Delta_f H^0(CH_3OH) - \Delta_f H^0(CO) - 2\Delta_f H^0(H_2).$$

A.N. : $\Delta_r H^0_{298} = -201{,}2 - (-110{,}5) - 2 \times 0 = \mathbf{-90{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum_i \nu_i S^0_{i,298} = S^0(CH_3OH) - S^0(CO) - 2S^0(H_2).$$

A.N. : $\Delta_r S^0_{298} = 238{,}0 - 197{,}7 - 2 \times 130{,}7 = \mathbf{-221{,}1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Pour le calcul de $\Delta_r S^0$, on donne en général pour chaque espèce intervenant dans la réaction son entropie standard absolue et non son entropie standard de formation. Cette grandeur est non nulle (sauf à 0 K), même pour les corps purs simples dans leur état standard de référence comme $H_2(g)$.
On trouve, ici, $\Delta_r S^0 < 0$. On pouvait prévoir ce signe de $\Delta_r S^0$ puisque la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière en phase gaz.

Puisque $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T)$, on trouve à 298 K :

$$\Delta_r G^0_{298} = -\overbrace{90{,}7}^{\text{en kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} - 298 \times (-221{,}1.\overbrace{10^{-3}}^{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ à convertir en kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}) = \mathbf{-24{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

2 Si on néglige l'influence de la température sur $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, on trouve directement à 650 K :

$$\Delta_r G^0_{650} = \Delta_r H^0 - 650 \times \Delta_r S^0.$$

A.N. : $\Delta_r G^0_{650} = -90{,}7 - 650 \times (-221{,}1.10^{-3}) \approx \mathbf{53{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

3

Afin de tenir compte de l'influence de la température sur $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, calculons dans un premier temps :

$$\sum_i \nu_i C^0_{p,i} = C^0_p(CH_3OH) - C^0_p(CO) - 2C^0_p(H_2)\ (= \Delta_r C^0_p).$$

A.N. : $\sum_i \nu_i C^0_{p,i} = 38{,}4 - 28{,}6 - 2 \times 27{,}8 = -45{,}8\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Puisque : $\frac{d}{dT}(\Delta_r H^0) = \sum_i \nu_i C^0_{p,i}$, on trouve, avec $\sum_i \nu_i C^0_{p,i}$ indépendant de la température :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \sum_i \nu_i C^0_{p,i} \times (T - T_0).$$

A.N. : $\Delta_r H^0(T) = -90{,}7 - 45{,}8 \cdot 10^{-3}(T - 298)$, $\Leftrightarrow$ $\boxed{\Delta_r H^0(T) = -77{,}1 - 45{,}8 \cdot 10^3 T}$

soit $\Delta_r H^0_{650} = -77{,}1 - 45{,}8 \cdot 10^{-3} \times 650 \approx \mathbf{-106{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

On note que la valeur obtenue est voisine de la valeur à 298 K, ce qui est quasiment toujours le cas. Une valeur de –16 210 kJ · mol^{-1} serait la conséquence d'une erreur d'unité.

Puisque : $\frac{d}{dT}(\Delta_r S^0) = \frac{\sum_i \nu_i C^0_{p,i}}{T}$, on trouve, avec $\sum_i \nu_i C^0_{p,i}$ indépendant de la température :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \sum_i \nu_i C^0_{p,i} \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

A.N. : $\Delta_r S^0(T) = -221{,}1 - 45{,}8 \ln\left(\frac{T}{298}\right) \Leftrightarrow \boxed{\Delta_r S^0(T) = 39{,}8 - 45{,}8 \ln(T)}$

soit $\Delta_r S^0_{650} = 39{,}8 - 45{,}8 \times \ln(650) \approx \mathbf{-256{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

On en déduit alors :

$$\Delta_r G^0_{650} = \Delta_r H^0_{650} - 650 \Delta_r S^0_{650} = -106{,}9 - 650 \times (-256{,}8 \cdot 10^{-3}) \approx 60{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

On calcule l'erreur relative commise lorsque l'on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\left| \frac{\Delta_r G^0_{650} - \Delta_r G^0_{650}(\text{avec approximation d'Ellingham})}{\Delta_r G^0_{650}} \right| = \frac{60{,}0 - 53{,}0}{60{,}0} \approx 0{,}12.$$

© Nathan, *classe prépa*

Sur cet exemple, se placer dans l'approximation d'Ellingham revient à faire une erreur de 12 % sur l'enthalpie libre standard de réaction. Cette erreur demeure relativement faible compte tenu de l'écart important de température entre 650 K et 298 K.

La plupart du temps, on peut légitimement se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ; l'erreur commise étant, bien sûr, d'autant plus faible que la variation de température reste faible.

4

Pour calculer la constante d'équilibre thermodynamique connaissant $\Delta_r G^0$, il suffit de revenir à la définition :

$$\Delta_r G^0(T) + RT\ln(K^0(T)) = 0 \Leftrightarrow K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right).$$

Par définition de $K^0(T)$ on a $K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$:

– avec la valeur du **2.**

$$\Delta_r G^0_{650} = 53{,}0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K^0_{650} = \exp\left(\frac{-53{,}0 \cdot 10^3}{8{,}314 \times 650}\right) \approx 5{,}5 \cdot 10^{-5} ;$$

– avec la valeur du **3.**

$$\Delta_r G^0_{650} = 60{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K^0_{650} = \exp\left(\frac{-60{,}2 \cdot 10^3}{8{,}314 \times 650}\right) \approx 1{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

L'écart peut paraître ici important puisqu'on trouve une valeur de K^0 trois fois plus grande lorsque l'on se place dans l'approximation d'Ellingham.

Il faut cependant relativiser ce résultat ; avec de telles valeurs de K^0 l'équilibre sera, quelle que soit la méthode de calcul utilisée, bien peu déplacé vers la droite.

en conclusion

Les enthalpies standard de réaction, enthalpies libres standard de réaction, enthalpies standard de changement d'état s'expriment le plus souvent en kJ · mol^{-1}, les entropies standard de réaction, capacités calorifiques molaires à pression constante s'expriment le plus souvent en J · K^{-1} · mol^{-1} : attention donc à la concordance des unités dans les applications numériques !

2 – Vaporéformage du méthane (d'après Mines-Ponts)

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800 °C sous une pression de 35 bars, peut être décrite par l'équation de réaction suivante : $CH_4 + 2\ H_2O = CO_2 + 4\ H_2$.
Dans les conditions opératoires, tous les constituants sont sous forme gazeuse.

© Nathan, *classe prépa*

On donne les enthalpies standard de formation suivantes à 298 K :

	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	–74	–242	–393	0

1 Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?

2 Calculer à $T = 298$ K la valeur de l'enthalpie standard de réaction attachée à l'équation de réaction du vaporéformage. Quelle approximation faut-il faire pour considérer que sa valeur ne dépend pas de la température ?

3 Quel est le signe de l'entropie standard de réaction attachée à l'équation de réaction du vaporéformage ? Justifier qualitativement la réponse. En déduire, dans le cadre de l'approximation indiquée à la question **2**, qu'il existe une température d'inversion.
Remarque : la valeur de cette température d'inversion est de l'ordre de 630 °C.

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

– la transformation est effectuée dans une enceinte fermée parfaitement adiabatique, à pression constante $P = 35$ bar, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stœchiométriques ;

– on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier les calculs, les capacités thermiques molaires isobares $C_{pm}(CO_2)$ et $C_{pm}(H_2)$ sont prises constantes dans l'intervalle de température considéré.

On prendra : $C_{pm}(CO_2) = 45\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_{pm}(H_2) = 27\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

4 Calculer la valeur approximative de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses.
Commenter.

résolution méthodique

1 **$H_2(g)$ est un corps pur simple dans son état standard de référence**. Son enthalpie standard de formation est nulle à toute température.

Signalons que la réponse « $H_2(g)$ est dans son état standard » n'est pas satisfaisante. Quand on calcule une grandeur standard de réaction, toutes les espèces mises en jeu sont dans leur état standard. Cette réponse conduirait à $\Delta_r H^0 = 0$ pour toutes les réactions !

2

Puisqu'on dispose des enthalpies standard de formation des différents composés, on peut appliquer directement la loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$.

© Nathan, *classe prépa*

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CO_2(g)) + 4\Delta_f H^0(H_2(g)) - \Delta_f H^0(CH_4(g)) - 2\Delta_f H^0(H_2O(g))$.

A.N. : $\Delta_r H^0 = -393 + 4 \times 0 - (-74) - 2 \times (-242) = \mathbf{165\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température.

Se placer dans l'approximation d'Ellingham revient à négliger :

– le terme $\left(\sum_i \nu_i C^0_{p,\,i}\right) \times (T - T_0)$ devant $\Delta_r H^0(T_0)$ dans l'expression de $\Delta_r H^0(T)$;

– le terme $\left(\sum_i \nu_i C^0_{p,\,i}\right) \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ devant $\Delta_r S^0(T_0)$ dans l'expression de $\Delta_r S^0(T)$.

3 La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière en phase gaz puisque $\sum_i \nu_{i,\,gaz} = \underbrace{1}_{CO_2} + \underbrace{4}_{H_2} - \underbrace{1}_{CH_4} - \underbrace{2}_{H_2O} = +2$.

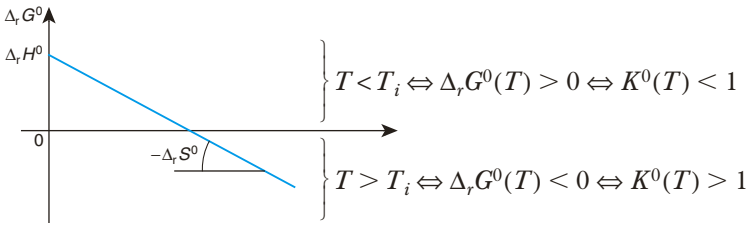
À cette augmentation du désordre au niveau du système, on peut associer une augmentation de l'entropie de ce dernier : $\boxed{\Delta_r S^0 > 0}$.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut écrire :

$$\Delta_r G^0(T) = \underbrace{\Delta_r H^0_{298}}_{>0} - T\,\underbrace{\Delta_r S^0_{298}}_{>0}.$$

Avec les signes des enthalpies et entropies standard de réaction que nous venons de trouver, on conclut que $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine décroissante de la température.

Il existe une température T_i pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.



4 Partant de n_0 mole de méthane et de vapeur d'eau en quantité stœchiométrique, le tableau d'avancement s'écrit (puisque la transformation est totale $\xi_{max} = n_0$) :

	CH_4	+ $2\ H_2O$	= CO_2	+ $4\ H_2$
État initial (en mol)	n_0	$2\ n_0$	0	0
État final (en mol)	0	0	n_0	$4\ n_0$

L'état initial EI du système correspond à $\{n_0$ mole de $CH_4 + 2n_0$ mole de $H_2O\}$ à la température T_0 sous la pression $P = 35$ bars.

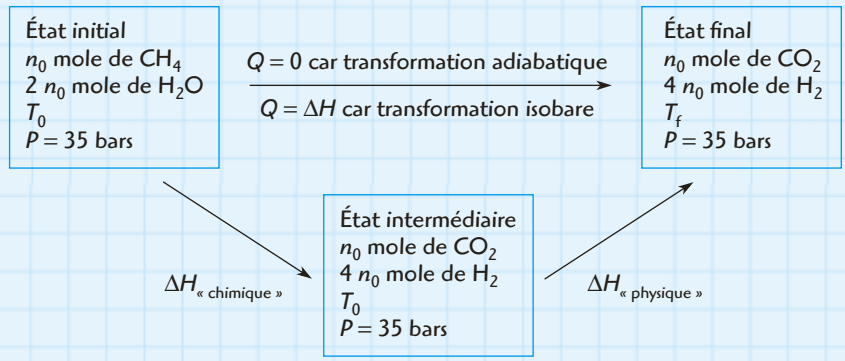
L'état finial EF du système correspond à $\{n_0$ mole de $CO_2 + 4n_0$ mole de $H_2\}$ à la température T_f, toujours sous la pression $P = 35$ bars.

Le système évolue, entre l'état initial et l'état final :

– à pression constante, ce qui permet d'écrire $\Delta H_{EI \to EF} = Q$, chaleur échangée lors de la transformation entre le système étudié et le milieu extérieur ;

© Nathan, *classe prépa*

– de façon adiabatique, ce qui permet d'écrire que $Q = 0$.
On retrouve ainsi que pour une transformation adiabatique monobare : $\Delta H_{EI \to EF} = 0$.
L'enthalpie étant une fonction d'état, le calcul de sa variation ne dépend pas du chemin suivi.
La transformation peut être décomposée en deux étapes :



On considère alors un état intermédiaire (fictif) EInt correspondant aux produits de la réaction à la température T_0, c'est-à-dire à $\{n_0$ mole de $CO_2 + 4n_0$ mole de $H_2\}$ à la température T_0 sous la pression $P = 35$ bars.
Dans ces conditions, la variation d'enthalpie du système au cours de cette première étape (à pression constante à la température T_0) vaut :

$$\Delta H_{EI \to EInt} = \Delta H_{\text{« chimique »}} = Q_p = \xi_{max}\Delta_r H^0(T_0) = n_0\Delta_r H^0(T_0).$$

Lors de la deuxième étape, les produits de la réactions sont portés de la température T_0 à la température T_f. La capacité calorifique de l'ensemble du système vaut $C = n_0 C_{pm}(CO_2) + 4n_0 C_{pm}(H_2)$ (puisqu'on ne tient pas compte de la capacité thermique du réacteur). On en déduit la variation d'enthalpie entre l'état intermédiaire et l'état final :

$$\Delta H_{EInt \to EF} = \Delta H_{\text{« physique »}} = \int_{T_0}^{T_f} C\,dT = \int_{T_0}^{T_f} (n_0 C_{pm}(CO_2) + 4n_0 C_{pm}(H_2))\,dT.$$

Si l'on suppose que les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température, cette expression devient :

$$\Delta H_{EInt \to EF} = \Delta H_{\text{« physique »}} = C(T_f - T_0) = (n_0 C_{pm}(CO_2) + 4n_0 C_{pm}(H_2))(T_f - T_0).$$

Alors, on peut écrire :

$$\boxed{\Delta H = 0 = \xi\Delta_r H^0(T_0) + C(T_f - T_0)} = n_0\Delta_r H^0(T_0) + (n_0 C_{pm}(CO_2) + 4\,n_0 C_{pm}(H_2))(T_f - T_0).$$

La chaleur échangée lors de la réaction chimique à la température T_0 vaut :

$$Q_p = \xi_{max}\Delta_r H^0(T_0) = n_0\Delta_r H^0(T_0).$$

La capacité calorifique du système, après réaction chimique, vaut :

$$C = n_0 C_{pm}(CO_2) + 4n_0 C_{pm}(H_2).$$

Pour la transformation adiabatique monobare, on a :

$$\Delta H = 0 = n_0\Delta_r H^0 + (n_0 C_{pm}(CO_2) + 4n_0 C_{pm}(H_2))(T_f - T_0).$$

Soit, après avoir simplifié par n_0 :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{C_{pm}(CO) + 4C_{pm}(H_2)} = 298 - \frac{\overbrace{165 \cdot 10^3}^{\text{à convertir en J}\cdot\text{mol}^{-1}}}{45 + 4 \times 27} = \mathbf{-780\ K\ !!!}$$

On ne peut pas, bien sûr, atteindre une telle température. Pour se maintenir dans un domaine de température raisonnable on pourrait évoquer l'existence de fuites thermiques et/ou une meilleure évaluation de la capacité thermique du système (on n'a pas tenu compte ici de la capacité thermique du réacteur par exemple). Sur un tel écart de température, considérer les C_p^0 et $\Delta_r H^0$ constants est, par ailleurs, certainement abusif.

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

Lors de l'évolution adiabatique isobare d'un système siège d'une réaction chimique (d'avancement ξ et d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$) on note une variation de température $T_f - T_0$ telle que :

$$\Delta H = 0 = \xi \Delta_r H^0(T_0) + C_{\text{système}}(T_f - T_0).$$

Bien souvent, la difficulté principale est la détermination de $C_{\text{système}}$ (capacité thermique du système après réaction chimique). Pour ce faire, il est impératif de bien définir le système étudié.

3 – Oxydation de CO par l'eau à l'état gazeux

(d'après Centrale)

L'oxydation du monoxyde de carbone par l'eau en phase gazeuse est modélisée par l'équation de réaction : $CO\,(g) + H_2O\,(g) = CO_2\,(g) + H_2\,(g)$.

1 Calculer $\Delta_r H^0$ à 1 100 K à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.
On donne à 1 100 K :

	CO (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	–112,5	–395,6	–248,2

La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction $CO\,(g) + H_2O\,(g) = CO_2\,(g) + H_2\,(g)$ diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1 100 K.

2 En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie standard de réaction à 1 100 K. Comparer à la valeur obtenue à la question précédente.

3 Lorsque l'on ne se place plus dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température vaut : $\Delta_r G^0(T) = -38\,420 + 63{,}4T - 3{,}2T\ln(T)$ (avec T en K et $\Delta_r G^0$ en J · mol^{-1}).
Calculer, dans l'ordre qui vous convient le mieux, $\Delta_r H^0_{1100}$, $\Delta_r S^0_{1100}$ et $\Delta_r C^0_p = \sum_i \nu_i C^0_{p,i}$.

résolution méthodique

1

Les enthalpies standard de formation des différents constituants intervenant dans l'équation de réaction étant données à 1 100 K, il suffit d'appliquer la loi de Hess.

© Nathan, *classe prépa*

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(H_2\,(g)) + \Delta_f H^0(CO_2\,(g)) - \Delta_f H^0(H_2O\,(g)) - \Delta_f H^0(CO\,(g))$$

L'état standard de référence de l'élément H est l'état standard de H_2 (g) quelle que soit la température, son enthalpie standard de formation est donc nulle à 1 100 K. C'est la raison pour laquelle l'énoncé de l'exercice n'en donne pas la valeur.

A.N. : $\boldsymbol{\Delta_r H^0} = 0 + (-395{,}6) - (-248{,}2) - (-112{,}5) = \mathbf{-34{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

2

L'énoncé nous renseigne sur l'influence d'une augmentation de la température sur la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction, il faut utiliser la relation de Van't Hoff. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température.

D'après la relation de Van't Hoff, $\dfrac{d}{dT}(\ln(K^0(T))) = +\dfrac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$.

Cette équation différentielle peut être intégrée comme une équation différentielle aux variables séparables :

$$d(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}dT \Leftrightarrow \int_T^{T+1} d(\ln(K^0(T))) = \int_T^{T+1} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}dT$$

Or, $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température :

$$\text{donc } \int_T^{T+1} d(\ln(K^0(T))) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\int_T^{T+1}\frac{dT}{T^2} \Leftrightarrow [\ln(K^0(T))]_T^{T+1} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_T^{T+1}$$

$$\Leftrightarrow \ln(K^0(T+1)) - \ln(K^0(T)) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\left(-\frac{1}{T+1}\right) - \left(-\frac{1}{T}\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{(T+1)T}\right) \approx \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T^2}\right)$$

La dernière approximation se justifie par le fait que la valeur de T est grande devant 1.

Soit enfin, $\boxed{\Delta_r H^0 \approx RT^2 \ln\left(\dfrac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right)}$.

Pour l'application numérique, il suffit de traduire la variation de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique. La diminution devra être traduite par un signe – dans l'expression proposée.

$$K^0(T+1) - K^0(T) = -\frac{0{,}32}{100}K^0(T) \Leftrightarrow K^0(T+1) = K^0(T)\left(1 - \frac{0{,}32}{100}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right) = \ln\left(1 - \frac{0{,}32}{100}\right) \approx -\frac{0{,}32}{100}$$

A.N. : $\boldsymbol{\Delta_r H^0} = 8{,}314 \times (1\,100)^2\left(-\dfrac{0{,}32}{100}\right) = \mathbf{-32{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

Le résultat obtenu est en accord avec celui de la question précédente.

© Nathan, *classe prépa*

3

Dés lors que $\Delta_r G^0(T)$ n'apparaît pas comme une fonction affine de la température (c'est-à-dire lorsque l'on ne se trouve plus dans l'approximation d'Ellingham), procéder par identification pour déterminer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ semble bien risqué.

On doit savoir que $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$. En passant aux grandeurs standard de réaction on obtient : $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$.

Puisque $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$ on trouve :

$$\Delta_r S^0(T) = -\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -63{,}4 + 3{,}2\ln(T) + 3{,}2 = -60{,}2 + 3{,}2\ln(T).$$

L'application numérique à 1100 K donne :

$$\Delta_r S^0_{1100} = -60{,}2 + 3{,}2\ln(1100) \approx \mathbf{-37{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}.$$

Par ailleurs, on sait que $\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C^0_p(T)}{T}$.

On en déduit $\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{3{,}2}{T} = \frac{\Delta_r C^0_p(T)}{T}$, soit :

$\mathbf{\Delta_r C^0_p = 3{,}2\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ (indépendant de la température).

Connaissant $\Delta_r G^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ on trouve :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T)$$

$$= \underbrace{-38\ 420 + 63{,}4T - 3{,}2T\ln(T)}_{\Delta_r G^0(T)} + T(\underbrace{-63{,}4 + 3{,}2 + 3{,}2\ln(T)}_{\Delta_r S^0(T)}),$$

soit $\Delta_r H^0(T) = -38\ 420 + 3{,}2T$.

On trouve alors $\Delta_r H^0_{1\ 100} = -38\ 420 + 3{,}2 \times 1\ 100 \approx -34\ 900\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$;

$\mathbf{\Delta_r H^0_{1\ 100} \approx -34{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

en conclusion

Penser à utiliser la relation de Van't Hoff quand on s'intéresse à l'influence de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique.

Lorsque l'on ne se trouve pas dans l'approximation d'Ellingham, la relation $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$ permet de déterminer l'expression de $\Delta_r S^0(T)$. On en déduit ensuite celle de $\Delta_r H^0(T)$: $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T)$.

© Nathan, *classe prépa*

1 * 10 min

➤ Corrigé p. 110

Du dioxyde de soufre aux oléums
(ESIM PC)

La chaîne de production de l'acide sulfurique correspond schématiquement à :

$$H_2S \Longrightarrow S \Longrightarrow SO_2 \Longrightarrow SO_3 \Longrightarrow H_2SO_4.$$

Nous allons nous intéresser essentiellement au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre, ce passage se faisant au contact d'un catalyseur spécifique, le pentoxyde de vanadium V_2O_5. Ce passage est modélisé par l'équation de réaction :

$$2\ SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\ SO_3\,(g).$$

1. Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K .

2. Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.

3. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie libre standard de réaction pour toute température T.

4. Calculer la température d'inversion de l'équilibre.

5. Préciser l'expression numérique de $\ln(K^0(T))$ pour toute température.

6. Proposer une méthode graphique permettant de déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à partir des valeurs de la constante d'équilibre thermodynamique à différentes températures.

On donne à 298 K :

	SO_3 (g)	O_2 (g)	SO_2 (g)
$\Delta_f H^0$ en kJ · mol^{-1}	– 396	0	– 297
S^0 en J · K^{-1} · mol^{-1}	257	205	248

2 * 10 min

➤ Corrigé p. 110

Conversion du méthane

Autrefois le mode de préparation du dihydrogène consistait à faire passer de la vapeur d'eau sur du coke vers 1000°C. Désormais, on utilise le procédé dit de conversion du méthane. L'équation de réaction de cette conversion est :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\ H_2(g).$$

On donne pour cet équilibre et pour une température exprimée en K, $\ln(K^0(T)) = \dfrac{-27303}{T} + 31$.

Cette relation est valable sur la plage de température étudiée.

1. a. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

b. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2. Calculer l'entropie standard de réaction. Pouvait-on prévoir le signe ?

3 * 10 min

➤ Corrigé p. 111

Équilibre entre le carbone et ses oxydes

Pour les équilibres entre le carbone et ses oxydes, on donne les équations de réaction suivantes :

$$\begin{cases} (1) \quad 2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO(g) \\ (2) \quad 2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ CO_2(g) \\ (3) \quad C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \end{cases}$$

Pour les équations de réaction (1) et (2) , on donne en kJ · mol^{-1} : $\Delta_r G_1^0 = -220 - 179,4 \cdot 10^{-3} T$ et $\Delta_r G_2^0 = -566 + 173,2 \cdot 10^{-3} T$.

1. Exprimer $\Delta_r G_3^0$ en fonction de T.

2. Déterminer $\Delta_r H_3^0$ et $\Delta_r S_3^0$.

4 ** 15 min

➤ Corrigé p. 111

Dissociation du carbonate de calcium

La dissociation du carbonate de calcium peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g).$$

1. Calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à 298 K.

2. Donner les expressions de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ en fonction de la température T.

3. Calculer K^0 à 1 100 K.

On donne à 298 K :

	$CaCO_3$	CaO	CO_2
$\Delta_f H^0$ en kJ · mol^{-1}	–1 207	– 634	– 394
$\Delta_f S^0$ en J · K^{-1} · mol^{-1}	90	40	214
C_p^0 en J · K^{-1} · mol^{-1}	111	48	46

© Nathan, *classe prépa*

5 *** 30 min

➤ Corrigé p. 111

Pouvoir calorifique de l'éthanol et température de rosée des gaz de combustion (d'après CCP)

Données :

– composition molaire de l'air : 20 % de dioxygène et 80 % de diazote ;

– capacité calorifique massique à pression constante de l'eau liquide : $C_{p,\text{eau}} = 4180\ \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

– chaleur latente de vaporisation de l'eau à 40°C : $L_v(40°C) = 43{,}3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

– pression de vapeur saturante, en pascal, de l'eau en fonction de sa température θ exprimée en °C :

$$P_{\text{eau}}^{\text{sat}}(\theta) = \exp\left(23{,}1964 - \frac{3816{,}44}{\theta + 227{,}02}\right);$$

– l'échangeur de chaleur est isobare ($P^0 = 1$ bar $= 10^5$ Pa) ;

– tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits ;

– masse molaire de l'éthanol : $46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Composé	Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^0_{25°C}$ (kJ · mol^{-1})	Capacité calorifique molaire isobare C_p (J · K^{-1} · mol^{-1})
Éthanol liquide	–276,5	110
Dioxygène gaz	0	30
Diazote gaz	0	29
Dioxyde de carbone gaz	–393,5	39
Eau vapeur	–241,8	38

1. a. Écrire l'équation de réaction [1] modélisant la combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide (C_2H_5OH) en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.

b. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 25°C de la réaction [1] : $\Delta_{r,1} H^0_{25°C}$.

2. On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, la chaleur libérée, à 25°C et 1 bar, lors de la réaction de combustion quand l'eau est formée à l'état vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3. Un brûleur est alimenté à pression constante ($P^0 = 1$ bar) et à 25°C par 4,0 moles d'éthanol liquide et par 100,0 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

a. Calculer les quantités de matière de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.

b. Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.

c. En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_1 des gaz sortant du brûleur.

4. À la sortie du brûleur les gaz circulent dans un échangeur de chaleur d'où ils ressortent à 110°C et au sein duquel ils cèdent de la chaleur à de l'eau liquide dont la température augmente de 15°C à 40°C.

a. • Calculer la quantité de chaleur échangée par les gaz de combustion.

• Calculer la masse d'eau liquide chauffée par les gaz de combustion.

b. En refroidissant suffisamment les gaz de combustion dans l'échangeur de chaleur on peut liquéfier une partie de l'eau formée lors de la réaction de combustion.

• Déterminer la température de rosée des gaz de combustion (température pour laquelle la première goutte d'eau liquide apparaît).

• Dans le cas où la température de sortie de l'échangeur de chaleur des gaz de combustion est égale à 40° C :

– calculer la quantité de matière d'eau liquide formée ;

– calculer la quantité de chaleur échangée par les gaz de combustion au sein de l'échangeur.

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **b**. Un état standard ne précise pas la température, seule la valeur de la pression est fixée à 1 bar.

2 Réponse **a**. La transformation s'accompagne d'une diminution des quantités de matière des espèces en phase gaz.

3 $\Delta_f H^0(I_2(s), 298\ K) = 0$ car $I_2(s)$ à 298 K correspond au corps pur simple pris dans son état standard de référence.
$\Delta_f H^0(I_2(g), 298\ K) > 0$ car cette grandeur s'identifie à l'enthalpie standard de sublimation du diiode à 298 K et la sublimation est un processus endothermique.

4 Réponse **b**. $\Delta_r G^0(T) = -RT\ln(K^0(T))$, si :
$\Delta_r G^0(T) < 0$ alors $\ln(K^0(T)) > 0$ donc $K^0(T) > 1$.

5 Réponse **b**. Si la réaction à pression constante est exothermique, $\Delta_r H^0 < 0$. D'après la relation de Van't Hoff, $\frac{d}{dT}(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$. Il vient $\frac{d}{dT}(\ln(K^0(T)) < 0$. $K^0(T)$ est donc une fonction décroissante de la température.

6 $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$

$$\Leftrightarrow \frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} - \frac{d(T\Delta_r S^0(T))}{dT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} - \Delta_r S^0(T) - T\frac{d(\Delta_r S^0(T))}{dT}.$$

Or, $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i} = T\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}$.

Il vient donc : $\boxed{\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)}$

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

$$\Leftrightarrow \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} - \Delta_r S^0(T)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T}\right)}{dT} - \frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} + \frac{d\Delta_r H^0(T)}{T\,dT} - \frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}.$$

Or, $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i} = T\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}$.

Il vient donc : $\boxed{\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}}$

7 La relation de Van't Hoff est :

$$\frac{d}{dT}(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

Elle se démontre à partir de la définition de la constante d'équilibre thermodynamique.

$$\Delta_r G^0(T) + RT\ln(K^0(T)) = 0$$

$$\Leftrightarrow \ln(K^0(T)) = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\ln(K^0(T))}{dT} = \frac{d\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)}{dT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\ln(K^0(T))}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT}.$$

Or, $\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$. Il vient donc,

$$\frac{d\ln(K^0(T))}{dT} = -\frac{1}{R}\left(-\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}\right) = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

8 L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$, et l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^0$, sont indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état.
Il est à noter que cela revient à dire que :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i} = 0.$$

Supposer l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$, indépendante de la température implique que l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^0$, est aussi indépendante de la température, car $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = T\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}$.

© Nathan, *classe prépa*

9 Si l'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température, $\Delta_r G^0(T) = a + bT$ où a et b sont des constantes.

$\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = b$, or $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$, donc $\Delta_r S^0$ est indépendant de la température. Par ailleurs,

$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = T\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT}$ et $\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = 0$.

Donc, $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température.

$\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de $T \Longleftrightarrow \Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ sont indépendants de la température $\Longleftrightarrow$ On est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Savoir appliquer le cours

1 **1.** L'état standard de référence des éléments O et H est respectivement $O_2(g)$ et $H_2(g)$ quelle que soit la température. Par conséquent leur entropie standard de formation est nulle. $\Delta_f S^0(O_2(g)) = 0$ et $\Delta_f S^0(H_2(g)) = 0$.

Pour $H_2O(\ell)$, cela correspond à l'entropie standard de réaction de la formation de l'eau liquide modélisée par l'équation de réaction :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(\ell).$$

L'application de la loi de Hess conduit à :

$$\Delta_f S^0(H_2O(\ell)) = S^0(H_2O(\ell)) - S^0(H_2(g)) - \frac{1}{2}S^0(O_2(g)).$$

A.N. : $\Delta_f S^0(H_2O(\ell)) = 69{,}9 - 130{,}6 - 0{,}5 \times 205{,}0$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;

$\Delta_f S^0(H_2O(\ell)) = \mathbf{-163{,}2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

Pour H_2O_2 (aq), cela correspond à l'entropie standard de réaction de la formation du peroxyde d'hydrogène modélisée par l'équation de réaction :

$$H_2(g) + O_2(g) = H_2O_2(aq).$$

L'application de la loi de Hess conduit à :

$$\Delta_f S^0(H_2O_2(aq)) = S^0(H_2O_2(aq)) - S^0(H_2(g)) - S^0(O_2(g)).$$

A.N. : $\Delta_f S^0(H_2O_2(aq)) = 143{,}9 - 130{,}6 - 205{,}0$ en $J \cdot mol^{-1}. K^{-1}$;

$\Delta_f S^0(H_2O_2(aq)) = \mathbf{-191{,}7\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

2. L'équation de réaction de la transformation étudiée est $2\ H_2O_2\ (aq) = O_2\ (g) + 2\ H_2O\ (\ell)$. On applique la loi de Hess :

• soit en utilisant les entropies molaires standard :

$$\Delta_r S^0 = 2S^0(H_2O(\ell)) + S^0(O_2(g)) - 2S^0(H_2O_2(aq)).$$

A.N. : $\Delta_r S^0 = 2 \times 69{,}9 + 205{,}0 - 2 \times 143{,}9$ en $J \cdot mol^{-1}. K^{-1}$; $\Delta_r S^0 = \mathbf{57{,}0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

• soit en utilisant les entropies standard de formation :

$$\Delta_r S^0 = 2\Delta_f S^0(H_2O\ (\ell)) + \Delta_f S^0(O_2\ (g)) - 2\Delta_f S^0(H_2O_2\ (aq)).$$

A.N. : $\Delta_r S^0 = 2 \times (-163{,}2) + 0 - 2 \times (-191{,}7)$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = \mathbf{57{,}0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

On retrouve le même résultat fort heureusement.

2 Le produit de solubilité de $Fe(OH)_3$ (s) à 298 K correspond à la constante d'équilibre thermodynamique de l'équation de réaction :

$$Fe(OH)_3\ (s) = Fe^{3+}\ (aq) + 3HO^-\ (aq).$$

On calcule l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^0 = \mu^0(Fe^{3+}) + 3\mu^0(HO^-) - \mu^0(Fe(OH)_3).$$

A.N. : $\Delta_r G^0 = (-4{,}6) + 3 \times (-157{,}3) - (-696{,}6)$ en $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta_r G^0 = 220{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Or $K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$.

A.N. : $K_s = \exp\left(\frac{-220\ 100}{8{,}314 \times 298}\right)$;

$K_s \approx \mathbf{3 \cdot 10^{-39}}$.

3 **1.** $\Delta_r S^0 = 2S^0(NH_3) - S^0(N_2) - 3S^0(H_2)$.

A.N. : $\Delta_r S^0 = \mathbf{-198{,}1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

L'entropie standard de réaction est négative car la transformation s'accompagne d'une diminution des quantités de matière des espèces en phase gaz.

2. $\Delta_r G^0 = 2\Delta_f G^0(NH_3) - \Delta_f G^0(N_2) - 3\Delta_f G^0(H_2)$.

A.N. : $\Delta_r G^0 = \mathbf{-32{,}94\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

© Nathan, *classe prépa*

3. $K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$.

A.N. : $K^0(298) = \exp\left(\frac{32\,940}{8{,}314 \times 298}\right)$;

$K^0(298) \approx \mathbf{5{,}9 \cdot 10^5}$.

4 **1.** La réaction de combustion du butane est modélisée par l'équation de réaction :

$$\mathbf{C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(\ell)}.$$

Attention : écrire
$2\ C_4H_{10}(g) + 13\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 10H_2O(\ell)$
est dangereux car, usuellement, les grandeurs thermodynamiques associée à une transformation (formation, combustion, changement d'état...) sont données pour 1 mole du composé étudié. Ici, il faudrait écrire : $\Delta_r H^0 = 2\Delta_{comb} H^0$.

2. Entre 298 K et 350 K, il n'y a aucun changement d'état, il suffit d'intégrer la relation

$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i}$ entre 298 et 350.

Dans un premier temps, on calcule

$$\sum_i \nu_i C^0_{p,i} = 5C_p(H_2O_{(\ell)}) + 4C_p(CO_{2(g)}) - \frac{13}{2}C_p(O_{2(g)}) - C_p(C_4H_{10(g)}).$$

A.N. : $\sum_i \nu_i C^0_{p,i} = 5 \times 75 + 4 \times 37 - \frac{13}{2} \times 30 - 98$

$= 230\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Ensuite, on intègre la relation $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i}$ entre 298 et 350 K.

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{p,i} \Leftrightarrow d\Delta_r H^0(T) = \left(\sum_i \nu_i C^0_{p,i}\right)dT$$

$$\Leftrightarrow \int_{298}^{350} d\Delta_r H^0(T) = \int_{298}^{350}\left(\sum_i \nu_i C^0_{p,i}\right)dT$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta_r H^0(350) - \Delta_r H^0(298) = \left(\sum_i \nu_i C^0_{p,i}\right)(350 - 298)}$$

Pour l'application numérique, il est très important de faire attention aux unités. En général, les enthalpies standard de réaction sont données en $kJ \cdot mol^{-1}$ tandis que les capacités calorifiques molaires en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

A.N. : $\Delta_r H^0(350) = -2\ 870\ 000 + (230) \times (350 - 298)$

$= -2\ 870\ 000 + 11960$ en $J \cdot mol^{-1}$.

$\mathbf{\Delta_r H^0(350) = -2\ 858\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

5 **1.** Pour $4Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\ Al(OH)_4^-$ (3),

$\Delta_r G^0_3 = \mu^0(Al^{3+}) + 3\mu^0(Al(OH)_4^-) - 4\mu^0(Al(OH)_3)$.

Pour l'équation de réaction :
$Al(OH)_3\ (s) = Al^{3+} + 3HO^-$ (1),

$\Delta_r G^0_1 = \mu^0(Al^{3+}) + 3\mu^0(HO^-) - \mu^0(Al(OH)_3)$.

Pour l'équation de réaction :
$Al(OH)_4^- = Al^{3+} + 4HO^-$ (2),

$\Delta_r G^0_2 = \mu^0(Al^{3+}) + 4\mu^0(HO^-) - \mu^0(Al(OH)_4^-)$.

Calculons $4\Delta_r G^0_1 - 3\Delta_r G^0_2$.

$$\begin{aligned}
&4\Delta_r G^0_1 - 3\Delta_r G^0_2 \\
&= 4(\mu^0(Al^{3+}) + 3\mu^0(HO^-) - \mu^0(Al(OH)_3)) \\
&\qquad - 3(\mu^0(Al^{3+}) + 4\mu^0(HO^-) - \mu^0(Al(OH)_4^-)) \\
&= 4\mu^0(Al^{3+}) - 3\mu^0(Al^{3+}) + 12\mu^0(HO^-) \\
&\quad - 12\mu^0(HO^-) - 4\mu^0(Al(OH)_3) + 3\mu^0(Al(OH)_4^-).
\end{aligned}$$

Il vient :

$$\begin{aligned}
4\Delta_r G^0_1 - 3\Delta_r G^0_2 &= \mu^0(Al^{3+}) + 3\mu^0(Al(OH)_4^-) \\
&\qquad - 4\mu^0(Al(OH)_3) \\
&= \Delta_r G^0_3.
\end{aligned}$$

On a bien $\boxed{\Delta_r G^0_3 = 4\Delta_r G^0_1 - 3\Delta_r G^0_2}$

2. D'après la définition de la constante d'équilibre thermodynamique : $K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$,

$$K^0_3 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_3}{RT}\right) \Leftrightarrow K^0_3 = \exp\left(\frac{-(4\Delta_r G^0_1 - 3\Delta_r G^0_2)}{RT}\right)$$

$$\Leftrightarrow K^0_3 = \exp\left(\frac{-4\Delta_r G^0_1}{RT}\right)\exp\left(\frac{3\Delta_r G^0_2}{RT}\right)$$

$$\Leftrightarrow K^0_3 = \frac{\left(\exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_1}{RT}\right)\right)^4}{\left(\exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_2}{RT}\right)\right)^3} \Leftrightarrow \boxed{K^0_3 = \frac{(K^0_1)^4}{(K^0_2)^3}}$$

3. Soit une équation de réaction R, combinaison linéaire des équations de réaction R_i : $R = \sum_i \lambda_i R_i$.

L'enthalpie libre standard de réaction de R est $\Delta_r G^0 = \sum_i \lambda_i \Delta_r G^0_i$ et en notant K^0_i les constantes d'équilibre thermodynamique des réactions R_i, la constante d'équilibre thermodynamique de l'équation de réaction R est $K^0 = \prod_i (K^0_i)^{\lambda_i}$.

6 **1.** La relation de Van't Hoff s'écrit ici :

$$\frac{d}{dT}(\ln(K_e(T))) = +\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

© Nathan, *classe prépa*

On en déduit, après avoir séparé les variables, l'équation différentielle :

$$\mathrm{d}(\ln(K_e(T))) = \underbrace{\frac{\Delta_r H^0}{R}}_{\text{indépendant de } T}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$ dont l'intégration entre $T_0 = 298$ K et T donne :

$$\int_{T_0}^{T}\mathrm{d}(\ln(K_e(T))) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

$$\Longleftrightarrow \Big[\ln(K_e(T))\Big]_{T_0}^{T} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_0}^{T}$$

On obtient ainsi : $\ln\left(\dfrac{K_e(T)}{K_e(T_0)}\right) = \dfrac{\Delta_r H^0}{R}\left(-\dfrac{1}{T}+\dfrac{1}{T_0}\right)$.

On demande l'expression de $\mathrm{p}K_e$ en fonction de la température : $\mathrm{p}K_e = -\log(K_e) = -\dfrac{\ln(K_e)}{\ln(10)}$.

Ainsi, en divisant de part et d'autre par $-\ln(10)$, on trouve :

$$\mathrm{p}K_e(T) - \mathrm{p}K_e(T_0) = \frac{-\Delta_r H^0}{R\ln(10)}\left(-\frac{1}{T}+\frac{1}{T_0}\right)$$

$$\boxed{\mathrm{p}K_e(T) = \mathrm{p}K_e(T_0) + \frac{\Delta_r H^0}{R\ln(10)}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}.$$

2. A.N. :

$$\mathrm{p}K_e(50\ °\mathrm{C}) = 14{,}0 + \frac{\overbrace{57{,}26\cdot 10^3}^{\text{à convertir en J}\cdot\text{mol}^{-1}}}{8{,}314\times 2{,}3}\left(\frac{1}{323}-\frac{1}{298}\right)$$

$$= 13{,}2 : \mathbf{p}\boldsymbol{K}_{\mathbf{e}}\mathbf{(50\ °C) = 13{,}2.}$$

3. Pour l'eau pure $[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_e}$ et donc $\mathrm{pH} = \dfrac{1}{2}\mathrm{p}K_e$.

A.N. : **pH = 6,6** à 50 °C.

Ce serait faux de dire que le milieu est devenu acide sous prétexte que pH < 7,0 ! Le milieu est toujours neutre ; on met de l'eau pure : le bilan de la réaction d'autoprotolyse donne $[H_3O^+] = [HO^-]$.

S'entraîner

1 **1.** $\boxed{\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(SO_3) - \Delta_f H^0(O_2) - 2\Delta_f H^0(SO_2)}$

A.N. : $\Delta_r H^0 = \mathbf{-198\ kJ\cdot mol^{-1}}$.

$$\boxed{\Delta_r S^0 = 2S^0(SO_3) - S^0(O_2) - 2S^0(SO_2)}$$

A.N. : $\Delta_r S^0 = \mathbf{-187\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.

On vérifie la cohérence du signe.

2. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état.

3. $\boxed{\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}$

A.N. : $\Delta_r G^0 = \mathbf{-198 + 187\cdot 10^{-3}T}$ **en kJ · mol⁻¹**.

4. La température d'inversion T_i est telle que $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

A.N. : $T_i = \mathbf{1\ 059\ K}$.

5. $\Delta_r G^0(T) + RT\ln(K^0(T)) = 0 \Longleftrightarrow \ln(K^0(T)) = -\dfrac{\Delta_r G^0}{RT}$.

A.N. : $\ln(K^0(T)) = \dfrac{\mathbf{23\ 815}}{\boldsymbol{T}} - \mathbf{22{,}5}$.

6. Il suffit de tracer $\ln(K^0(T))$ en fonction $\dfrac{1}{T}$. Comme on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, la courbe obtenue sera une droite d'équation $\dfrac{-\Delta_r H^0}{R}\dfrac{1}{T} + \dfrac{\Delta_r S^0}{R}$. L'ordonnée à l'origine correspond à $\dfrac{\Delta_r S^0}{R}$ et la pente à $-\dfrac{\Delta_r H^0}{R}$.

2 **1. a.** Comme l'énoncé nous donne l'expression de $\ln(K^0(T))$ en fonction de la température, on peut utiliser la loi de Van't Hoff pour calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

En effet, $\dfrac{\mathrm{d}\ln K^0(T)}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r H^0(T) = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln(K^0(T))}{\mathrm{d}T}.$$

A.N. : $\dfrac{\mathrm{d}\ln(K^0(T))}{\mathrm{d}T} = \dfrac{27\ 303}{T^2} = \dfrac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r H^0 = 8{,}314\times 27\ 303 = 226\ 997 :$$

$\boldsymbol{\Delta_r H^0} = \mathbf{227\ kJ\cdot mol^{-1}}$.

On constate que l'on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham car $\Delta_r H^0$ est indépendant de T.

b. $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction à pression constante est **endothermique**.

2. $\Delta_r G^0(T) + RT\ln K^0(T) = 0$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT\ln(K^0(T)).$$

A.N. : $\Delta_r G^0(T) = 227 - 258\cdot 10^{-3}T$ en kJ · mol⁻¹.

© Nathan, *classe prépa*

On sait que $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$. Or, $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. En identifiant, il vient : $\Delta_r S^0 = \mathbf{258\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$. C'est une grandeur positive conformément à l'augmentation des quantités de matière des constituants gazeux.

3 **1.** L'équation de réaction (3) est une combinaison linéaire des équations de réaction (1) et (2) :

$(3) = \dfrac{(1)+(2)}{2}$.

Il s'ensuit que $\Delta_r G_3^0 = \dfrac{\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0}{2}$.

A.N. : $\Delta_r G_3^0 = \mathbf{-393 - 3{,}1 \cdot 10^{-3}\,T}$ **en kJ · mol⁻¹**.

2. On sait que $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$. Or, $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

En identifiant, il vient :

$\Delta_r H_3^0 = \mathbf{-393\ kJ \cdot mol^{-1}}$ et

$\Delta_r S_3^0 = \mathbf{3{,}1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

4 **1.** $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\mathrm{CaO}) + \Delta_f H^0(\mathrm{CO_2}) - \Delta_f H^0(\mathrm{CaCO_3})$.

A.N. : $\Delta_r H^0 = \mathbf{179\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$\Delta_r S^0 = \Delta_f S^0(\mathrm{CaO}) + \Delta_f S^0(\mathrm{CO_2}) - \Delta_f S^0(\mathrm{CaCO_3})$.

A.N. : $\Delta_r S^0 = \mathbf{164\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$.

A.N. : $\Delta_r G^0(298) = \mathbf{130\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

2. Aucune indication n'étant donnée sur les éventuels changements d'état, il suffit d'intégrer la relation $\dfrac{\mathrm{d}\Delta_r H^0(T)}{\mathrm{d}T} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0$.

Ici, les capacités thermiques à pression constante sont indépendantes de la température, ce qui simplifie les calculs lors de l'intégration de la relation :

$$\int_{298}^{T} \mathrm{d}\Delta_r H^0(T) = \int_{298}^{T} (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))\mathrm{d}T$$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(298) = (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))(T - 298)$$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))(T - 298).$$

A.N. : $C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}) = -17\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

et $\Delta_r H^0(T) = \mathbf{184 - 17 \cdot 10^{-3}\,T}$ **en kJ · mol⁻¹**.

$$\int_{298}^{T} \mathrm{d}\Delta_r S^0(T) = \int_{298}^{T} (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r S^0(T) - \Delta_r S^0(298) = (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))\ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + (C_p^0(\mathrm{CaO}) + C_p^0(\mathrm{CO_2}) - C_p^0(\mathrm{CaCO_3}))\ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

A.N. : $\Delta_r S^0(T) = \mathbf{261 - 17\ln(T)}$ **en J · mol⁻¹ · K⁻¹.**

$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$.

A.N. : $\Delta_r G^0 = \mathbf{184 - 278 \cdot 10^{-3}\,T + 17 \cdot 10^{-3}\,T\ln(T)}$ **en kJ · mol⁻¹**.

3. $\Delta_r G^0(T) + \mathrm{R}T\ln(K^0(T)) = 0$

$$\Longleftrightarrow K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{\mathrm{R}T}\right).$$

A.N. : $\Delta_r G^0(1\,100) = 9{,}2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;

$K^0(1\,100) = \exp\left(\dfrac{-9\,200}{8{,}314 \times 1\,100}\right)$;

$K^0(1\,100) = \mathbf{0{,}37}$.

5 **1. a.** La réaction de combustion de l'éthanol s'écrit :

$$\boxed{\mathrm{C_2H_5OH(\ell) + 3\,O_2(g) = 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)}} \quad [1]$$

Notons qu'à 298 K, la réaction de combustion devrait conduire à l'obtention d'eau à l'état liquide. Pour faciliter la suite de l'exercice, l'énoncé impose ici l'obtention d'eau à l'état vapeur.

b. La loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ donne, ici :

$$\Delta_{r,1} H_{(25\,°\mathrm{C})}^0 = 2\Delta_f H^0(\mathrm{CO_2(g)}) + 3\Delta_f H^0(\mathrm{H_2O(g)}) - \Delta_f H^0(\mathrm{C_2H_5OH(\ell)}) - 3\Delta_f H^0(\mathrm{O_2(g)}).$$

A.N. : $\Delta_{r,1} H_{(25\,°\mathrm{C})}^0 = 2 \times (-393{,}5) + 3 \times (-241{,}8) - 3 \times 0 - (-276{,}5) = -1\,235{,}9$:

$\Delta_{r,1} H_{(25\,°\mathrm{C})}^0 = \mathbf{-1\,235{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

2. La combustion d'une mole d'éthanol (soit 46,0 g) libère 1 236 kJ ; 1 kg libère donc :

$$\frac{1\,236 \times 1\,000}{46} \approx 26\,870\ \mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}.$$

Le pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol vaut **PCI ≈ 26,9 · 10³ kJ · kg⁻¹.**

3. a. Écrivons le bilan de la réaction de combustion de 4 moles d'éthanol en présence de 100,0 moles d'air (soit 20,0 moles de O_2 et 80,0 de N_2).

© Nathan, *classe prépa*

	$C_2H_5OH(g)$ +	$3\ O_2(g)$ =	$2\ CO_2(g)$ +	$3\ H_2O(g)$	$N_2(g)$
État initial (en mol)	4,0	20,0	0	0	80,0
État pour un avancement ξ (en mol)	$4{,}0 - \xi$	$20{,}0 - 3\xi$	2ξ	3ξ	80,0
État final ($\xi = 4{,}0$) (en mol)	0	8,0	8,0	12,0	80,0

Il sort donc du brûleur un mélange contenant :
8,0 moles de O_2, 8,0 moles de CO_2, 12,0 moles d'H_2O et 80,0 moles de N_2.

b. La quantité de matière totale en phase gaz vaut : $8 + 8 + 12 + 80 = 108$ moles ; la pression partielle en H_2O vaut : $P(H_2O) = \dfrac{n(H_2O)}{n(\text{total})} P_{\text{totale}} = \dfrac{12}{108} \times 1$

$\Longleftrightarrow$ $\boldsymbol{P(H_2O) \approx 0{,}111}$ **bar**.

c. L'évolution adiabatique et isobare de l'ensemble du système conduit à : $\Delta H = 0$.
La chaleur dégagée par la réaction à 25° C vaut $Q_p = \Delta H_{\text{« chimique »}} = \xi \Delta_{r,1} H^0_{(25°\ C)}$.
Le système gazeux, composé de 8,0 moles de O_2, 8,0 moles de CO_2, 12,0 moles d'H_2O et 80,0 moles de N_2, est alors porté de 298 K à la température T_1.
On a donc (*cf.* « Savoir résoudre n°2 ») :

$$\begin{aligned}\Delta H = 0 = \xi \Delta_{r,1} H^0_{(25°\ C)} &+ (n(O_2)C_p(O_2) \\ &+ n(N_2)C_p(N_2) + n(CO_2)C_p(CO_2) \\ &+ n(H_2O)C_p(H_2O)) \\ &\times (T_1 - 298)\end{aligned}$$

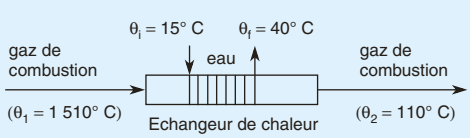
$C_{\text{gaz}} = 8 \times 30 + 80 \times 29 + 8 \times 39 + 12 \times 38 = 3\ 328\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
et donc

$$T_1 - 298 = -\frac{\xi \Delta_{r,1} H^0_{(25°\ C)}}{C_{\text{gaz}}} = -\frac{4 \times (-1\ 236 \cdot 10^3)}{3\ 328} \approx 1\ 485$$

soit $\boxed{T_1 = 1\ 783\ \text{K} = 1\ 510\ °\text{C}.}$

Attention : il ne faut pas oublier de convertir les enthalpies standard de réaction (qui s'expriment généralement en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans l'application numérique.

4. a.



• Lors du transfert thermique à pression constante entre l'eau et le mélange gazeux on peut écrire pour l'ensemble du système {gaz + eau} : $\Delta H = 0 = Q_{\text{gaz}} + Q_{\text{eau}}$ avec, en utilisant les notations du schéma pour les températures mises en jeu : $Q_{\text{gaz}} = C_{\text{gaz}}(\theta_2 - \theta_1)$ et $Q_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} C_{p,\text{eau}}(\theta_f - \theta_i)$.

Il vient alors
$Q_{\text{gaz}} = 3\ 328 \times (110 - 1\ 510) = -4\ 659 \cdot 10^3\ \text{J}$:
$\boldsymbol{Q_{\text{gaz}} = -4\ 659}$ **kJ**.

• On en déduit que $Q_{\text{eau}} = +4\ 659$ kJ et donc que :

$$m_{\text{eau}} = \frac{Q_{\text{eau}}}{C_{p,\text{eau}}(\theta_f - \theta_i)} = \frac{4\ 659 \cdot 10^3}{4\ 180 \times (40 - 15)} \approx 44{,}6\ \text{kg}.$$

On obtient une masse d'eau liquide de **44,6 kg**.

b. • L'ensemble du processus étant isobare, la pression partielle en eau vaut toujours 0,111 bar. En reportant dans l'expression de la pression de vapeur saturante, on obtient :

$$P^{\text{sat}}_{\text{eau}}(\theta) = 0{,}111 \cdot 10^5 = \exp\left(23{,}1964 - \frac{3\ 816{,}44}{\theta + 227{,}02}\right)$$

$$\Longleftrightarrow 23{,}1964 - \frac{3\ 816{,}44}{\theta + 227{,}02} = \ln(0{,}111 \cdot 10^5) = 9{,}3147$$

$$\Longleftrightarrow \frac{3816{,}44}{\theta + 227{,}02} = 13{,}8817$$

$$\Longleftrightarrow \theta + 227{,}02 = 274{,}93$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{\theta = 47{,}9°\ C.}$$

• À 40° C la pression de vapeur saturante de l'eau vaut :

$$P^{\text{sat}}_{\text{eau}}(40°\ C) = \exp\left(23{,}1964 - \frac{3\ 816{,}44}{40 + 227{,}02}\right) \approx 7\ 360\ \text{Pa}.$$

Par ailleurs,

$$P(H_2O) = \frac{n(H_2O(g))}{n(H_2O(g)) + n(\text{autres gaz})} \times P_{\text{totale}}.$$

Remarque : pour un corps pur A en équilibre liquide = vapeur, la pression de vapeur saturante correspond à la pression du gaz qui règne au dessus du liquide. L'égalité du potentiel chimique de A dans les deux phases à l'équilibre s'écrit : $\mu^0_{A(\ell)} = \mu^0_{A(g)} + R\,T \ln\left(\dfrac{P^*_A}{P^0}\right)$.
Le corps A liquide est toujours en équilibre avec A gaz, même si d'autres constituants sont présents à l'état gazeux. En notant P_A la pression partielle de A en phase vapeur, l'égalité du potentiel chimique de A dans les deux phases à l'équilibre s'écrit $\mu^0_{A(\ell)} = \mu^0_{A(g)} + R\,T \ln\left(\dfrac{P_A}{P^0}\right)$. On déduit des deux relations précédentes à la même température T que : $P_A = P^*_A$.
Ainsi, lorsque d'autres constituants sont présents à l'état gazeux, la pression de vapeur saturante correspond à la pression partielle du composé étudié en phase vapeur.

De l'égalité $P^{\text{sat}}_{\text{eau}}(40°\ C) = P(H_2O)$, on déduit que :

$$\frac{n(H_2O(g))}{n(H_2O(g)) + n(\text{autres gaz})} = \frac{7360}{10^5} = 0{,}0736.$$

Les quantités de matière des autres gaz n'ont pas changés (seule l'eau est condensée) : on a toujours $n(\text{autres gaz}) = 8 + 80 + 8 = 96$ moles.

© Nathan, *classe prépa*

On obtient donc
$0{,}0736 \times n(H_2O(g)) + 0{,}0736 \times 96 \Longleftrightarrow n(H_2O(g))$
$\approx 7{,}6$ moles.

On a donc condensé $12{,}0 - 7{,}6 =$ **4,4 moles d'eau**.

Pour calculer la quantité de chaleur échangée par les gaz de combustion, on peut considérer que l'intégralité de ceux-ci sont refroidis de 1 510° C à 40° C et qu'à cette température 4,4 moles d'eau sont condensées. On a :

$$\begin{aligned} Q_{gaz} &= C_{gaz}(40 - 1\,510) + n_{eau,liquide} \times (-L_{v(40°\,C)}) \\ &= 3\,328 \times (-1\,470) + 4{,}4 \times (-43{,}3 \cdot 10^3) \\ &\approx -5\,080 \cdot 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

$\boldsymbol{Q_{gaz} = -5\,080}$ **kJ.**

Attention ici, l'eau est condensée : l'enthalpie de changement d'état est donc l'opposée de la chaleur latente de vaporisation.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

5 Sens d'évolution d'un système chimique et composition finale

Soit un système chimique fermé dont la transformation est modélisée par une seule équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$ et pour lequel, sauf indications particulières, on négligera l'influence de la pression sur les phases condensées.

© Nathan, *classe prépa*

1 Affinité chimique et sens d'évolution d'un système chimique

1.1. Définition de l'affinité chimique

L'affinité chimique de la réaction à l'avancement ξ, notée $\mathcal{A}$, est par définition :

$$\mathcal{A} = -\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)$$

Attention
Il s'agit bien de nombres stœchiométriques algébriques ν_i et non de quantités de matière n_i.

C'est une grandeur dimensionnée : son unité est le $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$. Elle dépend *a priori* de la température, de la pression et de la composition du système, donc de l'avancement de la réaction. C'est une fonction d'état, elle correspond à l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\Delta_r G.$$

Attention
Ne pas confondre affinité chimique $\mathcal{A}$ et affinité chimique standard $\mathcal{A}^0$. La première se réfère au système réel et dépend des conditions fixées par l'expérimentateur (P, T et composition du système), la seconde ne dépend que de la température.

L'affinité chimique standard notée $\mathcal{A}^0$, est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = -\left(\sum_i \nu_i \mu_i^0\right).$$

Comme toute grandeur standard de réaction, $\mathcal{A}^0$ ne dépend que de T.

1.2. Affinité chimique et sens d'évolution

1.2.1. Évolution spontanée

La condition d'évolution spontanée d'un système chimique est : $\mathcal{A}\,\mathrm{d}\xi > 0$.

Pour une composition donnée du système, on peut calculer numériquement l'affinité chimique en (k)J · mol^{-1} ; son signe donnera le sens d'évolution du système.

Pour une évolution spontanée du système :
- $\mathcal{A} > 0$ ($\Rightarrow \mathrm{d}\xi > 0$) $\Rightarrow$ évolution du système dans le sens direct $\longrightarrow$;
- $\mathcal{A} < 0$ ($\Rightarrow \mathrm{d}\xi < 0$) $\Rightarrow$ évolution du système dans le sens inverse ou sens indirect $\longleftarrow$.

1.2.2. Condition d'équilibre

Lorsque le système atteint l'équilibre chimique, le système ne peut plus évoluer de façon macroscopique. Cela correspond à une affinité chimique nulle.

$\mathcal{A} = 0 \Longleftrightarrow$ Le système est à l'équilibre chimique.

2 Utilisation de l'affinité chimique

2.1. Calcul de $\mathcal{A}$ à partir des potentiels chimiques ou des activités

La connaissance du potentiel chimique μ_i des différentes espèces dans un état donné permet de calculer l'affinité chimique de la réaction dans cet état : $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$.

On accède plus facilement à l'activité a_i d'une espèce qu'à son potentiel chimique, mais ceux-ci sont liés par la relation : $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln(a_i)$.

On a donc

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\sum_i \nu_i(\mu_i^0 + RT\ln(a_i))\right) = -\left(\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)\right) - RT\left(\sum_i \nu_i \ln(a_i)\right).$$

Il vient :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\prod_i (a_i)^{\nu_i}\right)$$

Soit, en introduisant le quotient réactionnel $Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$,

$$\boxed{\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln(Q_r) = \mathcal{A}^0(T) - RT\ln(Q_r)}$$

© Nathan, *classe prépa*

2.2. Signe de $\mathcal{A}$ à partir de la comparaison de K^0 et Q_r

Puisque $-\Delta_r G^0(T) = RT\ln(K^0(T))$, on a également :

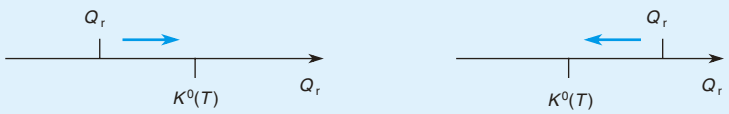
$\mathcal{A} = RT\ln(K^0(T)) - RT\ln(\prod_i (a_i)^{\nu_i})$. Il vient :

$$\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r}\right)$$

Très souvent, ce n'est pas la peine de calculer numériquement l'affinité chimique puisque seul son signe compte. La simple comparaison de la constante d'équilibre thermodynamique et du quotient réactionnel suffit. En effet,

- Si $Q_r = K^0$, le système est à l'équilibre chimique $\mathcal{A} = 0$ et $Q_{r,\,éq} = K^0$.
- Si $Q_r < K^0$, alors $\mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens direct $\longrightarrow$.
- Si $Q_r > K^0$, alors $\mathcal{A} < 0$: le système évolue dans le sens indirect $\longleftarrow$.

Soit encore :



2.3. Cas particuliers

Le quotient réactionnel permet de calculer l'affinité chimique du système, il doit donc être défini et non nul. Cela suppose l'existence dans le milieu des réactifs et des produits intervenant dans l'équation de réaction.

2.3.1. Cas des systèmes homogènes

C'est le cas des systèmes mettant en jeu des gaz ou des réactions en solution aqueuse.
Si la transformation étudiée met en jeu initialement les seuls réactifs, pour calculer le quotient réactionnel, on suppose qu'on introduit aussi dans le milieu une très faible quantité de produits. Dans ces conditions, le quotient réactionnel tend vers zéro et le seul sens d'évolution possible est le sens direct car $K^0(T) > 0$.

2.3.2. Cas des systèmes hétérogènes

C'est le cas des systèmes mettant en jeu une ou plusieurs phases condensées pures.
Si une phase condensée pure est absente initialement, on va supposer qu'on introduit dans le milieu une très faible quantité de cette phase. Le quotient réactionnel prend alors une valeur finie non nulle et on peut ainsi déduire le sens d'évolution du système.
Pour une réaction ne mettant en jeu que des phases condensées pures :

$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = 1 \Longleftrightarrow \mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T).$$

À la température T, on peut toujours calculer $\Delta_r G^0(T)$ et donc calculer $K^0(T)$.

© Nathan, *classe prépa*

• $K^0(T) > Q_r = 1 \Longleftrightarrow$ le système évolue dans le sens direct et cela jusqu'à épuisement du réactif limitant.
• $K^0(T) < Q_r = 1 \Longleftrightarrow$ le système évolue dans le sens indirect et cela jusqu'à épuisement du produit limitant.
• $K^0(T) = Q_r = 1 \Longleftrightarrow$ le système est à l'équilibre chimique et c'est à cette température et à cette température uniquement que la coexistence des phases condensées peut être réalisée.

3 Système en fin d'évolution

3.1. Variance

3.1.1. Définition

La **variance** d'un système physico-chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système.

On distingue deux types de paramètres intensifs descriptifs du système.

• **Paramètres physiques** : on considère systématiquement deux paramètres physiques : la pression totale P et la température T.
Remarque : Il est habituellement admis que la pression totale doit être connue même si sa valeur est sans influence sur l'état d'équilibre du système (comme pour un équilibre en phase condensée par exemple).

• **Paramètres de composition de phases** : la composition d'une phase donnée peut être décrite par les fractions molaires $x_i = \dfrac{n_i}{\sum_i n_i}$ ou, s'il s'agit de constituants en phase gaz, par les pressions partielles P_i.

3.1.2. Calcul explicite

La méthode la plus simple, *a priori*, pour calculer la variance est de faire la différence entre le nombre de paramètres intensifs et le nombre de relations indépendantes qu'il existe entre eux :

Variance = nombre de paramètres intensifs indépendants – nombre de relations indépendantes entre eux

3.2. État d'un système en fin d'évolution

Dans certaines conditions initiales, aucune évolution du système n'est possible, on parle alors de repos chimique.

L'état final d'un système chimique en fin d'évolution n'est pas forcément un état d'équilibre chimique. L'état d'équilibre chimique correspond à l'existence, dans le milieu réactionnel, de toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation de réaction.

© Nathan, *classe prépa*

Remarque

Pour un système homogène, si tous les réactifs sont mis en présence, le système évolue dans le sens direct et l'état final est un état d'équilibre chimique.

Attention

Pour un système hétérogène, si tous les réactifs sont mis en présence, le système peut, soit ne pas évoluer (repos chimique), soit évoluer jusqu'à la disparition d'un réactif (phase condensée pure), soit évoluer jusqu'à l'équilibre chimique.

3.2.1. Système homogène

Dans le cas d'un système homogène, toutes les espèces mises en jeu sont présentes à l'équilibre (éventuellement en quantité infime mais … présentes) : l'équilibre chimique est atteint.

> Pour un système homogène, l'état final est toujours un état d'équilibre chimique et $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$.

3.2.2. Système hétérogène

Si le système étudié est hétérogène, le problème est de savoir si toutes les espèces mises en jeu dans la réaction sont présentes ou non à la fin de l'évolution du système.
Si toutes les espèces sont présentes, l'état final du système est un état d'équilibre chimique, on peut alors écrire $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$.

Si une phase condensée a disparu, l'équilibre chimique ne peut être atteint : on dit qu'il y a **rupture d'équilibre**. Un ou plusieurs des réactifs ne sont plus présents et on ne peut plus alors écrire le quotient réactionnel puisque ce dernier n'est plus défini … L'état final du système ne correspond pas à un état d'équilibre chimique.

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ *Corrigés p. 137*

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

1 Le quotient réactionnel dépend toujours de l'avancement de la réaction.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

2 Si on introduit dans le milieu réactionnel uniquement tous les réactifs, le système évolue forcément dans le sens direct.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3 Si $Q_r > K^0$, l'évolution du système se fait dans le sens indirect.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

4 L'état final d'un système en fin d'évolution est toujours un état d'équilibre chimique.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

5 Lorsqu'on augmente la pression d'un système à l'équilibre chimique, contenant des gaz, on modifie la valeur de K^0.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

6 Lorsqu'on augmente, à pression constante, la température d'un système à l'équilibre chimique, contenant des gaz, on modifie la valeur de Q_r.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

7 Pour un système divariant contenant des espèces gazeuses, l'expérimentateur peut fixer le volume du réacteur et la température pour que le système atteigne un état d'équilibre parfaitement défini.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

8 Soit un système fermé contenant HI(g), $H_2(g)$ et $I_2(g)$ dont la transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction : $2\ HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$.

L'expérimentateur peut fixer arbitrairement la pression et la température pour que le système atteigne un état d'équilibre parfaitement défini.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

9 Calculer la variance, éventuellement la variance réduite, de l'équilibre de Deacon :

$$4\ HCl(g) + O_2(g) = 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$$

dans les cas suivants :

a. mélange initial quelconque des réactifs et des produits ;

b. mélange initial quelconque des seuls réactifs ;

c. mélange stœchiométrique des seuls réactifs.

10 Calculer la variance, éventuellement la variance réduite, de l'équilibre :

$$SiO_2(s) + 4\ CO(g) = SiC(s) + 3\ CO_2(g)$$

dans les cas suivants :

a. mélange initial quelconque de réactifs et des produits ;

b. mélange initial quelconque des seuls réactifs ;

c. mélange stœchiométrique des seuls réactifs.

11 La réaction de fonctionnement d'une pile électrochimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$Hg(OH)_2(s) + Zn(s) = Zn(OH)_2(s) + Hg(\ell)$$

1. La constante d'équilibre thermodynamique est-elle égale à 1 ? plus grande que 1 ? plus petite que 1 ?

2. Quel est l'état final du système si la pile est constituée initialement de 0,1 mol de $Hg(OH)_2(s)$, de 1,0 mol de Zn, de 1,0 mol de $Zn(OH)_2(s)$ et de 1,0 mol de $Hg(\ell)$?

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ *Corrigés p. 138*

1 On considère la conversion du méthane gazeux $CH_4(g)$ par la vapeur d'eau à 900 K. La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\ H_2(g).$$

On donne, à 900 K,
$\Delta_r G^0(900) = -2{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'affinité chimique standard de cette réaction à 900 K.

2. Dans un enceinte maintenue à la température de 900 K et à une pression de 2 bar, on introduit 1 mole de méthane, 1 mole d'eau, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de monoxyde de carbone. Le système est homogène gazeux.
a. Calculer la pression partielle de chacun des gaz à l'état initial.
b. Calculer l'affinité chimique du système.
c. En déduire le sens d'évolution du système.

2 On considère la formation de l'oxyde cuivreux $Cu_2O(s)$ par décomposition de l'oxyde cuivrique $CuO(s)$. La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$4\ CuO(s) = 2\ Cu_2O(s) + O_2(g).$$

La constante d'équilibre thermodynamique à 1273 K est $K^0 = 0{,}02$.
On place, dans un réacteur de 10 L maintenu à 1 273 K, 0,01 mole de dioxygène gazeux, 0,01 mole de $Cu_2O(s)$ et 0,10 mole de $CuO(s)$.

1. Calculer la pression qui règne dans le réacteur à l'état initial.

2. Exprimer le quotient réactionnel du système dans l'état initial et calculer sa valeur.

3. En déduire le sens d'évolution du système.

3 On considère la formation de dichlore gazeux $Cl_2(g)$ à partir de chlorure d'hydrogène gazeux et de dioxygène gazeux. La transformation chimique, connue sous le nom d'équilibre de Deacon, est modélisée par l'équation de réaction :

$$4\ HCl(g) + O_2(g) = 2\ Cl_2(g) + 2\ H_2O(g).$$

On place, dans un réacteur maintenu à la température de 923 K et sous la pression constante $P = 2{,}0$ bar, 4,0 moles de chlorure d'hydrogène et 1,0 mole de dioxygène. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, l'avancement ξ de la réaction vaut 0,5 mole.

1. Faire un tableau d'avancement.

2. Exprimer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre en fonction de ξ, avancement de la réaction, et de P, pression totale du système.

3. Exprimer le quotient réactionnel du système à l'équilibre chimique en fonction de ξ, avancement de la réaction, de P pression totale du système, et de P^0, pression de référence. Calculer sa valeur.

4. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 923 K.

4 On étudie la dismutation du monoxyde de carbone gazeux à 873 K. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction, connue sous le nom d'équilibre de Boudouard,

$$2\ CO(g) = C(graph) + CO_2(g)$$

de constante d'équilibre thermodynamique

$$K^0 = 14{,}5.$$

On place dans un réacteur, maintenu à la température de 873 K et à une pression de 1,0 bar, 1,0 mole de monoxyde de carbone gazeux. Le système évolue pour atteindre l'équilibre chimique.

1. Faire un tableau d'avancement. On notera ξ l'avancement de la réaction à l'équilibre chimique.

2. Exprimer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre en fonction de ξ, avancement de la réaction, et de P, pression totale du système.

3. Exprimer le quotient réactionnel du système à l'équilibre chimique en fonction de ξ, avancement de la réaction, de P, pression totale du système et de P^0, pression de référence.

4. En déduire la valeur de l'avancement de la réaction à l'équilibre chimique.

5. Donner la composition du système à l'équilibre chimique.

© Nathan, *classe prépa*

1 – À propos de la synthèse de l'ammoniac

Soit le système homogène dont la transformation chimique peut être modélisée par l'équation de réaction : $N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) = 2\,NH_3\,(g)$.

1 Exprimer l'affinité chimique de la réaction en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, de la température, de la pression totale du système P et des fractions molaires des gaz.

2 À 450 K, $\Delta_r G^0(450) = -1{,}52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
a. Sous $P = P^0 = 1$ bar, dans quel sens évolue le système si $x_{NH_3} = 0{,}6$ et $x_{N_2} = x_{H_2} = 0{,}2$?
b. La température étant maintenue constante et égale à 450 K, à quelle pression faudrait-il se placer pour que le système évolue dans le sens direct ?

3 On introduit, dans une enceinte maintenue à $T = 450$ K et $P = 2$ bars, 20 moles de H_2, 20 moles de N_2, 10 moles de NH_3.
a. Dans quel sens évolue le système ?
b. Même question, si P et T étant maintenues constantes, on introduit 50 moles d'argon ? L'argon est un gaz inerte.

4 On introduit 1,0 mole de N_2 et 3,0 moles de H_2. Quel est l'avancement à l'équilibre, toujours à 450 K :
a. sous une pression constante de 10 bars ;
b. dans un réacteur de volume constant de 50 L. Calculer alors la valeur de la pression dans le réacteur.

résolution méthodique

1

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, l'activité du constituant M_i gazeux est le rapport de sa pression partielle P_i à la pression de référence P^0 et $P_i = x_i P$.
L'expression de l'affinité chimique de la réaction fait apparaître le quotient réactionnel. Les pressions partielles des produits sont au numérateur, celles des réactifs au dénominateur.
Il ne faut pas oublier d'élever la pression partielle à la puissance du nombre stœchiométrique.

Par définition de l'affinité chimique, $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln(Q_r)$.

Ici, $Q_r = \dfrac{\left(\dfrac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\dfrac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}$. En faisant intervenir les fractions molaires des différents constituants et la pression totale du système, on a $Q_r = \dfrac{\left(\dfrac{x_{NH_3}P}{P^0}\right)^2}{\left(\dfrac{x_{N_2}P}{P^0}\right)\left(\dfrac{x_{H_2}P}{P^0}\right)^3} = \dfrac{(x_{NH_3})^2(P^0)^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3P^2}$.

Il vient donc :

$$\boxed{\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3}\left(\frac{P^0}{P}\right)^2\right)}$$

© Nathan, *classe prépa*

2 a.

Dans le système international d'unités, l'enthalpie libre standard de réaction est exprimée en $J \cdot mol^{-1}$, la température en K et $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

A.N. : $\mathcal{A} = 1\,520 - 8{,}314 \times 450 \times \ln\left(\frac{(0{,}6)^2}{0{,}2(0{,}2)^3}\left(\frac{1}{1}\right)^2\right)$;

$\mathcal{A} = \mathbf{-18{,}74\ kJ \cdot mol^{-1}} < 0$, le système évolue dans le sens indirect.

b.

L'évolution du système se fera dans le sens direct si l'affinité chimique du système est positive.

On cherche la valeur de la pression du système telle que $\mathcal{A} > 0$, les autres paramètres du système (température et composition) étant inchangés. On reprend l'expression de l'affinité chimique.

$$-\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3}\left(\frac{P^0}{P}\right)^2\right) > 0 \Longleftrightarrow -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3}\right) + 2RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) > 0$$

Pour éviter des erreurs, il est conseillé ici d'abandonner les expressions littérales et de passer directement aux applications numériques.

La température et la composition du système étant inchangées,

la valeur de $-\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3}\right)$ a été calculée au **2 a.** et vaut $-18\,740\ J \cdot mol^{-1}$.

On cherche donc P telle que :

$$-18\,740 + 2 \times 8{,}314 \times 450 \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) > 0 \iff \frac{P}{P^0} > \exp\left(\frac{18\,740}{2 \times 8{,}314 \times 450}\right).$$

A.N. : $\boldsymbol{P} > 1\exp\left(\frac{-18\,740}{2 \times 8{,}314 \times 450}\right) = \mathbf{12{,}2\ bar}$.

Pour que le système évolue spontanément dans le sens direct, il faut se placer à une pression supérieure à 12,2 bar.

3 a.

Le sens d'évolution d'un système chimique est donné par le signe de l'affinité chimique de la réaction. Comme $\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right)$, la simple comparaison de la valeur du quotient réactionnel et de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique permet de déduire le sens d'évolution.
Si $Q_r > K^0$, le système évolue dans le sens indirect.
Si $Q_r < K^0$, le système évolue dans le sens direct.

© Nathan, *classe prépa*

Calculons la constante d'équilibre thermodynamique de cet équilibre.

D'après la définition de K^0, $K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$.

A.N. : $K^0 = \exp\left(\frac{1\,520}{8{,}314 \times 450}\right)$; $\boldsymbol{K^0 \approx 1{,}5}$.

Pour calculer le quotient réactionnel, il faut calculer les pressions partielles des gaz dans le système étudié. La pression totale du système étant donnée, on va utiliser la relation $P_i = x_i P$ où x_i représente la fraction molaire du gaz considéré :

$$x_i = \frac{\text{quantité de matière de } i \text{ dans la phase gaz}}{\text{quantité de matière totale dans la phase gaz}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot, gaz}}}.$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{tot, gaz}}} ; \quad P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{tot, gaz}}} \quad \text{et} \quad P_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{\text{tot, gaz}}} \quad \text{avec} \quad n_{H_2} = n_{N_2}$$

et $n_{\text{tot, gaz}} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$. Il vient : $\begin{cases} P_{N_2} = P_{H_2} = \frac{20}{50} \times 2 = 0{,}80 \text{ bar} \\ P_{NH_3} = \frac{10}{50} \times 2 = 0{,}4 \text{ bar} \end{cases}$.

Or, $Q_r = \dfrac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}$. D'où $Q_r = \dfrac{0{,}4^2}{0{,}8^3 \times 0{,}8} \approx 0{,}4 < K^0$.

Le système évolue dans le sens direct.

b.

Le calcul est le même que précédemment. La présence de l'argon, gaz qui n'intervient pas dans l'équation de réaction, modifie la quantité totale de gaz dans le milieu, donc les fractions molaires des différents constituants.

$$n_{\text{tot, gaz}} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} + n_{Ar} \begin{cases} P_{N_2} = P_{H_2} = \frac{20}{100} \times 2 = 0{,}40 \text{ bar} \\ P_{NH_3} = \frac{10}{100} \times 2 = 0{,}20 \text{ bar} \end{cases} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{0{,}2^2}{0{,}4^3 \times 0{,}4} \approx 1{,}6 > K^0.$$

Le système évolue dans le sens indirect.

4 a.

On commence par faire un tableau d'avancement faisant apparaître l'état initial du système et l'état du système après réaction. On appelle ξ l'avancement de la réaction.
L'état initial est constitué des seuls réactifs et le système est un système homogène gazeux, l'évolution du système se fait dans le sens direct.
On prend l'habitude de faire apparaître une colonne supplémentaire correspondant à la quantité totale de constituants gazeux dans le système (colonne total gaz).

© Nathan, *classe prépa*

	$N_2(g)$	+	$3\ H_2(g)$	=	$2\ NH_3(g)$	$n_{tot,\ gaz}$
État initial (mol) :	1		3		0	4
État après réaction (mol) :	$1-\xi$		$3-3\xi$		2ξ	$4-2\xi$

Le système étudié est un système homogène gazeux, l'état final sera un état d'équilibre chimique. Pour déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre chimique, il suffit d'écrire qu'à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0$.
Ici, on opère à pression constante P, il faut exprimer le quotient réactionnel en fonction de la pression totale du système et des fractions molaires des différents constituants.

• Exprimons les pressions partielles des différentes espèces gazeuses :

$$P_{N_2} = \frac{1-\xi}{4-2\xi}P\ ;\ P_{H_2} = \frac{3-3\xi}{4-2\xi}P \text{ et } P_{NH_3} = \frac{2\xi}{4-2\xi}P.$$

• Exprimons le quotient réactionnel de la réaction :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3} \iff Q_r = \frac{\left(\frac{2\xi}{4-2\xi}\frac{P}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{3-3\xi}{4-2\xi}\frac{P}{P^0}\right)^3} \iff Q_r = \frac{\left(\frac{2\xi}{4-2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}\right)\left(\frac{3-3\xi}{4-2\xi}\right)^3\left(\frac{P}{P^0}\right)^2}$$

$$\iff Q_r = \frac{(2\xi)^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3}\left(\frac{P^0}{P}\right)^2$$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$ donc $\frac{(2\xi)^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3}\left(\frac{P^0}{P}\right)^2 = K^0(T)$.

On doit donc trouver ξ tel que :

$$\frac{16\xi^2(2-\xi)^2}{27(1-\xi)^4}\frac{1}{100} = 1{,}5 \iff \frac{\xi^2(2-\xi)^2}{(1-\xi)^4} = \frac{1{,}5\times 100\times 27}{16} \iff \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2} = \sqrt{\frac{1{,}5\times 100\times 27}{16}} = 15{,}9.$$

En résolvant l'équation du second degré en ξ :

$$16{,}9\xi^2 - 33{,}8\xi + 15{,}9 = 0\ ;\ \boldsymbol{\xi \approx 0{,}75\ \text{mol}}.$$

b.

Si on opère à volume constant V, il faut exprimer le quotient réactionnel en fonction du volume du réacteur et des quantités de matière des différents constituants en utilisant la loi des gaz parfaits. Pour le reste, le mode de résolution est inchangé.

Le quotient réactionnel a été exprimé en fonction de la pression totale dans la question précédente, on remplace P par $\frac{n_T RT}{V} = (4-2\xi)\frac{RT}{V}$,

on obtient alors $Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3\left(\frac{RT}{VP^0}\right)^2} \iff Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3}\left(\frac{VP^0}{RT}\right)^2$.

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$ donc $\frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3}\left(\frac{VP^0}{RT}\right)^2 = K^0$.

© Nathan, *classe prépa*

Si le quotient réactionnel n'a pas été exprimé en fonction de la pression totale, on utilise la loi des gaz parfaits pour exprimer les pressions partielles :

$$P_{N_2} = (1-\xi)\frac{RT}{V}\,;\ P_{H_2} = (3-3\xi)\frac{RT}{V} \text{ et } P_{NH_3} = 2\xi\frac{RT}{V}.$$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{\left(2\xi\frac{RT}{VP^0}\right)^2}{\left((1-\xi)\frac{RT}{VP^0}\right)\left((3-3\xi)\frac{RT}{VP^0}\right)^3} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3\left(\frac{RT}{VP^0}\right)^2}.$$

On doit résoudre cette équation pour trouver la valeur de ξ.

Attention aux unités : dans le système international d'unités, $R = 8{,}314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$. La température doit être exprimée en K, la pression en Pa et le volume en m^3.

A.N. : on doit donc trouver ξ tel que

$$\frac{4\xi^2}{27(1-\xi)^4}\left(\frac{\overbrace{10^5}^{\text{en Pascal}}\ \overbrace{50\cdot 10^{-3}}^{m^3}}{8{,}314\times 450}\right)^2 = 1{,}5 \Longleftrightarrow \frac{4\xi^2}{27(1-\xi)^4}(1{,}3)^2 = 1{,}5 \Longleftrightarrow \frac{\xi^2}{(1-\xi)^4} = 5{,}7$$

$$\Longleftrightarrow \frac{\xi}{(1-\xi)^2} = 2{,}4.$$

Soit, en résolvant l'équation du second degré en ξ :

$2{,}4\xi^2 - 5{,}8\xi + 2{,}4 = 0$; $\boldsymbol{\xi \approx 0{,}52\ mol}$.

La pression totale dans le réacteur se calcule en utilisant la loi des gaz parfaits.

Calculons la pression dans le réacteur :

$$\boxed{P = (4-2\xi)\frac{RT}{V}} = 2{,}96\,\frac{8{,}314\times 450}{50\cdot 10^{-3}} = 2{,}2\cdot 10^5\ \text{Pa}\ ;\ \boldsymbol{P = 2{,}2\ bar}.$$

en conclusion

Pour déterminer l'état du système faisant intervenir des gaz à l'équilibre chimique :

- **Faire un tableau d'avancement**
- **Exprimer le quotient réactionnel après réaction : les pressions partielles des gaz seront exprimées en fonction des fractions molaires et de la pression totale du système si la transformation se fait à pression constante ; en utilisant la loi des gaz parfaits si la transformation se fait à volume constant.**
- **Écrire qu'à l'équilibre chimique $Q_r = K^0$.**

© Nathan, *classe prépa*

2 – Dissociation du pentachlorure de phosphore à l'état gazeux

Sous l'action de la chaleur, le pentachlorure de phosphore se dissocie en dichlore et en trichlorure de phosphore. La transformation peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

À la température $T = 500$ K et sous $P = P^0$, la densité par rapport à l'air du mélange gazeux obtenu quand l'équilibre est réalisé vaut 4,62. Les masses molaires atomiques de Cl et P valent respectivement 35,5 et 31,0 g · mol^{-1}, la masse molaire de l'air est de 29,0 g · mol^{-1}.

1 Déterminer :

a. le coefficient de dissociation de PCl_5 dans ces conditions de température et de pression ;

b. la constante d'équilibre de la réaction ;

c. le coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore à la même température, mais sous une pression de 0,2 bar.

2 Quelle est la composition du mélange gazeux obtenu sous $P = P^0 = 1$ bar et à 500 K, lorsqu'on part d'un mélange contenant 0,50 mol de PCl_5 et 0,50 mol de PCl_3 ?

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

Le système étudié est un système homogène en phase gaz, l'évolution se fait forcément dans le sens direct et l'état final sera un état d'équilibre chimique.

1 a.

Le coefficient de dissociation ou taux de dissociation de PCl_5, noté α correspond au quotient la quantité de matière en PCl_5 dissocié par la quantité de matière initiale en PCl_5.
C'est cette variable qu'il convient de faire intervenir dans le tableau d'avancement de la réaction quand l'équation de réaction ne fait intervenir qu'un seul réactif ou quand les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

	PCl_5	= PCl_3	+ Cl_2	quantité totale de gaz
État initial (en mol) :	n_0	0	0	
État à l'équilibre (en mol) :	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(1+\alpha)$.

La densité du mélange gazeux correspond, par définition, au rapport de la masse d'un certain volume du mélange sur la masse d'un égal volume d'air. Ici, pour $n_0(1+\alpha)$ mole de gaz, on a :

$$d = \frac{n_0(1-\alpha)M_{PCl_5} + n_0\alpha M_{PCl_3} + n_0\alpha M_{Cl_2}}{n_0(1+\alpha)29} = \frac{n_0(1-\alpha)M_{PCl_5} + n_0\alpha(M_{PCl_3} + M_{Cl_2})}{n_0(1+\alpha)29}.$$

Or, $M_{PCl_3} + M_{Cl_2} = M_{PCl_5}$. Il vient $\boxed{d = \frac{M_{PCl_5}}{(1+\alpha)29{,}0}}$

A.N. : $\alpha = \mathbf{0{,}56}$.

b.

À l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre thermodynamique. Le système étant un système homogène gazeux et la pression totale du système étant connue, le quotient réactionnel est exprimé en fonction du taux de dissociation et de la pression totale du système.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{PCl_3}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{PCl_5}}{P^0}\right)} = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}P^0} \text{ or } P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{n_0\alpha P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha P}{(1+\alpha)}$$

et $P_{PCl_5} = \frac{n_0(1-\alpha)P}{n_0(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)P}{(1+\alpha)}$. Il vient $\boxed{Q_r = \frac{\left(\frac{\alpha P}{(1+\alpha)P^0}\right)^2}{\left(\frac{(1-\alpha)P}{(1+\alpha)P^0}\right)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{P}{P^0}}$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.

A.N. : sous $P = 1$ bar : $\boldsymbol{K^0 = 0{,}45}$.

c.

La constante d'équilibre est inchangée car la température est inchangée. Mais, modifier la pression totale change la valeur du quotient réactionnel : le système n'est plus à l'équilibre chimique et évolue vers un nouvel état d'équilibre chimique.

Notons α', le nouveau taux de dissociation à l'équilibre.
À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.

$$Q_r = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2}\frac{P'}{P^0} = K^0 \iff \alpha'^2\left(1 + \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)}\right) = \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)} \iff \boxed{\alpha' = \sqrt{\frac{\frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)}}{1 + \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)}}}}$$

A.N. : $\alpha' = \sqrt{\frac{2{,}24}{1+2{,}24}}$, $\alpha' = \mathbf{0{,}83}$.

Si la pression totale diminue, la valeur du quotient réactionnel diminue aussi. Le système évolue donc dans le sens direct. Il est normal de trouver un taux de dissociation plus grand que dans le **1a.**

© Nathan, *classe prépa*

2

Comme on introduit le réactif mais aussi un des produits de la réaction, le taux de dissociation n'est plus une variable adaptée, il faut utiliser la variable ξ avancement de la réaction.
Le système étant homogène gazeux, l'évolution se fait dans le sens direct jusqu'à obtention d'un état d'équilibre chimique.

	PCl_5	=	PCl_3	+	Cl_2	quantité totale de gaz
État initial (en mol) :	0,50		0,50		0	
État à l'équilibre (en mol) :	$0{,}50-\xi$		$0{,}50+\xi$		ξ	$1+\xi$

Exprimons les pressions partielles de chacun des constituants :

$$P_{PCl_5} = \frac{0{,}50-\xi}{1{,}00+\xi}P\,; \quad P_{PCl_3} = \frac{0{,}50+\xi}{1{,}00+\xi}P\,; \quad P_{Cl_2} = \frac{\xi}{1{,}00+\xi}P.$$

Donc

$$Q_r = \frac{(0{,}50+\xi)\xi}{(0{,}50-\xi)(1{,}00+\xi)}\frac{P}{P^0} = K^0 \iff (1{,}00+K^0)\xi^2 + 0{,}50(1{,}00+K^0)\xi - 0{,}50K^0 = 0.$$

A.N. : $\xi = \mathbf{0{,}22\ mol}$.

D'où $n_{PCl_5} = \mathbf{0{,}28\ mol}$; $n_{PCl_3} = \mathbf{0{,}72\ mol}$; $n_{Cl_2} = \mathbf{0{,}22\ mol}$.

en conclusion

Pour un système faisant intervenir des gaz, penser à faire apparaître dans le tableau d'avancement une colonne correspondant à la quantité totale de gaz. Cette quantité de matière intervient dans l'expression du quotient réactionnel en fonction de la pression totale du système.
Pour un système homogène gazeux, l'état final est forcément un état d'équilibre chimique.

© Nathan, *classe prépa*

3 – Dissociation du carbonate de calcium

À 1 100 K, on introduit $n = 0{,}100$ mole de $CaCO_3(s)$ dans un réacteur initialement vide de volume V. Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction : $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ dont la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^0 = 0{,}20$.

1 Quelle est la composition du système dans l'état final quand le volume du réacteur est $V = 10{,}0$ L ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

2 Quelle est la composition du système dans l'état final quand le volume du réacteur est $V = 100{,}0$ L ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

3 Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable V.

résolution méthodique

Un calcul de variance montre que le système est monovariant. En effet, il faut connaître trois paramètres intensifs de composition x_{CaCO_3}, x_{CaO} et x_{CO_2} et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit cinq paramètres intensifs. À l'équilibre chimique, $Q_{r,\,éq} = K^0$ et chacun des constituants est un constituant pur dans sa phase donc $x_{CaCO_3} = 1$, $x_{CaO} = 1$ et $x_{CO_2} = 1$, il existe donc quatre relations indépendantes entre les paramètres intensifs du système. $v = 5 - 4 = 1$).
La première question à se poser est : le système évolue-t-il ?
La seconde question est : l'état final est-il un état d'équilibre chimique ? Pour répondre à cette question, on suppose que l'état final est un état d'équilibre chimique et on vérifie que l'état final est compatible avec les conditions initiales.

1 Pour savoir si le système évolue dans le sens direct, comparons Q_r dans l'état initial à K^0. Pour pouvoir calculer le quotient réactionnel, on va supposer qu'il y a initialement dans le réacteur une trace de CO_2 (g) et un cristal de CaO (s). Dans ces conditions, la pression partielle en dioxyde de carbone tend vers 0.

$Q_r = \dfrac{\dfrac{P_{CO_2}}{P^0} a_{CaO}}{a_{CaCO_3}} \approx 0 < 0{,}2$, le système évolue dans le sens direct. On forme du CO_2(g) et du CaO(s).

La seconde question est : l'état final est-il un état d'équilibre chimique ? Pour répondre à cette question, on suppose que l'état final est un état d'équilibre chimique et on vérifie que l'état final est compatible avec les conditions initiales.

	$CaCO_3$ (s)	=	CaO (s)	+	CO_2 (g)
État initial (mol) :	n		0		0
État après réaction (mol) :	$n - \xi$		ξ		ξ

Si l'état final est un état d'équilibre chimique,

$$Q_r = \left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right) = K^0 \iff \frac{\xi_{éq} RT}{VP^0} = K^0 \iff \xi_{éq} = \frac{K^0 VP^0}{RT}.$$

L'état final sera effectivement un état d'équilibre chimique si $n - \xi_{éq} > 0$.

Supposons que l'état final est un état d'équilibre chimique, $Q_r = \left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right) = K^0$.

On connaît alors la pression partielle en dioxyde de carbone : $P_{CO_2} = P^0 K^0$.

Le volume du réacteur et la température étant connus, la loi des gaz parfaits permet d'accéder à la quantité de dioxyde de carbone formé.

$$P^0 K^0 = \frac{n_{CO_2} RT}{V} \iff \boxed{n_{CO_2} = \frac{P^0 K^0 V}{RT} = \xi_{éq}}$$

A.N. : $n_{CO_2} = \dfrac{0{,}2 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \times 1\,100}$; $n_{CO_2} = \mathbf{0{,}022\ mol}$.

On forme ainsi 0,022 mol de CaO et il reste 0,078 mol de $CaCO_3$. L'état final est bien un état d'équilibre chimique.

$$\boldsymbol{P = P_{CO_2} = 0{,}20\ \text{bar}\ ;\ n_{CO_2} = n_{CaO} = 0{,}022\ \text{mol et}\ n_{CaCO_3} = 0{,}078\ \text{mol.}}$$

© Nathan, *classe prépa*

2 On reprend le calcul précédent en modifiant la valeur du volume dans l'application numérique. Il vient $\xi_{éq} = 0{,}218$ mol. Or, l'avancement maximal pour cette transformation est 0,100 mol. L'état final n'est pas un état d'équilibre chimique. L'évolution du système s'arrête avec la disparition totale du carbonate de calcium.

On a donc : $\boldsymbol{n_{CO_2} = n_{CaO} = 0{,}100}$ **mol** et $\boldsymbol{n_{CaCO_3} = 0}$.

La loi des gaz parfaits permet de calculer la pression régnant dans le réacteur :

$$\boxed{P = P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{V}}$$

A.N. : $P = P_{CO_2} = \dfrac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 1\,100}{100 \cdot 10^{-3}} \approx 9\,100$ Pa

$\boldsymbol{P = P_{CO_2} = 0{,}91}$ **bar**.

3

Avant de tracer la courbe demandée, il faut calculer le volume limite du réacteur correspondant à la rupture de l'équilibre.

Le volume limite correspond au volume pour lequel l'avancement est maximal : $\xi_{éq} = n$ et $V_{lim} = \dfrac{\xi_{éq}RT}{K^0 P^0}$.

Calculons le volume à partir duquel il y a disparition totale du carbonate de calcium. Pour cela, on se place à la limite : on suppose qu'il reste un cristal de carbonate de calcium, et donc qu'il y a dans le réacteur 0,100 mol de dioxyde de carbone et 0,100 mol d'oxyde de calcium. L'équilibre chimique est encore réalisé et la valeur de la pression qui règne dans le réacteur est connue.

$$\begin{cases} P = P^0 K^0 = 0{,}2 \text{ bar} \\ \xi_{éq} = 0{,}100 \text{ mol} \end{cases} \quad \text{et} \quad V_{lim} = \frac{\xi_{éq}RT}{P}.$$

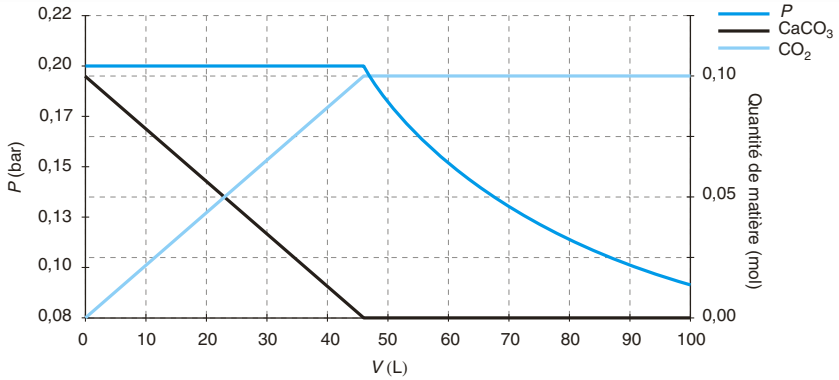
A.N. : $V_{lim} = \dfrac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 1\,100}{0{,}2 \cdot 10^5} = 0{,}0457 \text{ m}^3 = 45{,}7 \text{ L}.$

Pour $V > 45{,}7$ L, Q_r n'est plus défini, il y a rupture de l'équilibre. CaO et CO_2 coexistent sans réagir, c'est le repos chimique et $P = \dfrac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 1\,100 \times \overbrace{10^{-5}}^{P \text{ en bar}}}{V \underbrace{10^{-3}}_{V \text{ en litre}}} = \dfrac{9{,}14}{V}$.

$$\boxed{\begin{cases} V \leqslant 45{,}7 \text{ L} \rightarrow P = 0{,}2 \text{ bar} \\ V > 45{,}7 \text{ L} \rightarrow P = \dfrac{9{,}14}{V} \text{ bar avec } V \text{ en L} \end{cases}}$$

On a de plus superposé sur le graphe l'évolution de la quantité de matière des différentes espèces.

© Nathan, *classe prépa*



en conclusion

Lorsque l'un au moins des réactifs est une phase condensée pure, l'état final n'est pas forcément un état d'équilibre chimique. Pour résoudre ce type d'exercice, on suppose que l'équilibre chimique est réalisé et on regarde si l'état final ainsi déterminé est compatible avec l'état initial du système.

© Nathan, *classe prépa*

1 * 15 min

➤ Corrigé p. 139

Réduction de $CO_2(g)$

Soit le système fermé homogène dont la transformation chimique peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g).$$

Dans un réacteur initialement vide de volume constant maintenu à 450 °C, on introduit 0,100 mol de dihydrogène et 0,200 mol de dioxyde de carbone. Le système atteint un état d'équilibre chimique pour lequel la pression du système vaut 0,50 bar et la fraction molaire de l'eau est 0,10.

1. Calculer et interpréter la variance de ce système.

2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K^0 de la réaction à 450 °C.

3. Déterminer l'état final du système si on introduit dans le réacteur initialement vide de volume constant maintenu à 450 °C, 0,100 mol de dihydrogène et 0,100 mol de dioxyde de carbone.

2 * 20 min

➤ Corrigé p. 140

Vapocraquage de l'octane (d'après E3A)

La pétrochimie nécessite des alcènes légers qui n'existent pas dans le pétrole et qui sont fabriqués par pyrolyse de certaines fractions du brut en présence de vapeur d'eau ; c'est le vapocraquage dont le principe sera étudié dans le cas de l'octane.

Considérons la réaction de déshydrogénation de l'octane en phase gazeuse :

$C_8H_{18}(g) = H_2(g) + C_8H_{16}(g)$ pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T (en K)

$\Delta_r G^0(T) = 140 - 0{,}11T$ (kJ · mol^{-1})

1. Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction de cette transformation. Justifier le signe de l'entropie standard de réaction.

2. Considérant la déshydrogénation d'une mole d'octane à la température constante $T = 1\,073$ K et sous une pression P constante, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour $P = 1{,}0$ bar et pour $P = 0{,}5$ bar.

3. À partir de l'état d'équilibre obtenu pour $P = 1{,}0$ bar, on rajoute n moles de vapeur d'eau sous pression constante et à température constante ; en raisonnant à l'aide de l'affinité chimique, montrer que cet ajout favorise la déshydrogénation.

4. À l'échelle industrielle, cette réaction est réalisée à partir d'un mélange de vapeur d'eau et d'octane, tel que le pourcentage massique en eau est de 50 %. Partant d'une mole d'octane, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour une pression de 1 bar et à une température de 1 073 K. Conclure.

Données : masses molaires en g · mol^{-1} :
H : 1 ; C : 12 ; O : 16.

3 * 15 min

➤ Corrigé p. 141

Décomposition thermique du nickel carbonyle (banque PT)

En aéronautique, on envisage de fabriquer les ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute détérioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation : $Ni(CO)_4(g) = Ni(s) + 4CO(g)$.

1. a. À l'aide des données numériques fournies, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ à 298 K.

b. En déduire, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$, exprimée en J · mol^{-1}, à la température T, exprimée en K.

2. On appelle α le taux de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre chimique ; α est aussi le taux d'avancement de la réaction de décomposition thermique de $Ni(CO)_4(g)$ à l'équilibre chimique si, dans l'état initial, on part uniquement de $Ni(CO)_4(g)$.

a. Montrer que α dépend de la pression totale P à l'équilibre chimique et de la température à laquelle la transformation est réalisée.

b. Expliciter la relation entre α, P et K^0, constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.

c. À quelle température T_1, $\alpha = 5\,\%$ de $Ni(CO)_4(g)$ sont-ils décomposés sous la pression totale constante $P = 1$ bar ?

© Nathan, *classe prépa*

d. À quelle température T_2, $\alpha = 95\,\%$ de $Ni(CO)_4(g)$ sont-ils décomposés sous la pression totale constante $P = 1$ bar ?

e. En déduire le domaine de température dans lequel doit s'effectuer la décomposition du nickel carbonyle sous $P = 1$ bar.
On donne à 298 K :

	$Ni(CO)_4(g)$	$Ni(s)$	$CO(g)$
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	–602	0	–111
S^0 (J · mol^{-1} · K^{-1})	409	30	198

4 ** 20 min

➤ Corrigé p. 142

Dissociation du carbonate d'ammonium

La dissociation du carbamate d'ammonium peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$H_2N-CO-ONH_4(s) = 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$$

1. Calculer la variance de ce système. Commenter.

2. À 50 °C, la constante thermodynamique de cet équilibre est $K^0 = 3{,}13 \cdot 10^{-2}$.
Dans un réacteur initialement vide de volume $V = 22{,}4$ L une quantité $n_0 = 1{,}00$ mol de carbamate est introduite.

a. Déterminer la pression totale et la composition du système dans l'état final.

b. Quel devrait être le volume du réacteur pour que la dissociation du carbamate soit totale ?

5 ** 30 min

➤ Corrigé p. 142

Équilibre de sublimation du diiode (d'après ENSAIT)

On considère l'équilibre de sublimation du diiode :
$I_2(s) = I_2(g)$
Le diiode gazeux est assimilé à un gaz parfait.
À l'équilibre, la pression du diiode gazeux est :
$P_{1,\,éq} = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ bar à $T_1 = 298$ K
et $P_{2,\,éq} = 6{,}3 \cdot 10^{-2}$ bar à $T_2 = 373$ K.
$P_{i,\,éq}$ représente la pression de vapeur saturante de $I_2(s)$ à la température T_i.

1. Calculer la variance de l'équilibre et commenter le résultat obtenu.

2. Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.

3. Dans un réacteur fermé de volume $V_0 = 5{,}0$ L préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à $T_2 = 373$ K.

a. L'équilibre étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre puisse s'établir.

b. Si l'on introduit $n = 0{,}005$ mol de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'affinité chimique du système dans l'état final.

c. Si l'on introduit $n = 0{,}030$ mol de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'affinité chimique du système dans l'état final.

4. À partir de l'état précédent, on augmente le volume V du réacteur en maintenant toujours la température constante égale à 373 K.

a. Calculer le volume V_1 du réacteur correspondant à la disparition du diiode solide.

b. Calculer la pression finale régnant dans le récipient lorsque le volume du réacteur est $V_f = 20{,}0$ L.

c. Tracer de façon approchée, l'évolution de la pression P du diiode gazeux en fonction du volume V du réacteur pour V variant de 5,0 L à 20,0 L. On donnera les expressions de P correspondant aux différentes parties de la courbe.

6 ** 30 min

➤ Corrigé p. 143

Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux (d'après Centrale)

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore mais très toxique : il est en effet susceptible de former un complexe avec l'hémoglobine du sang, empêchant ainsi la fixation et le transport du dioxygène par les globules rouges, ce qui peut pro-

© Nathan, *classe prépa*

voquer la mort par asphyxie. Il convient donc de contrôler le taux de CO des rejets et, le cas échéant, de l'éliminer. On envisage l'équilibre en phase gazeuse :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (1)$$

1. On se place à 1 500 K et 0,1 bar. Le taux de dissociation de la vapeur d'eau en dihydrogène et dioxygène est de $2{,}21 \cdot 10^{-4}$. Quant au taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène, il vaut $4{,}80 \cdot 10^{-4}$ (le taux de dissociation est égal à la quantité de matière dissociée divisée par la quantité de matière initiale).

a. Écrire les équations de ces réactions de dissociation – réactions (2) et (3) – puis calculer leur constante d'équilibre.

b. En déduire la constante d'équilibre K_1^0 à 1 500 K.

2. On se propose à présent d'étudier l'importance des proportions initiales des produits sur le rendement de la réaction. Soit un mélange réactif ne comportant que du CO et H_2O, en proportions quelconques. Soit r le rapport $x(H_2O)/x(CO)$ des fractions molaires de H_2O et CO à l'équilibre. La température est fixée à 1 500 K et la pression totale à P^0.

a. Trouver la relation liant, à l'équilibre chimique, $x(CO_2)$, r et K_1^0.

b. Déterminer les proportions initiales des réactifs pour qu'à l'équilibre chimique la fraction molaire de dioxyde de carbone soit maximale.

3. Soit un mélange initial (rejet) contenant 10 moles de CO, 30 moles de CO_2 et 40 moles de N_2. On se place toujours à 1 500 K et 1,0 bar.

a. Quelle quantité d'eau doit-on ajouter pour qu'il ne reste plus que 0,1 % du CO initial dans le mélange ? Ce procédé paraît-il rentable ?

b. Donner la composition finale, ainsi que les pressions partielles, du mélange obtenu.

7 ** 30 min

➤ *Corrigé p. 145*

Propriétés de CO_2 en solution aqueuse

(d'après Centrale)

On s'intéresse à la solubilité de CO_2 en solution aqueuse à 298 K.

A – Solubilité de CO_2 dans l'eau pure

On dispose d'un mélange gazeux contenant $n_0 = 0{,}1$ mol de CO_2 sous la pression partielle de $P_1 = 0{,}3$ bar et d'un litre d'eau distillée. Le système est fermé et de volume constant. On suppose de plus que la dissolution se fait sans changement de volume de la solution aqueuse, noté V_0.

1. Quelle est la pression partielle de CO_2 à l'équilibre, ainsi que la concentration en $CO_{2(aq)}$, en négligeant les propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone ?

2. En réalité, $CO_{2(aq)}$ est un diacide faible (ne tenir compte que de la première acidité). En partant de la concentration déterminée à la question précédente, déterminer le pH que l'on obtiendrait, ainsi que la composition de la solution. L'hypothèse faite à la question précédente est-elle justifiée ?

3. Quelle est la proportion de CO_2 éliminée du mélange gazeux ?

B – Solubilité en milieu basique

Cette méthode ne permettant pas d'éliminer assez de CO_2, on se propose d'utiliser à présent une solution tamponnée à pH = 12. On dispose d'un volume $V_0 = 1$ L de cette solution.

• On notera $n(CO_{2gaz})$, $n(CO_2)$, $n(HCO_3^-)$ et $n(CO_3^{2-})$ respectivement les quantités de matière de CO_2 gazeux, CO_2 aqueux, HCO_3^- aqueux et CO_3^{2-} aqueux à l'équilibre. On pourra noter h l'activité de H_3O^+.

• On prend, au départ, le même mélange gazeux qu'à la question A.

• On note $P^0 = 1$ bar la pression standard et $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration standard.

4. Établir la relation de conservation de la quantité de matière en carbone.

5. Exprimer l'activité de CO_2 gazeux à l'équilibre en fonction de $n(CO_{2gaz})$, P_1, n_0 et P^0.

6. a. Montrer que l'on peut écrire à l'équilibre : $n(CO_2) = \alpha n(CO_{2gaz})$ avec α une constante que l'on exprimera en fonction de k_{CO_2}, V_0, C^0, n_0, P_1 et P^0.

b. Exprimer $n(HCO_3^-)$ sous la forme $n(HCO_3^-) = \beta n(CO_{2gaz})$ où β s'exprime en fonction de α, K_{a1} et h.

© Nathan, *classe prépa*

c. De même, exprimer $n(CO_3^{2-})$ sous la forme $n(CO_3^{2-}) = \gamma n(CO_{2gaz})$ où γ s'exprime en fonction de α, K_{a1}, K_{a2}, h et $n(CO_{2gaz})$.

7. a. Déduire de tout ce qui précède la quantité $n(CO_{2gaz})$ de CO_2 restant dans la phase gazeuse en fonction de α, β, γ, et n_0.

b. Calculer α, β et γ. Que remarque-t-on ? Était-ce prévisible ?

c. Calculer finalement la quantité restante de CO_2 gazeux ainsi que la composition de la solution.

d. Quel est le taux d'élimination du CO_2 gazeux par la solution considérée ? Comparer avec le résultat obtenu en A et conclure quant à l'efficacité de ce procédé.

On donne à 298 K :

Constante de dissolution du dioxyde de carbone :

$CO_2(g) = CO_2(aq)$ $k_{CO_2} = 3{,}33 \cdot 10^{-2}$

pK_a des couples de CO_2 :

$CO_2(aq)/HCO_3^-$ $pK_{a1} = 6{,}3$

HCO_3^-/CO_3^{2-} $pK_{a2} = 10{,}3$.

8 ** 15 min

➤ Corrigé p. 147

Obtention de mercure

Soit un système chimique hétérogène dont la transformation peut être modélisée par l'équation de réaction :

$$2\ Hg(\ell) + O_2(g) = 2\ HgO(s).$$

1. Calculer la variance d'un tel système. Commenter.

2. Exprimer l'affinité chimique de la réaction en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction, de la pression partielle en dioxygène $P(O_2)$ et de la température T.

3. Sachant que $\Delta_r G^0(T) = -190\,000 + 216T$ en $J \cdot mol^{-1}$ pour T exprimée en K et que la température d'ébullition du mercure est de 650 K, peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P(O_2) = 0{,}2$ bar (pression en dioxygène dans l'air atmosphérique) ?

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **b**. Pour un système ne faisant intervenir que des constituants en phases condensées pures, le quotient réactionnel vaut 1 quel que soit l'avancement du système, pour peu que tous les constituants soient présents.

2 Réponse **b**. Quand le système fait intervenir des phases condensées pures, il peut être au repos chimique. Le seul sens d'évolution possible est le sens indirect, ce qui ne peut avoir lieu si aucun produit n'a été introduit. Ce résultat est à rapprocher de la condition de précipitation vue en première année.

3 Réponse **a**. $\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r}\right)$.
Si $Q_r > K^0$, $\mathcal{A} < 0$. L'évolution se fait dans le sens indirect.

4 Réponse **b**. Lorsque les réactifs font intervenir des phases condensées pures, l'évolution du système peut être interrompue par la disparition d'un des réactifs en phase condensée pure. L'état final ne peut être un état d'équilibre chimique, l'un des constituants du système étant absent.

5 Réponse **b**. K^0 ne dépend que de T.

6 Réponse **b**. Q_r dépend en général de la pression totale du système et des quantités de matière des constituants, puisque pour un gaz $a_i = \frac{n_i}{n_T}\frac{P}{P^0}$.

7 Réponse **b**. La variance donne le nombre de paramètres intensifs du système dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur pour que l'état final soit un état d'équilibre du système. Or, le volume est un paramètre extensif. Il manque donc la donnée d'un paramètre intensif.

8 On doit connaître trois paramètres intensifs de composition x_{HI}, x_{I_2} et x_{H_2} et un seul paramètre intensif physique T puisque la pression n'est pas un facteur d'équilibre. Par ailleurs, $x_{HI} + x_{I_2} + x_{H_2} = 1$ et à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$ soit deux relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 4 - 2 = 2$.

9 **a.** On doit connaître quatre paramètres intensifs de composition x_{HCl}, x_{O_2}, x_{Cl_2} et x_{H_2O} et deux paramètres intensifs physiques P et T. Par ailleurs, $x_{HCl} + x_{O_2} + x_{Cl_2} + x_{H_2O} = 1$ et à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$ soit 2 relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 6 - 2 = 4$.

b. Si on introduit les réactifs seuls dans le réacteur, on a une relation supplémentaire entre paramètres intensifs à l'équilibre chimique. L'équation de réaction nous indique que l'on forme autant de dichlore que d'eau, on a alors $x_{Cl_2} = x_{H_2O}$. On a donc trois relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 6 - 3 = 3$.

c. Si par ailleurs les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, en plus de la relation $x_{Cl_2} = x_{H_2O}$, on a $x_{HCl} = 4x_{O_2}$ puisque les proportions stœchiométriques seront conservées tout au long de l'évolution du système. On a alors quatre relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 6 - 4 = 2$.

10 **a.** On doit connaître quatre paramètres intensifs de composition x_{SiO_2}, x_{CO}, x_{SiC} et x_{CO_2} et deux paramètres intensifs physiques P et T. Par ailleurs, SiO_2 et SiC sont des solides constituant une phase chacun, donc $x_{SiO_2} = 1$ et $x_{SiC} = 1$; CO et CO_2 sont des gaz donc $x_{CO} + x_{CO_2} = 1$ et à l'équilibre $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$. On a donc 4 relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 6 - 4 = 2$.

b. Si on introduit les réactifs seuls dans le réacteur, on sait que l'on formera trois fois plus de $CO_2(g)$ que de SiC(s). Mais, on ne peut écrire une relation supplémentaire entre paramètres intensifs à l'équilibre chimique car les deux produits sont dans des phases différentes. Le système est toujours divariant.

c. Si de plus, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, les réactifs restent en proportions stœchiométriques. Mais aucune relation ne peut être écrite entre les paramètres intensifs qui les décrivent car les réactifs sont dans des phases différentes. Le système est toujours divariant.

11 **1.** $K^0 > 1$. Il s'agit d'une équation de réaction correspondant à la réaction de fonctionnement d'une pile. $Hg(OH)_2(s)$ est l'oxydant le plus fort et Zn(s)

© Nathan, *classe prépa*

le réducteur le plus fort. On a donc :
$E^0(Hg(OH)_2(s)/Hg(\ell)) > E^0(Zn(OH)_2(s)/Zn(s))$.

2. $n(Hg(OH)_2(s)) = 0$;
$n(Zn(OH)_2(s)) = 1{,}1$ mol ; $n(Hg(\ell)) = 1{,}1$ mol

et $n(Zn(s)) = 0{,}9$ mol.
En effet, $Q_r = 1 < K^0$, tant qu'il reste des réactifs le système évolue dans le sens direct. L'évolution se termine avec la disparition de $Hg(OH)_2(s)$ qui est le réactif limitant.

Savoir appliquer le cours

1 **1.** L'affinité chimique standard est l'opposée de l'enthalpie libre standard de réaction.

$\boxed{A^0 = -\Delta_r G^0(900)}$ soit $\boldsymbol{A^0 = 2{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

2. a. On calcule la quantité de matière totale dans la phase gaz : $n_{tot,\ gaz} = 4$ mol et la fraction molaire x_i de chacun des gaz dans le mélange : $x_i = \dfrac{n_i}{n_{tot,\ gaz}} = \dfrac{1}{4}$.

La pression partielle d'un gaz dans le mélange est alors $P_i = x_i P$.

Il vient $\boxed{P_{CH_4} = P_{H_2O} = P_{CO} = P_{H_2} = \dfrac{1}{2}\ \text{bar}}$

b. $$A = A^0 - RT\ln\left(\frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}{\left(\frac{P_{CH_4}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)}\right)$$

$$= A^0 - RT\ln\left(\frac{P_{CO}(P_{H_2})^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}(P^0)^2}\right)$$

A.N. : $$A = 2\,000 - 8{,}314 \times 900 \times \ln\left(\frac{\frac{1}{2}\times\left(\frac{1}{2}\right)^3}{\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times(1)^2}\right)$$

$$= 2\,000 - 8{,}314 \times 900 \times \ln\left(\left(\frac{1}{2}\right)^2\right) \approx 12\,373.$$

$\boxed{A \approx 12{,}4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

c. L'affinité chimique est positive, le système évolue dans le **sens direct**.

2 **1.** Pour calculer la pression qui règne dans le réacteur, on utilise la loi des gaz parfaits : $P = n_{O_2}\dfrac{RT}{V}$.

A.N. : $P = 0{,}01\dfrac{8{,}314 \times 1\,273}{10 \cdot 10^{-3}} \approx 10\,600$ Pa ;
$\boldsymbol{P \approx 0{,}11}$ **bar**.

2. $Q_r = \dfrac{a_{O_2}(a_{Cu_2O})^2}{(a_{CuO})^4} \Longleftrightarrow Q_r = \dfrac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)(1)^2}{(1)^4}$ car chaque solide pur constitue une phase. $\boxed{Q_r = \dfrac{P_{O_2}}{P^0}}$

A.N. : $\boldsymbol{Q_r = 0{,}11}$.

3. $Q_r > K^0$; le système évolue dans le **sens indirect** ; le dioxygène sera consommé.

3 **1.**

	$4HCl(g)$ +	$O_2(g)$ =	$2\ Cl_2(g)$ +	$2\ H_2O(g)$	$n_{tot,\ gaz}$
E.I. (mol)	4,0	1,0	0	0	5,0
E.F. (mol)	$4{,}0 - 4\xi$	$1{,}0 - \xi$	2ξ	2ξ	$5{,}0 - \xi$

2.

$$\boxed{P_{HCl} = \frac{4(1{,}0-\xi)}{5{,}0-\xi}P\ ;\ P_{O_2} = \frac{1{,}0-\xi}{5{,}0-\xi}P\ ;\quad P_{Cl_2} = P_{H_2O} = \frac{2\xi}{5{,}0-\xi}P}$$

3. $$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)^2\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{HCl}}{P^0}\right)^4\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)} = \frac{(P_{Cl_2})^2(P_{H_2O})^2P^0}{(P_{HCl})^4P_{O_2}}$$

$$\Longleftrightarrow Q_r = \frac{\left(\frac{2\xi}{5{,}0-\xi}P\right)^2\left(\frac{2\xi}{5{,}0-\xi}P\right)^2P^0}{\left(\frac{4{,}0-4\xi}{5{,}0-\xi}P\right)^4\left(\frac{1{,}0-\xi}{5{,}0-\xi}P\right)}$$

$$\Longleftrightarrow Q_r = \frac{(2\xi)^2(2\xi)^2(5{,}0-\xi)P^0}{(4{,}0-4\xi)^4(1{,}0-\xi)P}$$

$$\Longleftrightarrow Q_r = \frac{2^4(\xi)^4(5{,}0-\xi)P^0}{4^4(1{,}0-\xi)^5P}$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{Q_r = \frac{\xi^4(5{,}0-\xi)P^0}{2^4(1{,}0-\xi)^5P}}$$

© Nathan, *classe prépa*

A.N. : pour $\xi = 0{,}5$ mol,

$$Q_r = \frac{0{,}5^4 \times (4{,}5) \times 1}{2^4 \times (0{,}5)^5 \times 2} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{4{,}5}{2^5 \times 0{,}5} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{4{,}5}{2^4}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{Q_r \approx 0{,}28}.$$

4. À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.
On a donc $\boldsymbol{K^0(923) \approx 0{,}28}$.

4 **1.**

	$2\,CO(g)$	=	$C(graph)$	+	$CO_2(g)$	$n_{tot,\,gaz}$
E.I. (mol)	1,0		0		0	1,0
E.F. (mol)	$1{,}0 - 2\xi$		ξ		ξ	$1{,}0 - \xi$

2. $\boxed{P_{CO} = \frac{1{,}0 - 2\xi}{1{,}0 - \xi}P \; ; \; P_{CO_2} = \frac{\xi}{1{,}0 - \xi}P}$

3. $Q_r = \dfrac{a_C\left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{CO}}{P^0}\right)^2} = \dfrac{P_{CO_2}P^0}{(P_{CO})^2}$ car le graphite constitue une phase condensée pure. Il vient donc :

$$Q_r = \frac{\left(\dfrac{\xi}{1{,}0 - \xi}P\right)P^0}{\left(\dfrac{1{,}0 - 2\xi}{1{,}0 - \xi}P\right)^2} \Longleftrightarrow Q_r = \frac{\xi(1{,}0 - \xi)P^0}{(1{,}0 - 2\xi)^2 P}.$$

4. À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. On a donc :

$$Q_r = \frac{\xi(1{,}0 - \xi)P^0}{(1{,}0 - 2\xi)^2 P} = 14{,}5 \Longleftrightarrow 59\xi^2 - 59\xi + 14{,}5 = 0.$$

En résolvant cette équation du second degré, il vient :

$$\boldsymbol{\xi \approx 0{,}4 \text{ mol}}.$$

5. À l'équilibre chimique, on a formé **0,4 mol de dioxyde de carbone gazeux, 0,4 mol de carbone et il reste 0,2 mol de monoxyde de carbone**.

S'entraîner

1 **1.** On doit connaître quatre paramètres intensifs de composition x_{CO_2}, x_{H_2}, x_{CO} et x_{H_2O} et un paramètre intensif physique T car la pression n'est pas un facteur d'équilibre. $x_{CO_2} + x_{H_2} + x_{CO} + x_{H_2O} = 1$ et dans l'état initial, on introduit les réactifs seuls ce qui permet d'écrire $x_{CO} = x_{H_2O}$. Par ailleurs, à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$. On a donc trois relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 5 - 3 = 2$. Le système est divariant, la donnée de deux paramètres intensifs (ici, la température et la fraction molaire en eau à l'équilibre chimique) va nous permettre de connaître tous les paramètres intensifs du système à l'équilibre chimique.

2.

	$CO_2(g)$	+	$H_2(g)$	= $CO(g)$	+ $H_2O(g)$	Total gaz
E.I. (mol)	0,200		0,100			0,300
E.F. (mol)	$0{,}200 - \xi$		$0{,}100 - \xi$	ξ	ξ	0,300

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, leur activité est égale à leur pression partielle. On exprime le quotient réactionnel de la réaction :

$$Q_r = \frac{\dfrac{P_{CO}}{P^0}\dfrac{P_{H_2O}}{P^0}}{\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\dfrac{P_{H_2}}{P^0}} = \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{CO_2}P_{H_2}}.$$

On exprime les pressions partielles des gaz :

$$P_{CO_2} = \frac{0{,}200 - \xi}{0{,}300}P \; ; \; P_{H_2} = \frac{0{,}100 - \xi}{0{,}300}P$$

et $P_{H_2O} = P_{CO} = \dfrac{\xi}{0{,}300}P$.

Et en remplaçant dans l'expression de Q_r, il vient

$$\boxed{Q_r = \frac{\xi^2}{(0{,}200 - \xi)(0{,}100 - \xi)}}$$

À l'équilibre chimique $Q_r = K^0$, et l'avancement ξ de la réaction peut se calculer grâce à la donnée de la fraction molaire de l'eau à l'équilibre chimique.

A.N. : $x_{H_2O} = \dfrac{\xi}{0{,}300} \Longleftrightarrow \xi = \boldsymbol{0{,}030 \text{ mol}}$

et $K^0 = \mathbf{0{,}076}$.

3.

	$CO_2(g)$	+	$H_2(g)$	= $CO(g)$	+ $H_2O(g)$
E.I. (mol)	0,100		0,100		
E.F. (mol)	$0{,}100 - \xi$		$0{,}100 - \xi$	ξ	ξ

À l'équilibre chimique,

$$Q_{r,\,éq} = K^0 \Longleftrightarrow \frac{\xi^2}{(0{,}100 - \xi)^2} = K^0 \Longleftrightarrow \frac{\xi}{0{,}100 - \xi} = \sqrt{K^0}$$

$$\Longleftrightarrow \xi = \frac{0{,}100\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}}.$$

© Nathan, *classe prépa*

A.N. : $\xi = 0{,}022$ mol. $n_{CO_2} = n_{H_2} = \mathbf{0{,}078\ mol}$

et $n_{CO} = n_{H_2O} = \mathbf{0{,}022\ mol}$.

2 **1.** $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ est une fonction affine de T, on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. En identifiant, il vient $\Delta_r H^0 = \mathbf{140\ kJ \cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^0 = \mathbf{110\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

L'entropie standard de réaction est positive conformément à l'augmentation de la quantité de matière des constituants gazeux au cours de la transformation.

2. On établit un tableau d'avancement en fonction de la variable ξ avancement de réaction.

	$C_8H_{18}(g)$	=	$H_2(g)$	+	$C_8H_{16}(g)$	$n_{tot,\ gaz}$
E.I. (mol)	1,00		0		0	
E.F. (mol)	$1{,}00 - \xi$		ξ		ξ	$1{,}00 + \xi$

Exprimons les pressions partielles des différents constituants en fonction de ξ et de la pression totale du système :

$$P_{C_8H_{18}} = \frac{1-\xi}{1+\xi}P \text{ et } P_{C_8H_{16}} = P_{H_2} = \frac{\xi}{1+\xi}P.$$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Il vient donc :

$$\frac{\left(\frac{P_{C_8H_{16}}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{C_8H_{18}}}{P^0}\right)} = K^0 \Longleftrightarrow \frac{\left(\frac{\xi}{1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{\xi}{1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)}{\left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)} = K^0$$

$$\Longleftrightarrow \frac{\xi^2 P}{(1+\xi)(1-\xi)P^0} = K^0$$

$$\Longleftrightarrow \frac{\xi^2 P}{(1-\xi^2)P^0} = K^0$$

$$\Longleftrightarrow \xi^2(P + P^0K^0) = P^0K^0$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{\xi = \sqrt{\frac{P^0K^0}{(P+P^0K^0)}}}$$

A.N. : $\Delta_r G^0(1\,073) \approx 22$ kJ · mol^{-1} ;

$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$ A.N. : $K^0 = 0{,}085$.

Pour $P = 1{,}0$ bar, $\xi = \mathbf{0{,}28\ mol}$,

$n_{C_8H_{18}} = \mathbf{0{,}72\ mol}$ et $n_{C_8H_{16}} = n_{H_2} = \mathbf{0{,}28\ mol}$

Pour $P = 0{,}5$ bar, $\xi = \mathbf{0{,}38\ mol}$,

$n_{C_8H_{18}} = \mathbf{0{,}62\ mol}$ et $n_{C_8H_{16}} = n_{H_2} = \mathbf{0{,}38\ mol}$.

On constate que lorsque la pression totale diminue, l'avancement de la réaction augmente, ce qui est conforme à la loi de Le Chatelier de déplacement de l'équilibre chimique (*cf.* Chapitre 6).

3. L'ajout de n mol de vapeur d'eau, gaz inerte, modifie la quantité de matière des constituants gazeux et donc la valeur du quotient réactionnel. Soit Q'_r le nouveau quotient réactionnel.

$$Q'_r = \frac{\left(\frac{P_{C_8H_{16}}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{C_8H_{18}}}{P^0}\right)}$$

$$\Longleftrightarrow Q'_r = \frac{\left(\frac{\xi}{n+1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{\xi}{n+1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)}{\left(\frac{1-\xi}{n+1+\xi}\frac{P}{P^0}\right)}.$$ On a donc :

$$\left(Q'_r = \frac{\xi^2 P}{(n+1+\xi)(1-\xi)P^0}\right) < (Q_r = K^0).$$

Or, $\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0}{Q'_r}\right)$ et $Q'_r < K^0$ donc $\boxed{\mathcal{A} > 0}$

Le système évolue dans le sens direct.

L'ajout isobare de n mol de vapeur d'eau favorise la déshydrogénation de l'octane.

4. Calculons la masse molaire de l'octane.

$M(\text{octane}) = 114$ g · mol^{-1}.

Calculons les quantités de matière initiale en vapeur d'eau dans le mélange étudié sachant qu'il y a 1,0 mol d'octane. La fraction massique en eau ω_{H_2O} s'exprime de la façon suivante :

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{octane} + m_{H_2O}}$$

$$= \frac{n_{H_2O}M_{H_2O}}{n_{octane}M_{octane} + n_{H_2O}M_{H_2O}}$$

$$\Longleftrightarrow \omega_{H_2O} = \frac{18\,n_{H_2O}}{114 + 18\,n_{H_2O}} = 0{,}5$$

A.N. : $n_{H_2O} = \frac{0{,}5 \times 114}{18(1-0{,}5)} = 6{,}3$ mol.

On établit un tableau d'avancement en fonction de la variable ξ avancement de réaction.

	$C_8H_{18}(g)$	=	$H_2(g)$	+	$C_8H_{16}(g)$	n_{H_2O}	$n_{tot\ gaz}$
E.I. (mol)	1,0		0		0	6,3	7,3
E.F. (mol)	$1{,}0 - \xi$		ξ		ξ	6,3	$7{,}3 + \xi$

On exprime les pressions partielles des différents constituants en fonction de ξ et de la pression totale du système :

$$P_{C_8H_{18}} = \frac{1-\xi}{7{,}3+\xi}P \text{ et } P_{C_8H_{16}} = P_{H_2} = \frac{\xi}{7{,}3+\xi}P.$$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Il vient donc :

© Nathan, *classe prépa*

$$\frac{\left(\frac{P_{C_8H_{16}}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{C_8H_{18}}}{P^0}\right)} = K^0 \Leftrightarrow \frac{\left(\frac{\xi}{7{,}3+\xi}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{\xi}{7{,}3+\xi}\frac{P}{P^0}\right)}{\left(\frac{1-\xi}{7{,}3+\xi}\frac{P}{P^0}\right)} = K^0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\xi^2 P}{(7{,}3+\xi)(1-\xi)P^0} = K^0$$

$$\Leftrightarrow \xi^2(P+P^0K^0) + 6{,}3P^0K^0\xi - 7{,}3P^0K^0 = 0.$$

$$\Rightarrow 1{,}085\xi^2 + 0{,}536\xi - 0{,}621 = 0$$

A.N. : Pour $P = 1{,}0$ bar, $\xi =$ **0,55 mol**.

Cette méthode améliore grandement la transformation de l'octane.

Remarque : le résultat obtenu est conforme aux prévisions de la question précédente.

3 1. a.

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{Ni}) + 4\Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{Ni(CO)}_4)$.

A.N. : $\Delta_r H^0 = 4 \times (-111) - (-602)$;

$\boldsymbol{\Delta_r H^0 = 158\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

$\Delta_r S^0 = S^0(\text{Ni}) + 4S^0(\text{CO}) - S^0(\text{Ni(CO)}_4)$.

A.N. : $\Delta_r S^0 = 30 + 4 \times 198 - 409$;

$\boldsymbol{\Delta_r S^0 = 413\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$.

b. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont supposés indépendants de la température. Il vient donc $\boldsymbol{\Delta_r G^0 = 158\ 000 - 413\,T}$ **en J · mol⁻¹ .**

2. a. On peut faire un calcul de variance.

Il faut connaître trois paramètres intensifs de composition $x_{\text{Ni(CO)}_4}$, x_{Ni} et x_{CO} et deux paramètres intensifs physiques P et T. Le nickel constitue un solide pur, par conséquent $x_{\text{Ni}} = 1$ et $x_{\text{Ni(CO)}_4} + x_{\text{CO}} = 1$. Par ailleurs, à l'équilibre chimique, $Q_{r,\,\text{éq}} = K^0(T)$. Il y a donc trois relations indépendantes entre les paramètres intensifs. On a donc $v = 5 - 3 = 2$.

La donnée de deux paramètres intensifs du système comme P et T permet de connaître la composition du système à l'équilibre donc α.

Remarque : le fait de ne partir que du réactif n'introduit pas de relation supplémentaire car $x_{\text{Ni}} = 1$.

b. Faisons un tableau d'avancement de la réaction.

	Ni(CO)$_4$(g)	=	Ni(s)	+	4 CO(g)	$n_{\text{tot, gaz}}$
E.I. (mol)	n		0		0	n
E.F. (mol)	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$4n\alpha$	$n(1+3\alpha)$

Exprimons le quotient de réaction.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^0}\right)^4 a_{\text{Ni}}}{\left(\frac{P_{\text{Ni(CO)}_4}}{P^0}\right)} = \frac{(P_{\text{CO}})^4}{P_{\text{Ni(CO)}_4}(P^0)^3}.$$

Or, $P_{\text{Ni(CO)}_4} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+3\alpha)}P = \frac{1-\alpha}{1+3\alpha}P$

et $P_{\text{CO}} = \frac{4n\alpha}{n(1+3\alpha)}P = \frac{4\alpha}{1+3\alpha}P$.

Il vient donc :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{4\alpha}{1+3\alpha}P\right)^4}{\left(\frac{1-\alpha}{1+3\alpha}P\right)(P^0)^3} = \frac{(4\alpha)^4P^3}{(1-\alpha)(1+3\alpha)^3(P^0)^3}.$$

À l'équilibre chimique, $Q_{r,\,\text{éq}} = K^0(T)$.

On a donc $\boxed{\frac{256\alpha^4P^3}{(1-\alpha)(1+3\alpha)^3(P^0)^3} = K^0}$

c. Calculons $K^0(T_1)$. Pour $\alpha = 0{,}05$, on a :

$$K^0(T_1) = \frac{256 \times (0{,}05)^4 \times 1^3}{(1-0{,}05)(1+3\times 0{,}05)^3 \times 1^3}.$$

A. N. : $K^0(T_1) \approx 1{,}1 \cdot 10^{-3}$.

On sait que :

$\Delta_r G^0(T_1) + RT_1\ln(K^0(T_1)) = 0$

$\Leftrightarrow \Delta_r G^0(T_1) = -RT_1\ln(K^0(T_1))$

$\Leftrightarrow \Delta_r H^0 - T_1\Delta_r S^0 = -RT_1\ln(K^0(T_1))$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_1 = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0 - R\ln(K^0(T_1))}}$$

A.N. : $T_1 = \frac{158\ 000}{413 - 8{,}314\ln(1{,}1 \cdot 10^{-3})} \approx 336$ K ;

$\boldsymbol{T_1 \approx 336}$ **K**.

d. On refait de même. Calculons $K^0(T_2)$.

Pour $\alpha = 0{,}95$, on a :

$$K^0(T_2) = \frac{256 \times (0{,}95)^4 \times 1^3}{(1-0{,}95)(1+3\times 0{,}95)^3 \times 1^3}.$$

A. N. : $K^0(T_2) \approx 73$.

On sait que :

$\Delta_r G^0(T_2) + RT_2\ln(K^0(T_2)) = 0$

$\Leftrightarrow \Delta_r G^0(T_2) = -RT_2\ln(K^0(T_2))$

$\Leftrightarrow \Delta_r H^0 - T_2\Delta_r S^0 = -RT_2\ln(K^0(T_2))$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_2 = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0 - R\ln(K^0(T_2))}}$$

A.N. : $T_2 = \frac{158\ 000}{413 - 8{,}314\ln(73)} \approx 419$ K ; $\boldsymbol{T_2 \approx 419}$ **K**.

e. Pour que la décomposition soit aussi complète que possible, il faut s'approcher de 420 K.

© Nathan, *classe prépa*

4 **1.** On doit connaître trois paramètres intensifs de composition $x_{\text{carbamate}}$, x_{NH_3} et x_{CO_2} et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit cinq paramètres intensifs. $x_{\text{carbamate}} = 1$ car le carbamate constitue une phase condensée pure et $x_{NH_3} + x_{CO_2} = 1$. Si initialement on introduit seulement du carbamate d'ammonium, cela impose une relation supplémentaire à l'équilibre chimique. En effet, l'équation de réaction $H_2N-CO-ONH_4(s) = 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$ montre qu'il se forme deux fois plus d'ammoniac que de dioxyde de carbone. À l'équilibre chimique, on aura $x_{NH_3} = 2x_{CO_2}$.
Par ailleurs, à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$. On a donc quatre relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 5 - 4 = 1$. **Le système est monovariant**.
La seule donnée de la température, par exemple, permet de définir parfaitement les paramètres intensifs du système à l'équilibre chimique.

2. a. Pour pouvoir calculer le quotient réactionnel, on suppose que l'on met dans le réacteur en plus du carbamate d'ammonium, une trace d'ammoniac et une trace de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, les pressions partielles des gaz sont quasi-nulles.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2 \frac{P_{CO_2}}{P^0}}{a_{\text{carbamate}}} \approx 0 < K^0.$$

Le système évolue donc dans le sens direct.

	$H_2NCOONH_4(s)$	= $2\,NH_3(g)$	+ $CO_2(g)$	Total gaz
E.I. (mol)	1,00			
E.F. (mol)	$1{,}00 - \xi$	2ξ	ξ	3ξ

Supposons que l'état final est un état d'équilibre chimique : à l'équilibre chimique,

$$Q_{r,\,éq} = K^0 \Longleftrightarrow \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2 \frac{P_{CO_2}}{P^0}}{1} = K^0.$$

Or, $P_{NH_3} = 2P_{CO_2} = \frac{2P}{3}$.

Il vient $4\left(\frac{P}{3P^0}\right)^3 = K^0 \Longleftrightarrow P = 3P^0\sqrt[3]{\frac{K^0}{4}}$.

La loi des gaz parfaits permet d'accéder à l'avancement de la réaction : $P = \frac{3\xi RT}{V} \Longleftrightarrow \xi = \frac{PV}{3RT}$.

En utilisant l'expression de P précédemment établie, il vient $\boxed{\xi = \frac{P^0V\sqrt[3]{\frac{K^0}{4}}}{RT}}$

A.N. :

$$\xi = \frac{1\cdot 10^5 \times \sqrt[3]{\frac{3{,}13\cdot 10^{-2}}{4}} \times 22{,}4\cdot 10^{-3}}{8{,}314\times(273+50)} \Longleftrightarrow \xi = \mathbf{0{,}17\ mol}.$$

Il reste donc du carbamate d'ammonium en fin d'évolution du système. L'état final est un état d'équilibre chimique.

n_{CO_2} = **0,17 mol** ; n_{NH_3} = **0,34 mol** et $n_{\text{carbamate}}$ = **0,83 mol** et P = **0,60 bar**.

b. Pour qu'il reste du carbamate, on doit avoir

$$\xi < 1\ \text{mol} \Longleftrightarrow \frac{P^0V\sqrt[3]{\frac{K^0}{4}}}{RT} < 1 \Longleftrightarrow V < \frac{RT}{P^0\sqrt[3]{\frac{K^0}{4}}}.$$

On a donc : $\boxed{V_{\text{lim}} = \frac{RT}{P^0\sqrt[3]{\frac{K^0}{4}}}}$

A.N. : $V_{\text{lim}} = \frac{8{,}314\times 323}{1\cdot 10^5 \times \sqrt[3]{\frac{3{,}13\cdot 10^{-2}}{4}}} = 0{,}135\,3\ \text{m}^3$;

V_{lim} = **135,3 L. Le volume du réacteur doit être supérieur à 135,3 L.**

5 **1.** On doit connaître deux paramètres intensifs de composition $x_{I_2}(s)$ et $x_{I_2}(g)$ et deux paramètres intensifs physiques P et T. $x_{I_2}(s) = 1$ car $I_2(s)$ est un solide pur. Par ailleurs, $P_{I_2} = P$ et à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$. On a donc trois relations indépendantes entre les paramètres intensifs. Il vient $v = 4 - 3 = 1$. **Le système est monovariant**. La seule donnée de la température permet de déterminer la pression en diiode à l'équilibre.

2. L'énoncé donne la pression en diiode à l'équilibre à deux températures différentes. Cela correspond à donner la valeur de la constante d'équilibre à deux températures différentes, car $Q_{r,\,éq} = \frac{P_{i,\,éq}}{P^0} = K^0(T_i)$.

La détermination de l'enthalpie standard de réaction peut se faire en utilisant la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d}{dT}(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

Cette équation différentielle peut être intégrée comme une équation différentielle aux variables séparables :

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

$$\Longleftrightarrow \int_{T_1}^{T_2} d(\ln(K^0(T))) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}dT.$$

Or, $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température :

$$\Longleftrightarrow \int_{T_1}^{T_2} d(\ln(K^0(T))) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

© Nathan, *classe prépa*

$$\Longleftrightarrow [\ln(K^0(T))]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

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

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

$$\Longleftrightarrow \Delta_r H^0 = \frac{R\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right)}{\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} = \boxed{\frac{R\ln\left(\frac{P_{2,\,éq}}{P_{1,\,éq}}\right)}{\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}}$$

A.N. : $\Delta_r H^0 = \dfrac{8{,}314\ln\left(\frac{6{,}3\cdot 10^{-2}}{4{,}0\cdot 10^{-4}}\right)}{\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{373}\right)}$;

$\Delta_r H^0$ = **62,3 kJ · mol^{-1}**.

La transformation étudiée est **endothermique**. Ce résultat est conforme à la loi de Van't Hoff de déplacement de l'équilibre chimique (voir chapitre 6) puisque l'équilibre est plus favorable aux produits quand la température augmente.

3. a. À l'équilibre, $Q_{r,éq} = \dfrac{P_{éq}}{P^0} = K^0$. En appliquant la loi des gaz parfaits, on détermine la quantité de diiode gazeux à l'équilibre : $n_{I_2} = \dfrac{PV}{RT}$.

A.N. : $n_{I_2} = \dfrac{6{,}3\cdot 10^{-2}\times 10^5\times 5\cdot 10^{-3}}{8{,}314\times 373}$;

n_{I_2} = **0,010 mol**.

Cette valeur correspond aussi à la quantité minimale de diiode solide à introduire pour s'assurer que l'équilibre s'établit.

> Pour que l'équilibre puisse s'établir, il faut introduire au moins 0,010 mol de diiode solide dans le réacteur fermé.

b. On suppose qu'il existe une trace de diiode gazeux. Dans ces conditions, on peut calculer le quotient réactionnel : $Q_{r,\,I} = \dfrac{P_{I_2,\,I}}{P^0} \approx 0 < K^0$, le système évolue donc dans le sens direct.

La quantité de diiode solide introduite est plus petite que la quantité minimale de diiode solide, calculée à la question précédente, pour que l'état final soit un état d'équilibre. Il y aura donc consommation totale du diiode solide.

En fin d'évolution, $n_{I_2(s)}$ = 0 mol et $n_{I_2(g)}$ = 0,005 mol.

Pour calculer l'affinité en fin d'évolution, il faut supposer qu'il existe un cristal de diiode solide.

$Q_{r,\,F} = \dfrac{P_{I_2,\,F}}{P^0}$ et $P_{I_2,\,F} = \dfrac{n_{I_2,\,F}RT}{V}$. On peut calculer le quotient réactionnel puis l'affinité de la réaction :

$\mathcal{A} = RT\ln\left(\dfrac{K^0}{Q_r}\right)$.

A.N. : $P_{I_2} = \dfrac{0{,}005\times 8{,}314\times 373}{5\cdot 10^{-3}} = 3{,}1\cdot 10^{-2}$ bar ;

$\mathcal{A} = 8{,}314\times 373\times\ln\left(\dfrac{6{,}3\cdot 10^{-2}}{3{,}1\cdot 10^{-2}}\right) \approx 2\,200$ J · mol^{-1}

$\mathcal{A}$ = **2,2 kJ · mol^{-1} > 0**. Le système évolue dans le sens direct c'est-à-dire que le cristal introduit est consommé et le système ne peut plus évoluer faute de réactifs.

c. La quantité de diiode solide introduite est supérieure à la quantité minimale de diiode solide, calculée à la question **3.a.**, pour que l'état final soit un état d'équilibre. Le système évolue dans le sens de la formation du diiode gazeux et l'état final est un état d'équilibre.

En fin d'évolution, $n_{I_2(s)}$ = **0,020 mol** et $n_{I_2(g)}$ = **0,010 mol**. $\mathcal{A}$ = **0** car l'état final est un état d'équilibre.

4. a. On se place à la limite de disparition du solide. Dans ces conditions, l'équilibre est réalisé et $n_{I_2(g)}$ = 0,030 mol. On a donc $\begin{cases} P_{I_2} = 6{,}3\cdot 10^{-2}\text{ bar} \\ n_{I_2} = 0{,}030\text{ mol}\end{cases}$.

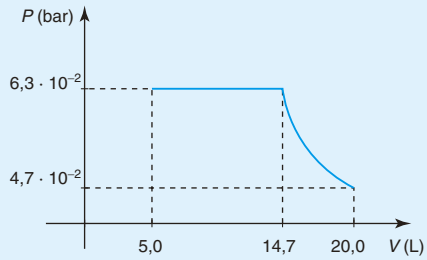
Ces deux relations imposent la valeur du volume V_1 recherché. Soit en appliquant la loi des gaz parfaits, A.N. : V_1 = **14,7 L**.

b. Pour un tel volume, le solide a totalement disparu. La pression est alors imposée par le volume du réacteur et la quantité de diiode gazeux : $P = \dfrac{n_{I_2}RT}{V_f}$.

A.N. : $P = \dfrac{0{,}030\times 8{,}314\times 373}{20\cdot 10^{-3}} \approx 4{,}65\cdot 10^3$ Pa

$\Longleftrightarrow P$ = **4,65 · 10^{-2} bar**.

c. $\begin{cases} 5{,}0 \leqslant V \leqslant 14{,}7 \rightarrow P = 6{,}3\cdot 10^{-2}\text{ bar} \\ 14{,}7 \leqslant V \leqslant 20{,}0 \rightarrow P = \dfrac{0{,}03RT}{V} = \dfrac{0{,}93}{V}\text{ bar} \end{cases}$ pour V en L



6 1. a. Pour la dissociation de l'eau, on peut écrire l'équation de réaction :

$$\boxed{H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)} \quad (2).$$

© Nathan, *classe prépa*

Pour celle du dioxyde de carbone, on peut écrire l'équation de réaction :

$$\boxed{CO_2(g) = CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)} \quad (3).$$

Soit α le taux de dissociation de l'eau. Le tableau d'avancement est le suivant :

	$H_2O(g)$	=	$H_2(g)$	+	$\frac{1}{2}O_2(g)$	$n_{tot,\,gaz}$
E.I. (mol)	n		0		0	
E.F. (mol)	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$\frac{1}{2}n\alpha$	$n\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)$

À l'équilibre chimique, $Q_{r,2} = K_2^0$. On a donc :

$$\frac{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)} = K_2^0 \Leftrightarrow \frac{P_{H_2}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}(P^0)^{\frac{1}{2}}} = K_2^0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\left(\frac{n\alpha}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)}\right)\left(\frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)}P\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)}\right)(P^0)^{\frac{1}{2}}} = K_2^0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K_2^0 = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}\left(\frac{P}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}}(P^0)^{\frac{1}{2}}}}$$

A.N. : $K_2^0 = \dfrac{(2{,}21\cdot 10^{-4})^{\frac{3}{2}}\times\left(\frac{0{,}1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{(1-2{,}21\cdot 10^{-4})\left(1+\frac{1}{2}\times 2{,}21\cdot 10^{-4}\right)^{\frac{1}{2}}(1)^{\frac{1}{2}}}$

$\boldsymbol{K_2^0 \approx 7{,}3\cdot 10^{-7}}$.

On fait de même pour la dissociation du dioxyde de carbone.

Soit α′ le taux de dissociation du dioxyde de carbone. Le tableau d'avancement est le suivant :

	$CO_2(g)$	=	$CO(g)$	+	$\frac{1}{2}O_2(g)$	$n_{tot,\,gaz}$
E.I. (mol)	n		0		0	
E.F. (mol)	$n(1-\alpha')$		$n\alpha'$		$\frac{1}{2}n\alpha'$	$n\left(1+\frac{1}{2}\alpha'\right)$

À l'équilibre chimique, $Q_{r,3} = K_3^0$. On a donc :

$$\frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right)} = K_3^0 \Leftrightarrow \frac{P_{CO}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}(P^0)^{\frac{1}{2}}} = K_3^0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\left(\frac{n\alpha'}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha'\right)}P\right)\left(\frac{\frac{1}{2}n\alpha'}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha'\right)}P\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{n(1-\alpha')}{n\left(1+\frac{1}{2}\alpha'\right)}\right)(P^0)^{\frac{1}{2}}} = K_3^0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K_3^0 = \frac{\alpha'^{\frac{3}{2}}\left(\frac{P}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha')\left(1+\frac{1}{2}\alpha'\right)^{\frac{1}{2}}(P^0)^{\frac{1}{2}}}}$$

A.N. : $K_3^0 = \dfrac{(4{,}80\cdot 10^{-4})^{\frac{3}{2}}\times\left(\frac{0{,}1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{(1-4{,}80\cdot 10^{-4})\left(1+\frac{1}{2}\times 4{,}80\cdot 10^{-4}\right)^{\frac{1}{2}}(1)^{\frac{1}{2}}}$

$\boldsymbol{K_3^0 \approx 2{,}4\cdot 10^{-6}}$.

b. L'équation de réaction (1) est une combinaison linéaire des équations de réaction (2) et (3).

(1) = (2) – (3). On a donc $\boxed{K_1^0 = \dfrac{K_2^0}{K_3^0}}$

A.N. : $K_1^0 = \dfrac{7{,}3\cdot 10^{-7}}{2{,}4\cdot 10^{-6}}$; $\boldsymbol{K_1^0 \approx 3{,}1\cdot 10^{-1}}$.

2. a. À l'équilibre chimique, $Q_{r,1} = K_1^0$. On a donc :

$$\frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)} = K_1^0 \Leftrightarrow \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}} = K_1^0.$$

Or, si on part des seuls réactifs, à l'équilibre chimique, $x_{CO_2} = x_{H_2}$. On a donc $\dfrac{(x_{CO_2})^2}{r(x_{CO})^2} = K_1^0$.

Par ailleurs,

$$x_{CO_2} + x_{H_2} + x_{CO} + x_{H_2O} = 1 \Leftrightarrow 2x_{CO_2} + x_{CO}(1+r) = 1$$

$$\Leftrightarrow x_{CO} = \frac{1-2x_{CO_2}}{1+r}.$$

Il vient $\dfrac{x_{CO_2}^2(1+r)^2}{r(1-2x_{CO_2})^2} = K_1^0$.

Soit encore $\boxed{\dfrac{x_{CO_2}}{1-2x_{CO_2}} = \dfrac{\sqrt{rK_1^0}}{1+r}}$

© Nathan, *classe prépa*

b. $x_{CO_2} = \dfrac{\sqrt{rK_1^0}}{(1+r)\left(1+2\dfrac{\sqrt{rK_1^0}}{1+r}\right)}$

$$\Leftrightarrow x_{CO_2} = \frac{\sqrt{rK_1^0}}{(1+r+2\sqrt{rK_1^0})} = \frac{1}{2+\left(\dfrac{1+r}{\sqrt{rK_1^0}}\right)}.$$

Si la fraction molaire en dioxyde de carbone est maximale, cela signifie que $\dfrac{1+r}{\sqrt{rK_1^0}}$ est minimal soit,

$$\frac{d\left(\dfrac{1+r}{\sqrt{rK_1^0}}\right)}{dr} = 0.$$

Or, $\dfrac{d\left(\dfrac{1+r}{\sqrt{rK_1^0}}\right)}{dr} = \dfrac{(rK_1^0)^{\frac{1}{2}} - \dfrac{K_1^0}{2}(1+r)(rK_1^0)^{-\frac{1}{2}}}{rK_1^0} = 0$

$$\Leftrightarrow (rK_1^0)^{\frac{1}{2}} - \frac{K_1^0}{2}(1+r)(rK_1^0)^{-\frac{1}{2}} = 0$$

$$\Leftrightarrow 2r(K_1^0)^{\frac{1}{2}} - (K_1^0)^{\frac{1}{2}}(1+r) = 0 \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{r = 1}.$$

Pour qu'à l'équilibre chimique, la fraction molaire en dioxyde de carbone soit maximale, il faut que les réactifs soient en proportions stœchiométriques ce qui suppose qu'ils ont été introduits dans **les proportions stœchiométriques**.

3. a. On fait un tableau d'avancement :

	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$ =	$H_2(g)$ +	$CO_2(g)$	$N_2(g)$	$n_{tot,\,gaz}$
E.I. (mol)	10	n	0	30	40	$80+n$
E.F. (mol)	$10-\xi$	$n-\xi$	ξ	$30+\xi$	40	$80+n$
avec $\xi = 9{,}99$ mol	0,01	$n-9{,}99$	9,99	39,99	40	$80+n$

Á l'équilibre chimique, $Q_{r,1} = K_1^0$. On a donc

$$\frac{\left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{CO}}{P^0}\right)}\frac{\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{H_2O}}{P^0}\right)} = K_1^0 \Leftrightarrow \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}} = K_1^0$$

$$\Leftrightarrow \frac{x_{CO_2}x_{H_2}}{x_{CO}x_{H_2O}} = K_1^0.$$

Soit, $\dfrac{39{,}99 \times 9{,}99}{0{,}01 \times n - 9{,}99} = K_1^0$

$$\Leftrightarrow n = \frac{39{,}99 \times 9{,}99 + 9{,}99 \times 0{,}01 \times K_1^0}{0{,}01 \times K_1^0}.$$

A.N. :

$$n = \frac{39{,}99 \times 9{,}99 + 9{,}99 \times 0{,}313 \times 0{,}01}{0{,}01 \times 0{,}313} \approx 1{,}28 \cdot 10^5 \text{ mol.}$$

Il faudrait donc environ $1{,}28 \cdot 10^5$ moles d'eau ce qui n'est pas rentable.

b. L'eau final du système est :

	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$ =	$H_2(g)$ +	$CO_2(g)$	$N_2(g)$	$n_{tot,\,gaz}$
E.I. (mol)	10	$1{,}28 \cdot 10^5$	0	30	40	$1{,}28 \cdot 10^5$
E.F. (mol)	0,01	$1{,}28 \cdot 10^5$	10	40	40	$1{,}28 \cdot 10^5$
Pression partielle (bar)	$8 \cdot 10^{-8}$	1	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	

7 1. a. $n_0 = n_{CO_2(aq)} + n_{CO_2(g)}$

$= V_0[CO_2(aq)] + n_{CO_2(g)}$

Á l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Or,

$$Q_r = \frac{a_{CO_2(aq)}}{a_{CO_2(g)}} = \frac{\left(\dfrac{[CO_2(aq)]}{C^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)} = \frac{[CO_2(aq)]P^0}{P_{CO_2}C^0}.$$

On a donc $[CO_2(aq)] = k_{CO_2}\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}C^0$.

Par ailleurs, en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P_1}{n_0} = \frac{RT}{V} = \frac{P_{CO_2}}{n_{CO_2(g)}}.$$

Il vient : $n_{CO_2(g)} = \dfrac{n_0 P_{CO_2}}{P_1}$.

On a donc $n_0 = k_{CO_2}\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}V_0C^0 + \dfrac{n_0 P_{CO_2}}{P_1}$, d'où :

$$\boxed{P_{CO_2} = \frac{n_0}{k_{CO_2}\dfrac{V_0C^0}{P^0} + \dfrac{n_0}{P_1}}}$$

A.N. : $P_{CO_2} = \dfrac{0{,}1}{3{,}33 \cdot 10^{-2} \times \dfrac{1 \times 1}{1} + \dfrac{0{,}1}{0{,}3}} \approx 0{,}273.$

$$[CO_2(aq)] = 3{,}33 \cdot 10^{-2} \times \frac{0{,}273}{1} \approx 9{,}1 \cdot 10^{-3}.$$

$\boldsymbol{P_{CO_2} \approx 0{,}273}$ **bar** et $\boldsymbol{[CO_2] \approx 9{,}1 \cdot 10^{-3}}$ **mol · L^{-1}**.

2. L'acidité du dioxyde de carbone se traduit par l'équation de réaction :

$$CO_2(aq) + H_2O = HCO_3^- + H^+$$

© Nathan, *classe prépa*

Le tableau d'avancement est le suivant :

	$CO_2(aq)$	+ $H_2O(g)$	= HCO_3^-	+ H^+
E.I. (mol · L^{-1})	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$			
E.F. (mol · L^{-1})	$9{,}1 \cdot 10^{-3} - h \approx 9{,}1 \cdot 10^{-3}$		h	h

L'acide étant faible, il est peu dissocié. On peut donc négliger h devant $9{,}1 \cdot 10^{-3}$. On a donc

$$\frac{h^2}{[CO_2]} = K_{a1} \Longleftrightarrow \boxed{h = \sqrt{K_{a1}[CO_2]}}$$

A.N. : $h = \sqrt{10^{-6,3} \times 9{,}1 \cdot 10^{-3}}$ soit $h \approx 6{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}. On trouve bien h Á $[CO_2]$ d'où **pH = 4,2**.

On a donc

$[H^+] = [HCO_3^-] \approx \mathbf{6{,}8 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$

et $[CO_2] \approx \mathbf{9{,}1 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}$.

L'hypothèse formulée à la question **1** est justifiée.

3. La proportion de CO_2 éliminé du mélange gazeux est de $\frac{9{,}1 \cdot 10^{-3}}{0{,}1}$ soit **9,1** % ce qui est peu.

4. Par conservation de la matière, on a :

$$\boldsymbol{n_0 = n(CO_{2gaz}) + n(CO_2) + n(HCO_3^-) + n(CO_3^{2-})}.$$

5. $a_{CO_2(g)} = \frac{P_{CO_2}}{P^0} = \frac{n(CO_{2gaz})RT}{VP^0}$.

Or $P_1V = n_0RT$, il vient $\boxed{a_{CO_2(g)} = \frac{n(CO_{2gaz})P_1}{n_0P^0}}$

6. a. Á l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Or

$$Q_r = \frac{a_{CO_2(aq)}}{a_{CO_2(g)}} = \frac{\left(\frac{[CO_2(aq)]}{C^0}\right)}{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right)} = \frac{[CO_2(aq)]P^0}{P_{CO_2}C^0}.$$

On a donc

$$\frac{[CO_2(aq)]P^0}{P_{CO_2}C^0} = k_{CO_2} \Longleftrightarrow \frac{\frac{n(CO_2)}{V_0}n_0P^0}{n(CO_{2gaz})P_1C^0} = k_{CO_2}$$

$$\Longleftrightarrow n(CO_2) = n(CO_{2gaz})\frac{P_1C^0k_{CO_2}V_0}{n_0P^0}$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{n(CO_2) = \alpha n(CO_{2gaz}) \text{ avec } \alpha = \frac{P_1C^0k_{CO_2}V_0}{n_0P^0}}$$

b. En tenant compte de la première acidité du dioxyde de carbone, on a

$$\frac{[HCO_3^-]h}{[CO_2]} = K_{a1} \Longleftrightarrow n(HCO_3^-) = \frac{K_{a1}n(CO_2)}{h}$$

$$\Longleftrightarrow n(HCO_3^-) = \frac{K_{a1}\alpha n(CO_{2gaz})}{h}$$

$$\boxed{n(HCO_3^-) = \beta n(CO_{2gaz}) \text{ avec } \beta = \frac{K_{a1}\alpha}{h}}$$

c. En tenant compte de la deuxième acidité du dioxyde de carbone, on a

$$\frac{[CO_3^{2-}]h}{[HCO_3^-]} = K_{a2} \Longleftrightarrow n(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a2}n(HCO_3^-)}{h}$$

$$\Longleftrightarrow n(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a2}\beta n(CO_{2gaz})}{h}$$

$$\boxed{n(CO_3^{2-}) = \gamma n(CO_{2gaz}) \text{ avec } \gamma = \frac{K_{a1}K_{a2}\alpha}{h^2}}$$

7. a. On a

$$n_0 = n(CO_{2gaz}) + n(CO_2) + n(HCO_3^-) + n(CO_3^{2-})$$

D'où $n(CO_{2gaz}) + \alpha n(CO_{2gaz}) + \beta n(CO_{2gaz}) + \gamma n(CO_{2gaz}) = n_0$

$$\Longleftrightarrow \boxed{n(CO_{2gaz}) = \frac{n_0}{1 + \alpha + \beta + \gamma}}$$

b. $\alpha = \frac{P_1C^0k_{CO_2}V_0}{n_0P^0}$;

A.N. : $\alpha = \frac{0{,}3 \times 1 \times 3{,}33 \cdot 10^{-2} \times 1}{0{,}1 \times 1}$; $\boldsymbol{\alpha = 10^{-1}}$.

$\beta = \frac{K_{a1}\alpha}{h}$;

A.N. : $\beta \approx \frac{10^{-6,3} \times 0{,}1}{10^{-12}}$; $\boldsymbol{\beta \approx 10^{4,7}}$.

$\gamma = \frac{K_{a1}K_{a2}\alpha}{h^2}$;

A.N. : $\gamma \approx \frac{10^{-6,3} \times 10^{-10,3} \times 0{,}1}{10^{-24}}$; $\boldsymbol{\gamma \approx 10^{6,4}}$.

Á pH = 12, CO_3^{2-} est l'espèce prédominante, il est normal que γ soit grand. La solubilité est d'autant plus grande que le milieu est basique.

c. A.N. :

$$n(CO_{2gaz}) = \frac{0{,}1}{1 + 0{,}1 + 10^{4,7} + 10^{6,4}} \approx \frac{0{,}1}{10^{4,7} + 10^{6,4}} ;$$

$\boldsymbol{n(CO_{2gaz}) \approx 3{,}9 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}}$.

La solution a la composition suivante :

$n(CO_2) = \alpha n(CO_{2gaz})$;

A.N. : $\boldsymbol{n(CO_2) \approx 3{,}9 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}}$;

$n(HCO_3^-) = \beta n(CO_{2gaz})$;

A.N. : $\boldsymbol{n(HCO_3^-) \approx 1{,}96 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}$

et $n(CO_3^{2-}) = \gamma n(CO_{2gaz})$;

A.N. : $\boldsymbol{n(CO_3^{2-}) \approx 9{,}8 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$.

© Nathan, *classe prépa*

d. La proportion de CO_2 éliminé du mélange gazeux est de $\frac{0{,}1 - 3{,}9 \cdot 10^{-8}}{0{,}1} \approx 1$ soit **100 %**. Le procédé est très efficace.

8 **1.** On doit connaître trois paramètres intensifs de composition x_{HgO}, x_{O_2} et x_{Hg} et deux paramètres intensifs physiques P et T. $x_{HgO} = 1$ et $x_{Hg} = 1$ car HgO est un solide pur et Hg constitue une phase condensée pure. Par ailleurs, $P_{O_2} = P$ et à l'équilibre chimique $Q_{r,\,éq} = K^0(T)$. On a donc quatre relations indépendantes entre les paramètres intensifs, Il vient $v = 5 - 4 = 1$. Le système est monovariant, la donnée de la température, par exemple, permet de définir parfaitement les paramètres intensifs du système à l'équilibre chimique, en particulier, la pression partielle en dioxygène.

2. $$\boxed{\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{1}{\left(\frac{P(O_2)}{P^0}\right)}\right)}$$

puisque $a(HgO) = 1$ et $a(Hg) = 1$ car ils sont seuls dans leur phase.

3. L'application numérique conduit à :

$$\mathcal{A} = 190\,000 - 216T - 8{,}314T\ln\left(\frac{1}{0{,}2}\right)$$
$$= 190\,000 - 229T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour obtenir du mercure, le système doit évoluer dans le sens indirect, ce qui correspond à $\mathcal{A} < 0 \Longleftrightarrow T > 827$ K. Cette température est supérieure à la température d'ébullition du mercure liquide.

Le mercure serait obtenu à l'état gazeux et non liquide.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

6 Déplacement ou rupture de l'équilibre chimique

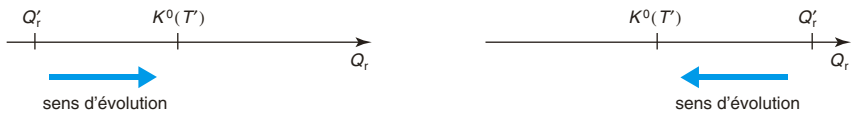
Soit un système chimique fermé dont la transformation est modélisée par une seule équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$ et pour lequel, sauf indications particulières, on négligera l'influence de la pression sur les phases condensées.

1 Cadre de l'étude

Remarque
Un constituant actif est une entité chimique intervenant dans l'équation de réaction de la transformation étudiée.

Considérons un système chimique, à la température T, à l'équilibre chimique. La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$ et $Q_r = K^0(T)$.

L'état du système à l'équilibre chimique est parfaitement déterminé et on envisage une perturbation de ce système.
La perturbation peut provenir de la modification d'un paramètre physique (pression ou température) ou de la modification d'un paramètre de composition du système (ajout d'un constituant actif ou inactif).
Pour réaliser cette étude, on considère le nouvel état du système après perturbation et on analyse, pour le système bloqué (avant toute réaction chimique donc), les valeurs relatives du quotient réactionnel Q'_r et de la constante d'équilibre $K^0(T')$ après perturbation pour prévoir le sens d'évolution.



À la suite de la perturbation, le système pourra évoluer vers un nouvel état d'équilibre chimique. Tous les constituants du système demeurent présents dans le milieu après son évolution. C'est le cas des systèmes de variance supérieure ou égale à deux. Mais l'évolution du système peut aussi conduire à une rupture de l'équilibre chimique avec disparition d'un constituant formant une phase condensée pure.

© Nathan, *classe prépa*

2 Modification d'un paramètre physique du système

2.1. Modification de la température du système

Remarque

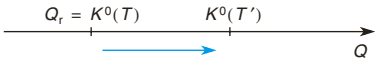
La constante d'équilibre ne dépendant que de T, c'est le seul cas de figure où la valeur de K^0 change.

Le système étant initialement à l'équilibre chimique, on envisage une modification de la température, à pression et composition constantes. La valeur du quotient réactionnel est la même après perturbation, c'est la valeur de la constante d'équilibre du système qui est modifiée.
La relation de Van't Hoff donne l'évolution de K^0 en fonction de la température :

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K^0(T))}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{\mathrm{R}T^2}.$$

Prenons, par exemple, une réaction endothermique. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est positive, donc $\frac{\mathrm{d}\ln(K^0(T))}{\mathrm{d}T} > 0$.

Plaçons nous à une température T' supérieure à T, alors $K^0(T') > K^0(T)$. Comme le quotient réactionnel n'a pas changé, nous avons alors $Q_r < K^0(T')$; le système évolue dans le sens direct jusqu'à un nouvel équilibre lorsque $Q_r = K^0(T')$ (sauf si, bien sûr, il y a rupture d'équilibre).



Vice-versa, si la réaction est exothermique, une élévation de température déplacera l'équilibre dans le sens indirect.

Loi de Van't Hoff :
Une élévation de température à pression et composition constantes entraîne une évolution du système dans le sens endothermique de la réaction.

• ***Conséquence*** : pour une transformation endothermique (respectivement exothermique), l'équilibre chimique sera favorable aux produits à haute température (respectivement basse température).

2.2. Modification de la pression du système

Le système étant initialement à l'équilibre chimique, on envisage une modification de la pression, à température et composition constantes.

2.2.1. Équilibre en phase condensée

Tant que l'on peut négliger l'influence de la pression sur le potentiel chimique en phase condensée, le quotient réactionnel ne dépend pas de la pression, donc la pression est sans influence sur l'équilibre chimique.

2.2.2. Système homogène ou hétérogène gazeux

On considère un système hétérogène contenant des constituants gazeux.
Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\nu_i} \prod_{i,\,\text{gaz}} \left(\frac{P_i}{P^0}\right)^{\nu_i} = \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\nu_i} \left(\prod_{i,\,\text{gaz}} \left(\frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}\right)^{\nu_i}\right)\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}}}$$

© Nathan, *classe prépa*

Initialement, le système est à l'équilibre chimique, $Q_r = K^0(T)$. On augmente alors la pression du système :

- si $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} > 0$, Q_r augmente, $Q'_r > K^0(T)$ et le système évolue dans le sens indirect,
- si $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} < 0$, Q_r diminue, $Q'_r < K^0(T)$ et le système évolue dans le sens direct,
- si $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} = 0$, Q_r est inchangé : il n'y a pas de modification de l'état du système.

Le système évolue toujours dans le sens correspondant à $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} < 0$, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gaz.

Loi de Le Châtelier :
Une augmentation de pression à température et composition constantes entraîne une évolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le milieu.

• ***Conséquence*** : Pour une transformation au cours de laquelle il y a diminution (respectivement augmentation) de la quantité de gaz, l'équilibre chimique sera favorable aux produits à haute pression (respectivement basse pression).

3 Transformation chimique modélisée par plusieurs équations de réaction

Ce paragraphe ne présente pas de connaissances théoriques nouvelles mais offre quelques « pistes » pour aborder le cas où la transformation chimique est modélisée par plusieurs équations de réaction.
En effet, la modification de la composition du système à l'équilibre chimique peut aussi être la conséquence de l'existence dans le milieu réactionnel d'une nouvelle transformation chimique. La modélisation de la transformation chimique nécessite alors la considération d'au moins deux équations de réaction. La composition du système dans l'état final étant indépendante du chemin suivi, on prend en compte directement toutes les transformations susceptibles de se produire.
La principale question à se poser est : « les équilibres sont-ils simultanés ? ».

$$\text{Équilibres simultanés} \iff \begin{cases} \text{toutes les espèces sont présentes} \\ \text{pour chaque réaction : } Q_{r,\text{ réaction } i} = K^\circ_{\text{reaction } i} \end{cases}$$

Si une espèce n'est pas présente (suite à une rupture d'équilibre ou à un repos chimique), les équilibres ne sont pas simultanés. Les « difficultés » ne peuvent donc provenir que des équilibres hétérogènes.
La réponse à cette question peut être trouvée en analysant les données.
Dans certains cas, deux équations de réaction ont la même expression du quotient réactionnel et des valeurs différentes des constantes d'équilibre thermodynamiques : il est clair alors que les deux équilibres en question ne peuvent exister simultanément.

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 169

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

1 La modification d'un paramètre du système à l'équilibre entraîne toujours une évolution du système.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

2 La modification, à pression et composition constantes, de la température du système à l'équilibre chimique n'entraîne aucune modification de la valeur du quotient réactionnel.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3 Énoncer et démontrer la loi de Van't Hoff (loi régissant le déplacement de l'équilibre dans le cas d'une modification de la température du système).

4 Énoncer et démontrer la loi de Le Châtelier (loi régissant le déplacement de l'équilibre dans le cas d'une modification de la pression du système).

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 169

1 Prévoir l'influence d'une augmentation de la pression d'une part et de la température d'autre part, sur la position de l'équilibre chimique des systèmes dont la transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction suivante :

a. $CO_2(g) + C(s) = 2\ CO(g)$:
$\Delta_r H^0 = 173\ kJ \cdot mol^{-1}$,
b. $2\ SO_2(g) + O_2(g) = 2\ SO_3(g)$:
$\Delta_r H^0 = -200\ kJ \cdot mol^{-1}$,
c. $2\ Cu(s) + Cl_2(g) = 2\ CuCl(s)$:
$\Delta_r H^0 = -274\ kJ \cdot mol^{-1}$,
d. $H_2(g) + I_2(g) = 2\ HI(g)$:
$\Delta_r H^0 = 52\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Préciser s'il s'agit d'un déplacement de l'équilibre chimique ou d'une rupture.

2 La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation de réaction :

$$CO_2(g) + 3\ H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g).$$

Pour cette réaction, $\Delta_r H^0 = -59\ kJ \cdot mol^{-1}$.
Pour favoriser la synthèse du méthanol, doit-on :
a. se placer à haute ou basse température ?
b. se placer à haute ou basse pression ?

3 On considère le système modélisé par les deux équations de réaction :

$$\begin{cases} (1)\ CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g) \\ (2)\ CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) \end{cases}$$

Peut-on, *a priori*, s'attendre à avoir deux équilibres simultanés ?

4 On considère le système modélisé par les deux équations de réaction :

$$\begin{cases} (1)\ CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \\ (2)\ C(s) + CO_2(g) = 2CO(g) \end{cases}$$

Peut-on, *a priori*, s'attendre à avoir deux équilibres simultanés ?

5 On considère le système modélisé par les deux équations de réaction :

$$\begin{cases} (1)\ CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) K_1^0 \\ (2)\ MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2(g) K_2^0 \end{cases}$$

On fixe la température, les deux équilibres peuvent-ils être simultanés ?

© Nathan, *classe prépa*

1 – Production de dihydrogène

La conversion du méthane par la vapeur d'eau afin de produire du dihydrogène est modélisée par l'équation de réaction :
$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\,H_2(g)$ avec $\Delta_r G^0 = 227{,}0 \cdot 10^3 - 253{,}9T$
en $J \cdot mol^{-1}$ pour T en K.

1 **a.** A-t-on intérêt à réaliser cette transformation à haute ou à basse température pour en améliorer le rendement en dihydrogène ?
b. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée sous une pression de 30 bars ; est-ce pour améliorer le rendement en dihydrogène ou pour limiter la taille des installations ?

2 **a.** Quelle est l'influence de l'ajout isobare isotherme d'un gaz inerte sur cet équilibre ?
b. Quelle est l'influence de l'ajout isobare isotherme de $H_2O(g)$ sur cet équilibre ?
c. Quelle est l'influence de l'ajout isochore isotherme d'un gaz inerte sur cet équilibre ?
d. Quelle est l'influence de l'ajout isochore isotherme de $H_2O(g)$ sur cet équilibre ?

résolution méthodique

1 **a.**

Pour répondre à cette question, il faut connaître le signe de l'enthalpie standard de réaction. Cette information nous est donnée par l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction.

On sait que $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$. Or, $\Delta_r G^0 = 227{,}0 \cdot 10^3 - 253{,}9T$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ; en identifiant, il vient $\Delta_r H^0 = 227\ kJ \cdot mol^{-1}$. La transformation est endothermique ; d'après la loi de Van't Hoff, l'équilibre chimique sera favorable aux produits à haute température.

Pour favoriser la production de dihydrogène, il faut se placer à haute température.

b. La loi de Le Châtelier nous indique que « toute élévation de pression, à température et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le milieu. »

Ici, $\Delta\nu_{gaz} = 3 + 1 - 1 - 1 = 2 > 0$, une élévation de pression déplacera l'équilibre dans le sens de formation des réactifs.

Pour favoriser la production de dihydrogène, il faut travailler à basse pression.

Travailler à une pression de 30 bars permet de limiter la taille des installations industrielles.

© Nathan, *classe prépa*

2 a.

Pour connaître l'influence de l'ajout isobare d'un gaz inerte sur cet équilibre, on va exprimer le quotient réactionnel en faisant apparaître les quantités de matières des différents constituants du système et la pression totale.
On regardera ensuite comment est modifiée la valeur du quotient réactionnel par l'ajout isobare d'un gaz inerte.
L'ajout étant isotherme, la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique est inchangée.

On exprime le quotient réactionnel en fonction des quantités de matière et de la pression P du système :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{CH_4}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{n_{H_2}}{n_T}\right)^3\left(\frac{n_{CO}}{n_T}\right)P^2}{\left(\frac{n_{H_2O}}{n_T}\right)\left(\frac{n_{CH_4}}{n_T}\right)(P^0)^2} = \frac{(n_{H_2})^3(n_{CO})P^2}{(n_{H_2O})(n_{CH_4})(n_T)^2(P^0)^2}.$$

Le système est à l'équilibre chimique et $Q_r = K^0$.

Lors de l'ajout isotherme isobare de gaz inerte, seule la quantité de matière en phase gazeuse est modifiée. n_T augmente donc Q_r diminue et devient inférieur à K^0. Le système évolue dans le sens direct.

L'ajout isotherme isobare de gaz inerte favorise la production de dihydrogène.

b. Lors de l'ajout isotherme isobare de vapeur d'eau, la quantité de matière en phase gaz augmente ainsi que la quantité d'eau. Ces deux grandeurs sont au dénominateur : le dénominateur augmente donc Q_r diminue et devient inférieur à K^0. Le système évolue dans le sens direct.

L'ajout isotherme isobare de vapeur d'eau favorise la production de dihydrogène.

c.

Le volume est maintenant constant, c'est cette grandeur qu'il convient de faire apparaître dans l'expression du quotient réactionnel.
On utilise pour cela la loi des gaz parfaits : $PV = n_T RT$. Comme on dispose déjà de l'expression du quotient réactionnel en fonction des quantités de matière et de la pression totale, on se contente de remplacer P par $n_T\frac{RT}{V}$.

$$Q_r = \frac{(n_{H_2})^3(n_{CO})P^2}{(n_{H_2O})(n_{CH_4})(n_T)^2(P^0)^2} = \frac{(n_{H_2})^3(n_{CO})\left(n_T\frac{RT}{V}\right)^2}{(n_{H_2O})(n_{CH_4})(n_T)^2(P^0)^2} = \frac{(n_{H_2})^3(n_{CO})(RT)^2}{(n_{H_2O})(n_{CH_4})(V)^2(P^0)^2}.$$

On constate que Q_r est indépendant de la quantité de matière totale en phase gazeuse.

L'ajout isochore isotherme d'un gaz inerte est sans effet sur la position de l'équilibre.

d. Lors de l'ajout isotherme isochore de vapeur d'eau, la quantité d'eau augmente. Cette grandeur est au dénominateur : le dénominateur augmente donc Q_r diminue et devient inférieur à K^0. Le système évolue dans le sens direct.

L'ajout isotherme isochore de vapeur d'eau favorise la production de dihydrogène.

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

- Les lois de Van't Hoff et de Le Châtelier peuvent être utilisées directement.
- Il est conseillé d'établir les autres lois à partir de la transformation étudiée. Pour cela, il faut exprimer le quotient réactionnel du système avec les variables intervenant dans l'énoncé et comparer le quotient réactionnel après perturbation à la constante d'équilibre thermodynamique.

2 – Équilibre de DEACON

On introduit dans un réacteur du chlorure d'hydrogène et du dioxygène en présence d'un catalyseur. On observe l'équilibre chimique en phase gazeuse modélisé par l'équation de réaction : $4\ HCl(g) + O_2(g) = 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$.
Pour cette réaction, $\Delta_r H^0(800\ K) = -115\ kJ \cdot mol^{-1}$.

1 À $T = 800$ K et sous une pression totale de 1 bar, P et T étant maintenus constantes, dans quelle proportion doit-on introduire les réactifs (HCl et O_2) pour que la pression partielle en dichlore soit maximale à l'équilibre ?

2 À $T = 800$ K et sous une pression totale de $P = 1$ bar, le système étant à l'équilibre, on envisage une élévation très modérée mais simultanée de P et de T. Dans quel sens évolue le système ?

3 L'équilibre réalisé, on introduit de façon isotherme isobare du dioxygène gazeux. Dans quel sens l'équilibre sera-t-il déplacé ?

4 L'équilibre réalisé, on introduit de façon isotherme isobare de l'air. Dans quel sens l'équilibre sera-t-il déplacé ?

résolution méthodique

1

La question posée fait référence à une pression partielle, on va exprimer le quotient réactionnel en fonction des pression partielles des différents gaz.
Le système est à l'équilibre, $Q_r = K^0$. On va traiter Q_r comme une fonction de plusieurs variables (P_{O_2}, P_{H_2O}, P_{Cl_2}, P_{HCl}) et différencier le logarithme népérien de l'expression établie.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^2\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{HCl}}{P^0}\right)^4} \iff \ln(Q_r) = 2\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right) + 2\ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right) - \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) - 4\ln\left(\frac{P_{HCl}}{P^0}\right)$$

$$\iff d(\ln(Q_r)) = 2\frac{dP_{H_2O}}{P_{H_2O}} + 2\frac{dP_{Cl_2}}{P_{Cl_2}} - \frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} - 4\frac{dP_{HCl}}{P_{HCl}}.$$

© Nathan, *classe prépa*

Q_r est une fonction des variables de composition n_i et de la pression P du système. Dès lors que la température et la pression sont fixées et que le système est à l'équilibre chimique, cette fonction de plusieurs variables prend une valeur constante et égale à K^0, sa différentielle est donc nulle. Les réactifs sont introduits seuls, on a donc $P_{Cl_2} = P_{H_2O}$. Dès lors, si P_{Cl_2} est maximale alors P_{H_2O} l'est aussi. Dans ces conditions, on a $dP_{Cl_2} = 0$ et $dP_{H_2O} = 0$.

Le système est à l'équilibre chimique et la pression et la température sont constantes, $d(\ln(Q_r)) = 0$. Si P_{Cl_2} et P_{H_2O} sont maximales alors $dP_{Cl_2} = 0$ et $dP_{H_2O} = 0$.

$$d(\ln(Q_r)) = 2\frac{dP_{H_2O}}{P_{H_2O}} + 2\frac{dP_{Cl_2}}{P_{Cl_2}} - \frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} - 4\frac{dP_{HCl}}{P_{HCl}} \iff 0 = -\frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} - 4\frac{dP_{HCl}}{P_{HCl}}$$

$$\iff \frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} + 4\frac{dP_{HCl}}{P_{HCl}} = 0.$$

Il faut maintenant trouver une relation entre dP_{HCl} et dP_{O_2}. Cette relation s'obtient en considérant la pression totale du système P comme une fonction des variables $(P_{O_2}, P_{H_2O}, P_{Cl_2}, P_{HCl})$. Sa différentielle sera nulle car la pression est maintenue constante.

$$P = P_{H_2O} + P_{Cl_2} + P_{O_2} + P_{HCl} \iff dP = dP_{H_2O} + dP_{Cl_2} + dP_{O_2} + dP_{HCl}$$

Or, $dP_{Cl_2} = 0$ et $dP_{H_2O} = 0$. Il vient $dP_{O_2} + dP_{HCl} = 0 \iff dP_{O_2} = -dP_{HCl}$.

Finalement, $\dfrac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} + 4\dfrac{dP_{HCl}}{P_{HCl}} = 0 \iff -\dfrac{dP_{HCl}}{P_{O_2}} + 4\dfrac{dP_{HCl}}{P_{HCl}} = 0 \iff \dfrac{4P_{O_2} - P_{HCl}}{P_{O_2}P_{HCl}}dP_{HCl} = 0.$

L'expression précédente s'annule quand $4P_{O_2} - P_{HCl} = 0 \iff P_{HCl} = 4P_{O_2}$ c'est-à-dire quand les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques à l'équilibre. Cette situation n'est réalisable que si les réactifs avaient été introduits dans les proportions stœchiométriques.

En effet,	$4\ HCl$	+	O_2
Quantités de matière initiales (mol)	a		b
Quantité de matière à l'équilibre (mol)	$a - 4\xi$		$b - \xi$

Si les réactifs sont en proportions stœchiométriques à l'équilibre chimique alors

$$\frac{a - 4\xi}{4} = \frac{b - \xi}{1} \iff a - 4\xi = 4b - 4\xi \iff a = 4b.$$

Les réactifs étaient introduits en proportions stœchiométriques. Ce résultat est généralisable à toute réaction chimique.

La pression partielle en dichlore est maximale à l'équilibre quand les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

2

T varie donc, *a priori*, K^0 varie et P varie donc, *a priori*, Q_r varie aussi.
Pour connaître le sens d'évolution du système, la seule possibilité est de calculer l'affinité du système après perturbation.
Le système avant perturbation est à l'équilibre, l'affinité chimique du système est nulle. Après une élévation très modérée de T et de P, l'affinité chimique du système prend la valeur
$\mathcal{A}$(après perturbation) = $\mathcal{A}$(avant perturbation) + $d\mathcal{A} = 0 + d\mathcal{A} = d\mathcal{A}$.
Dans ces conditions, le calcul de $d\mathcal{A}$ suffit à prévoir le sens d'évolution du système.

© Nathan, *classe prépa*

$$\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r}\right) = RT\ln(K^0(T)) - RT\ln\left(\frac{(n_{H_2O})^2(n_{Cl_2})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{HCl})^4 P}\right).$$

Comme seules la pression et la température varient, on va différencier $\mathcal{A}$ par rapport aux variables P et T.

$$d\mathcal{A} = RTd(\ln(K^0(T))) + RdT\ln(K^0(T)) - RdT\ln\left(\frac{(n_{H_2O})^2(n_{Cl_2})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{HCl})^4 P}\right) + RT\frac{dP}{P}.$$

Avant perturbation, le système est à l'équilibre, donc $\frac{(n_{H_2O})^2(n_{Cl_2})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{HCl})^4 P} = K^0(T)$.

Il vient $d\mathcal{A} = RTd(\ln(K^0(T))) + RT\frac{dP}{P}$.

La relation de Van't Hoff permet d'accéder à $d(\ln(K^0(T)))$.

Or, $\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$.

Il vient $d\mathcal{A} = RT\left(\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}\right)dT + RT\frac{dP}{P} \iff \boxed{d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T}dT + RT\frac{dP}{P}}$

A.N. : $d\mathcal{A} = \frac{-115\,000}{800}dT + \frac{8{,}314 \cdot 800}{10^5}dP \iff \mathbf{d\mathcal{A} = -144\,dT + 6{,}6 \cdot 10^{-2}\,dP}$.

Le sens d'évolution dépend du signe de $d\mathcal{A}$ et donc de la valeur de dT et de dP. Si $d\mathcal{A} > 0$, le système évoluera dans le sens direct, si $d\mathcal{A} < 0$, le système évoluera dans le sens indirect et si $d\mathcal{A} = 0$, il n'y aura pas d'évolution du système.

3

Dans un premier temps, il faut exprimer le quotient réactionnel du système en faisant apparaître les quantités de matière des différents constituants et la pression totale du système puisque l'ajout envisagé est un ajout isobare.
Dans un second temps, on regarde comment est modifiée la valeur du quotient réactionnel par l'ajout de dioxygène sachant que la quantité de dioxygène et la quantité totale de gaz seront modifiées.

On exprime le quotient réactionnel du système :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^2\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{HCl}}{P^0}\right)^4} = \frac{\left(\frac{n_{H_2O}}{n_T}\right)^2\left(\frac{n_{Cl_2}}{n_T}\right)^2 P^0}{\left(\frac{n_{O_2}}{n_T}\right)\left(\frac{n_{HCl}}{n_T}\right)^4 P} = \frac{(n_{H_2O})^2(n_{Cl_2})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{HCl})^4 P}.$$

Le système est à l'équilibre et $Q_r = K^0$.
L'ajout de dioxygène modifie à la fois le numérateur via n_T et le dénominateur. On ne peut savoir pour l'instant si Q_r augmente et devient plus grand que K^0 après perturbation ou diminue et devient plus petit que K^0 après perturbation.

Pour répondre à cette question, il suffit de savoir si le quotient réactionnel est une fonction croissante de n_T et n_{O_2} ou une fonction décroissante de n_T et n_{O_2}.
Pour connaître le sens de variation de la valeur du quotient réactionnel lors de l'ajout de dioxygène, on va considérer que Q_r est une fonction de plusieurs variables (n_{O_2}, n_{H_2O}, n_{Cl_2}, n_{HCl}, n_T et P). On différencie ensuite le logarithme népérien de l'expression établie.

© Nathan, *classe prépa*

$$\ln(Q_r) = 2\ln(n_{H_2O}) + 2\ln(n_{Cl_2}) + \ln(n_T) + \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) - \ln(n_{O_2}) - 4\ln(n_{HCl}).$$

Ici, seules la quantité de matière en dioxygène et la quantité de matière totale en gaz varient, donc seuls dn_{O_2} et dn_T sont non nuls.

D'où $d(\ln(Q_r)) = \dfrac{dn_T}{n_T} - \dfrac{dn_{O_2}}{n_{O_2}} = dn_{O_2}\left(\dfrac{1}{n_T} - \dfrac{1}{n_{O_2}}\right)$ car $dn_T = dn_{O_2}$.

Il vient $d(\ln(Q_r)) = \dfrac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}\left(\dfrac{n_{O_2}}{n_T} - 1\right) \iff d(\ln(Q_r)) = \dfrac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}(x_{O_2} - 1) < 0 \ \forall x_{O_2}$.

$\ln(Q_r)$ est une fonction décroissante de n_{O_2}, $\ln(x)$ étant une fonction croissante de x, Q_r est une fonction décroissante de n_{O_2}.

L'ajout de dioxygène entraîne une évolution du système dans le sens indirect.

4

L'ajout d'air correspond à un ajout simultané de dioxygène qui est un constituant actif et de diazote qui est un constituant inactif ou inerte.
Pour connaître la variation de la valeur du quotient réactionnel lors de l'ajout d'air, on va considérer que Q_r est une fonction de plusieurs variables (n_{O_2}, n_{H_2O}, n_{Cl_2}, n_{HCl}, n_T et P). On différencie ensuite le logarithme népérien de l'expression établie.

On reprend l'expression du quotient réactionnel précédente.

$$Q_r = \frac{(n_{H_2O})^2(n_{Cl_2})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{HCl})^4 P}$$

$$\iff \ln(Q_r) = 2\ln(n_{H_2O}) + 2\ln(n_{Cl_2}) + \ln(n_T) + \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) - \ln(n_{O_2}) - 4\ln(n_{HCl})$$

$$d(\ln(Q_r)) = 2\frac{dn_{H_2O}}{n_{H_2O}} + 2\frac{dn_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} + \frac{dn_T}{n_T} + \frac{dP}{P} - \frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}} - 4\frac{dn_{HCl}}{n_{HCl}}.$$

Ici, seules la quantité de matière en dioxygène et la quantité de matière totale en gaz varient, donc seuls dn_{O_2} et dn_T sont non nuls. Il vient : $d\ln(Q_r) = \dfrac{dn_T}{n_T} - \dfrac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}$.

Il faut maintenant trouver une relation entre dn_T et dn_{O_2}.
Se souvenir que l'air est composé de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote, donc $n_{N_2} = 4n_{O_2}$.

$$n_T = n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{Cl_2} + n_{HCl} + n_{N_2} \iff dn_T = dn_{O_2} + dn_{H_2O} + dn_{Cl_2} + dn_{HCl} + dn_{N_2}$$
$$\iff dn_T = dn_{O_2} + dn_{N_2}.$$

Or, $dn_{N_2} = 4dn_{O_2}$. Il vient $dn_T = dn_{O_2} + 4dn_{O_2} = 5dn_{O_2}$.

Finalement,

$$d(\ln(Q_r)) = \frac{dn_T}{n_T} - \frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}} \iff d(\ln(Q_r)) = \frac{5dn_{O_2}}{n_T} - \frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}} \iff d(\ln(Q_r)) = \frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}\left(5\frac{n_{O_2}}{n_T} - 1\right)$$
$$\iff d(\ln(Q_r)) = \frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}(5x_{O_2} - 1).$$

© Nathan, *classe prépa*

Le sens de variation du quotient réactionnel dépend de la fraction molaire en dioxygène à l'équilibre. La valeur de $\frac{1}{5}$ est une valeur approchée puisqu'elle est déterminée à partir de valeurs approchées de composition de l'air. L'examen du cas $x_{O_2} = \frac{1}{5}$ ne présente pas d'intérêt pratique.

Si $x_{O_2} < \frac{1}{5}$ alors $d\ln(Q_r) < 0$. L'ajout de n moles d'air diminue la valeur du quotient réactionnel, $Q_r < K^0$, **l'équilibre est déplacé dans le sens direct**.

Si $x_{O_2} > \frac{1}{5}$ alors $d\ln(Q_r) > 0$. L'ajout de n moles d'air augmente la valeur du quotient réactionnel, $Q_r > K^0$, **l'équilibre est déplacé dans le sens indirect**.

en conclusion

- Exprimer le quotient réactionnel du système avec les variables intervenant dans l'énoncé.
- Comparer le quotient réactionnel après perturbation à la constante d'équilibre thermodynamique.
- S'il est difficile de conclure, penser à calculer $d(\ln(Q_r))$ ou, dans le pire des cas, $d\mathcal{A}$.

© Nathan, *classe prépa*

3 – Équilibres simultanés

On envisage la réaction de conversion du méthane par la vapeur d'eau à 900 K. Cette transformation est modélisée par les deux équations de réaction :

$$\begin{cases} CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\ H_2(g) & K_1^0 = 1{,}30 \\ CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) & K_2^0 = 2{,}20 \end{cases}$$

On introduit dans un réacteur maintenu à 900 K un mélange de 4,0 moles d'eau et 1,0 mole de CH_4.

À quelle pression P doit-on se placer pour obtenir 0,50 mole de CO_2 à l'équilibre ?

résolution méthodique

Avant toute chose, ce qu'il ne faut pas faire dans cet exercice comme dans tous ceux du même type c'est considérer que le système se ramène à une seule équation de réaction :

$$\cancel{\begin{cases} CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\ H_2(g) \\ CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) \end{cases} \longrightarrow CH_4(g) + 2\ H_2O(g) = CO_2(g) + 4\ H_2(g)}$$

Faire ceci reviendrait à considérer que l'on consomme autant d'eau par la première réaction que par la deuxième alors que les constantes d'équilibre thermodynamiques sont différentes et qu'on n'introduit pas de CO(g) initialement dans le réacteur !

Le système étant homogène gazeux, on ne craint pas la disparition d'une phase, l'état final du système est un état d'équilibre chimique. On va donc pouvoir égaler pour chacune des équations de réaction le quotient réactionnel (à l'équilibre) à la constante thermodynamique : $Q_{r,i,éq} = K_i^0$. Avant tout, commençons par établir un tableau d'avancement pour ces deux équilibres simultanés.

Soient ξ_1 et ξ_2 les avancements des deux réactions. Le bilan de matière pour l'ensemble du système peut s'écrire ainsi :

	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	Total gaz
Quantités de matière initiales (mol)	1	0	0	0	4	
Variation par (1)	$-\xi_1$	$+\xi_1$	0	$+3\xi_1$	$-\xi_1$	
Variation par (2)	0	$-\xi_2$	ξ_2	ξ_2	$-\xi_2$	
Quantités de matière à l'équilibre (mol)	$1-\xi_1$	$\xi_1-\xi_2$	ξ_2	$3\xi_1+\xi_2$	$4-\xi_1-\xi_2$	$5+2\xi_1$
Pressions partielles (bar)	$\frac{1-\xi_1}{5+2\xi_1}P$	$\frac{\xi_1-\xi_2}{5+2\xi_1}P$	$\frac{\xi_2}{5+2\xi_1}P$	$\frac{3\xi_1+\xi_2}{5+2\xi_1}P$	$\frac{4-\xi_1-\xi_2}{5+2\xi_1}P$	

Les quantités de matière à l'équilibre chimique s'obtiennent en faisant la somme des lignes 2, 3 et 4 du tableau.

À l'équilibre chimique : $\dfrac{(\xi_1-\xi_2)(3\xi_1+\xi_2)^3}{(1-\xi_1)(4-\xi_1-\xi_2)(5+2\xi_1)^2}\left(\dfrac{P}{P^0}\right)^2 = K_1^0$

et $\dfrac{\xi_2(3\xi_1+\xi_2)}{(\xi_1-\xi_2)(4-\xi_1-\xi_2)} = K_2^0$.

On cherche la pression du système telle que $\xi_2 = 0{,}50$ mol.

On remplace ξ_2 par sa valeur dans la deuxième égalité ce qui permet de déterminer ξ_1 :

A.N. : $2{,}2 = \dfrac{0{,}5(3\xi_1+0{,}5)}{(\xi_1-0{,}5)(3{,}5-\xi_1)} \iff \xi_1 = 0{,}72$ mol.

Alors : $P = P^0\sqrt{K_1^0\dfrac{(1-\xi_1)(4-\xi_1-\xi_2)(5+2\xi_1)^2}{(\xi_1-\xi_2)(3\xi_1+\xi_2)^3}}$; A.N. : $\boldsymbol{P = 3{,}2}$ **bar**.

en conclusion

- On ne cherche pas à écrire une équation de réaction unique.
- Si les équilibres sont simultanés, pour chacun d'entre eux $Q_{r,éq} = K^0$.
- On fait un tableau d'avancement en faisant intervenir l'avancement de chacune des équations de réaction.

© Nathan, *classe prépa*

4 – Réduction des oxydes de fer par le dihydrogène (ENGEES)

La réduction des oxydes de fer par le dihydrogène peut être modélisé par les équations de réaction suivantes :

$\theta < 570\ °C$ $\quad \frac{1}{4}\ Fe_3O_4(s) + H_2(g) = \frac{3}{4}\ Fe(s) + H_2O(g) \quad (1)$

$\theta > 570\ °C$ $\quad \begin{cases} Fe_3O_4(s) + H_2(g) = 3\ FeO(s) + H_2O(g) & (2) \\ FeO(s) + H_2(g) = Fe(s) + H_2O(g) & (3) \end{cases}$

Le dihydrogène et l'eau sont assimilés à des gaz parfaits, le fer et ses oxydes sont des solides non miscibles dans le domaine de température considéré. On appelle P la pression totale, P_{H_2O} et P_{H_2} les pressions partielles respectives de l'eau et du dihydrogène.

1 Les équilibres (2) et (3) peuvent-ils être simultanés ? Justifier.

2 On considère un des équilibres (1), (2) ou (3). Montrer que pour cet équilibre $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ et $\frac{P_{H_2}}{P}$ sont fonction de la température.

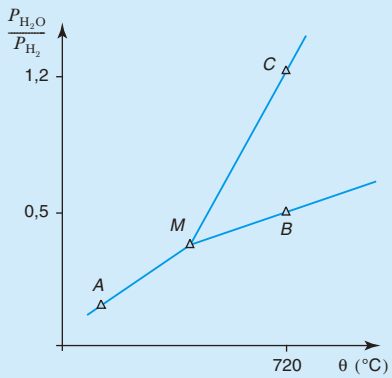
3 On étudie le graphe qui représente les courbes donnant $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = f(T)$ à l'équilibre pour les trois réactions étudiées. Ces courbes sont assimilées à des portions de droites.

a. Reproduire schématiquement le graphe en indiquant :
– l'équilibre (1), (2) ou (3) représenté par chaque courbe ;
– la phase solide stable dans chaque domaine.

b. Justifier que si les courbes relatives à deux équilibres se coupent en un point *M*, la courbe relative au troisième équilibre passe aussi par *M*.

c. Déterminer les signes des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H_1^0$, $\Delta_r H_2^0$ et $\Delta_r H_3^0$ associées aux équations de réaction (1), (2) et (3).

d. Si ces enthalpies standard de réaction $\Delta_r H_1^0$, $\Delta_r H_2^0$ et $\Delta_r H_3^0$ associées aux équations de réaction (1), (2) et (3) peuvent être considérées comme constantes dans l'intervalle de température considéré, quelle est l'allure plus précise des courbes $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = f(T)$ pour les trois équilibres considérés ?



© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

1

Pour répondre à cette question, il suffit de constater que pour chacune des équations de réaction, le quotient réactionnel du système a la même expression.

Pour ces deux équilibres, $Q_{r,2 \text{ ou } 3} = \dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, si les constantes K_2^0 et K_3^0 ont des valeurs différentes (ce qui est *a priori* le cas), les équilibres **ne peuvent pas être simultanés** puisqu'on ne pourra avoir en même temps : $\begin{cases} Q_{r,1,éq} = K_1^0 \\ Q_{r,2,éq} = K_2^0 \end{cases}$.

2

À l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre thermodynamique qui ne dépend que de *T*.

Lorsqu'un des deux équilibres chimiques sera réalisé, on aura $\dfrac{P_{H_2O,i,éq}}{P_{H_2,i,éq}} = K_i^0$.

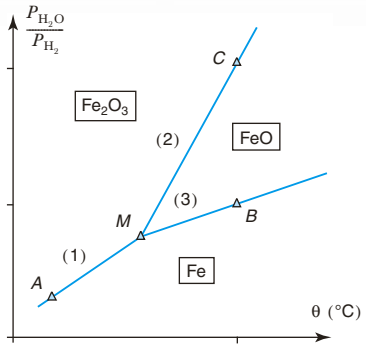
Or K_i^0 ne dépend que de la température *T*. On en déduit que $\dfrac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}}$ ne dépend que de la température ; tout comme $\dfrac{P_{H_2,éq}}{P}$ puisque $\dfrac{P_{H_2,éq}}{P} = \dfrac{P_{H_2,éq}}{P_{H_2,éq} + P_{H_2O,éq}} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}}}$.

3 a. Pour $\theta < 570$ °C, seul l'équilibre (1) intervient : l'équilibre (1) correspond donc à *AM*.

Un problème se pose pour $\theta > 570$ °C où les équilibres (2) et (3) interviennent. Plutôt que d'imaginer un système à l'équilibre chimique et donc prendre un point représentatif de ce système qui se situerait sur une des droites, on va imaginer un système tel que le point représentatif soit dans un domaine du plan, c'est-à-dire au dessus ou au dessous d'une des droites. Le système chimique étant hors équilibre, il y aura disparition d'une des phases solides.

Pour $\theta > 570$ °C, les équilibres (2) et (3) interviennent.
Chacune des courbes sépare deux domaines du plan. Si on se place au dessus d'une courbe d'équilibre, on aura $Q_{r,i} = \dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > \dfrac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}} = K_i^0$. Le système évolue alors vers la gauche jusqu'à élimination de la phase solide correspondante c'est-à-dire ici de l'espèce la moins oxydée. Au dessus d'une courbe se trouve donc le domaine d'existence de l'espèce solide la plus oxydée, en dessous celui de l'espèce solide la plus réduite.
L'espèce en dessous de *AM* (Fe) doit aussi se trouver en dessous de *MB*.
L'espèce au dessus de *AM* (Fe_3O_4) se trouve également au dessus de *MC*.
On peut donc attribuer *MB* à la réaction (3) et *MC* à la réaction (2).

© Nathan, *classe prépa*



L'attribution des différents domaines est une conséquence directe de la résolution de la question précédente. Au dessus d'une courbe traduisant l'équilibre chimique se trouve le domaine d'existence de l'espèce solide la plus oxydée, en dessous celui de l'espèce solide la plus réduite.

On note le domaine de stabilité de FeO entre les courbes (2) et (3).

b.

Un point d'une droite est le point représentatif d'un système à l'équilibre chimique. On peut donc écrire que $Q_{r,i} = \frac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}} = K_i^0$.

Par définition de la constante d'équilibre thermodynamique, on a $\Delta_r G_i^0(T) + RT\ln(K_i^0(T)) = 0$.

À l'intersection de 2 droites (1) et (2) par exemple, on a $\frac{P_{H_2O,1,éq}}{P_{H_2,1,éq}} = \frac{P_{H_2O,2,éq}}{P_{H_2,2,éq}}$ donc $K_1^0 = K_2^0$ et donc $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$.

Les 3 équations de réaction ne sont pas linéairement indépendantes puisque $4 \times (1) = (2) + 3 \times (3)$:

alors $4\ \Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0 + 3\ \Delta_r G_3^0 \implies 3\ \Delta_r G_3^0 = \underbrace{4\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0}_{\text{égaux}} = 3\ \Delta_r G_1^0$ soit

$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$ et donc $K_3^0 = K_1^0 = K_2^0$ et donc

$\frac{P_{H_2O,3,éq}}{P_{H_2,3,éq}} = \frac{P_{H_2O,1,éq}}{P_{H_2,1,éq}} = \frac{P_{H_2O,2,éq}}{P_{H_2,2,éq}}$: **l'intersection est donc commune aux 3 courbes**.

Notons qu'en ce point et en ce point uniquement, les trois équilibres sont simultanés.

c.

Penser à utiliser la relation de Van't Hoff : $\frac{d}{dT}(\ln(K_i^0)) = \frac{\Delta_r H_i^0}{RT^2}$.

Pour chaque réaction, le rapport $\frac{P_{H_2O,i,éq}}{P_{H_2,i,éq}}$ correspond à K_i^0. On voit sur le graphe que, pour chaque réaction, K_i^0 est une fonction croissante de la température. On peut utiliser

© Nathan, *classe prépa*

la relation de Van't Hoff : $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln(K_i^0)) = \frac{\Delta_r H_i^0}{\mathrm{R}T^2}$ pour conclure que les réactions sont endothermiques : $\boldsymbol{\Delta_r H_i^0 > 0}$.

d. Pour chacun de ces équilibres : $\Delta_r G_i^0 = \Delta_r H_i^0 - T\Delta_r S_i^0 = -\mathrm{R}T\ln(K_i^0)$. $\Delta_r H_i^0$ étant considéré indépendant de T, il en est de même de $\Delta_r S_i^0$.

À l'équilibre chimique, $\frac{P_{\mathrm{H_2O},i}}{P_{\mathrm{H_2},i}} = K_i^0$; ce qui donne $\ln\left(\frac{P_{\mathrm{H_2O},i}}{P_{\mathrm{H_2},i}}\right) = -\frac{\Delta_r H_i^0}{\mathrm{R}T} + \frac{\Delta_r S_i^0}{R}$ soit l'expression $\frac{P_{\mathrm{H_2O},i}}{P_{\mathrm{H_2},i}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_i^0}{\mathrm{R}T} + \frac{\Delta_r S_i^0}{\mathrm{R}}\right)$.

Les courbes $\frac{P_{\mathrm{H_2O},i}}{P_{\mathrm{H_2},i}} = f(T)$ sont des portions d'exponentielles et non des droites.

en conclusion

- Si pour plusieurs équations de réaction, l'expression du quotient réactionnel est la même, *a priori*, les équilibres chimiques sont successifs.
- Pour un système hétérogène, l'ensemble des points représentatifs du système à l'équilibre chimique délimite des domaines d'existence stricte de phases condensées pures.

© Nathan, *classe prépa*

1 * 15 min

➤ Corrigé p. 170

Purification chimique du silicium
(d'après E3A)

La purification est basée sur l'oxydation, à 573 K, sous pression atmosphérique, du silicium impur par le dichlore (très pur) :

$Si(s) + 2\ Cl_2(g) = SiCl_4(g)$, équation de réaction (1) pour laquelle les tables thermodynamiques fournissent : $\Delta_r G_1^0(T) = -657\ 700 + 136T$ en $J \cdot mol^{-1}$ pour une température exprimée en Kelvin, entre 330 K et 1 680 K.

1. Calculer la constante d'équilibre K_1^0 de cette réaction à 573 K. La réaction est-elle quantitative ?

2. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le déplacement de cette réaction ? Peut-on jouer sur la pression pour favoriser l'oxydation du silicium ?

Les impuretés (telles que P, As, … ou Al, Fe, B, Ga, In, …) présentes dans le silicium de départ peuvent être inertes vis à vis du dichlore (cas de Al et de Fe), ou donner des chlorures qui passent en phase gazeuse. Le tableau ci-dessous fournit les températures d'ébullition de $SiCl_4$ et de quelques chlorures :

Chlorure	$SiCl_4$	PCl_5	$AsCl_5$	BCl_3	$GaCl_3$	$InCl_3$
$T_{éb}$**(K)** (**P = 1 bar**)	330	435	403	286	474	873

3. Proposer une technique chimique simple permettant d'éliminer la plupart des impuretés présentes (justifier votre réponse).

La régénération du silicium liquide est réalisée par réduction de $SiCl_4$ par le dihydrogène gazeux à 1 773 K sous 1 bar dans un tube chaud réfractaire :

$SiCl_4(g) + 2\ H_2(g) = Si(\ell) + 4\ HCl(g)$,

équation de réaction (2) pour laquelle les tables thermodynamiques fournissent :

$\Delta_r G_2^0(T) = 334\ 500 - 204T$ en $J \cdot mol^{-1}$ pour une température exprimée en Kelvin, supérieure à 1 683 K.

4. Justifier le choix de cette température élevée et calculer l'enthalpie libre standard à 1 773 K. La réaction est-elle quantitative à cette température ?

5. Est-il judicieux de réaliser cette réduction sous pression réduite (justifier votre réponse) ?

2 * 20 min

➤ Corrigé p. 171

Décomposition thermique du gypse
(d'après CCP)

La décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $CaSO_4(s)$) en présence de sable (constitué de silice $SiO_2(s)$) conduit au silicate de calcium $CaSiO_3(s)$. Le ciment Portland peut être obtenu par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés (1) et (2) :

$$CaSO_4(s) + SiO_2(s) = CaSiO_3(s) + SO_3(g) \quad (1)$$

$$2\ SO_3(g) = 2\ SO_2(g) + O_2(g) \quad (2)$$

À T = 1 400 K, les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) sont respectivement $K_1^0 = 0{,}95$ et $K_2^0 = 400$.

1. a. Calculer la variance du système lorsque les deux équilibres sont réalisés.

b. Que devient la variance si on effectue la décomposition en partant uniquement de $CaSO_4(s)$ et de $SiO_2(s)$? Quelle est la conséquence de ce résultat sur les pressions partielles des gaz, à l'équilibre chimique, si la température est fixée ?

c. Toujours en partant uniquement de $CaSO_4(s)$ et de $SiO_2(s)$, exprimer K_1^0 et K_2^0 en fonction des seules pressions partielles P_{SO_3} et P_{SO_2} à l'équilibre et de la pression standard P^0.

d. En déduire alors les valeurs de P_{SO_3}, P_{O_2} et P_{SO_2} à l'équilibre à 1 400 K.

2. Dans un récipient de volume fixé V = 10,0 L, initialement vide, on introduit 1,00 mol de $CaSO_4(s)$ et 1,00 mol de $SiO_2(s)$ à la température T = 1 400 K maintenue constante. On constate que les solides $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$ sont présents à l'équilibre.

a. Calculer à l'équilibre les avancements respectifs ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2) et en déduire les quantité de matière en $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$ présents à l'équilibre.

b. Quel est l'effet d'un ajout de $CaSO_4(s)$ sur l'équilibre du système ?

3. On augmente le volume du réacteur en maintenant la température fixée à 1 400 K. À partir de quelle valeur du volume observera-t-on la décomposition totale de 1,00 mol de $CaSO_4(s)$ et 1,00 mol de $SiO_2(s)$ à 1 400 K ?

© Nathan, *classe prépa*

4. À 1 400 K, le gypse peut aussi se décomposer en oxyde de calcium selon la réaction (3) de constante d'équilibre $K_3^0 = 7 \cdot 10^{-6}$:

$$CaSO_4(s) = CaO(s) + SO_3(g) \qquad (3)$$

a. Exprimer l'affinité chimique de la réaction (3).

b. La calculer dans les conditions de la question 2. $CaO(s)$ se forme-t-il ?

3 ** 30 min

➤ *Corrigé p. 172*

Du dioxyde de soufre aux oléums (d'après ESIM)

Cet exercice fait suite à l'exercice 1 du chapitre 4. On étudie l'équilibre homogène gazeux :

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) = 2\ SO_3(g)$$

pour lequel $\Delta_r G^0 = -198 + 187 \cdot 10^{-3} T$ en $kJ \cdot mol^{-1}$ pour T en K.

Les industriels travaillent vers 430 °C, sous $P = 1{,}0$ bar, avec du dioxygène apporté par l'air en quantité stœchiométrique 2 SO_2 pour 1 O_2. Nous allons interpréter ces choix.

1. Préciser la variance du système dans les deux cas suivants :

a. L'équilibre est réalisé en partant de dioxygène pur et de dioxyde de soufre en proportions stœchiométriques ;

b. Le dioxygène pur est remplacé par l'air (modèle chimique : 20 % de O_2 et 80 % de N_2) ;

c. En déduire les paramètres à choisir pour définir l'équilibre.

2. Choix de la composition

a. Partons de λ mol de O_2 pur et de $1 - \lambda$ mol de SO_2. Dresser un bilan d'avancement de réaction et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre de composition λ, l'avancement ξ, la constante d'équilibre $K^0(T)$ et la pression totale P.

b. À T et P fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?

c. Si nous supposons que nous partons désormais des proportions stœchiométriques, 2 moles de SO_2 pour 1 mole de O_2, et que l'équilibre est atteint, quelle est l'influence d'un ajout de diazote à T et P fixées sur l'état d'équilibre ?

d. Conclure à ce niveau sur la meilleure composition théorique du mélange initial. Comment comprendre alors les choix industriels ?

3. Choix de la température

a. Du point de vue thermodynamique, faut-il travailler à basse température ou à haute température ?

b. Même question du point de vue cinétique.

c. Comment peut-on interpréter le choix industriel ?

d. Si la réaction se fait sous contrôle thermodynamique dans les proportions 2 mol de SO_2 et 5 mol d'air, calculer la constante d'équilibre à 430 °C, puis le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, sous une pression de 1,0 bar.

e. En réalité, en l'absence de catalyseur, on ne dépasse pas un taux de conversion de 1 %. Il est nécessaire de laisser le mélange au contact du catalyseur sur une durée de l'ordre de deux minutes pour atteindre le taux de conversion du **d.**, ce qui fixe le temps de séjour du mélange dans le réacteur. Si l'on avait choisi de travailler à 300 °C, la durée de séjour devrait-elle être plus courte ou plus longue que deux minutes ?

4. Choix de la pression

a. Préciser, en justifiant quantitativement votre réponse, l'influence de la pression sur l'équilibre étudié.

b. Comment interpréter alors le choix de la pression atmosphérique par les industriels ?

4 ** 25 min

➤ *Corrigé p. 173*

L'ammoniac (d'après Centrale)

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

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g).$$

1. Définir et calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.

2. On donne l'expression de l'enthalpie libre standard pour la transformation précédente, exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$: $\Delta_r G^0(T) = -91{,}9 + 0{,}198T$ avec T en Kelvin.

a. Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

© Nathan, *classe prépa*

b. Donner l'expression de l'affinité chimique $\mathcal{A}$ de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à la température T, en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, de la pression totale P et des quantités de matière de chacun des constituants.

c. Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.

d. On réalise la synthèse à température T et à pression P fixées, à partir d'un mélange de H_2 et de N_2. On notera x_{N_2} la fraction molaire initiale en diazote du mélange. Déterminer la valeur de x_{N_2} qui permet d'atteindre la plus grande fraction molaire en ammoniac à l'équilibre. À quel mélange initial correspond cette fraction molaire ?

5 ** 25 min

➤ *Corrigé p. 174*

Élaboration de la poudre de tungstène métallique (d'après Centrale)

La réduction du trioxyde de tungstène WO_3 par le dihydrogène est le procédé le plus utilisé pour élaborer de la poudre de tungstène métallique avec un haut degré de pureté.

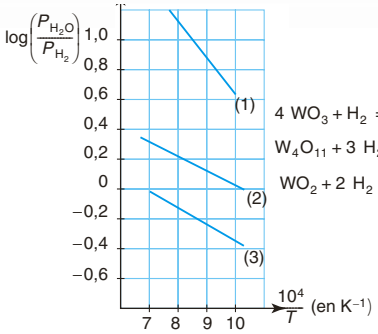
La réduction du trioxyde de tungstène WO_3 en métal W se fait par l'intermédiaire de deux oxydes W_4O_{11} et WO_2 selon les trois équations de réaction :

$$4\ WO_3(s) + H_2(g) = W_4O_{11}(s) + H_2O(g) \quad (1)$$

$$W_4O_{11}(s) + 3\ H_2(g) = 4\ WO_2(s) + 3H_2O(g) \quad (2)$$

$$WO_2(s) + 2\ H_2(g) = W(s) + 2\ H_2O(g) \quad (3)$$

Les opérations se produisent dans un four électrique, dit « à passage » dans lequel on observe un double mouvement : le dihydrogène très pur et très sec à l'entrée, en large excès, passe à contre-courant sur la matière disposée dans des nacelles métalliques qui circulent en sens inverse. Les réactions se font sous la pression atmosphérique. Les contraintes thermodynamiques et cinétiques conduisent à mener les opérations entre 700 et 1 200 °C. Dans ce domaine de température, le métal et ses oxydes sont tous solides et non miscibles. Le dihydrogène et l'eau sont considérés comme des gaz parfaits. Le diagramme ci-après est le diagramme d'équilibre de ce système dans le domaine de température cité. On appliquera l'approximation d'Ellingham.



$$4\ WO_3 + H_2 = W_4O_{11} + H_2O \quad (1)$$

$$W_4O_{11} + 3\ H_2 = 4\ WO_2 + 3\ H_2O \quad (2)$$

$$WO_2 + 2\ H_2 = W + 2\ H_2O \quad (3)$$

(1) $\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = -\frac{2\,468}{T} + 3{,}15$

avec (2) $\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = -\frac{817}{T} + 0{,}880$

(3) $\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = -\frac{1\,111}{T} + 0{,}845$

1. Calculer les nombres (degrés) d'oxydation de l'élément tungstène dans le métal et ses oxydes. Justifier que chaque étape est une réduction par le dihydrogène.

2. a. Dans le domaine de température proposé, les équilibres sont-ils successifs ou simultanés ? Justifier la réponse.

b. Noter sur le diagramme les domaines d'existence des différents solides en justifiant l'attribution.

3. On s'intéresse à la dernière étape uniquement, c'est-à-dire la transformation d'équation de réaction

$$WO_2(s) + 2H_2(g) = W(s) + 2H_2O(g) \quad (3)$$

menée à 1 000 °C.

a. Évaluer, dans le domaine de température proposé, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^0(T)$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^0$ de la réaction (3). Commenter le signe de $\Delta_r H_3^0$ et la faible valeur de $\Delta_r S_3^0$.

b. Calculer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_3^0 à 1 000 °C. Commenter.

c. Donner une condition sur le rapport des pressions partielles en eau et en dihydrogène pour que la réaction se produise dans le sens souhaité. Justifier alors l'intérêt de l'excès de dihydrogène et de la technique dite à contre-courant. Cette conduite opératoire convient-elle également aux deux autres transformations ? Quel traitement doit subir le dihydrogène en excès avant chaque passage dans le four et avant d'y être réinjecté ?

© Nathan, *classe prépa*

6 *** 25 min

➤ *Corrigé p. 175*

Métallurgie du cuivre (d'après ESIM)

Le principal minerai de cuivre est le chalcopyrite $CuFeS_2$. Après divers traitements, on obtient la matte-blanche constituée de sulfure cuivreux Cu_2S accompagné d'un peu d'oxyde cuivreux Cu_2O. Le cuivre métallique s'obtient par une transformation modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$2\ Cu_2O(s) + Cu_2S(s) = SO_2(g) + 6\ Cu(s).$$

pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard de réaction :
$\Delta_r G^0(T) = 119\ 900 - 140{,}2\ T$ en $J \cdot mol^{-1}$ pour T en K.

1. Déterminer la variance de ce système.

2. Établir la loi $P_{SO_2,\,éq} = f(T)$ et préciser l'allure de la courbe.

3. Quelle est la température d'inversion T_i de la transformation étudiée ? Quelles conditions de pression et de température doit-on choisir pour favoriser l'obtention du cuivre métallique ?

4. On part d'un système à l'équilibre à T_i. On étudie l'influence simultanée d'une variation de température $(dT > 0)$ et de pression $(dP > 0)$.

a. Calculer la variation élémentaire de l'affinité chimique.

b. Dans quel cas l'équilibre ne subira-t-il aucune évolution ? Pouvait-on prévoir ce résultat directement ?

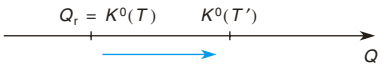
© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **b.** Le système est à l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. La modification d'un paramètre du système doit modifier Q_r ou K^0 pour qu'une évolution du système soit possible.

2 Réponse **a.** Seule la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique peut être modifiée.

3 Énoncé de la loi de Van't Hoff : « Une élévation de température, à pression et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens endothermique de la réaction. »
Prenons, par exemple, une réaction endothermique. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est positive et donc $\frac{d(\ln K^0(T))}{dT} > 0$. Plaçons nous à une température T' supérieure à T, alors $K^0(T') > K^0(T)$.
Comme le quotient réactionnel n'a pas changé, nous avons alors $Q_r < K^0(T')$; le système évolue dans le sens direct jusqu'à un nouvel équilibre lorsque $Q_r = K^0(T')$ (sauf si, bien sûr, il y a rupture d'équilibre).



Vice-versa, si la réaction est exothermique, une élévation de température entraînera une évolution du système dans le sens indirect.

4 Énoncé de la loi de Le Châtelier : « Une augmentation de pression, à température et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le milieu. »
On considère un système hétérogène contenant des constituants gazeux pour lequel la transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$\sum_i \nu_i M_i = 0.$$

Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\nu_i} \prod_{i,\,\text{gaz}} \left(\frac{P_i}{P^0}\right)^{\nu_i}$$

$$= \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\nu_i} \prod_{i,\,\text{gaz}} \left(\frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}\right)^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}}}.$$

Le système est à l'équilibre, $Q_r = K^0(T)$. On augmente alors la pression du système mais la température du système n'étant pas modifiée, la valeur de $K^0(T)$ est la même :

- si $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} > 0$, Q_r augmente, $Q_r' > K^0(T)$ et le système évolue dans le sens indirect,
- si $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} < 0$, Q_r diminue, $Q_r' < K^0(T)$ et le système évolue dans le sens direct,
- si $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} = 0$, Q_r est inchangé : il n'y a pas de modification de l'état du système.

L'évolution du système se fait toujours dans le sens correspondant à $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} < 0$, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse.

Savoir appliquer le cours

1 a. $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} = 2 - 1 = 1 > 0$, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens indirect. Cette évolution du système entraîne un déplacement de l'équilibre chimique, les pressions partielles des gaz pouvant prendre des valeurs aussi petites que nécessaires.
$\Delta_r H^0 > 0$, une augmentation de température entraîne une évolution du système dans le sens direct. Cette évolution du système peut entraîner une rupture de l'équilibre avec la disparition du carbone graphite.

b. $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} = 2 - 1 - 2 = -1 < 0$, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens direct.
$\Delta_r H^0 < 0$, une augmentation de température entraîne une évolution du système dans le sens indirect.
Ces évolutions du système entraînent un déplacement de l'équilibre chimique, les pressions partielles des gaz pouvant prendre des valeurs aussi petites que nécessaires.

c. $\sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_{i,\,\text{gaz}} = -1 < 0$, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens direct. Cette évolution du système peut entraîner une rupture de l'équilibre avec la disparition du métal cuivre.

© Nathan, *classe prépa*

$\Delta_r H^0 < 0$, une augmentation de température entraîne une évolution du système dans le sens indirect. Cette évolution du système peut entraîner une rupture de l'équilibre avec la disparition du chlorure de cuivre (I)(s).

d. $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} = 2 - 1 - 1 = 0$, une augmentation de pression n'a aucun effet sur l'équilibre chimique.
$\Delta_r H^0 > 0$, une augmentation de température entraîne une évolution du système dans le sens direct. Cette évolution du système entraîne un déplacement de l'équilibre chimique, les pressions partielles des gaz pouvant prendre des valeurs aussi petites que nécessaires.

2 **a.** $\Delta_r H^0 < 0$, une augmentation de température entraîne une évolution du système dans le sens indirect. La synthèse du méthanol est favorisée à basse température.

b. $\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} = 1 + 1 - 1 - 3 = -2 < 0$, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens direct.
La synthèse du méthanol est favorisée à haute pression.

3 On a deux équilibres homogènes en phase gaz qui peuvent, *a priori*, exister simultanément.

4 Si toutes les phases solides sont présentes, on peut écrire : $Q_{r,\ 1,\ \text{éq}} = \dfrac{P_{CO_2}}{P^0} = K_1^0$

et $Q_{r,\ 2,\ \text{éq}} = \dfrac{\left(\dfrac{P_{CO}}{P^0}\right)^2}{\left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)} = K_2^0$. Il semble possible de déterminer la composition du système à l'équilibre chimique. Les deux équilibres ne seront possibles simultanément que si les quantités de matière initiales le permettent.

5 Le quotient réactionnel à la même expression pour les deux équations de réaction : $Q_r = \dfrac{P_{CO_2}}{P^0}$. Si à la température fixée, $K_1^0(T) = K_2^0(T)$, ce qui serait extraordinaire, alors les deux équilibres sont simultanés. En général, ils sont successifs.

© Nathan, *classe prépa*

S'entraîner

1 **1.** Calculons $\Delta_r G_1^0(573)$.
A.N. :
$\Delta_r G_1^0(573) = -657\,700 + 136 \times 573 = -579\,772$
$= -579{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Or, $\Delta_r G^0(T) + RT\ln(K^0(T)) = 0$,
$K^0(T) = \exp\dfrac{-(\Delta_r G^0(T))}{RT}$.
A.N. : $K_1^0(T) = \exp\left(\dfrac{579\,772}{8{,}314 \times 573}\right)$;
soit $\boldsymbol{K_1^0(T) \approx 7 \cdot 10^{52}}$. **La réaction peut être considérée comme quantitative**.

2. $\Delta_r G_1^0(T)$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. L'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température et par identification, on a $\Delta_r H_1^0 = -657\,700\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est donc exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température, à pression et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens indirect.
Il faut donc travailler à basse température pour favoriser cette réaction.

$\sum_{i,\text{ gaz}} \nu_{i,\text{ gaz}} = 1 - 2 = -1 < 0$, d'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens direct.
La réaction d'oxydation du silicium est favorisée à haute pression.

3. À température ambiante soit 293 K, le trichlorure de bore est déjà éliminé du milieu réactionnel liquide. On peut réaliser une distillation fractionnée. On recueille la première fraction qui distille vers 330 K et qui contient le tétrachlorure de silicium et on stoppe la distillation. Les impuretés resteront dans le résidu dans le ballon.

4. $\Delta_r G_2^0(T)$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. L'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température et par identification, on a $\Delta_r H_2^0 = 334\,500\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est donc endothermique.
D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température, à pression et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens direct. Il faut donc

travailler à haute température pour favoriser cette réaction d'où le choix de 1 773 K.

Calculons $\Delta_r G_2^0(1\,773)$.

A.N. : $\Delta_r G_2^0(1773) = 334\,500 - 204 \times 1\,773$
$= -27\,192\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Or, $\Delta_r G^0(T) + RT\ln(K^0(T)) = 0$,

$K^0(T) = \exp\left(\dfrac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$.

A.N. : $K_2^0(T) = \exp\left(\dfrac{27\,192}{8{,}314 \times 1\,773}\right)$; soit $\boldsymbol{K_1^0(T) \approx 6{,}3}$.

La réaction n'est pas quantitative.

5. $\sum_{i,\ \text{gaz}} \nu_{i,\ \text{gaz}} = 4 - 1 - 2 = 1 > 0$, d'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens indirect.

La régénération du silicium est favorisée à basse pression. **Il est donc judicieux de travailler sous pression réduite**.

2 **1. a.** Pour les deux équilibres simultanés, on a six constituants, il faut donc connaître six paramètres intensifs de composition et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit huit en tout.

Chaque solide compte pour une phase et on est aussi en présence d'une phase homogène gazeuse. Dans chacune des phases, la somme des fractions molaires des constituants vaut 1 ce qui conduit à quatre relations. Par ailleurs, à l'équilibre chimique, on peut écrire que $Q_r = K^0(T)$, les deux équilibres étant simultanés, cela rajoute deux relations soit six relations en tout.

Le calcul de la variance donne $v = 8 - 6 = 2$ soit $\boldsymbol{v = 2}$. La donnée de la pression et de la température permet de déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre chimique.

b. Si le réacteur ne contient initialement ni SO_2, ni O_2, la stoechiométrie de la réaction (2) impose $P_{SO_2} = 2P_{O_2}$. Cette relation supplémentaire entre ces paramètres intensifs réduit la variance d'une unité : $v = 1$. On peut alors dire qu'à température fixée, les paramètres intensifs du système à l'équilibre chimique sont parfaitement déterminés : **les pressions partielles des gaz sont fixées par le choix de la valeur de T.**

c. À l'équilibre chimique du système : $\boldsymbol{K_1^0 = \dfrac{P_{SO_3}}{P^0}}$ et

$$K_2^0 = \frac{\left(\dfrac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2\left(\dfrac{P_{O_2}}{P^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2} = \frac{\left(\dfrac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2\left(\dfrac{1}{2}\dfrac{P_{SO_2}}{P^0}\right)}{\left(\dfrac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{K_2^0 = \frac{(P_{SO_2})^3}{2(P_{SO_3})^2 P^0}}.$$

d. Alors : $P_{SO_3} = K_1^0 P^0 \Longrightarrow \boldsymbol{P_{SO_3} = 0{,}95\ \text{bar}}$.

On en déduit $P_{SO_2} = \sqrt[3]{2P^0 K_2^0 (P_{SO_3})^2}$.

A.N. : $P_{SO_2} = \sqrt[3]{2 \times 1 \times 400 \times (0{,}95)^2} \Longrightarrow \boldsymbol{P_{SO_2} = 8{,}97\ \text{bar}}$

et donc $P_{O_2} = \dfrac{1}{2}P_{SO_2} \Longrightarrow \boldsymbol{P_{O_2} = 4{,}49\ \text{bar}}$.

2. Le tableau d'avancement pour les deux équilibres simultanés s'écrit :

En mol	$CaSO_4$(s)	SiO_2(s)	$CaSiO_3$(s)	SO_3(g)	SO_2(g)	O_2(g)	Total gaz
Initial	1	1	0	0	0	0	0
Équilibre	$1-\xi_1$	$1-\xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$	$2\xi_2$	ξ_2	$\xi_1+\xi_2$

a. En utilisant la loi des gaz parfaits on peut écrire :

$P_{O_2} = \dfrac{\xi_2 RT}{V}$ et $P_{SO_3} + P_{SO_2} = \dfrac{\xi_1 RT}{V}$; ce qui permet de calculer les avancements à l'équilibre : $\xi_2 = \dfrac{P_{O_2}V}{RT}$

et $\xi_1 = \dfrac{(P_{SO_3} + P_{SO_2})V}{RT}$.

A.N. : $\xi_2 = \dfrac{4{,}49 \times 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \times 1\,400} \Longrightarrow \boldsymbol{\xi_2 = 0{,}39\ \text{mol}}$;

$\xi_1 = \dfrac{(0{,}95 + 8{,}97)10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \times 1\,400} \Longrightarrow \boldsymbol{\xi_1 = 0{,}85\ \text{mol}}$.

b. $CaSO_4$ est un solide, son ajout **n'a aucune influence sur l'équilibre** (du moment qu'il est présent), son activité vaut 1, quelle que soit la quantité de matière présente. Les quotients réactionnels, après introduction de $CaSO_4$, sont inchangés, ils restent égaux aux constantes d'équilibre thermodynamiques.

3. La disparition des solides se produit lorsque $\xi_1 = 1{,}00$ mol. La température est la même donc les valeurs des constantes d'équilibre n'ont pas changé et les pressions partielles sont celles calculées au **1.d**.

On trouve le volume limite à partir de

$P_{SO_3} + P_{SO_2} = \dfrac{\xi_1 RT}{V}$ soit $V_{\text{limite}} = \dfrac{\xi_1 RT}{P_{SO_3} + P_{SO_2}}$.

A.N. : $V_{\text{limite}} = \dfrac{1 \times 8{,}314 \times 1\,400}{(0{,}95 + 8{,}97) \cdot 10^5} = 1{,}17 \cdot 10^{-2}\ \text{m}^3$:

$\boldsymbol{V_{\text{limite}} = 11{,}7\ \text{L}}$.

4. a. $\mathcal{A}_3 = RT\ln\left(\dfrac{K_3^0}{Q_{r,3}}\right) = RT\ln\left(\dfrac{K_3^0}{\left(\dfrac{P_{SO_3}}{P^0}\right)}\right)$.

b. Dans les conditions du 2, $P_{SO_3} = 0{,}95$ bar

soit $\mathcal{A}_3 = RT\ln\left(\dfrac{K_3^0}{\left(\dfrac{P_{SO_3}}{P^0}\right)}\right) = 8{,}314 \times 1\,400\ln\left(\dfrac{7 \cdot 10^{-6}}{0{,}95}\right)$

$= -137\,560\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$\mathcal{A}_3 = -137{,}6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\mathcal{A}_3 < 0$: le système évolue dans le sens indirect ; **on ne forme pas de CaO(s)**.

© Nathan, *classe prépa*

3 **1. a.** Il y a trois constituants, il faut donc connaître trois paramètres intensifs de composition : x_{SO_2}, x_{O_2} et x_{SO_3} et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit cinq paramètres intensifs en tout.
Dans la phase homogène gazeuse, la somme des fractions molaires des constituants vaut 1 ce qui conduit à une relation. Par ailleurs, à l'équilibre chimique, on peut écrire que $Q_r = K^0(T)$ et si on part de dioxygène pur et de dioxyde de soufre, les proportions étant stœchiométriques, à l'équilibre chimique on peut écrire $x_{SO_2} = 2x_{O_2}$ puisque les réactifs restent dans les proportions stœchiométriques. Cela rajoute deux relations, il y a donc trois relations entre paramètres intensifs en tout.
Le calcul de la variance donne $\boldsymbol{v = 5 - 3 = 2}$. Le système est divariant.
b. Si l'oxygène pur est remplacé par de l'air, on rajoute un constituant (le diazote). Il y a maintenant un paramètre intensif de composition supplémentaire à connaître x_{N_2}, soit six paramètres intensifs en tout.
Traduisons les conditions initiales imposées par l'expérimentateur :

	$2\,SO_2(g)$	$+\ O_2(g)$	$=\ 2\,SO_3(g)$	quantité de diazote (en mol)
E.I.(mol)	$2a$	a		$4a$
E.F.(mol)	$2a - 2\xi$	$a - \xi$	2ξ	$4a$

À l'équilibre chimique, en plus de $Q_r = K^0(T)$, deux relations supplémentaires entre paramètres intensifs peuvent être écrites :

$$x_{SO_2} = 2x_{O_2} \text{ et } x_{N_2} = 2(x_{SO_2} + x_{SO_3}).$$

Il y a donc quatre relations entre paramètres intensifs en tout. Le calcul de la variance donne $\boldsymbol{v = 6 - 4 = 2}$. Le système est toujours divariant.
c. On peut choisir, *a priori*, la température et la pression totale du système.

2. a.

	$2\,SO_2(g)$	$+\ O_2(g)$	$=\ 2\,SO_3(g)$	$n_{tot\ gaz}$
E.I. (mol)	$1 - \lambda$	λ		1
E.F. (mol)	$1 - \lambda - 2\xi$	$\lambda - \xi$	2ξ	$1 - \xi$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.

$$\text{Or, } Q_r = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2} = \frac{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_T}\right)^2 P^0}{\left(\frac{n_{O_2}}{n_T}\right)\left(\frac{n_{SO_2}}{n_T}\right)^2 P}$$

$$= \frac{(n_{SO_3})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{SO_2})^2 P} = \frac{(2\xi)^2(1-\xi)P^0}{(\lambda-\xi)(1-\lambda-2\xi)^2 P}$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{\frac{(2\xi)^2(1-\xi)P^0}{(\lambda-\xi)(1-\lambda-2\xi)^2 P} = K^0(T)}$$

b. On considère le quotient réactionnel comme une fonction des variables ξ et λ car P est constante et on différencie le logarithme népérien de Q_r.

$$d(\ln(Q_r)) = \frac{2d\xi}{\xi} - \frac{d\xi}{(1-\xi)} + \frac{d\xi}{(\lambda-\xi)} + \frac{4d\xi}{(1-\lambda-2\xi)} - \frac{d\lambda}{(\lambda-\xi)} + \frac{2d\lambda}{(1-\lambda-2\xi)}$$

Le système est à l'équilibre chimique à pression et température fixées. Dans ces conditions, Q_r est une constante valant K^0, la différentielle de $\ln(Q_r)$ est donc nulle.
On cherche la valeur de λ pour laquelle ξ est maximal, $d\xi$ est donc nul.

$$\left.\begin{array}{l} d(\ln(Q_r)) = 0 \\ d\xi = 0 \end{array}\right\} \Longleftrightarrow -\frac{d\lambda}{(\lambda-\xi)} + \frac{2d\lambda}{(1-\lambda-2\xi)} = 0$$

$$\Longleftrightarrow -(1-\lambda-2\xi) + 2(\lambda-\xi) = 0$$

$$\Longleftrightarrow 3\lambda - 1 = 0.$$

Il vient $\lambda = \frac{1}{3}$. Ce qui correspond à des proportions stœchiométriques.

ξ est maximal pour $\lambda = \frac{1}{3}$.

c. Avant l'ajout isobare de diazote, on a

$$\frac{(n_{SO_3})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{SO_2})^2 P} = K^0.$$

L'ajout de diazote modifie la quantité de matière totale en phase gaz, le numérateur augmente. Le quotient réactionnel, après perturbation, est plus grand que K^0, le système évolue dans le sens indirect.

L'ajout isobare de diazote est défavorable à la synthèse du trioxyde de soufre.

d. Le meilleur choix pour la composition initiale est un mélange stœchiométrique de dioxyde de soufre et de dioxygène pur.
Le fait de travailler avec de l'air plutôt que du dioxygène pur diminue les coûts de production (l'air est gratuit) et améliore la sécurité des installations.

3. a. $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est exothermique ; d'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température, à pression et composition constantes, entraîne une évolution du système dans le sens indirect.

Il faut donc travailler à basse température.

b. D'un point de vue cinétique, pour la majorité des réactions, d'après la loi d'Arrhénius, **une élévation de la température augmentera la vitesse de la transformation**.

c. L'industriel cherche à concilier thermodynamique et cinétique en optimisant le rendement horaire. La température choisie est un compromis.

© Nathan, *classe prépa*

d. À 430 °C,
$\Delta_r G^0 = -198 + 187 \cdot 10^{-3}(430 + 273) = -67\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
$\boldsymbol{K^0 = 8{,}8 \cdot 10^4}$.
5 moles d'air correspondent à 1 mole de dioxygène et 4 moles de diazote.

	$2\,SO_2(g)$	$+\ O_2(g)$	$=\ 2\,SO_3(g)$	$N_2(g)$	$n_{tot\ gaz}$
E.I. (mol)	2	1	0	4	7
E.F. (mol)	$2-2\xi$	$1-\xi$	2ξ	4	$7-\xi$

À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.

$$\text{Or, } Q_r = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2} = \frac{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_T}\right)^2 P^0}{\left(\frac{n_{O_2}}{n_T}\right)\left(\frac{n_{SO_2}}{n_T}\right)^2 P}$$

$$= \frac{(n_{SO_3})^2 n_T P^0}{(n_{O_2})(n_{SO_2})^2 P} = \frac{(2\xi)^2(7-\xi)P^0}{(1-\xi)(2-2\xi)^2 P}$$

$$\Longleftrightarrow \frac{(\xi)^2(7-\xi)P^0}{(1-\xi)^3 P} = K^0(T).$$

$K^0 \gg 1$, on suppose que $\xi \approx 1$.

$$\text{Il vient } \frac{6P^0}{(1-\xi)^3 P} = K^0(T) \Longleftrightarrow (1-\xi)^3 = \frac{6P^0}{PK^0(T)}$$

$$\Longleftrightarrow (1-\xi) = \sqrt[3]{\frac{6P^0}{PK^0(T)}}.$$

$$\text{D'où, } \xi = 1 - \sqrt[3]{\frac{6P^0}{PK^0(T)}}\ ;$$

A.N. : $\boldsymbol{\xi = 0{,}96}$ **mol.** L'hypothèse sur ξ est vérifiée.

Le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est de 96 %.

e. Si on diminue la température, on diminue la vitesse de transformation.
À 300 °C, la durée de séjour devrait être **plus longue**.

4. a. $\sum_{i,\,gaz} \nu_{i,\,gaz} = 2 - 1 - 2 = -1 < 0$, d'après la loi de Le Châtelier, une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens direct.
La synthèse du trioxyde de soufre est favorisée à **haute pression**.

b. Le taux de conversion étant déjà très bon à la pression atmosphérique, il est inutile de travailler à des pressions plus élevées ce qui rendrait le procédé beaucoup plus coûteux.

4 1. La variance est le nombre de paramètres intensifs dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur pour que l'état d'équilibre du système soit parfaitement défini.

Il y a trois constituants, il faut donc connaître trois paramètres intensifs de composition : x_{N_2}, x_{H_2} et x_{NH_3} et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit cinq paramètres intensifs en tout.
Dans la phase homogène gazeuse, la somme des fractions molaires des constituants vaut 1 ce qui conduit à une relation. Par ailleurs, à l'équilibre chimique, on peut écrire que $Q_r = K^0(T)$. Il y a donc deux relations entre paramètres intensifs en tout.
Le calcul de la variance donne $v = 5 - 2 = 3$. **Le système est trivariant**. La donnée de la pression et de la température n'est pas suffisante pour déterminer les paramètres intensifs du système à l'équilibre chimique.

2. a. $\Delta_r H^0 = -91{,}9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, la réaction est exothermique ; d'après la relation de Van't Hoff $\frac{d\ln(K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$, une élévation de température entraînera une diminution de la valeur de K^0.
Le système était à l'équilibre chimique, $Q_r = K^0(T)$; après perturbation, Q_r est plus grand que $K^0(T')$, le système évolue dans le sens indirect.
La synthèse de l'ammoniac est favorisée à **basse température**.

b.
$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}\right)$$

$$= -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{\left(\frac{n_{NH_3}P}{n_T P^0}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}P}{n_T P^0}\right)\left(\frac{n_{H_2}P}{n_T P^0}\right)^3}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT\ln\left(\frac{(n_{NH_3})^2(n_T)^2(P^0)^2}{n_{N_2}(n_{H_2})^3(P)^2}\right)}$$

c. Le système est à l'équilibre, $\mathcal{A} = 0$. On augmente la pression du système. Après perturbation, l'affinité du système devient positive, le système évolue dans le sens direct.
La synthèse de l'ammoniac est favorisée à **haute pression**.

d. À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$.

$$\text{Or, } Q_r = \frac{(n_{NH_3})^2(n_T)^2(P^0)^2}{n_{N_2}(n_{H_2})^3(P)^2} = \frac{(x_{NH_3})^2(P^0)^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3(P)^2}$$

$$\Longleftrightarrow \frac{(x_{NH_3})^2(P^0)^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3(P)^2} = K^0.$$

On considère le quotient réactionnel comme une fonction des variables x_i car P est constante et on différencie le logarithme népérien de Q_r.

$$d(\ln(Q_r)) = \frac{2\,dx_{NH_3éq}}{x_{NH_3éq}} - \frac{dx_{N_2éq}}{x_{N_2éq}} - \frac{3\,dx_{H_2éq}}{x_{H_2éq}}$$

© Nathan, *classe prépa*

Le système est à l'équilibre chimique à pression et température fixées. Dans ces conditions, Q_r est une constante valant K^0, la différentielle de $\ln(Q_r)$ est donc nulle.

On cherche la valeur de x_{N_2} pour laquelle $x_{NH_3éq}$ est maximal, $dx_{NH_3éq}$ est donc nul.

$$\left.\begin{array}{l} d(\ln(Q_r)) = 0 \\ dx_{NH_3éq} = 0 \end{array}\right\} \Longleftrightarrow -\frac{dx_{N_2éq}}{x_{N_2éq}} - \frac{3\,dx_{H_2éq}}{x_{H_2éq}} = 0$$

$$\Longleftrightarrow x_{H_2éq}\,dx_{N_2éq} + 3x_{N_2éq}\,dx_{H_2éq} = 0.$$

Or, $x_{NH_3éq} + x_{N_2éq} + x_{H_2éq} = 1$

$\Longleftrightarrow dx_{NH_3éq} + dx_{N_2éq} + dx_{H_2éq} = 0$

soit avec $dx_{NH_3éq} = 0$, $dx_{N_2éq} + dx_{H_2éq} = 0$.

Il vient donc :

$x_{H_2éq}\,dx_{N_2éq} - 3x_{N_2éq}\,dx_{N_2éq} = 0 \Longleftrightarrow x_{H_2éq} - 3x_{N_2éq} = 0.$

À l'équilibre chimique, le dihydrogène et le diazote doivent être dans les proportions stœchiométriques, cela n'est possible que s'ils ont été introduits en proportions stœchiométriques.

$x_{NH_3éq}$ est maximal pour un mélange initial dans les proportions stœchiométriques.

5 **1.** Dans le métal, l'élément tungstène est au degré d'oxydation 0.

Dans les composés étudiés, le degré d'oxydation de l'élément oxygène est -2.

Dans WO_3, on a $n_{ox}(W) + 3(-2) = 0$, soit $n_{ox}(W) = VI$.

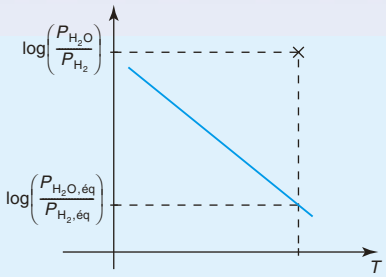
Dans WO_2, on a $n_{ox}(W) + 2(-2) = 0$, soit $n_{ox}(W) = IV$.

Dans W_4O_{11}, on a $4n_{ox}(W) + 11(-2) = 0$, soit $n_{ox}(W) = \frac{11}{2}$. W_4O_{11} est un oxyde mixte composé de WO_3 et de WO_2 dans un rapport trois pour un.

Pour les trois réactions, les nombres d'oxydation de l'élément tungstène diminuent. **Il s'agit bien de réduction**.

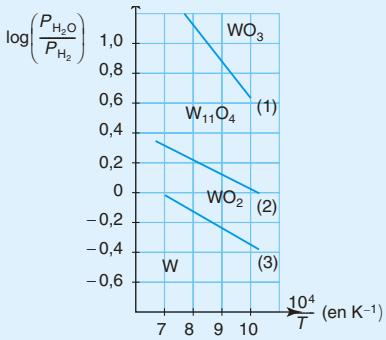
2. a. Les courbes fournies donnent $\frac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}} = f(T)$ pour chacune des équations de réaction. Si les équilibres étaient simultanées, il existerait, dans le domaine de température considéré, une température pour laquelle $\frac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}}$ prendrait la même valeur pour chacune des équations de réaction : les droites seraient concourantes ce qui n'est pas le cas ici. **Les équilibres sont donc successifs**.

b. Les courbes séparent deux domaines du plan.



À température fixée, si on se place au dessus d'une courbe d'équilibre chimique, par exemple la courbe (1), on aura $Q_{r,1} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > \frac{P_{H_2O,éq}}{P_{H_2,éq}} = K_1^0$.

Le système évolue alors vers la gauche jusqu'à disparition de la phase solide correspondante c'est-à-dire ici de l'espèce la moins oxydée. Au dessus d'une courbe se trouve donc le domaine d'existence de l'espèce solide la plus oxydée, en dessous celui de l'espèce solide la plus réduite. Il en découle l'attribution des différents domaines d'existence de chaque solide.



3. a. À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. L'équation de la droite $\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = f(T)$ permet d'accéder à $\Delta_r G^0(T)$.

Pour l'équation de réaction (3), à l'équilibre chimique, $\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 = K_3^0$. En effet,

$$\Delta_r G_3^0(T) = -RT\ln(K_3^0) = -2RT\ln(10) \times \log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right).$$

A.N. : $\Delta_r G_3^0(T) = -2 \times 8{,}314 \times \ln(10) \times (-1111)$
$-2 \times 8{,}314 \times \ln(10) \times 0{,}845T$;

$\boldsymbol{\Delta_r G_3^0(T) = 42\,534 - 32{,}4T}$ **en J · mol^{-1}.**

$\Delta_r G_3^0(T)$ est une fonction affine de la température, on est donc dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. L'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température et par identification, on a

$\boldsymbol{\Delta_r H_3^0 \approx 42{,}5}$ **kJ · mol^{-1}** et $\boldsymbol{\Delta_r S_3^0 \approx 32}$ **J · mol^{-1} · K^{-1}**.

© Nathan, *classe prépa*

$\Delta_r H_3^0 > 0$, la réaction est endothermique. $\Delta_r S_3^0$ est faible car il n'y a pas de variation de la quantité de matière en phase gaz.

b. Calculons $\Delta_r G_3^0(1\,273)$. A.N. :

$\Delta_r G_3^0(1\,273) = 42\,534 - 32{,}4 \times 1\,273 = 1\,289\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

Or, $\Delta_r G_3^0(T) + RT\ln(K_3^0(T)) = 0$,

$$K_3^0(T) = \exp\frac{(-\Delta_r G_3^0(T))}{RT}.$$

A.N. : $K_3^0(T) = \exp\left(\dfrac{-1\,289}{8{,}314 \times 1\,273}\right)$;

soit $\boldsymbol{K_3^0(T) \approx 0{,}89}$. La réaction est équilibrée et peu favorable à la formation du tungstène métallique.

c. Pour produire le tungstène métallique, il faut contraindre le système à évoluer dans le sens direct c'est-à-dire maintenir des conditions telles que $\left(\dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 < K_3^0$. Pour réaliser cela, il suffit de travailler dans un milieu riche en dihydrogène et pauvre en eau. Ceci justifie l'emploi d'un large excès de dihydrogène sec.

Même si la cinétique de la transformation est rapide, la technique de contre-courant permet de maintenir le système hors équilibre et de préserver la condition $\left(\dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 < K_3^0$.

Compte tenu des expressions des quotients réactionnels pour les deux autres équations de réaction, un milieu demeurant riche en dihydrogène et pauvre en eau favorisera la formation des produits au détriment des réactifs. Avant d'être réinjecté dans le circuit, **le dihydrogène devra être séché**.

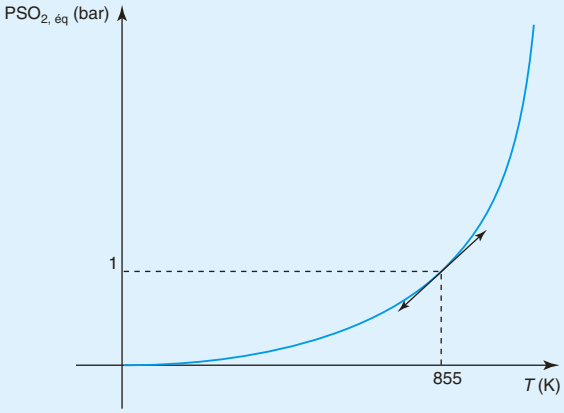
6 **1.** Il y a quatre constituants, il faut donc connaître quatre paramètres intensifs de composition : x_{Cu}, x_{Cu_2O}, x_{SO_2} et x_{Cu_2S} et deux paramètres intensifs physiques P et T, soit six paramètres intensifs en tout. Chaque solide compte pour une phase et on est aussi en présence d'une phase homogène gazeuse. Dans chacune des phases, la somme des fractions molaires des constituants vaut 1 ce qui conduit à quatre relations. Par ailleurs, à l'équilibre chimique, on peut écrire que $Q_r = K^0(T)$. Il y a donc cinq relations entre paramètres intensifs en tout.

Le calcul de la variance donne $\boldsymbol{v = 6 - 5 = 1}$. Le système est monovariant. La seule donnée de la température permet de définir parfaitement le système à l'équilibre ce qui laisse peu de marge de manœuvre à l'expérimentateur pour optimiser les conditions opératoires de la transformation.

2. À l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Or, $Q_r = \dfrac{P_{SO_2,éq}}{P^0} = \dfrac{P}{P^0}$ car tous les autres constituants sont des phases condensées pures et $K^0 = \exp\left(\dfrac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$.

Il vient donc $\boxed{P_{SO_2,éq} = P^0 \exp\left(\dfrac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)}$.

A.N. : $\boldsymbol{P_{SO_2,éq} \approx P^0 \exp\left(\dfrac{-14\,400}{T} + 16{,}9\right)}$



3. La température d'inversion est la température qui annule l'enthalpie libre standard de réaction. A.N. :

$\Delta_r G^0(T_i) = 0 \iff 119\,900 - 140{,}2 \cdot T_i = 0$

$\iff \boldsymbol{T_i = 855\ K}$.

La transformation étudiée est endothermique, elle sera donc favorisée à haute température. Elle s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière en phase gaz, une basse pression sera favorable aux produits.

Pour favoriser la production du cuivre métallique, il faut travailler à une **température élevée** et à une **faible pression**.

4.

a. $\mathcal{A} = RT\ln\left(\dfrac{K^0(T)}{Q_r}\right) = RT\ln(K^0(T)) - RT\ln\left(\dfrac{P}{P^0}\right)$

car le dioxyde de soufre est le seul gaz du milieu.

Comme seules la pression et la température varient, on va différencier $\mathcal{A}$ par rapport aux variables P et T.

$$d\mathcal{A} = RTd(\ln(K^0(T))) + R\ln(K^0(T))dT - RdT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) - RT\frac{dP}{P}$$

Le système est à l'équilibre, avant perturbation, $\dfrac{P}{P^0} = K^0$. Il vient $d\mathcal{A} = RTd(\ln(K^0)) - RT\dfrac{dP}{P}$.

© Nathan, *classe prépa*

Or, $\frac{\mathrm{d}(\ln(K^0))}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$. Il vient :

$$\mathrm{d}\mathcal{A} = RT\left(\frac{\Delta_r H^0}{RT^2}\right)\mathrm{d}T - RT\frac{\mathrm{d}P}{P} \Longleftrightarrow \mathrm{d}\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T}\mathrm{d}T - RT\frac{\mathrm{d}P}{P}.$$

Or, $T = T_i \Longleftrightarrow K^0(T_i) = 1$.

Le système est à l'équilibre chimique, on a donc

$$Q_r = \frac{P}{P^0} = 1 \Longleftrightarrow P = P^0.$$

D'où, $\boxed{\mathrm{d}\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0}{T_i}\mathrm{d}T - RT_i\frac{\mathrm{d}P}{P^0}.}$

b. Le système à l'équilibre ne subira aucune évolution si $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = P^0\frac{\Delta_r H^0}{RT_i^2} = 2{,}0 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{bar \cdot K^{-1}}$ ce qui correspond à la valeur de la pente de la tangente à la courbe $P_{SO_2,\,éq} = f(T)$ au point de coordonnées (855 ; 1) (voir courbe). Cela signifie que la perturbation envisagée fait suivre la courbe $P_{SO_2,\,éq} = f(T)$ au système.

Ce résultat était **prévisible** qualitativement.

© Nathan, *classe prépa*

7 Diagrammes d'Ellingham

On présente dans ce chapitre l'étude thermodynamique de la formation des oxydes en phase sèche. Des études similaires peuvent être faites à propos de la formation de chlorures ou de sulfures.

© Nathan, *classe prépa*

1 Construction

1.1. Enthalpie libre standard de formation d'un oxyde en fonction de la température

1.1.1. Stœchiométrie de O_2 dans la réaction

Afin de pouvoir, par la suite, comparer différents systèmes entre eux, il est **impératif** que toutes les réactions de formation d'un oxyde à partir du métal (ou d'un autre oxyde) soient écrites avec la même stœchiométrie pour O_2. En général, on se rapporte à 1 mole de dioxygène (nombre stœchiométrique 1 pour O_2).

Ainsi, pour la formation d'un oxyde solide M_aO_b à partir du métal M solide on écrira :

$$\frac{2a}{b}M(s) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_aO_b(s) \quad (1)$$

1.1.2. Approximation d'Ellingham

Pour la réaction (1) : $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T) - T\Delta_r S_1^0(T)$ avec :

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = \dfrac{2}{b} \times \Delta_f H^0(M_aO_b(s)) \\ \Delta_r S_1^0 = \dfrac{2}{b} \times \Delta_f S^0(M_aO_b(s)) = \left(\dfrac{2}{b} \times S^0(M_aO_b(s)) - S^0(O_2(g)) - \dfrac{2a}{b} \times S^0(M(s))\right) \end{cases}$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que les enthalpies et entropies standard de formation ne dépendent pas de la température en dehors de tout changement d'état : $\Delta_r G^0(T)$ est donc une fonction affine par morceau.

Dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298) - T\Delta_r S^0(298)$.

Remarque
Il existe une exception importante : pour la courbe d'Ellingham relative à la formation du monoxyde de carbone : $2C\ (s) + O_2\ (g) = 2CO\ (g)$, on a augmentation de la quantité de matière en phase gaz d'où une droite $\Delta_r G^0(T)$ de pente négative.

La réaction (1) s'accompagne quasi systématiquement d'une diminution de la quantité de matière en phase gaz ; dès lors $\Delta_r S^0 < 0$, ce qui conduit à des portions de droite de pentes positives.

1.1.3. Changement de pente au changement d'état

Les changements de phase du métal ou de l'oxyde se traduisent par des changements de pente, mais la courbe $\Delta_r G^0(T)$ est **toujours** continue. Au changement d'état : $\Delta_{\text{changement d'état}} H^0 = T_{\text{changement d'état}} \Delta_{\text{changement d'état}} S^0$.

Soit par exemple lors de la fusion du métal :

$$\begin{tikzcd}
(1') \ \frac{2a}{b}\mathrm{M}\ (\ell) + \mathrm{O}_2\ (g) \arrow[rr, "\Delta_r X^0_{1'}"] \arrow[dr, "-\frac{2a}{b}\Delta_{fus}X^0(\mathrm{M})"'] & & \frac{2}{b}\mathrm{M}_a O_b(s) \\
& \frac{2a}{b}\mathrm{M}\ (s) + \mathrm{O}_2\ (g) \arrow[ur, "\Delta_r X^0_1"'] &
\end{tikzcd}$$

Pour :

$$\frac{2a}{b}M(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_aO_b(s) \qquad (1')$$

on a : $\Delta_r H^0_{1'} = \Delta_r H^0_1 - \frac{2a}{b}\Delta_{fus}H^0(M)$

ce qui permet d'obtenir l'équation de la droite (1′) au-delà du changement d'état du métal :

• soit par continuité au changement de phase : $\Delta_r G^0_{1'}(T) = \underbrace{\Delta_r H^0_{1'}}_{\text{que l'on vient de calculer}} + \alpha T$

avec pour $T = T_{fus}$: $\Delta_r H^0_{1'} + \alpha T_{fus} = \Delta_r H^0_1 - T_{fus}\Delta_r S^0_1 \Longrightarrow$ on calcule α.

• soit en calculant la nouvelle pente : $\Delta_r S^0_{1'} = \Delta_r S^0_1 - \frac{2a}{b}\frac{\Delta_{fus}H^0(M)}{T_{fus}}$.

Remarque : au lieu de tracer un cycle thermodynamique, on peut faire apparaître l'équation de réaction (1′) au-delà du changement d'état comme une combinaison linéaire de l'équation de réaction (1) et de l'équation de réaction liée au changement d'état (ch).

(1)	$\frac{2a}{b}M(s) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_aO_b(s)$	$\Delta_r X^0_1$
(ch)	$M(s) = M(\ell)$	$\Delta_{fus}X^0$
$(1) - \frac{2a}{b} \times (ch) = (1')$	$\frac{2a}{b}M(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_aO_b(s)$	$\Delta_r X^0_{1'} = \Delta_r X^0_1 - \frac{2a}{b}\Delta_{fus}X^0$

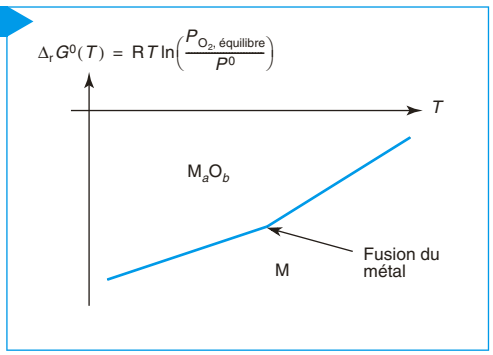
L'enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus}H^0$ étant positive, la fusion du métal se traduit par une augmentation de la pente de la droite. Pour la même raison, l'ébullition du métal se traduira par une nouvelle augmentation (plus forte) de la pente.
A contrario, si l'oxyde fond, on obtient une diminution de pente.

© Nathan, *classe prépa*

2 Domaines de stabilité de l'oxyde et du métal

2.1. Oxyde au-dessus, métal en dessous

Fig. 1



Lorsque métal et oxyde sont des phases condensées pures, le système M, M_aO_b, $O_2(g)$ à l'équilibre est monovariant. À température fixée, la pression en dioxygène est parfaitement déterminée :

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0(T) + RT\ln\left(\frac{1}{\left(\frac{P_{O_2,\text{ équilibre}}}{P^0}\right)}\right).$$

La droite $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$, qui correspond également au tracé d'une fonction $RT\ln\left(\frac{P_{O_2,\text{ équilibre}}}{P^0}\right)$ (fig. 1) :

– traduit, en fonction de la température, l'équilibre du système avec coexistence des trois espèces ;
– sépare deux domaines du plan : si on impose au système une température T et une pression partielle en O_2 (g) telles que le point représentatif du système de coordonnées $\left|\begin{array}{l} T \\ RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) \end{array}\right.$ se trouve au-dessus (resp. au-dessous) de la droite d'Ellingham, cela signifie que le métal M (resp. M_aO_b) ne peut exister dans ces conditions de température et de pression partielle en dioxygène. L'état final correspondra à l'oxyde M_aO_b (resp. le métal M) à la température T et sous cette pression de dioxygène gazeux.
On détermine ainsi des domaines de stabilité qui, dans le cas de phases condensées, correspondent à des domaines d'existence.
Ce résultat se généralise au cas où l'une des espèces est un gaz ; même si on ne pourra plus, alors, parler de domaine d'existence d'un gaz.

> L'oxyde se trouve dans le domaine du **dessus**, le métal dans le domaine du **dessous**.

Remarque importante : dans un diagramme d'Ellingham, l'axe vertical représente également $Y(T) = RT\ln\left(\frac{1}{Q_r}\right)$, avec Q_r, quotient réactionnel du système dont la transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction $\frac{2a}{b}M + O_2(s) = \frac{2}{b}M_aO_b$. Quand l'oxyde et le métal sont des phases condensées pures ou que le métal est gazeux mais que sa pression partielle est égale à P^0, $Y(T) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$. Cette grandeur est liée à l'affinité chimique par la relation : $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) + Y(T)$.

© Nathan, *classe prépa*

2.2. Prévision qualitative du sens d'une réaction métal/oxyde

Considérons deux couples métal/oxyde M/MO_2 et $M'/M'O$.

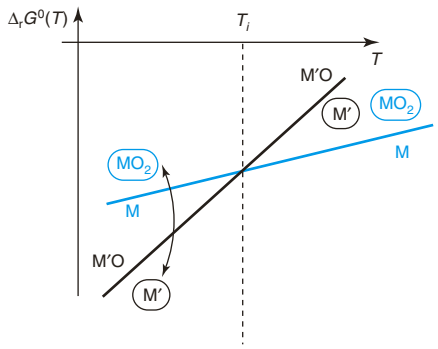
Pour savoir si le métal M' est susceptible de réduire l'oxyde MO_2, il suffit de superposer les droites relatives aux deux systèmes.

On se ramène, dans les deux cas à la combinaison d'une mole de dioxygène, ce qui conduit aux couples :

$$\begin{cases} M(s) + O_2(g) = MO_2(s) & \Delta_r G^0_{M/MO_2}(T) \\ 2M'(s) + O_2(g) = 2M'O(s) & \Delta_r G^0_{M'/M'O}(T) \end{cases}$$

Supposons que l'on obtienne le diagramme de la figure 2.

Fig. 2



Réduction de MO_2 par M' **M' ne peut pas réduire MO_2**

• Pour $T < T_i$, les domaines d'existence de $M'(s)$ et $MO_2(s)$ sont disjoints ; on ne peut donc les obtenir simultanément dans le même milieu. Si on met ces deux espèces solides en présence, elles réagissent jusqu'à élimination du réactif limitant.

• Pour $T > T_i$, $M'(s)$ et $MO_2(s)$ présentent une zone de stabilité commune (entre les deux droites) ; les deux espèces peuvent coexister. M' ne réagit pas sur MO_2 (par contre M réduirait quantitativement $M'O$).

Remarque
La réduction peut aussi être faite par un oxyde, par exemple CO(g).

> Deux espèces en phases condensées pures présentant des domaines d'existence disjoints dans des conditions données réagissent quantitativement.

Commentaires :

• Lorsque les 4 espèces M, MO_2, M' et $M'O$ sont des phases condensées pures, la prévision du sens de la réaction peut se faire à partir des grandeurs standard (affinité chimique standard ou enthalpie libre standard de réaction).

• Lorsque les 4 espèces sont des phases condensées pures, on a, soit repos chimique, soit rupture d'équilibre (à l'équilibre chimique $Q_r = 1$ alors que $K^0(T)$ n'est égal à 1 que pour $T = T_i$).

© Nathan, *classe prépa*

Remarque

Ce ne serait pas du tout le cas en traçant les enthalpies libres standard de formation en fonction de la température ; on aurait :

$\Delta_r G^0(T)$

$= 2\Delta_f G^0_{M'O}(T)$

$- \Delta_f G^0_{MO_2}(T)$

et aucune résolution graphique ne serait possible.

• Une résolution graphique est possible car on a pris soin de calculer les enthalpies libres standard de réaction des deux couples avec le même nombre stœchiométrique pour O_2.

$$\begin{array}{ll} M(s) + O_2(g) = MO_2(s) & \Delta_r G^0_{M/MO_2}(T) \\ 2M'(s) + O_2(g) = 2M'O(s) & \Delta_r G^0_{M'/M'O}(T) \\ \hline 2M'(s) + MO_2(s) = 2M'O(s) + M(s) & \Delta_r G^0(T) = \Delta_r G^0_{M'/M'O}(T) - \Delta_r G^0_{M/MO_2}(T) \end{array}$$

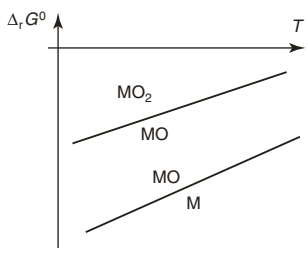
Et donc $K^0(T) > 1 \Longleftrightarrow \Delta_r G^0(T) < 0 \Longleftrightarrow \Delta_r G^0_{M'/M'O}(T) < \Delta_r G^0_{M/MO_2}(T)$; le réducteur doit faire partie du couple dont la droite d'Ellingham est en dessous.
Le signe de $\Delta_r G^0(T)$ est donc lié à la position relative des droites.

• Si une des espèces est gazeuse, il faut tenir compte de l'influence de sa pression partielle. Le diagramme d'Ellingham ne permet alors de conclure sur le sens de réaction que si l'on se trouve dans les conditions standard. On peut jouer sur la pression partielle du gaz pour forcer la réaction dans tel ou tel sens.

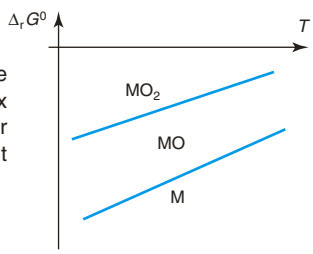
2.3. Cas où l'élément possède plusieurs oxydes

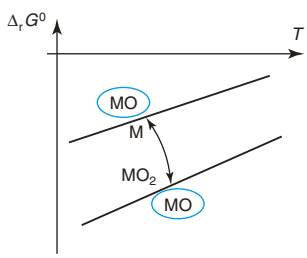
Lorsque l'élément M peut exister sous forme de plusieurs oxydes, par exemple MO et MO_2, il faut se demander si l'espèce au degré d'oxydation intermédiaire (MO ici) est stable. On doit donc tracer le système M/MO puis MO/MO_2. Plusieurs cas de figure peuvent alors se produire :

Fig. 3

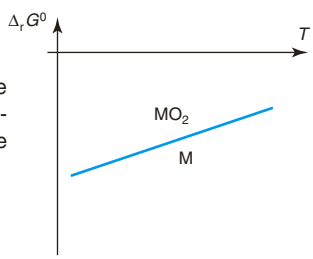


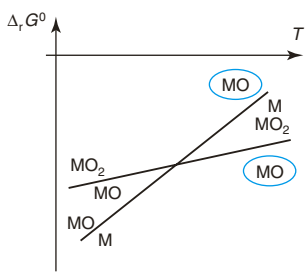
Le domaine de stabilité de MO apparaît entre les deux droites, MO est stable pour toute température ; il suffit de conclure ⇒



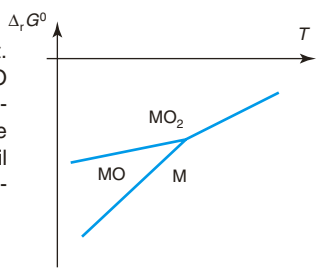


MO est instable pour toute température ; on doit calculer l'équation de la droite pour M/MO_2 ⇒





Les droites se coupent. Dans le cas présent MO n'est stable qu'à une température inférieure à celle de l'intersection ; au-delà il faut tenir compte du système M/MO_2 ⇒

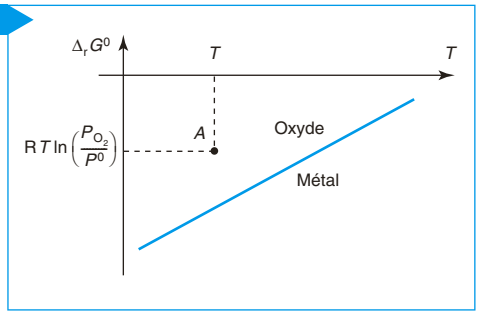


© Nathan, *classe prépa*

3 Utilisation des diagrammes d'Ellingham

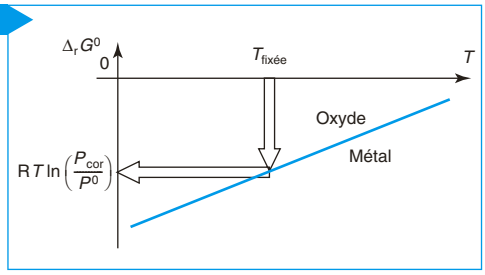
3.1. Corrosion sèche d'un métal, pression de corrosion

Fig. 4



• Si l'on impose des conditions expérimentales (température, pression), on peut placer le point A correspondant : $A \left| \begin{array}{l} T \\ RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) \end{array} \right.$ sur le diagramme d'Ellingham (fig. 4). Si ce dernier se trouve dans le domaine de l'oxyde, on aura corrosion du métal.

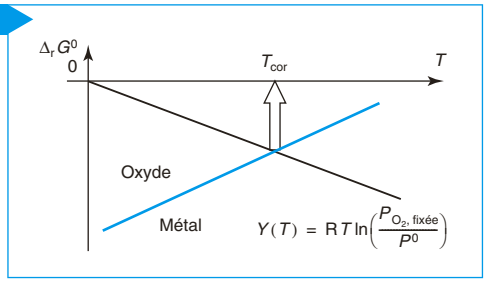
Fig. 5



• Partant d'un métal on peut déterminer sa pression de corrosion P_{cor} à température fixée : c'est-à-dire la valeur de P_{O_2} pour laquelle l'équilibre métal/oxyde s'établit (fig. 5). Cette pression qui peut être extrêmement faible si le métal est facilement oxydable (de l'ordre de 10^{-180} bar à 298 K pour Al/Al_2O_3 ; environ 10^{-80} bar pour Fe/FeO) est supérieure à 0,2 bar pour un métal non oxydable comme l'or (10^{15} pour Au/Au_2O_3).

À T fixée, si $P_{O_2} > P_{cor}$ alors M est corrodé.

Fig. 6



• On peut aussi fixer la pression et calculer la température à laquelle la corrosion du métal intervient (fig. 6).

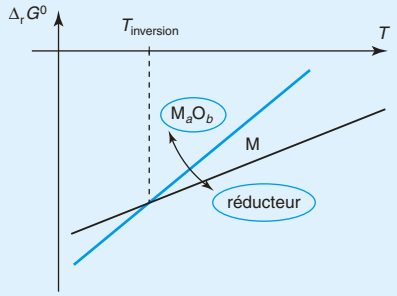
À P_{O_2} fixée, si $T < T_{cor}$ alors M est corrodé.

Une résolution graphique est possible en traçant, pour une pression fixée la droite $Y(T) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2,\,fixée}}{P^0}\right)$ et en cherchant le point d'intersection de cette droite avec la droite d'Ellingham du couple métal/oxyde considéré.

© Nathan, *classe prépa*

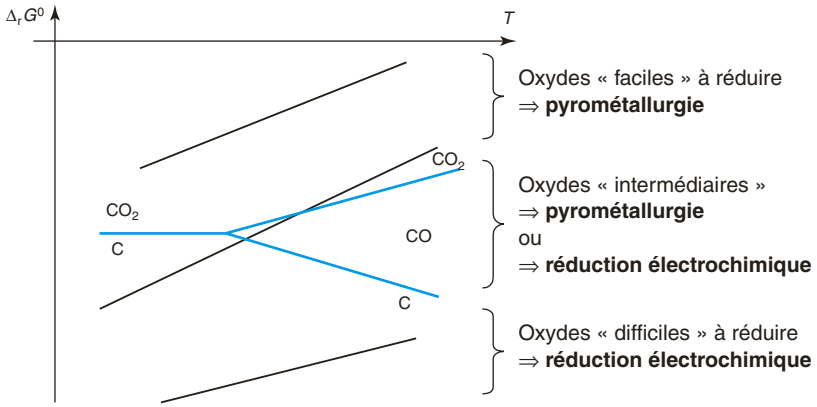
3.2. Réduction d'un oxyde en vue de l'obtention du métal

Pour réduire un oxyde M_aO_b en métal M, il suffit de trouver un élément plus réducteur que le métal M, donc un système métal/oxyde dont la droite d'Ellingham se trouve en dessous.



D'un point de vue industriel, la pyrométallurgie consiste à réduire un oxyde métallique par le carbone (ou par CO) à haute température (haut-fourneau). Les oxydes de fer sont réduits de la sorte. Si cette méthode n'est pas possible (cas des oxydes difficiles à réduire comme l'alumine par exemple) la réduction devra être envisagée par voie électrochimique (voir chapitre **8**). Pour certains oxydes, comme celui de zinc, les deux méthodes sont utilisées.

Fig. 7



© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ *Corrigés p. 201*

1 La constante d'équilibre de la réaction :

$$\frac{4}{3}\,Al(s) + ZrO_2(s) = \frac{2}{3}\,Al_2O_3(s) + Zr(s)$$

est égale à 1 puisque tous les constituants sont des solides purs ?

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

2 L'axe vertical sur un diagramme d'Ellingham, ramené à une mole de O_2, peut aussi bien représenter $\Delta_r G^0$ que $RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3 L'axe vertical sur un diagramme d'Ellingham, ramené à 1 mole de O_2, peut aussi bien représenter $\Delta_r G^0$ que $\Delta_r G$.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

4 Justifier la place respective de l'oxyde et du métal dans un diagramme d'Ellingham dans le cas d'un métal et d'un oxyde solides non miscibles.

5 Démontrer que pour un changement d'état (ch) à la température de changement d'état d'un corps pur T_{ch} sous la pression P^0 on a :

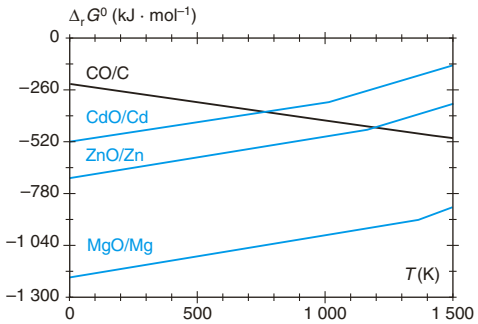
$$\Delta_{ch} S^0 = \frac{\Delta_{ch} H^0}{T_{ch}}.$$

6 *D'après Concours Mines Ponts*

Le plus souvent, l'élaboration du métal cadmium repose sur une réaction commune avec le zinc : le mélange d'oxydes (contenant jusqu'à 10 % de cadmium) est réduit par le carbone vers 1 200 K :

$$CdO + C = CO + Cd$$
$$ZnO + C = CO + Zn$$

On donne ci-dessous le diagramme d'Ellingham faisant intervenir les couples CdO/Cd, ZnO/Zn, MgO/Mg et CO (g)/C (s).



Les oxydes CdO, ZnO et MgO, ainsi que le carbone C sont en phase solide dans toute la plage de température considérée. CO est gazeux dans toute la plage d'intérêt pratique.

1. Pour $P = P^0 = 1$ bar, classer par ordre croissant les températures d'ébullition de Mg, Cd et Zn.

2. Le carbone réduit l'oxyde de cadmium à toute température pour $P_{CO} = 1$ bar.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

3. Pour $P_{CO} = 1$ bar, le métal cadmium peut être obtenu pur par réduction par le carbone d'un mélange d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc dans un domaine de température.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

4. Le magnésium réduit l'oxyde de cadmium à toute température.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

5. Le métal cadmium peut être obtenu pur par réduction par le magnésium d'un mélange d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc dans un domaine de température.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ *Corrigés p. 202*

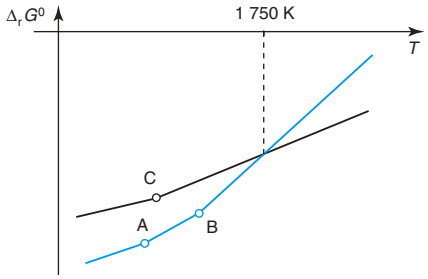
1 Pour la réaction :

$$2\ Zn(s) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$$

$\Delta_r G^0 = -696 + 0{,}201\,T$ (kJ · mol^{-1}) (T en K) ; en déduire la pression de corrosion à 1 000 K.

2 Dans le diagramme du fer, on s'intéresse aux oxydes FeO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4.
Quel est le degré d'oxydation du fer dans chaque oxyde ?
Écrire les équations de réaction correspondant aux couples Fe/FeO, FeO/Fe_3O_4, Fe_3O_4/Fe_2O_3, Fe/Fe_3O_4.

3 On a tracé sur le graphe ci-dessous le diagramme d'Ellingham des couples MgO/Mg et Al_2O_3/Al.



1. Attribuer les systèmes sachant qu'à une température supérieure à 1 750 K, l'aluminium réduit l'oxyde de magnésium.

2. À quoi correspondent les points anguleux A, B et C ?

© Nathan, *classe prépa*

1 – Diagramme d'Ellingham du zinc

Tracer le diagramme d'Ellingham du zinc entre 300 et 1 600 K (on se ramènera à la combinaison d'une mole de dioxygène).
On donne : pour Zn : $T_{fus} = 693\ K$; $\Delta_{fus}H^0 = 7\ kJ \cdot mol^{-1}$; $T_{éb} = 1180\ K$; $\Delta_{vap}H^0 = 115\ kJ \cdot mol^{-1}$

	Zn (s)	ZnO (s)	O_2(g)
$\Delta_f H^0$(kJ · mol^{-1})	0	– 348	0
S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	42	44	205

résolution méthodique

1

Tracer le diagramme d'Ellingham de Zn consiste à trouver l'équation de la droite $\Delta_r G^0(T)$ pour la réaction de formation de l'oxyde à partir du métal avec un nombre stœchiométrique de 1 pour le dioxygène.
Entre 300 et 1 600 K, des changements d'état interviennent. Il faudra donc considérer trois domaines de température : $T < T_{fus}(Zn)$; $T_{fus}(Zn) < T < T_{éb}(Zn)$ et $T > T_{éb}(Zn)$.
Pour $T < T_{fus}(Zn)$, on écrit l'équation de réaction de formation de l'oxyde avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène et on calcule les grandeurs standard de réaction à 298 K en utilisant la loi de Hess $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ et $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$.

Pour $T < 693$ K, le zinc et son oxyde sont solides. l'équation de réaction de formation de ZnO ramenée à 1 mole de dioxygène est : (1) $2\ Zn(s) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$

$\Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H^0(ZnO) = -696\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_1^0 = 2S^0(ZnO) - 2S^0(Zn) - S^0(O_2) = -201\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

D'où $\boxed{\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 = -696 + 0{,}201\ T\ (kJ \cdot mol^{-1}).}$

Pour $T_{fus}(Zn) < T < T_{eb}(Zn)$, Zn est liquide. Il faut tenir compte des grandeurs standard de changement d'état de Zn dans le calcul de l'équation de la droite d'Ellingham. On peut pour cela construire un cycle thermodynamique.

Pour $693\ K < T < 1180\ K$: le zinc est liquide et l'équation de réaction à considérer est maintenant : (2) $2\ Zn(\ell) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$.

On construit le cycle thermodynamique :

$$\begin{array}{ccc} 2\ Zn(s) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H_1^0} & 2\ ZnO(s) \\ 2\Delta_{fus}H^0(Zn) \downarrow & \nearrow \Delta_r H_2^0 & \\ 2\ Zn(\ell) + O_2(g) & & \end{array}$$

Alors $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - 2\Delta_{fus}H^0 = -710\ kJ \cdot mol^{-1}$.

© Nathan, *classe prépa*

On peut aussi considérer que l'équation de réaction (2) $2\ Zn(\ell) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$ est une combinaison linéaire de l'équation de réaction (1) $2\ Zn(s) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$ et de l'équation de réaction (fus) $Zn(s) = Zn(\ell)$. On a alors (2) = (1) – 2(fus).

De même pour le calcul de l'entropie standard de réaction : $\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - 2\Delta_{fus} S^0$.

Il est important de se rappeler que pour un changement d'état $\alpha = \beta$, à la température du changement d'état $T_{\alpha\to\beta}$, $\Delta_{\alpha\to\beta} S^0 = \dfrac{\Delta_{\alpha\to\beta} H^0}{T_{\alpha\to\beta}}$ (cf. exercice 5 de la rubrique Tester ses connaissances).

On a donc $\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - 2\dfrac{\Delta_{fus} H^0}{T_{fus}} = -221\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Ce qui donne : $\boldsymbol{\Delta_r G_2^0 = -710 + 0{,}221\ T\ (kJ \cdot mol^{-1})}$.

Signalons que l'on peut également opérer par continuité à 693 K : $\Delta_r G_2^0 = -710 + \alpha T$ avec à 693 K : $\Delta_r G_2^0 = -710 + \alpha \times 693 = \Delta_r G_1^0 = -696 + 0{,}201 \times 693 \Longrightarrow \alpha = 0{,}221$.

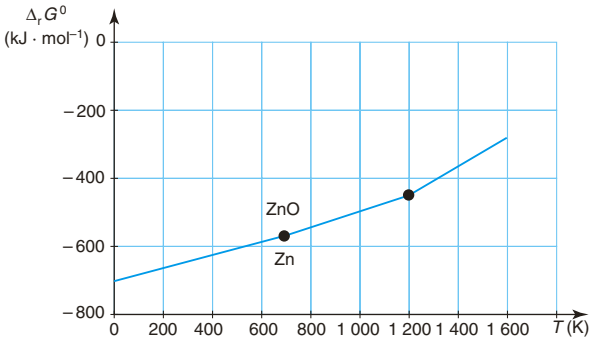
Pour $T > 1180$ K, le zinc est gazeux : (3) $2\ Zn(g) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$; de la même manière : $\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - 2\Delta_{vap} H^0 = -940\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_2^0 - 2\dfrac{\Delta_{vap} H^0}{T_{eb}} = -416\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

et donc : $\boldsymbol{\Delta_r G_3^0 = -940 + 0{,}416\ T\ (kJ \cdot mol^{-1})}$.

D'où le diagramme d'Ellingham du zinc, ci-contre.

Par rapport aux segments de droite (rupture de pente très faible lors de la fusion), on place l'oxyde ZnO au dessus et le métal Zn en dessous.



en conclusion

- Tenir compte des changements d'état pour établir les équations des droites d'Ellingham.
- Faire un cycle thermodynamique ou une combinaison linéaire d'équation de réaction pour faire intervenir un changement d'état éventuel.
- Pour un changement d'état $\alpha = \beta$, à la température du changement d'état $T_{\alpha\to\beta}$, $\Delta_{\alpha\to\beta} S^0 = \dfrac{\Delta_{\alpha\to\beta} H^0}{T_{\alpha\to\beta}}$.
- Le domaine de stabilité de l'oxyde est au-dessus de la droite d'Ellingham, celui du métal en dessous.

© Nathan, *classe prépa*

2 – Diagramme du carbone et de ses oxydes

On considère le carbone solide et ses oxydes gazeux CO et CO_2.
Pour l'un des couples C(s)/CO(g) ou CO(g)/CO_2(g) $\Delta_r G_4^0 = -220 - 0{,}180T$, pour l'autre $\Delta_r G_5^0 = -568 + 0{,}175T$. Les $\Delta_r G_i^0$, en $kJ \cdot mol^{-1}$ sont données pour une mole de dioxygène et une température en K.

1 Attribuer $\Delta_r G_4^0$ et $\Delta_r G_5^0$ au couple correspondant. Tracer le diagramme d'Ellingham et préciser, pour les différentes espèces, si l'on a des domaines de prédominance ou d'existence.

2 Dans quel domaine de température CO est-il prédominant ?

3 Calculer $\Delta_r G_6^0$ pour le couple C(s)/CO_2(g). Commenter la valeur de la pente de la droite $\Delta_r G_6^0(T)$.

4 Simplifier, en conséquence, le diagramme précédent.

résolution méthodique

1

Les deux équations de droite proposées ont manifestement des pentes différentes, l'analyse du signe de $\Delta_r S_i^0$ va permettre d'attribuer les couples. Commençons par écrire les équations de réaction de formation des oxydes (pour un nombre stœchiométrique égal à 1 pour O_2 gazeux) et analysons, pour chaque cas, la variation de la quantité de matière en phase gaz. Ensuite, comme une droite est de pente positive et l'autre négative, il y aura forcément une intersection.

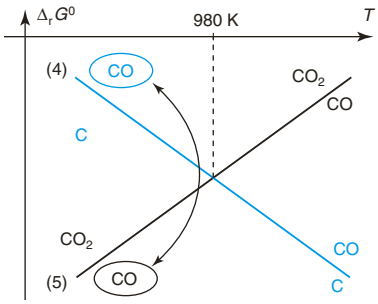
Les deux couples mis en jeu sont :

- $2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO(g)$ qui s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière en phase gaz donc pour lequel $\Delta_r S^0 > 0$ (le désordre augmente). La pente de la droite d'Ellingham est donc négative (ce qui est un cas exceptionnel !), ce couple correspond à $\Delta_r G_4^0$;
- $2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ CO_2(g)$ qui s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière en phase gaz donc pour lequel $\Delta_r S^0 < 0$ (le désordre diminue). La pente de la droite d'Ellingham est donc positive, ce couple correspond à $\Delta_r G_5^0$.

Leur intersection se produit lorsque :

$$\Delta_r G_4^0 = -220 - 0{,}180\ T = \Delta_r G_5^0 = -568 + 0{,}175\ T$$

soit pour $T = 980$ K.



Pour C, solide, le domaine en dessous de la droite (4) est un domaine d'existence.

CO, gazeux, a son domaine de prédominance au-dessus de la droite (4) et en dessous de la (5).

CO_2, gazeux, est prédominant au-dessus de la droite (5).

© Nathan, *classe prépa*

2

Pour l'oxyde intermédiaire, CO, on doit chercher si les domaines sont disjoints ou non disjoints.

Pour $T < 980$ K, CO n'est pas stable car il présente deux domaines disjoints. CO n'est stable que pour $T > 980$ K.

3

On ne doit plus tenir compte des segments de droite (4) et (5) pour $T < 980$ K ; ceux-ci doivent être remplacés par le segment de droite (6) relatif à C/CO_2. Les équations de réaction (4), (5) et (6) ne sont pas indépendantes, on doit chercher une combinaison linéaire entre elles qui nous permette d'exprimer $\Delta_r G_6^0$ en fonction de $\Delta_r G_4^0$ et $\Delta_r G_5^0$.

L'équation de réaction (6) entre C et CO_2 s'écrit $C\,(s) + O_2(g) = CO_2(g)$. D'après les équations de réaction (4) et (5), on constate que $(4) + (5) = 2 \times (6)$ donc :

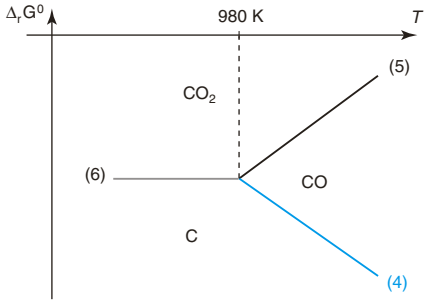
$$\Delta_r G_6^0 = \frac{\Delta_r G_4^0 + \Delta_r G_5^0}{2} = -394 - 3 \cdot 10^{-3} T \ (\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}).$$

La droite (6) est quasiment horizontale, la transformation étudiée ne s'accompagne pas d'une variation de quantité de matière en phase gaz.

4

On ne doit, bien sûr, tenir compte de CO que dans son domaine de prédominance.

Après simplification, on a donc le diagramme du carbone et de ses oxydes ci-dessous.



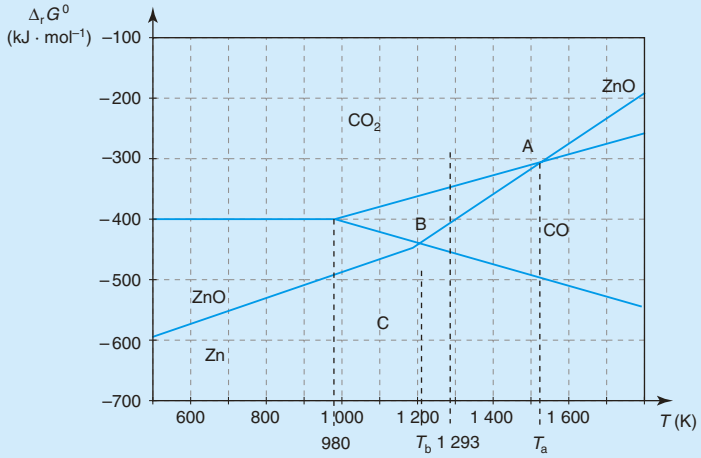
en conclusion

- On veille à toujours se ramener au même nombre stœchiométrique pour le dioxygène dans les équations de réaction.
- On place l'espèce la plus oxydée au-dessus, la plus réduite en dessous.
- L'analyse du signe de $\Delta_r S^0$ permet de tracer qualitativement le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.
- Une espèce n'est pas stable si son domaine de stabilité est scindé en deux.

© Nathan, *classe prépa*

3 – Réduction de ZnO par C, CO

On cherche à réduire l'oxyde de zinc ZnO(s). On superpose au diagramme d'Ellingham du zinc (exercice savoir résoudre n°1) celui du carbone et de ses oxydes (exercice savoir résoudre n° 2). On obtient alors le diagramme ci-dessous.



1 Dans quel domaine de température peut-on utiliser CO comme réducteur ? Soit (a) la réaction correspondante. Écrire l'équation de réaction et calculer sa constante d'équilibre thermodynamique K_a^0 à 1 020 °C.

2 Dans quel domaine de température peut-on utiliser C comme réducteur ? Soit (b) la réaction correspondante. Écrire l'équation de réaction et calculer sa constante d'équilibre thermodynamique K_b^0 à 1 020 °C.

3 En se plaçant à 1 020 °C, la composition molaire moyenne du gaz à la sortie du haut fourneau est 8 % Zn, 11 % CO_2, 25 % CO, 55 % N_2 sous 1 bar. Calculer les quotients réactionnels $Q_{r,a}$ et $Q_{r,b}$ des deux réactions ci-dessus. Comparer aux valeurs de K_a^0 et K_b^0. Interpréter ces résultats et en déduire quel est le meilleur réducteur d'un point de vue thermodynamique ? et d'un point de vue cinétique ?

résolution méthodique

1

La réduction de ZnO par CO ne sera « possible » que lorsque les domaines seront disjoints ; « possible » signifie que la constante de la réaction sera supérieure à 1.

La réduction de ZnO par CO est possible pour $T > T_a$:

$$\boxed{\text{(a)} \quad ZnO(s) + CO(g) = Zn(g) + CO_2(g)}$$

(3) $2\ Zn(g) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$: $\Delta_r G_3^0 = -940 + 0{,}416T$

(5) $2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ CO_2(g)$: $\Delta_r G_5^0 = -568 + 0{,}175T$

© Nathan, *classe prépa*

$$(a) \quad = \frac{(5)-(3)}{2} \implies \Delta_r G_a^0 = \frac{\Delta_r G_5^0 - \Delta_r G_3^0}{2}$$

$$\Delta_r G_a^0 = \frac{-568+940}{2} + \frac{0{,}175-0{,}416}{2}T = 186 - 0{,}120T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

À la température T_a : $\Delta_r G_a^0 = 0 \implies \boldsymbol{T_a} = \dfrac{186}{0{,}120} = \mathbf{1\ 550\ K}$

À $T = 1\ 293$ K : $\Delta_r G_a^0 = 30{,}8$ kJ . mol^{-1} $\implies \boldsymbol{K_a^0} = \mathbf{exp}\left(-\dfrac{\Delta_r \boldsymbol{G_a^0}}{\mathbf{R}\boldsymbol{T}}\right) \approx \mathbf{0{,}057}$.

2

La réduction de ZnO par C ne sera également possible que lorsque les domaines de ZnO et C seront disjoints. Comme 1 293 K > 980 K, c'est le couple C/CO qui intervient et non C/CO_2.

La réduction de ZnO par CO est possible pour $T > T_b$

$$\boxed{(b) \quad ZnO(s) + C(s) = Zn(g) + CO(g)}$$

(3) $2\ Zn(g) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$: $\Delta_r G_3^0 = -940 + 0{,}416T$

(4) $2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO(g)$: $\Delta_r G_4^0 = -220 - 0{,}180T$

$$(b) = \frac{(4)-(3)}{2} \implies \Delta_r G_b^0 = \frac{\Delta_r G_4^0 - \Delta_r G_3^0}{2}$$

$$\Delta_r G_b^0 = \frac{-220+940}{2} + \frac{-0{,}180-0{,}416}{2}T = 360 - 0{,}298T.$$

À la température T_b : $\Delta_r G_b^0 = 0 \implies \boldsymbol{T_b} = \dfrac{360}{0{,}298} = \mathbf{1208\ K}$.

À $T = 1\ 293$ K : $\Delta_r G_b^0 = -25{,}3$ kJ . mol^{-1} $\implies \boldsymbol{K_b^0} = \mathbf{exp}\left(-\dfrac{\Delta_r \boldsymbol{G_b^0}}{\mathbf{R}\boldsymbol{T}}\right) \approx \mathbf{10{,}5}$.

3 À la sortie du haut-fourneau on a $P_{Zn} = 0{,}08$ bar, $P_{CO} = 0{,}25$ bar, $P_{CO_2} = 0{,}11$ bar ; on peut alors calculer les quotients réactionnels :

$$Q_{r,a} = \frac{P_{Zn}P_{CO_2}}{P_{CO}P^0} = 0{,}035 \quad \text{et} \quad Q_{r,b} = \frac{P_{Zn}P_{CO}}{(P^0)^2} = 0{,}020$$

Les équilibres (a) et (b) ne sont pas atteints ; des problèmes cinétiques se posent. $Q_{r,a}$ est légèrement inférieur à K_a^0 alors que $Q_{r,b}$ est très inférieur à K_b^0. On est plus près de l'équilibre (a) que de l'équilibre (b). On en déduit qu'alors que C est le meilleur réducteur d'un point de vue thermodynamique ; c'est CO qui est le meilleur réducteur d'un point de vue cinétique (réaction gaz-solide plus facile que solide-solide !). C'est la réduction de l'oxyde de zinc par CO qui se produit le plus rapidement.

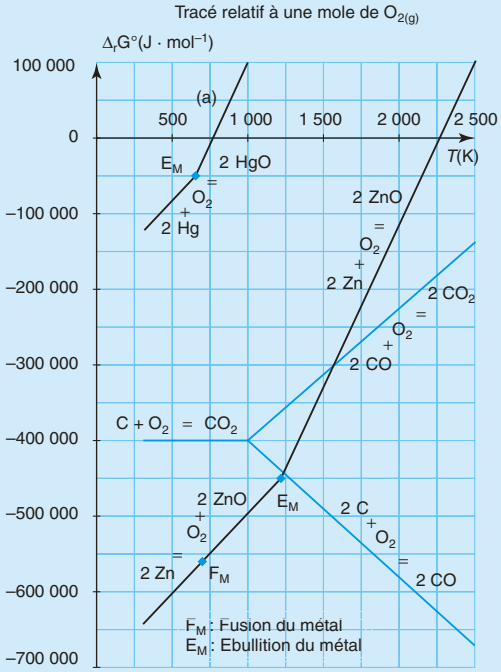
en conclusion

- C et CO sont les réducteurs industriels.
- L'équation de réaction modélisant la transformation entre deux espèces a une constante d'équilibre thermodynamique supérieure à 1 lorsque les espèces en question ont des domaines de stabilité disjoints.

© Nathan, *classe prépa*

4 – Obtention du mercure (d'après CCP)

Le document suivant représente les diagrammes d'Ellingham, donnant l'enthalpie libre standard de réaction de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène, ramenées à une mole de dioxygène gazeux.



Afin d'analyser la stabilité de l'oxyde mercurique, on étudie le diagramme associé à l'équation de réaction : $2\ Hg + O_2 = 2\ HgO$.

1 À l'aide du diagramme d'Ellingham, prévoir quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes, sur l'équilibre (1) : $2\ Hg\ (\ell) + O_2(g) = 2\ HgO(s)$.

2 Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ? Calculer la pente de la portion (a) et comparer avec le graphe.

3 Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P_{O_2} = 0{,}2$ bar ? Justifier en traçant sur le diagramme, la droite donnant $RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P°}\right)$ en fonction de la température pour cette valeur de P_{O_2}.

4 On souhaite obtenir du mercure gazeux sous la pression partielle $P_{Hg} = 1{,}0$ bar. Montrer que cette obtention est possible par simple chauffage de HgO solide au-delà d'une température T_m, la pression en dioxygène étant fixée toujours à 0,2 bar. Déterminer la valeur de T_m à partir du graphe de la question précédente.

5 Le zinc Zn qui est situé dans la même colonne que le mercure n'est pas obtenu industriellement par simple chauffage de son oxyde ZnO.

© Nathan, *classe prépa*

a. En utilisant le document, préciser quel est le problème pratique posé par l'obtention du zinc gazeux par simple chauffage de son oxyde ZnO. (On considérera $P_{Zn} = 1{,}0$ bar et $P_{O_2} = 0{,}2$ bar)
b. Proposer deux réducteurs permettant d'obtenir le zinc à partir de son oxyde. Pour chacun d'eux, préciser le domaine de température dans lequel la méthode est envisageable ainsi que la phase sous laquelle se trouve le zinc.
On donne :

Corps	Hg (ℓ)	HgO (s)	O_2(g)
Entropie molaire standard à 298 K : S°_m ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	76,0	70,3	205,0
Enthalpie standard de vaporisation à 298 K : $\Delta_{vap}H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	58,1		
Température d'ébullition sous P = 1,0 bar : T_E (K)	630		

résolution méthodique

1

L'influence de la température sur l'équilibre chimique est donnée par la loi de Van't Hoff. Il faut donc connaître le signe de l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Or, $\Delta_r H°$ correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite d'Ellingham.

D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique de la réaction. Ici, la réaction de formation de l'oxyde étant un processus exothermique ($\Delta_r H°$ ordonnée à l'origine de la droite d'Ellingham est négatif), une élévation de la température entraînera une évolution du système dans le sens **d'une consommation de l'oxyde et ce jusqu'à la rupture de l'équilibre correspondant à la disparition de l'oxyde**.

2

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on suppose l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état. Un changement d'état entraîne une modification de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite d'Ellingham ; ce qui se traduit par un point anguleux.

Un changement de pente correspond **à un changement d'état de l'oxyde ou du métal**.

Pour calculer la pente de la portion (a), on construit le diagramme d'Ellingham pour $T < 630$ K, et pour $T > 630$ K, en se limitant au calcul de l'entropie standard de réaction. Pour plus de détails, on pourra se reporter à l'exercice 1 de cette rubrique.

Pour $T < 630$ K, l'équation de réaction de formation de l'oxyde est :
$2\ Hg\ (\ell) + O_2\ (g) = 2\ HgO\ (s)$ pour laquelle
$\Delta_r S^\circ_1 = 70{,}3 - 205{,}0 - 76{,}0 = -216{,}4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

© Nathan, *classe prépa*

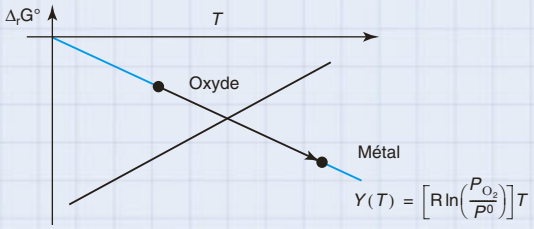
Pour $T > 630$ K, l'équation de réaction de formation de l'oxyde est :
2 Hg (g) + O_2 (g) = 2 HgO (s).

$$\Delta_r S_2^\circ = -2\frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T_{vap}} + \Delta_r S_1^\circ = -400{,}8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

À partir du graphe, on trouve : $-\Delta_r S_2^\circ \simeq \frac{100\,000 - 0}{1000 - 750} = 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Le résultat trouvé est cohérent avec celui qui précède.

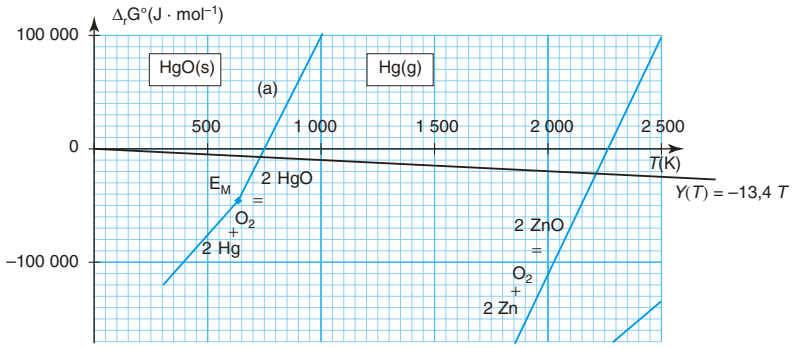
3

Dans ce diagramme d'Ellingham, l'axe vertical représente également $Y(T) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ (*cf.* 3.1 de la rubrique Retenir l'essentiel). Quand la pression en dioxygène est fixée, élever la température du système revient à se déplacer le long de la droite $Y(T) = \left[R\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\right]T$.



Si une partie de cette droite se trouve dans le domaine d'existence du mercure liquide, il sera possible d'obtenir du mercure liquide par simple chauffage de l'oxyde de mercure.

On trace sur le graphique la droite d'équation $RT\ln(0{,}2) = -13{,}4\ T$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et on constate que cette droite coupe la droite d'Ellingham relative au mercure et à son oxyde dans la portion (a).



Partant de l'oxyde, si on augmente la température sous une pression partielle en dioxygène fixée et égale à 0,2 bar, on se déplace du domaine de stabilité de l'oxyde à celui du mercure gazeux. **L'obtention de mercure liquide n'est pas possible**.

4 On cherche la température à partir de laquelle on entre dans le domaine de Hg (g) pour une pression en dioxygène de 0,2 bar. Cette température correspond à l'abscisse du point d'intersection de l'abaque précédente avec la portion (a) de la courbe d'Ellingham puisque $P_{Hg} = 1{,}0$ bar. On trouve $T_m \simeq 750$ K.

© Nathan, *classe prépa*

5

Il suffit d'appliquer la même démarche que précédemment et de chercher le point d'intersection de l'abaque de dioxygène et de la droite d'Ellingham relative au zinc et à son oxyde.

a. En appliquant la même démarche pour l'oxyde de zinc, on constate qu'il faudrait appliquer une température supérieure à environ 2 250 K. **Un tel procédé ne serait pas rentable industriellement**.

b.

Les réducteurs utilisables sont ceux dont la courbe d'Ellingham est placée au-dessous de celle de l'oxyde à réduire.

On peut utiliser **le carbone** à partir de 1 200 K et **le monoxyde de carbone** à partir de 1 550 K. Dans les deux cas, le zinc sera obtenu à l'état gazeux.

en conclusion

- **Dans un diagramme d'Ellingham, un changement de pente correspond à un changement d'état.**
- **Le tracé des abaques de dioxygène $Y(T) = RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$ pour un diagramme d'Ellingham ramené à une mole de dioxygène permet une résolution graphique simple de questions dans lesquelles la pression en dioxygène est fixée.**

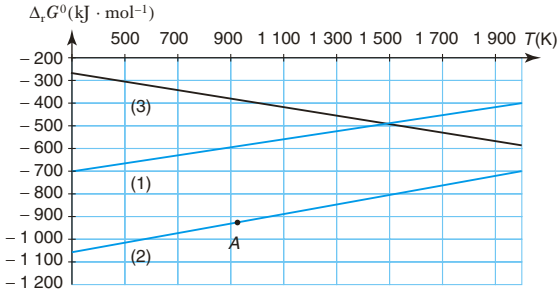
© Nathan, *classe prépa*

1 * 20 min

➤ Corrigé p. 203

Élaboration du niobium (d'après E3A)

Le diagramme d'Ellingham ramené à une mole de dioxygène des couples Nb_2O_5/Nb courbe (1), Al_2O_3/Al courbe (2) et CO/C courbe (3) est le suivant :



1. Le point *A* sur la courbe est un point anguleux (ce qui se voit mal compte tenu de l'échelle du diagramme). Proposer une interprétation et calculer numériquement sa température, T_A, en utilisant les données thermodynamiques.

2. Dans tout le domaine de température CO est gazeux et C est solide. Interpréter le signe de la pente de la courbe (3).

3. a. Dans quel domaine de température peut-on obtenir du niobium en réduisant Nb_2O_5 par le carbone ?

b. Écrire l'équation de réaction traduisant cette réduction. On prendra un nombre stœchiométrique de 1 pour Nb_2O_5.

c. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

d. Quelles conclusions pratiques peut-on tirer de ces résultats ?

4. a. Justifier à l'aide du diagramme que dans tout le domaine de température envisagé sur le diagramme on peut également obtenir du niobium par réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium.

b. Écrire l'équation de réaction traduisant cette réduction. On prendra un nombre stœchiométrique de 1 pour Nb_2O_5.

c. Calculer numériquement l'enthalpie standard de réaction de cette équation de réaction. On supposera l'aluminium liquide.

5. On considère un réacteur à 1 000 K, contenant du Nb_2O_5 (s) et de l'aluminium liquide dans les proportions stœchiométriques. On laisse évoluer le système de façon adiabatique. Calculer la température finale atteinte par le système. On admettra que le niobium et son oxyde restent solides.
On donne à 298 K :

	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	C_p^0 (J · mol^{-1} · K^{-1})
Nb_2 (s)	0	36,5	26,0
Nb_2O_5 (s)	– 1 900	137	150
O_2 (g)	0	205	33,0
Al (s)	0	28,3	24,0
Al (g)	10,6	39,6	32,0
Al_2O_3 (s)	– 1 680	50,9	80,0

2 * 20 min

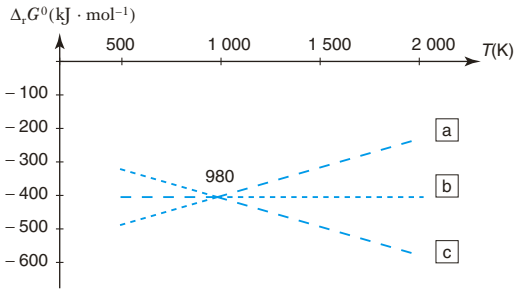
➤ Corrigé p. 203

Le carbone et ses oxydes (Centrale)

- Dans toute cette partie, le carbone solide sera toujours le graphite.
- On se place dans l'approximation d'Ellingham.
- Tous les gaz sont supposés parfaits.

On s'intéresse aux trois réactions suivantes :
- oxydation du carbone solide en dioxyde de carbone gazeux (1) ;
- oxydation du carbone solide en monoxyde de carbone gazeux (2) ;
- oxydation du monoxyde de carbone gazeux en dioxyde de carbone gazeux (3).

On donne les tracés des enthalpies libres standard de réactions de ces trois transformations, notées $\Delta_r G_i^\circ(T)$, en fonction de la température pour $500\ K \leqslant T \leqslant 2000\ K$.



© Nathan, classe prépa

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

2. Écrire les équations de réaction de ces trois réactions, chacune engageant une mole de dioxygène.

3. À l'aide des données numériques fournies, déterminer dans le diagramme d'Ellingham les pentes associées aux trois réactions précédentes. Identifier alors chacun des trois tracés (a), (b) et (c).

4. Les réactions envisagées sont-elles quantitatives à $T = 1\,000$ K ? Justifier.

5. Montrer, sans calcul, mais en étudiant les positions relatives des tracés (a), (b) et (c), que l'une des espèces envisagées n'a pas de domaine de stabilité dans un domaine de température que l'on précisera.

On envisage la réaction de dismutation du monoxyde de carbone :

$$2\ CO\ (g) = C\ (s) + CO_2\ (g)\ (4)$$

6. a. À l'aide des données, calculer la température d'inversion de cette réaction 4 (la température d'inversion est la température qui annule l'enthalpie libre standard de réaction).

b. Ceci est-il compatible avec les observations des questions précédentes ?

c. À 500 K et $P = 1$ bar, quelle sera la composition finale du système (en partant de 2 moles de CO) ?

7. Simplifier le diagramme d'Ellingham fourni en repassant en trait plein les portions de droites ayant une réelle signification chimique ; indiquer en outre sur le diagramme les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces.

On donne à 298 K :

Espèce	C (s)	CO (g)	CO_2 (g)	O_2 (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})		−110,4	−393,1	
S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	5,7	197,6	213,7	205,0

3 * 30 min

➤ *Corrigé p. 204*

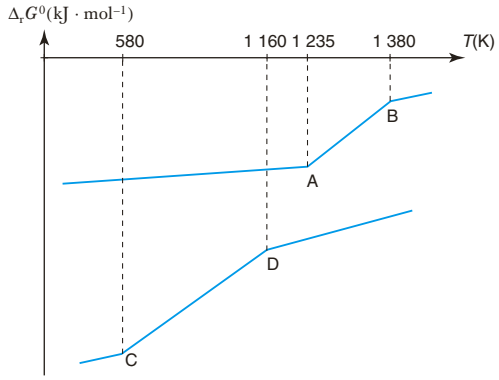
Métallurgie de l'argent (E3A)

L'argent à l'état natif ne constitue pas une source importante de ce métal. Près de la moitié de la production mondiale d'argent provient de gisements argentifères de plomb et de zinc. Au cours de l'élaboration industrielle de l'argent, le minerai est broyé puis enrichi. L'élimination du zinc s'effectue par distillation autour de 1 500 K et l'argent et le plomb restants sont séparés au cours d'une ultime étape appelée coupellation. Celle-ci consiste à oxyder le mélange fondu plomb – argent à une température de 1 373 K.

Afin d'étudier la coupellation, les diagrammes d'Ellingham relatifs aux couples ci-dessous sont représentés sur la figure :

Courbe passant par A et B : couple (1) : Ag_2O/Ag.

Courbe passant par C et D : couple (2) : PbO/Pb.



Ces diagrammes ont été construits avec des équations d'oxydation écrites avec un nombre stœchiométrique égal à un pour le dioxygène.

1. Écrire les réactions d'oxydation pour les couples étudiés.

2. Identifier les domaines des différents composés et préciser leur état physique solide ou liquide en expliquant les ruptures de pente observées aux points particuliers.

3. Déterminer les équations des segments caractéristiques des couples (1) et (2) pour des températures inférieures à 1 380 K.

La pression atmosphérique est notée P^0 et vaut 1 bar.

4. Que vaut la pression partielle de dioxygène dans l'air libre sous la pression atmosphérique ?

5. Déterminer la température minimale T_1 à laquelle il faut chauffer de l'oxyde d'argent à l'air libre pour obtenir sa décomposition.

6. Lors de la coupellation, le mélange argent – plomb est chauffé en présence d'air sec à la température $T_2 = 1373$ K. Calculer l'affinité chimique de la réaction d'oxydation du plomb à cette température. Justifier ce procédé et expliquer comment la récupération de l'argent doit pouvoir s'effectuer.

© Nathan, *classe prépa*

On donne à 298 K :

	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	$\Delta_{fus} H^0$ (kJ · mol^{-1})	Densité	T_{fus} (K)
Ag (s)	0	42,5	11,3		1 235
Ag_2O (s)	– 31,1	121,3			1 380
Pb (s)	0	64,8	5,1		588
PbO (s)	– 219,1	66,5	11,7		1 160
O_2 (g)	0	205,0			
Ag (liq)				9,75	
PbO (liq)				9,50	

4 * 30 min

➤ *Corrigé p. 205*

Étude de la réaction d'oxydation d'un métal (d'après E3A)

On étudie ici sous quelles conditions de température et de pression, un métal peut être oxydé suivant la réaction : Métal + O_2 = Oxyde [1]

1. Définir la variance v du système à l'équilibre. La calculer dans le cas où métal et oxyde sont dans des phases solides ou liquides non miscibles. Commenter le résultat obtenu.
Le tracé des diagrammes d'Ellingham de l'argent et de l'aluminium (pour une mole de dioxygène) est reproduit sur la figure donnée à la fin de l'énoncé.

2. Rappeler « les conditions de l'approximation d'Ellingham ».
Que représentent sur ce diagramme l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ? Comment explique-t-on un changement de pente sur une courbe d'Ellingham ?

3. Dans l'intervalle de température [298 K-2 200 K], exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du nickel en fonction de la température, pour une mole de dioxygène, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham. Tracer sur la figure le diagramme correspondant au nickel sur cet intervalle de température.

4. Quelles sont les conséquences d'une augmentation de température à pression constante, puis d'une augmentation de pression à température constante, sur cet équilibre ? (justifier qualitativement la réponse)

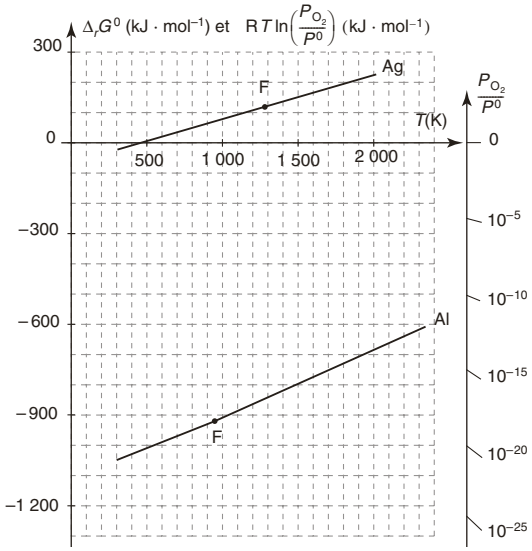
5. Sur le même graphique tracer le graphe de $RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes :
P_{O_2} = 0,2 bar et 10^{-10} bar.

6. En utilisant l'affinité chimique, retrouver les domaines d'existence du métal et de l'oxyde sur le diagramme d'Ellingham, pour une pression partielle de dioxygène de 10^{-10} bar.

7. Évaluer, en utilisant la figure et en reportant les éventuels tracés :
a. pour l'argent, la température d'équilibre d'oxydation dans l'air ;
b. pour le nickel et l'aluminium, la pression de dioxygène à l'équilibre, appelée pression de corrosion, à 1 600 K.
(Il est rappelé que l'air renferme 20 % de dioxygène).

8. Expliquer pourquoi la plupart des métaux subissent dans l'air une oxydation à la température ambiante.
Dans quel domaine de pression de dioxygène devrait-on opérer pour que le nickel ne soit pas oxydé à 1 000 K ?

9. Ces métaux subissant l'oxydation dans l'air doivent en être protégés. Citer deux méthodes usuelles pour éviter ce phénomène.



© Nathan, *classe prépa*

Données :
Pour Ni : $T_{fus} = 1725$ K ;
$\Delta_{fus}H^0 = 17{,}6$ kJ · mol^{-1}.
Pour NiO : $T_{fus} = 2\ 263$ K.
On donne à 298 K l'enthalpie standard de formation et l'entropie molaire standard :

Élément ou composé	Ni	NiO	O_2
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	0	−244,6	0
S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	29,9	38	205,2

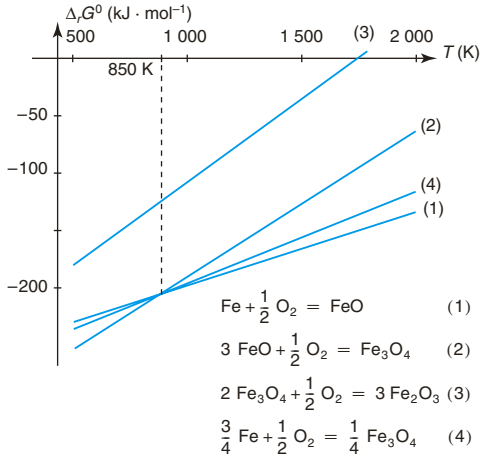
5 ** 15 min

➤ *Corrigé p.207*

Oxydation du fer par voie sèche
(d'après Concours Archimède)

La dépendance en température des variations d'enthalpie libre standard de réaction des équilibres entre le fer et ses oxydes est donnée dans la figure suivante :

Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes



$\Delta_r G_1^0 = -259{,}4 \cdot 10^3 + 63\,T$ J · mol^{-1}
$\Delta_r G_2^0 = -312{,}1 \cdot 10^3 + 125\,T$ J · mol^{-1}
$\Delta_r G_3^0 = -250{,}0 \cdot 10^3 + 142\,T$ J · mol^{-1}
$\Delta_r G_4^0 = -272{,}6 \cdot 10^3 + 78\,T$ J · mol^{-1}

1. Montrer que suivant la valeur de la température T il peut y avoir dismutation de FeO en Fe et en Fe_3O_4. Écrire l'équation de réaction traduisant cette transformation et calculer la variance du système. Commenter le résultat obtenu.

2. Simplifier le diagramme d'Ellingham et déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces.

3. On appelle pression de corrosion et on note P_{corr} à la température T, la pression partielle en dioxygène à partir de laquelle le métal est oxydé à la température T. Calculer P_{corr} à $T_1 = 250$ °C et à $T_2 = 1\ 000$ °C.

4. Quelle est la succession des couches d'oxydes qui se forment à la surface du fer en présence de dioxygène ? On envisagera différents cas selon la température d'étude.

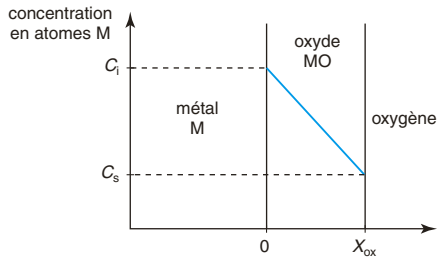
6 ** 30 min

➤ *Corrigé p.207*

Croissance de la couche d'oxyde
(d'après concours Archimède)

Remarque : Il est préférable d'aborder cette partie quand le cours de physique sur la diffusion a été traité.
Cet exercice est la suite de l'exercice 5.

1. La cinétique d'oxydation d'une surface métallique obéit à une loi de la forme $X_{Ox} = kf(t)$ où X_{Ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en un temps t, k est une constante de vitesse et $f(t)$ une fonction de t. On admet le schéma réactionnel suivant pour un métal M donnant un seul oxyde MO :
• Mise en solution d'atomes de métal dans l'oxyde à l'interface métal/oxyde (1)
• Diffusion des atomes métalliques dans la pellicule d'oxyde (2)
• Oxydation des atomes métalliques en surface (3)
Soient C_s la concentration en métal à la surface de la couche d'oxyde et C_i la concentration en métal à l'interface métal/oxyde. On suppose le métal non oxydé à l'instant initial $t = 0$. La concentration en métal dissous dans la couche d'oxyde reste faible.



La cinétique de l'oxydation dépend du rapport Δ (rapport de Pilling-Bedworth) :

$$\Delta = \frac{M(\mathrm{MO})\rho(\mathrm{M})}{M(\mathrm{M})\rho(\mathrm{MO})}.$$

© Nathan, *classe prépa*

$M(\mathrm{MO})$ et $M(\mathrm{M})$ sont les masses molaires de l'oxyde et du métal ; $\rho(\mathrm{MO})$ et $\rho(\mathrm{M})$ sont les masses volumiques de l'oxyde et du métal.
Donner l'expression du volume molaire $V(\mathrm{MO})$ de l'oxyde MO en fonction de $M(\mathrm{MO})$ et de $\rho(\mathrm{MO})$. En déduire la signification physique du rapport de Pilling-Bedworth.

2. Lorsque $\Delta > 1$, le film d'oxyde recouvre complètement la surface du métal et l'étape cinétiquement déterminante est l'étape (2). On admet que la diffusion obéit à des lois de même nature que celles qui régissent la conduction de la chaleur. La masse $\mathrm{d}m$ du métal M qui diffuse à travers une section s de la couche d'oxyde, pendant le temps $\mathrm{d}t$, est donné par la loi de Fick : $\mathrm{d}m = -Ds\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}t$.
D est une grandeur positive appelée coefficient de diffusion et $\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$ est le gradient de concentration de métal dans la couche d'oxyde.

a. Quelle est la signification du signe – dans l'expression de la loi de Fick ?

b. Déterminer le gradient de concentration, supposé constant, en fonction des concentrations C_s et C_i et de l'épaisseur de la couche d'oxyde X_{ox}.

c. Donner une relation entre m (masse de métal ayant diffusé au bout d'un temps t et donc transformé en oxyde), s, Δ, $\rho(\mathrm{M})$ et X_{ox}. On pourra trouver une égalité entre les quantités de matières de métal ayant diffusé et d'oxyde formé par l'oxydation du métal, l'équation de réaction étant $\mathrm{M} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{MO}$.

d. En déduire une équation différentielle vérifiée par X_{ox}. Montrer alors que la loi cinétique de variation d'épaisseur de la couche d'oxyde conduit à une loi parabolique $X_{Ox} = k\sqrt{t}$.

3. Des études d'oxydation du fer à 900 °C ont fourni les résultats suivants, où X_1 est l'épaisseur de la couche d'oxyde Fe_2O_3, X_2 est l'épaisseur de la couche d'oxyde Fe_3O_4, X est l'épaisseur totale de la couche d'oxyde.

t (min)	10	20	30	100	200	500	1 000
$X_1 \cdot 10^6$ (m)	0,96	1,35	1,65	3,02	4,27	6,75	9,55
$X_2 \cdot 10^6$ (m)	3,92	5,54	6,79	12,40	17,53	27,21	39,20
$X \cdot 10^6$ (m)	105	149	182	333	471	745	1 053

Montrer que la loi parabolique de la question **2.d** est vérifiée pour les trois oxydes de fer et calculer les constantes de vitesse associées k_i pour $i = 1,2,3$ correspondant respectivement à la formation des oxydes Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO.

7 *** 20 min

➤ *Corrigé p.208*

Transport de dichlore (d'après Mines Ponts)

sans calculatrice

On souhaite utiliser une canalisation en cuivre pour transporter du dichlore à 400 K sous une pression de 2 bars.

À 298 K	Cu(s)	CuCl(s)	$CuCl_2$(s)	Cl_2(g)
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	0	– 140	– 220	0
S_m^0 (J · mol^{-1} · K^{-1})	33	86	108	220

1. Construire le diagramme d'Ellingham des chlorure pour le cuivre en tenant compte de Cu, CuCl et $CuCl_2$.

2. Discuter de la stabilité de CuCl, simplifier éventuellement le diagramme.

3. La canalisation en cuivre est-elle corrodée dans les conditions d'utilisation ? Si oui, en quel chlorure ?

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **b**. C'est le quotient réactionnel qui vaut 1, K^0 ne sera égal à 1 que si $\Delta_r G^0 = 0$.

2 Réponse **a**. Lorsque métal et oxyde sont solides $K^0 = \dfrac{P^0}{P_{O_2,\,éq}}$ soit $\Delta_r G^0 = -RT\ln K^0 = RT\ln\left(\dfrac{P_{O_2,\,éq}}{P^0}\right)$.

Les droites d'Ellingham correspondent donc au tracé de $RT\ln\left(\dfrac{P_{O_2,\,éq}}{P^0}\right)$.

En dehors des droites il y a rupture d'équilibre, un point du plan a comme coordonnées :

$$\left|\begin{array}{l} T \\ RT\ln\left(\dfrac{P_{O_2}}{P^0}\right) \end{array}\right..$$

3 Réponse **b**. À l'équilibre chimique $\Delta_r G = 0$ et, on ne trace pas $0 = f(T)$!

En fait $\Delta_r G = -RT\ln\left(\dfrac{K^0}{Q}\right) = RT\ln\left(\dfrac{P_{O_2,\,éq}}{P_{O_2}}\right)$.

4 Pour $P_{O_2} = P_{O_2,\,éq}$ le système est à l'équilibre chimique, les trois phases sont présentes. Le point figuratif du système se trouve sur la droite d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = RT\ln\left(\dfrac{P_{O_2,\,éq}}{P^0}\right)$.

Pour cet équilibre :

$$\Delta_r G = -RT\ln\left(\frac{K^0}{Q}\right) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2,\,éq}}{P_{O_2}}\right).$$

Si, à T fixée, on impose $P_{O_2} > P_{O_2,\,éq}$, alors $\Delta_r G < 0$. Le système évolue dans le sens de la consommation de M jusqu'à disparition de ce dernier. Seul l'oxyde existe (à cette température) pour $P_{O_2} > P_{O_2,\,éq}$. Le point représentatif du système est au-dessus de la droite d'Ellingham ; au-dessus on a donc existence de l'oxyde.

De même, en dessous de la droite : $P_{O_2} < P_{O_2,\,éq}$ conduit à $\Delta_r G > 0$, on a rupture d'équilibre et on se trouve dans le domaine d'existence du métal.

5 Soit l'équilibre de changement d'état d'un corps pur A : $\alpha = \beta$. Dans les conditions standard ($P = P^0 = 1$ bar), le quotient réactionnel à l'équilibre vaut :

$$Q_{r,\,éq} = \frac{\text{activité de A pur dans sa phase } \beta \text{ sous } P^0}{\text{activité de A pur dans sa phase } \alpha \text{ sous } P^0} = \frac{1}{1} = 1.$$

Alors $K^0 = Q_{r,\,éq} = 1$, ce qui donne à la température du changement d'état T_{ch} :

$$\Delta_r G^0 = -RT\ln(K^0) = 0.$$

Puisque $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ on en déduit, à la température de changement d'état que :

$$\Delta_{ch} S^0 = \frac{\Delta_{ch} H^0}{T_{ch}}.$$

6 **1.** Les températures d'ébullition des métaux correspondent aux abscisses des points anguleux. On a donc $\boldsymbol{T_{éb}}(\mathbf{Cd}) < \boldsymbol{T_{éb}}(\mathbf{Zn}) < \boldsymbol{T_{éb}}(\mathbf{Mg})$.

2. Réponse b. Pour $P_{CO} = 1$ bar, le carbone réduit l'oxyde de cadmium si sa courbe d'Ellingham est placée au-dessous de celle de Cd. Ceci n'est valable qu'à partir de 750 K environ.

3. Réponse a. Pour $P_{CO} = 1$ bar, il suffit de se placer dans un domaine de température pour lequel la droite d'Ellingham du carbone est au-dessous de celle du cadmium mais au-dessus de celle du zinc. Il faut se placer entre 750 K et 1 200 K environ.

4. Réponse a. La droite d'Ellingham relative au magnésium est toujours au-dessous de celle relative au cadmium.

5. Réponse b. L'oxyde de zinc sera réduit lui aussi.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

1 À 1 000 K, on calcule $\Delta_r G^0 = -495\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

par ailleurs $\Delta_r G^0 = -RT\ln(K^0) = -RT\ln\left(\dfrac{1}{\left(\dfrac{P_{O_2,\,\text{éq}}}{P^0}\right)}\right)$

on en déduit $P_{cor} = P^0\exp\left(\dfrac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \approx \mathbf{10^{-26}\ bar}$.

2 L'oxyde étant neutre, la somme des degrés d'oxydation dans l'oxyde est nulle. Comme l'oxygène est au degré –II (on a « O^{2-} » dans un oxyde) on trouve les degrés d'oxydation du fer :

	Fe	**FeO**	**Fe_3O_4**	**Fe_2O_3**
Degré d'oxydation	0	+ 2	$+\frac{8}{3}$	+ 3

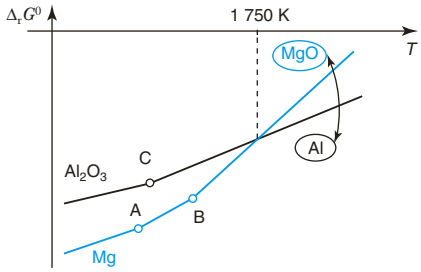
Si la valeur $\frac{8}{3}$ pour Fe_3O_4 peut surprendre, c'est simplement parce que Fe_3O_4 correspond à un oxyde mixte. Dans le cristal Fe_3O_4 existent des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} : $Fe_3O_4 = \{1Fe^{2+}, 2Fe^{3+}, 4O^{2-}\}$.

Les équations de réaction mises en jeu sont (en se ramenant à 1 mole de O_2 gazeux)

$2\ Fe + O_2 = 2\ FeO$; $6\ FeO + O_2 = 2\ Fe_3O_4$;

$4\ Fe_3O_4 + O_2 = 6\ Fe_2O_3$; $\frac{3}{2}\ Fe + O_2 = \frac{1}{2}\ Fe_3O_4$.

3 **1.** Pour rendre compte du fait que Al réduise MgO pour $T > 1\,750$ K, il faut que les domaines de stabilité de Al et MgO, au-delà de l'intersection soient disjoints. On en déduit que le couple Mg/MgO est tracé en couleur alors que le couple Al/Al_2O_3 est tracé en noir.



2. Aux différents points anguleux *A*, *B*, *C* on a un changement d'état.

La pente augmente après le changement d'état (ou l'ordonnée à l'origine diminue), ce qui traduit un changement d'état du métal, sa fusion puis son ébullition.

En effet, quand le réducteur est à l'état liquide au lieu d'être à l'état solide (ou à l'état gazeux au lieu d'être à l'état liquide) la diminution du désordre est plus importante pour le système siège d'une transformation chimique modélisée par $\frac{2a}{b}\ M + O_2(g) = \frac{2}{b}\ M_aO_b$.

L'entropie standard de réaction est donc plus négative et donc la pente de la droite d'Ellingham est plus importante (puisque $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$).

On peut aussi dire que l'ordonnée à l'origine, qui correspond à l'enthalpie standard de cette réaction, diminue.

$$\Delta_r H^0 = \frac{2}{b}\Delta_f H^0(M_aO_b) - \frac{2a}{b}\Delta_f H^0(M) - \Delta_f H^0(O_2).$$

Les enthalpies standard de changement d'état (lorsque la température augmente) sont des grandeurs positives. Si $\Delta_r H^0$ diminue, c'est parce que $\Delta_f H^0(M)$ augmente, le changement d'état concerne le métal.

Ainsi : (A) correspond à la fusion de Mg, (B) à l'ébullition de Mg et (C) à la fusion de Al.

© Nathan, *classe prépa*

1 **1.** Le point A correspond à la fusion de l'aluminium. Pour $T = T_A$, l'équilibre chimique $Al(s) = Al(\ell)$ est établi. On a donc $Q_r = K^0(T_A)$ avec $Q_r = 1$ car l'équilibre ne met en jeu que des phases condensées pures.
Par définition de la constante d'équilibre thermodynamique, il vient $\Delta_{fus}G^0(T_A) = 0$, soit $T_A = \dfrac{\Delta_{fus}H^0}{\Delta_{fus}S^0}$.

A.N. : $\Delta_{fus}H^0 = \Delta_f H^0(Al(\ell)) - \Delta_f H^0(Al(s))$;
$\Delta_{fus}H^0 = 10{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$
et $\Delta_{fus}S^0 = S^0(Al(\ell)) - S^0(Al(s))$;
$\Delta_{fus}S^0 = 39{,}6 - 28{,}3 = 11{,}3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
On trouve $\boldsymbol{T_A = 938\ K}$.

2. Pour la courbe (3), l'équation de réaction associée est $2\ C(S) + O_2(g) = 2\ CO(g)$. $\sum_i \nu_{i,g} = 2 - 1 = 1 > 0$, **l'entropie standard de réaction est donc positive** et la pente de la courbe est négative.

3. a. Le carbone peut réduire Nb_2O_5 dans un domaine de température pour lequel la droite d'Ellingham relative au carbone est située au-dessous de celle relative au niobium c'est-à-dire pour environ $\boldsymbol{T > 1500\ K}$.

b. L'équation de réaction traduisant cette réduction est :
$\mathbf{Nb_2O_5(s) + 5\ C(s) = 2\ Nb(s) + 5\ CO(g)}$ (4).

c. Calculons l'enthalpie standard de réaction (4). (4) est une combinaison linéaire des équations de réactions
(1) $\frac{4}{5}\ Nb(s) + O_2(g) = \frac{2}{5}\ Nb_2O_5(s)$
et de (3) $2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO(g)$. On a :
(4) $= \frac{5}{2}((3) - (1))$. Il vient $\Delta_r H_4^0 = \frac{5}{2}(\Delta_r H_3^0 - \Delta_r H_1^0)$.
Or, d'après le diagramme d'Ellingham fourni
$\Delta_r H_3^0 > \Delta_r H_1^0$. On a donc $\Delta_r H_4^0 > 0$, **la réaction est endothermique**.

d. Il sera nécessaire d'apporter de l'énergie au système pour réaliser cette réduction de l'oxyde de niobium. On a tout intérêt à trouver un réducteur plus économique d'un point de vue énergétique.

4. a. Quelle que soit la température, la droite d'Ellingham relative à l'aluminium est située au-dessous de celle relative au niobium. On peut également obtenir du niobium par réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium.

b. L'équation de réaction traduisant cette réduction est :
$\mathbf{Nb_2O_5\,(s) + \frac{10}{3}\ Al\,(\ell) = 2\ Nb\ (s) + \frac{5}{3}\ Al_2O_3\,(s)}$ (5).

c.
$\Delta_r H_5^0 = \frac{5}{3}\Delta_f H^0(Al_2O_3) - \Delta_f H^0(Nb_2O_5) - \frac{10}{3}\Delta_f H^0(Al(\ell))$.
A.N. : $\Delta_r H_5^0 = \frac{5}{3} \times (-1680) - (-1900) - \frac{10}{3} \times (10{,}6)$;
$\boldsymbol{\Delta_r H^0 \approx -935\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

5. La transformation subie par le système est adiabatique : la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur est donc nulle. La transformation se fait à pression constante, le transfert de chaleur est égal à la variation d'enthalpie du système. On a donc $\Delta H = 0$.
La transformation étudiée est totale, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques : n mol de Nb_2O_5 pour 10/3 n mol de Al. L'avancement maximal de la réaction vaut donc n mol.
La transformation étudiée peut être décomposée en :
• Une transformation chimique à 1 000 K et à pression constante jusqu'à l'avancement n, au cours de laquelle la variation d'enthalpie est $\Delta H(\text{chimique}) = n\Delta_r H_5^0$.
• Un échauffement isobare des produits formés à savoir $2n$ mol de Nb (s) et 5/3 n mol d'alumine qui voient leur température passer de 1 000 K à T_f. Cette transformation entraîne une variation d'enthalpie du système :
$\Delta H(\text{physique}) = \left(2nC_p^0(Nb) + \frac{5}{3}nC_p^0(Al_2O_3)\right)(T_f - 1000)$.
On a donc :
$n\Delta_r H^0 + \left(2nC_p^0(Nb) + \frac{5}{3}nC_p^0(Al_2O_3)\right)(T_f - 1000) = 0$.
A.N. : $T_f = 1000 - \dfrac{-935\,000}{\left(2 \times 26 + \frac{5}{3} \times 80\right)}$; $\boldsymbol{T_f \approx 6\,045\ K}$.
Une telle température est bien sûr irréaliste.

2 **1.** L'approximation d'Ellingham consiste **à considérer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie de réaction indépendantes de T en dehors de tout changement d'état.**

2. $\mathbf{C(s) + O_2(g) = CO_2(g)}$ (1)
$\mathbf{2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO_2(g)}$ (2)
$\mathbf{2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ CO_2(g)}$ (3)

3. La pente est donnée par l'opposé de l'entropie standard de réaction.
Pour **(1)**, $\Delta_r S_1^0 = 213{,}7 - 205{,}0 - 5{,}7$
$\Longleftrightarrow$ $\mathbf{pente(1) = -\Delta_r S_1^0 = -3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.
Il s'agit du tracé **b.**
Pour **(2)**, $\Delta_r S_2^0 = 2 \times 197{,}6 - 205{,}0 - 2 \times 5{,}7$
$\Longleftrightarrow$ $\mathbf{pente(2) = -\Delta_r S_2^0 = -178{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.
Il s'agit du tracé **c.**
Pour **(3)**, $\Delta_r S_3^0 = 2 \times 213{,}7 - 205{,}0 - 2 \times 197{,}6$
$\Longleftrightarrow$ $\mathbf{pente(3) = -\Delta_r S_3^0 = 172{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.
Il s'agit du tracé **a.**

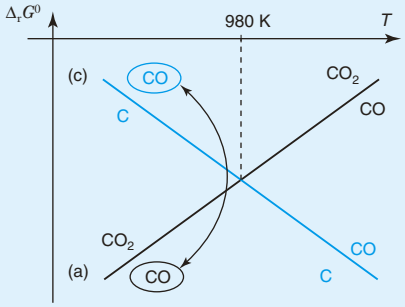
© Nathan, *classe prépa*

4. À $T = 1\,000$ K, les enthalpies libres standard de réaction sont très négatives de l'ordre de -400 kJ · mol^{-1} soit une constante d'équilibre thermodynamique

$K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$ de l'ordre de 10^{20}.

Ceci signifie que partant d'un mélange stœchiométrique de réactifs, l'état d'équilibre chimique du système sera très favorable aux produits. **Les réactions peuvent être considérées comme quantitatives**.

5. La droite d'Ellingham sépare le plan en deux régions, la région du dessus correspond au domaine d'existence ou de prédominance de l'oxyde et celle du dessous au domaine d'existence ou de prédominance du métal.



Pour $T < 980$ K, CO(g) est au-dessus de (c) et en dessous de (a). CO(g) présente donc dans cette zone de température deux domaines de prédominance disjoints, **CO(g) n'est pas stable pour $T < 980$ K**. On envisage la réaction de dismutation du monoxyde de carbone :

$$2\ CO(g) = C(s) + CO_2(g) \quad (4)$$

6. a. Calculons l'enthalpie standard de réaction.

$\Delta_r H_4^0 = -393{,}1 - 2 \times (-110{,}4)$

$\Leftrightarrow \Delta_r H_4^0 = -172{,}3$ kJ · mol^{-1}

et $\Delta_r S_4^0 = 213{,}7 + 5{,}7 - 2 \times 197{,}6$

$\Leftrightarrow \Delta_r S_4^0 = -175{,}8$ J · mol^{-1} · K^{-1}. $T_i = \frac{\Delta_r H_4^0}{\Delta_r S_4^0}$.

A.N. : $\boldsymbol{T_i = 980}$ **K**.

b. Il n'est pas surprenant de retrouver la température limite du domaine de stabilité de CO(g).

c. Calculons $\Delta_r G_4^0(500)$.

A.N. : $\Delta_r G_4^0 = -172300 + 500 \times 175{,}8$

$\Leftrightarrow \Delta_r G_4^0 = -84{,}4$ kJ · mol^{-1}.

Calculons $K_4^0(500)$. $K_4^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_4^0}{RT}\right)$.

A.N. : $K_4^0(500) \approx 6{,}6 \cdot 10^8 \gg 1$.

La dismutation est quantitative : $n_{CO_2} \approx \frac{n_{CO,i}}{2} \approx 1$ mol et $P_{CO_2} \approx P$. À l'équilibre chimique, $\frac{P_{CO_2} P^0}{(P_{CO})^2} = K_4^0$.

Il vient $P_{CO} = \sqrt{\frac{P}{K_4^0}} P^0$.

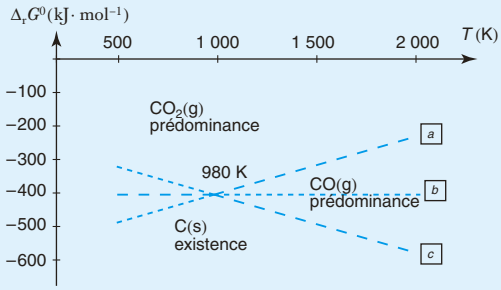
A.N. : $P_{CO} = 3{,}9.10^{-5}$ bar et $P_{CO_2} \approx 1$ bar.

Or, $P_{CO} = x_{CO} P$ avec $x_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CO} + n_{CO_2}} \approx \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}}$

car $n_{CO} \ll n_{CO_2}$. Il vient $x_{CO} = \frac{P_{CO}}{1} = 3{,}9 \cdot 10^{-5}$

d'où $\boldsymbol{n_{CO} = 3{,}9 \cdot 10^{-5}}$ **mol**.

7.



3 **1.** Pour (1), $\mathbf{4\ Ag + O_2(g) = 2\ Ag_2O}$.
Pour (2), $\mathbf{2\ Pb + O_2(g) = 2\ PbO}$.

2. Dans un diagramme d'Ellingham, le domaine d'existence de l'oxyde se situe au-dessus de la droite d'Ellingham et le domaine d'existence du métal se situe en dessous de cette même droite.
La pente des droites correspond à l'opposé de l'entropie de réaction de la formation de l'oxyde. Les ruptures de pente correspondent aux changements d'état.

Pour une équation de réaction $\frac{2a}{b} M + O_2 = \frac{2}{b} M_a O_b$,

pente $= -\Delta_r S^0 = \frac{2a}{b} \times S^0(M) + S^0(O_2) - \frac{2}{b} \times S^0(M_a O_b)$.

Or, l'entropie molaire d'un constituant liquide est plus grande que celle du même constituant solide.
Quand le métal change d'état, la pente augmente ; cela correspond aux points A et C sur le graphe.
Quand l'oxyde change d'état, la pente diminue ; cela correspond aux points B et D sur le graphe.
Pour (1), pour $T < 1\,235$ K, Ag et son oxyde sont solides, pour $1\,235$ K $< T < 1\,380$ K, Ag est liquide et son oxyde est solide
et pour $T > 1380$ K, Ag et son oxyde sont liquides.
Pour (2), pour $T < 588$ K, Pb et son oxyde sont solides, pour 588 K $< T < 1160$ K, Pb est liquide et son oxyde est solide
et pour $T > 1160$ K, Pb et son oxyde sont liquides.

3. Pour (1) :
Pour $T < 1235$ K, l'équation de réaction à considérer est $4\ Ag(s) + O_2(g) = 2\ Ag_2O(s)$.

© Nathan, *classe prépa*

$\Delta_r H_1^0 = 2 \times (-31{,}1) = -62{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_1^0 = 2 \times 121{,}3 - 205{,}0 - 4 \times 42{,}5$
$= -132{,}4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; soit :

$$\boldsymbol{\Delta_r G_1^0 = -62\,200 + 132{,}4\,T \ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}.$$

Pour $1\,235 \text{ K} < T < 1\,380 \text{ K}$, soit l'équation de réaction à considérer est $4 \text{ Ag}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ AgO}(\text{s})$.

$\Delta_r H_1^{0\prime} = \Delta_r H_1^0 - 4\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Ag})$
$= -62{,}2 - 4 \times 11{,}3 = -107{,}4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_1^{0\prime} = \Delta_r S_1^0 - 4\dfrac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Ag})}{T_{\text{fus}}}$

$= -132{,}4 - \dfrac{4 \times 11300}{1235} = -169{,}0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G_1^{0\prime} = -107400 + 169{,}0\,T \ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$.

Pour (2) :
Pour $T < 588$ K, l'équation de réaction à considérer est $2 \text{ Pb(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ PbO(s)}$.

$\Delta_r H_2^0 = 2 \times (-219{,}1) = -438{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_2^0 = 2 \times 66{,}5 - 205{,}0 - 2 \times 64{,}8$
$= -201{,}6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; soit :

$$\boldsymbol{\Delta_r G_2^0 = -438\,200 + 201{,}6\,T \ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}.$$

Pour $588 \text{ K} < T < 1160 \text{ K}$, l'équation de réaction à considérer est $2\text{Pb}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ PbO(s)}$.

$\Delta_r H_2^{0\prime} = \Delta_r H_2^0 - 2\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Pb})$
$= -438{,}2 - 2 \times 5{,}1 = -448{,}4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_2^{0\prime} = \Delta_r S_2^0 - 2\dfrac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Pb})}{T_{\text{fus}}}$

$= -201{,}6 - \dfrac{2 \times 5\,100}{588} = -218{,}9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G_2^{0\prime} = -448\,400 + 218{,}9\,T \ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$.

Pour $1\,160 \text{ K} < T < 1\,380 \text{ K}$, l'équation de réaction à considérer est $2 \text{ Pb}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ PbO}(\ell)$.

$\Delta_r H_2^{0\prime\prime} = \Delta_r H_2^{0\prime} + 2\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO})$
$= -448{,}4 + 2 \times 11{,}7 = -425{,}0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_2^{0\prime\prime} = \Delta_r S_2^{0\prime} + 2\dfrac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO})}{T_{\text{fus}}}$

$= -218{,}9 + \dfrac{2 \times 11700}{1160} = -198{,}7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G_2^{0\prime\prime} = -425\,000 + 198{,}7\,T \ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$.

4. L'air est composé de 20 % de dioxygène. La pression partielle de dioxygène dans l'air libre vaut **0,2 bar**.

5. Pour obtenir la décomposition de l'oxyde d'argent à l'air libre, il faut que l'affinité chimique du système soit négative. Or, $\mathcal{A}_1 = -\Delta_r G_1^0(T) - \text{R}T\ln\left(\dfrac{P^0}{P_{\text{O}_2}}\right)$.

$\mathcal{A}_1 < 0 \iff -(-62\,200 + 132{,}4T) - 8{,}314T\ln\left(\dfrac{1}{0{,}2}\right) < 0$

$\iff 62\,200 - 145{,}8T < 0$

$\iff T > 427$

On a donc $\boldsymbol{T_1 = 427}$ **K**. À cette température, l'argent est bien solide et non liquide.

Remarque : on peut aussi, comme dans l'exercice 4 de la rubrique « savoir résoudre », tracer sur le diagramme d'Ellingham la droite d'équation $-13{,}4T$ et constater qu'elle coupe la droite d'Ellingham dans le domaine où Ag est solide.

6. À 1 373 K, le plomb et son oxyde sont à l'état liquide.

$\mathcal{A}_2 = -\Delta_r G_2^{0\prime\prime}(T_2) - \text{R}T_2\ln\left(\dfrac{P^0}{P_{\text{O}_2}}\right)$.

A.N. :

$\mathcal{A}_2 = -(-425000 + 198{,}7 \times 1373) - 8{,}314 \times 1373\ln\left(\dfrac{1}{0{,}2}\right)$

$\approx 133\,800$; $\boldsymbol{\mathcal{A}_2 = 133{,}8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

L'affinité chimique est positive, le système ne peut évoluer que dans le sens direct, le plomb reste sous forme d'oxyde. On chauffe le minerai à 1 373 K, l'oxyde d'argent se décompose et on obtient de l'argent à l'état liquide. L'oxyde de plomb reste sous forme d'oxyde et est lui aussi à l'état liquide. L'argent liquide étant plus dense que l'oxyde de plomb liquide et les deux liquides n'étant pas miscibles, l'argent peut être soutiré après décantation.

4 **1.** La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs dont l'expérimentateur peut fixer les valeurs pour que le système atteigne un état d'équilibre.

On doit connaître trois paramètres intensifs de composition x_{Ni}, x_{NiO} et x_{O_2} et deux paramètres intensifs physiques P et T. Ni et NiO constituent des phases condensées pures, on a donc $x_{\text{Ni}} = 1$ et $x_{\text{NiO}} = 1$; O_2 est le seul gaz $P_{\text{O}_2} = P$ et à l'équilibre chimique, $Q_r = K^0$. Il y a quatre relations entre paramètres intensifs. On a donc $v = 5 - 4 = 1$. Le système est **monovariant**.

Si T est fixée, alors $P_{\text{O}_2,\,\text{éq}}$ est parfaitement définie ; si $P_{\text{O}_2,\,\text{éq}}$ est fixée, alors T est parfaitement définie ; si on fixe T et P_{O_2}, il y a très peu de chance que l'état final soit un état d'équilibre.

2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, il faut considérer que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température en dehors de tout changement d'état.
L'ordonnée à l'origine représente l'enthalpie standard de réaction (à 298 K) de la réaction de formation de l'oxyde à partir du métal ramenée à une mole de $\text{O}_2(\text{g})$.

© Nathan, *classe prépa*

La pente représente l'opposé de l'entropie standard de réaction (à 298 K) de la réaction de formation de l'oxyde à partir du métal ramenée à une mole de $O_2(g)$.
Un changement de pente sur un diagramme d'Ellingham correspond à un changement d'état de l'oxyde ou du métal.

3. Pour $T < 1\,725$ K, l'équation de réaction de formation de l'oxyde est : $2\ Ni(s) + O_2(g) = 2\ NiO(s)$ (1) pour laquelle :

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H^0(NiO) \\ \Delta_r S_1^0 = 2S^0(NiO) - 2S^0(Ni) - S^0(O_2) \end{cases}$$

soit $\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = \mathbf{-489{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}} \\ \Delta_r S_1^0 = 76{,}0 - 205{,}2 - 59{,}8 = \mathbf{-189{,}0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \end{cases}$

Pour $T > 1\,725$ K, l'équation de réaction de formation de l'oxyde est : $2\ Ni(\ell) + O_2(g) = 2\ NiO(s)$ (2).
Cette équation de réaction apparaît comme une combinaison linéaire de l'équation (1) et de l'équation de réaction associée (ch) liée à la fusion de Ni(s) :

(1)	$2\ Ni(s) + O_2(g) = 2\ NiO(s)$
(ch)	$Ni(s) = Ni(\ell)$
(2) = (1) − 2 × (ch)	$2\ Ni(\ell) + O_2(g) = 2\ NiO(s)$

$$\begin{cases} \Delta_r H_2^0 = -2\Delta_{vap}H^0 + \Delta_r H_1^0 = \mathbf{-524{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}} \\ \Delta_r S_2^0 = -2\dfrac{\Delta_{vap}H^0}{T_{vap}} + \Delta_r S_1^0 = \mathbf{-209{,}4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \end{cases}$$

4. Le système étant monovariant toute modification d'un des paramètres intensifs du système entraînera la rupture de l'équilibre.
a. La réaction de formation de l'oxyde étant une réaction exothermique (ordonnée à l'origine négative), toute élévation de température à pression partielle en dioxygène constante entraînera une évolution du système dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens d'une **consommation de l'oxyde**.
b. D'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression à température constante entraîne une évolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz donc ici, dans le sens d'une **consommation du métal**.

5. Tracé de l'abaque : *c.f.* graphe.

6. La pression en dioxygène étant fixée et égale à 10^{-10} bar, le point représentatif du système se trouve sur la droite d'équation $RT\ln(10^{-10})$.
Si le point représentatif du système est au-dessus de la droite d'Ellingham alors $RT\ln(P_{O_2}) > RT\ln(P_{O_2,\,éq})$.
Or, pour un système constitué de métal M, d'oxyde MO et de dioxygène gazeux, l'affinité vaut :

$$\mathcal{A} = RT\ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,\,éq}}\right)$$

$\Longleftrightarrow \mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens de la consommation du métal. On est dans la zone d'existence de l'oxyde.

Si le point représentatif du système est au-dessous de la droite d'Ellingham alors :
$RT\ln(P_{O_2}) < RT\ln(P_{O_2,\,éq}) \Longleftrightarrow \mathcal{A} < 0$: le système évolue dans le sens de la consommation de l'oxyde. On est dans la zone d'existence du métal.

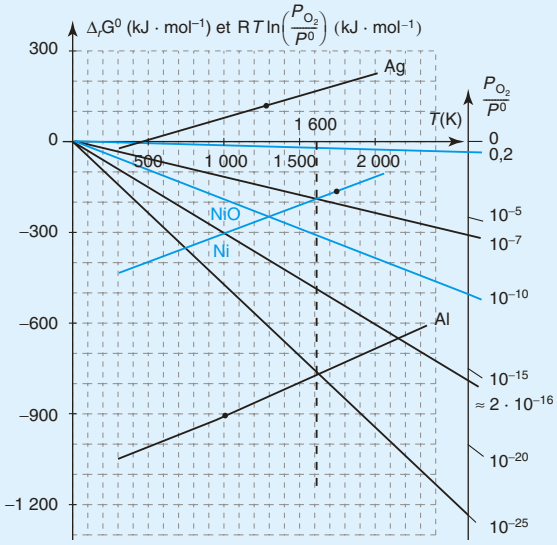
7. Dans l'air sous 1,0 bar, $P_{O_2} = 0{,}2$ bar.
a. Il suffit de déterminer l'abscisse du point d'intersection de la droite $RT\ln(0{,}2)$ avec la droite d'Ellingham de l'argent et de son oxyde. On trouve $\boldsymbol{T \approx 380\ K}$.
b. Il suffit de tracer la droite passant par l'origine et coupant la droite d'Ellingham du métal étudié au point d'abscisse $T = 1\,600$ K, la lecture sur l'axe vertical de droite permet une évaluation de la pression en dioxygène à l'équilibre.
Pour Al, on trouve $P_{O_2,\,éq} \approx \mathbf{10^{-25}\ bar}$; pour Ni, on trouve $P_{O_2,\,éq} \approx \mathbf{10^{-7}\ bar}$.

8. En général, les enthalpies standard de formation des oxydes sont très négatives. Les droites d'Ellingham correspondent à des points d'ordonnée négative. L'abaque de pression correspondant à $P_{O_2} = 0{,}2$ bar est donc totalement contenue dans le domaine d'existence de la quasi-totalité des oxydes : les métaux sont oxydés par le dioxygène de l'air.
Pour que le nickel ne soit pas oxydé à 1 000 K, il faudrait se placer à une pression de dioxygène inférieure à la pression de corrosion à 1 000 K.
Calculons la pression de corrosion de Ni à 1 000 K : P_{cor} est la pression d'équilibre du système NiO, Ni à 1 000 K.

Il vient : $\Delta_r G_1^0(1\,000) = RT\ln\left(\dfrac{P_{cor}}{P^0}\right)$
d'où $P_{cor} = 2{,}1 \cdot 10^{-16}$ bar.

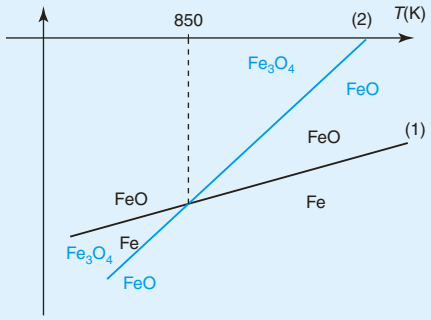
Il faut se placer à $\boldsymbol{P_{O_2} < 2{,}1 \cdot 10^{-16}\ bar}$.

9. Pour protéger le métal, on peut le peindre ou le recouvrir d'un autre métal qui sera oxydé mais dont la couche d'oxyde est imperméable à l'air.



© Nathan, *classe prépa*

5 **1. a.**



Pour $T < 850$ K, l'oxyde de fer FeO présente deux domaines d'existence disjoints. FeO se dismute. FeO ne peut exister pour $T < 850$ K.

L'équation de réaction de cette transformation est :

$$4\ FeO(s) = Fe(s) + Fe_3O_4(s).$$

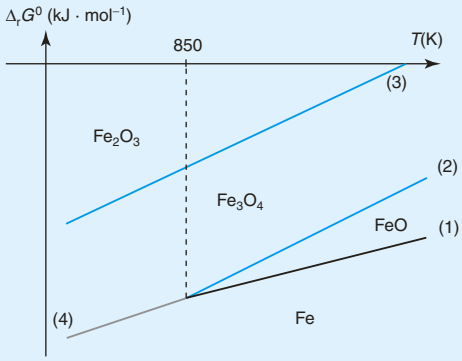
Le système contient 3 constituants, il faut donc connaître trois paramètres intensifs de composition x_{FeO}, $x_{Fe_3O_4}$ et x_{Fe} et la température est le seul paramètre intensif physique à considérer en présence uniquement de phases condensées. Par ailleurs, les solides étant non miscibles, la fraction molaire de chacun d'eux vaut 1 et à l'équilibre chimique, on peut écrire que $Q_r = K^0(T)$. On a donc quatre relations. Le calcul de la variance conduit à $v = 4 - 4 = 0$. Le système est zérovariant. Cela signifie qu'il y a une température et une seule, si elle existe, pour laquelle les trois solides peuvent coexister. C'est la température d'inversion du système. Ici, cela correspond à $T_i = 850$ K.

b. Pour $T < 850$ K, FeO n'existe pas. On peut donc supprimer, sur le diagramme d'Ellingham, les portions de droites correspondant aux couples FeO/Fe et Fe_3O_4/FeO.

Pour $T > 850$ K, Fe et Fe_3O_4 présentent des domaines d'existence disjoints. Ils ne peuvent coexister à de telles températures, ils se transforment suivant :

$Fe(s) + Fe_3O_4(s) \rightarrow 4\ FeO(s)$. L'équilibre entre Fe et Fe_3O_4 ne pouvant se produire, on peut supprimer, sur le diagramme d'Ellingham, la portion de droite correspondant au couple Fe_3O_4/Fe.

On garde finalement le diagramme suivant :



c. $T_1 = 250$ °C $= 523$ K

et $T_2 = 1\,000$ °C $= 1\,273$ K.

Pour T_1, Fe sera corrodé en Fe_3O_4. La pression de corrosion recherchée correspond à la pression partielle en dioxygène lorsque l'équilibre entre Fe et Fe_3O_4 est réalisé à la température T_1. On calcule $\Delta_r G_4^0(T_1)$:

$\Delta_r G_4^0(523) = -231\,806$ J · mol^{-1}. On calcule $K_4^0(T_1)$:

$K_4^0(T_1) = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_4^0(T_1)}{RT_1}\right)$ d'où $K_4^0(T_1) = 1{,}42 \cdot 10^{23}$.

Enfin, l'équilibre étant réalisé, $Q_{r4} = K_4^0(T_1)$ avec

$Q_{r4} = \left(\dfrac{P^0}{P_{corr}}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Il vient $P_{corr} = \dfrac{P^0}{(K_4^0)^2} = \mathbf{5{,}0 \cdot 10^{-47}}$ **bar**.

On refait les calculs précédents mais en prenant $\Delta_r G_1^0(T_2)$.

On trouve $\Delta_r G_1^0(T_2) = -179\,201$ J · mol^{-1},

$K_1^0(T_2) = 2{,}25 \cdot 10^7$ et $P_{corr} = \mathbf{2{,}0 \cdot 10^{-15}}$ **bar**.

d. Deux zones de température sont à considérer suivant que FeO existe ou n'existe pas.

Pour $T < 850$ K, on aura en partant du métal, une couche de Fe_3O_4 puis une couche de Fe_2O_3.

Pour $T > 850$ K, on aura en partant du métal, une couche de FeO, puis une couche de Fe_3O_4 et enfin une couche de Fe_2O_3.

6 **1.** On a $\rho(MO) = \dfrac{M(MO)}{V(MO)}$

d'où $V(MO) = \dfrac{M(MO)}{\rho(MO)}$.

Alors : $\Delta = \dfrac{\dfrac{M(MO)}{\rho(MO)}}{\dfrac{M(M)}{\rho(M)}} = \dfrac{V(MO)}{V(M)}$ représente le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du métal.

2. a. Il y a diffusion d'une espèce des zones où la concentration en cette espèce est élevée vers les zones où la concentration en cette espèce est faible.

Or $\dfrac{dC}{dx} < 0$ et dm doit être positif d'où la nécessité de ce signe –.

b. Le gradient de concentration est donné par la pente de la droite donnant la concentration en atomes en fonction de X_{ox} épaisseur de la couche d'oxyde :

$$\boxed{\frac{dC}{dx} = \frac{C_s - C_i}{X_{ox}}}$$

c. Soit $n(MO)$ la quantité, exprimée en mole, d'oxyde MO dans la couche d'oxyde d'épaisseur X_{ox} et de sur-

© Nathan, *classe prépa*

face s : $n(\mathrm{MO}) = \dfrac{\rho(\mathrm{MO})sX_{ox}}{M(\mathrm{MO})}$. Or, l'oxyde provient du métal M ayant diffusé et ayant été oxydé :

$$n(\mathrm{MO}) = n(\mathrm{M}) = \frac{m}{M(\mathrm{M})}.$$

Il vient : $m = \dfrac{M(\mathrm{M})\rho(\mathrm{MO})sX_{ox}}{M(\mathrm{MO})}$ d'où la relation recherchée (en multipliant numérateur et dénominateur par $\rho(\mathrm{M})$ et en identifiant Δ) : $\boxed{m = \dfrac{\rho(\mathrm{M})sX_{ox}}{\Delta}}$

d. $\mathrm{d}m = \dfrac{\rho(\mathrm{M})s\mathrm{d}X_{ox}}{\Delta}$ et $\mathrm{d}m = -Ds\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}t$

avec $\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} = \dfrac{C_s - C_i}{X_{ox}}$.

L'équation différentielle demandée est :

$$\boxed{X_{ox}\mathrm{d}X_{ox} = -D\frac{\Delta}{\rho(\mathrm{M})}(C_s - C_i)\mathrm{d}t}$$

Il s'agit d'une équation différentielle aux variables séparables qui s'intègre simplement.

$$\int_0^{X_{ox}} X\mathrm{d}X = -D\frac{\Delta}{\rho(\mathrm{M})}(C_s - C_i)\int_0^t \mathrm{d}t$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{1}{2}X^2\right]_0^{X_{ox}} = -D\frac{\Delta}{\rho(\mathrm{M})}(C_s - C_i)[t]_0^t \text{ d'où :}$$

$$\boxed{X_{ox} = k\sqrt{t} \text{ avec } k = \sqrt{-2D\frac{\Delta}{\rho(M)}(C_s - C_i)}}$$

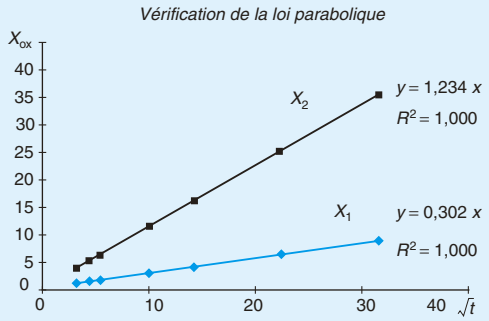
3. On calcule dans un premier temps l'épaisseur $X_3 = X - X_1 - X_2$ de la couche d'oxyde FeO.
Pour montrer que la loi parabolique est vérifiée, il suffit de tracer $X_{ox} = f(\sqrt{t})$ et de faire une régression linéaire pour constater que l'on a bien une droite.

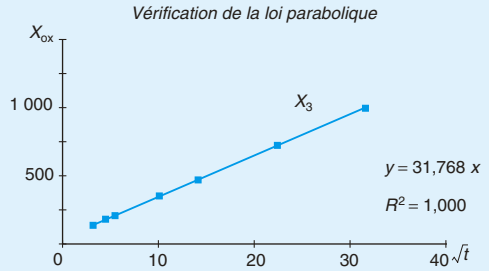
La loi parabolique est vérifiée. La valeur de la pente des droites correspond aux valeurs de k.

t(min)	10	20	30	100	200	500	1 000
$\sqrt{t}$	3,16	4,47	5,48	10,00	14,14	22,36	31,62
$X_1 \cdot 10^6$	0,96	1,35	1,65	3,02	4,27	6,75	9,55
$X_2 \cdot 10^6$	3,92	5,54	6,79	12,4	17,53	27,21	39,2
$X_3 \cdot 10^6$	100,1	142,1	173,6	317,6	449,2	711	1 004
$X \cdot 10^6$	105	149	182	333	471	745	1 053

On trouve :

$$\boxed{\begin{aligned} k_1 &= 0{,}30 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m \cdot min^{-1}} \\ k_2 &= 1{,}24 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m \cdot min^{-1}} \\ k_3 &= 31{,}77 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m \cdot min^{-1}} \end{aligned}}$$





Remarque : pour la croissance des couches de Fe_3O_4 et Fe_2O_3, ce n'est plus le métal Fe qui migre mais Fe^{2+}.

7 **1.** On se ramène à une mole de Cl_2 :

(1) $2\ Cu(s) + Cl_2(g) = 2\ CuCl(s)$

$\Delta_r H_1^0 = 2\ \Delta_f H^0(\mathrm{CuCl}) - 2\ \Delta_f H^0(\mathrm{Cu}) - \Delta_f H^0(\mathrm{Cl_2})$

$\Delta_r H_1^0 = 2 \times (-140) - 0 - 0 = -280\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_1^0 = 2\ S^0(\mathrm{CuCl}) - 2\ S^0(\mathrm{Cu}) - S^0(\mathrm{Cl_2})$

$\Delta_r S_1^0 = 2 \times 86 - 2 \times 33 - 220 = -114\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Donc $\boldsymbol{\Delta_r G_1^0 = -280 + 0{,}114\,T}$ **(kJ · mol⁻¹)**.

Avec CuCl au-dessus et Cu en dessous

(2) $2\ CuCl(s) + Cl_2(g) = 2\ CuCl_2(s)$

$\Delta_r H_2^0 = 2\ \Delta_f H^0(\mathrm{CuCl_2}) - 2\ \Delta_f H^0(\mathrm{CuCl}) - \Delta_f H^0(\mathrm{Cl_2})$

$\Delta_r H_2^0 = 2 \times (-220) - 2 \times (-140) - 0 = -160\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

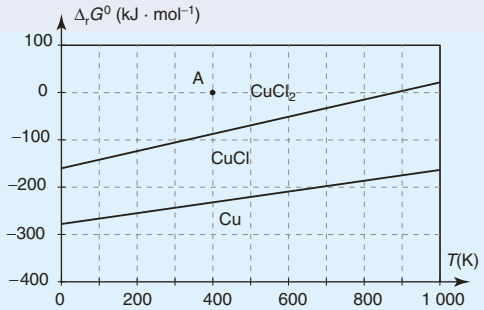
$\Delta_r S_2^0 = 2S^0(\mathrm{CuCl_2}) - 2S^0(\mathrm{CuCl}) - S^0(\mathrm{Cl_2})$

$\Delta_r S_2^0 = 2 \times 108 - 2 \times 86 - 220 = -176\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

Donc $\boldsymbol{\Delta_r G_2^0 = -160 + 0{,}176\,T}$ **(kJ · mol⁻¹)**.

Avec $CuCl_2$ au-dessus et CuCl en dessous.

© Nathan, *classe prépa*



2. Le domaine de CuCl est non disjoint, **CuCl est donc stable sur ce domaine de température**.

3. À l'équilibre :

$$\Delta_r G^0 = -RT\ln(K^0) = RT\ln\left(\frac{P_{Cl_2,\,éq}}{P^0}\right).$$

L'axe vertical représente également $RT\ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right)$.

Le point correspondant aux conditions expérimentales

$$A\left|\begin{array}{l} T = 400\,K \\ RT\ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^0}\right) = 2{,}3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array}\right.$$

, apparaît sur le diagramme dans le domaine de $CuCl_2$:

le cuivre sera donc corrodé en $CuCl_2$.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

8 Oxydoréduction en solution aqueuse, piles et électrolyses

© Nathan, *classe prépa*

1 Cellule galvanique ou cellule électrochimique

1.1. Définitions et conventions

Une **cellule galvanique ou cellule électrochimique** est l'ensemble constitué par deux électrodes reliées entre elles par une jonction électrolytique.

Une **électrode** est l'ensemble constitué d'un conducteur électronique au contact d'un conducteur ionique.

> L'électrode siège d'une oxydation est l'anode ; l'électrode siège d'une réduction est la cathode.

La jonction électrolytique peut-être une paroi poreuse ou un pont salin (électrolyte retenu dans un gel d'agar-agar).

Une cellule électrochimique est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'électrode écrite à droite. Une barre verticale représente une jonction entre phases différentes, une double barre verticale représente une jonction électrolytique. Dans la suite, cette jonction électrolytique est supposée ne pas présenter de différence de potentiel de jonction.

Soit une cellule électrochimique écrite conventionnellement :

$$\mathrm{Pt|Red_G,\ Ox_G||Ox_D,\ Red_D|Pt}$$

1. Par définition, la **différence de potentiel électrique** aux bornes de la cellule est égale, en grandeur et en signe, au potentiel électrique du conducteur métallique de droite (Φ_D) moins le potentiel électrique du conducteur métallique de gauche (Φ_G) :

$$U = \Phi_D - \Phi_G.$$

2. La **force électromotrice** E de la cellule est la valeur limite de la différence de potentiel électrique à ses bornes pour un courant nul à travers la cellule.

3. On associe à cette cellule une équation de réaction conventionnelle traduisant une arrivée des électrons à l'électrode de droite, c'est-à-dire un courant I sortant de cette électrode, donc :

- une **réduction à l'électrode de droite** : $\mathrm{Ox_D} + n_D\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Red_D}$;
- une **oxydation à celle de gauche** : $\mathrm{Red_G} + n_G\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ox_G}$;

soit, donc, la transformation $n_G\mathrm{Ox_D} + n_D\mathrm{Red_G} = n_G\mathrm{Red_D} + n_D\mathrm{Ox_G}$. $n_G n_D$ représente le nombre d'électrons échangés.

4. Il est important de noter que U, E et I sont des grandeurs algébriques.

Par la suite, on notera $n = n_G n_D$ la quantité d'électrons échangés lorsque n_D mole de $\mathrm{Red_G}$ et n_G mole de $\mathrm{Ox_D}$ sont transformées.

1.2. Étude thermodynamique d'une cellule électrochimique

1.2.1. Relation entre force électromotrice et enthalpie libre de réaction

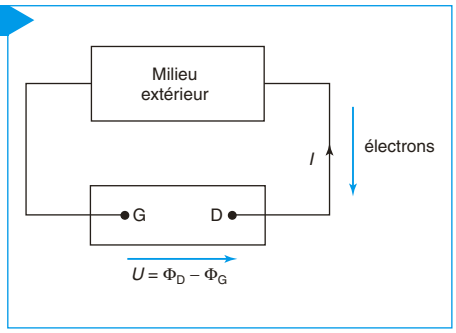
Considérons la cellule électrochimique écrite conventionnellement :

$$\mathrm{Pt|Red_G,\ Ox_G||\,Ox_D,\ Red_D|Pt.}$$

La cellule fonctionne à la température T sous la pression P supposées constantes. La transformation chimique qui a lieu dans la cellule électrochimique est modélisée par l'équation de réaction :

$$n_D\mathrm{Red_G} + n_G\mathrm{Ox_D} = n_D\mathrm{Ox_G} + n_G\mathrm{Red_D}.$$

Fig. 1



Entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, l'avancement de la réaction passe de la valeur ξ à $\xi + \mathrm{d}\xi$ et une charge $\mathrm{d}q$ passe de l'électrode de droite à l'électrode de gauche par le circuit extérieur. La charge est liée à la variation d'avancement de la réaction par la relation : $\mathrm{d}q = n\mathrm{F}\mathrm{d}\xi$. n représente la quantité d'électrons échangés. L'énergie électrique fournie au milieu extérieur est $\delta W_{\text{élec}} = UI\mathrm{d}t$. Or, $I\mathrm{d}t = \mathrm{d}q$. Il vient donc $\delta W_{\text{élec}} = n\mathrm{F}U\mathrm{d}\xi$. La cellule électrochimique reçoit donc $\delta W' = -\delta W_{\text{élec}} = -n\mathrm{F}U\mathrm{d}\xi$.

Si la transformation mise en jeu est réversible, l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre établie au chapitre **1** devient $\mathrm{d}G = \delta W' - S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - n\mathrm{F}U\mathrm{d}\xi$.

Par ailleurs, pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule équation de réaction, nous avons aussi établi au chapitre **1**, l'expression générale de la différentielle de l'enthalpie libre du système : $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \Delta_r G\mathrm{d}\xi$.

© Nathan, *classe prépa*

En identifiant ces deux expressions, il vient $\Delta_r G = -nFU$. Or, le fonctionnement réversible est obtenu pour I très faible donc quand $U = E$, on a alors $\Delta_r G = -nFE$.

> Soit une cellule électrochimique fonctionnant à la température T sous la pression P, siège d'une transformation chimique mettant en jeu l'échange de n électrons, modélisée par l'équation de réaction $n_D \mathrm{Red}_G + n_G \mathrm{Ox}_D = n_D \mathrm{Ox}_G + n_G \mathrm{Red}_D$. La force électromotrice E est liée à l'enthalpie libre de réaction par la relation :
>
> $$\Delta_r G = -nFE.$$

1.2.2. Relation entre force électromotrice et affinité chimique

L'affinité chimique de la réaction $\mathcal{A}$ est, rappelons-le, l'opposé de son enthalpie libre de réaction : $\mathcal{A} - \Delta_r G$.

Une conséquence importante est alors la suivante :

> La mesure de la force électromotrice d'une cellule galvanique constitue une mesure de l'affinité chimique de la réaction de fonctionnement de cette cellule : $\mathcal{A} = nFE$.

Le système ne peut être à l'équilibre chimique que si $E = 0$. Lorsque $E \neq 0$: $\mathcal{A}$ est non nul donc le système est hors équilibre chimique.

Si $E > 0$, $\mathcal{A} > 0$; le système évolue spontanément dans le sens direct (réduction de Ox_D) lorsque la cellule fonctionne. Le sens de déplacement des électrons est bien le sens conventionnel indiqué sur la figure ci-dessus.

Si $E < 0$, $\mathcal{A} < 0$; le système évolue spontanément dans le sens indirect (réduction de Ox_G) lorsque la cellule fonctionne. Les électrons se déplacent dans le sens contraire du sens conventionnel indiqué sur la figure ci-dessus.

1.2.3. Détermination des grandeurs de réaction

La mesure de la force électromotrice de la cellule électrochimique à différentes températures pour un système au même avancement ξ et sous la même pression P permet la détermination des grandeurs de réaction associées à l'équation de réaction de fonctionnement de la cellule étudiée.

$\Delta_r G(T) = -nFE(T)$. On sait que $\left(\dfrac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{\xi, P} = -\Delta_r S$; il vient, $\Delta_r S = nF\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_{\xi, P}$.

Par ailleurs, $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -nFE + TnF\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_{\xi, P} \Longleftrightarrow \Delta_r H = nF\left(-E + T\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_{\xi, P}\right)$.

Remarque : on pourrait également utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial\left(\dfrac{\Delta_r G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{\xi, P} = \frac{-\Delta_r H}{T^2} = -nF\left(\frac{\partial\left(\dfrac{E(T)}{T}\right)}{\partial T}\right)_{\xi, P} = -nF\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right)_{\xi, P} - \frac{E}{T^2}\right).$$

Attention
$\Delta_r H^0 \approx \Delta_r H$ en général, car les enthalpies molaires des gaz parfaits et des phases condensées pures ne dépendent que de T, mais :
$\Delta_r G^0 \neq \Delta_r G$ et $\Delta_r S^0 \neq \Delta_r S$.

1.2.4. Détermination des grandeurs standard de réaction

Lorsque l'on fait l'étude de la cellule électrochimique fonctionnant dans son état standard, on détermine les grandeurs standard de réaction de l'équation de réaction de fonctionnement de la cellule étudiée.

© Nathan, *classe prépa*

$\Delta_r G^0(T) = -nFE^0(T)$; $\Delta_r S^0(T) = nF\dfrac{dE^0(T)}{dT}$;
$\Delta_r H^0(T) = nF\left(-E^0(T) + T\dfrac{dE^0(T)}{dT}\right)$;
$\dfrac{dE^0(T)}{dT}$ est appelé coefficient de température de la cellule électrochimique.

2 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction d'un couple

2.1. Potentiel d'électrode

2.1.1. Définition

Le potentiel d'électrode est la force électromotrice d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène.

Rappel : L'électrode standard à hydrogène est : $Pt|H_2(g)(a_{H_2(g)} = 1)|H^+(a_{H^+} = 1)$.

Le potentiel d'électrode est une grandeur algébrique. Il est noté $E(Ox/Red)$ où Ox et Red sont les partenaires du couple rédox constitutifs de l'électrode.
Si les constituants de l'électrode de droite sont dans leur état standard, la force électromotrice de la cellule électrochimique est le potentiel standard d'oxydoréduction, noté $E^0(Ox/Red)$.

Par définition, à toute température, $E^0(H^+/H_2(g)) = 0$.

La force électromotrice d'une cellule électrochimique s'exprime en fonction des potentiels d'oxydoréduction des couples constitutifs des électrodes de droite et de gauche :

$$E = E(ox/red)_D - E(ox/red)_G.$$

2.1.2. Un abus d'écriture pratique

$E^0(Ox/Red)$ est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Ox/Red. C'est aussi la force électromotrice de la pile suivante :
$Pt|H_2(g)(a_{H_2(g)} = 1)|H^+(a_{H^+} = 1)||Ox(a_{Ox} = 1), Red(a_{Red} = 1)|Pt$ à laquelle est associée l'équation de réaction $Ox + \frac{n}{2}H_2(g) = Red + nH^+$.
En effet, la pile fonctionnant dans des conditions standard :
$\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -nF(E^0(Ox/Red) - E^0(H^+/H_2(g))) = -nFE^0(Ox/Red)$.

Par abus d'écriture, on associera à la demi-équation rédox **écrite dans le sens de la réduction** $Ox + ne^- = Red$, la grandeur standard conventionnelle, notée $\Delta_{1/2}G^0$, avec $\Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0(Ox/Red)$.

L'intérêt de cette notation est de manipuler les demi-équations rédox comme des équations de réaction.

© Nathan, *classe prépa*

Ainsi, l'équation de réaction $n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Red}_2 = n_2\mathrm{Red}_1 + n_1\mathrm{Ox}_2$ (R) peut être traitée comme une combinaison linéaire des deux demi-équations rédox :

$\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}_1$ (1) et $\mathrm{Ox}_2 + n_2\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}_2$ (2).

(R) = $n_2(1) - n_1$ (2), il vient

$$\Delta_r G^0 = n_2\Delta_{1/2}G^0(1) - n_1\Delta_{1/2}G^0(2)$$
$$= -n_2 n_1 \mathrm{F}E^0(\mathrm{Ox}_1/\mathrm{Red}_1) - (-n_1 n_2 \mathrm{F}E^0(\mathrm{Ox}_2/\mathrm{Red}_2)).$$

Soit, $\Delta_r G^0 = -n_1 n_2 \mathrm{F}(E^0(\mathrm{Ox}_1/\mathrm{Red}_1) - E^0(\mathrm{Ox}_2/\mathrm{Red}_2))$.

2.2. Formule de Nernst

La mesure de la force électromotrice d'une cellule électrochimique permet une détermination expérimentale des potentiels d'oxydoréduction des couples rédox, la formule de Nernst en permet le calcul.

Rappel
$1\ \mathrm{F} = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$.

Pour une demi-équation rédox $\alpha\mathrm{Ox} + bB + n\mathrm{e}^- = \beta\mathrm{Red} + cC$:

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^0(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{\mathrm{R}T}{n\mathrm{F}}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}a_B^{b}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}a_C^{c}}\right) \approx E^0(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}a_B^{b}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}a_C^{c}}\right)$$

à 298 K avec, pour des potentiels exprimés en volt, R constante des gaz parfaits, T température exprimée en Kelvin, F constante de Faraday et a_i activité des différents constituants i.

3 Étude d'une pile électrochimique

La force électromotrice E d'une pile est par usage une grandeur positive, définie alors comme la différence de potentiel entre le pôle positif de la pile (celui ayant le potentiel le plus grand) et le pôle négatif de la pile (celui ayant le potentiel le plus petit) : $E = E_+ - E_-$.

Les deux définitions de la force électromotrice d'une pile concordent si dans la représentation conventionnelle, le pôle positif de la pile est placé à droite :

$$(-)\mathrm{Pt}|\mathrm{Ox}_\mathrm{G}, \mathrm{Red}_\mathrm{G}(\text{le plus fort})||\mathrm{Ox}_\mathrm{D}(\text{le plus fort}), \mathrm{Red}_\mathrm{D}|\mathrm{Pt}(+)$$

On a alors, $E = E_\mathrm{D} - E_\mathrm{G} = E_+ - E_-$.

Le pôle (+) de la pile a… le potentiel le plus grand ; on en déduit :

– que les électrons arrivent effectivement au pôle (+) de la pile par le circuit extérieur. Plus généralement, les électrons arrivent au pôle (+) du générateur qui impose le sens de circulation du courant dans le circuit ;

– que l'oxydant le plus fort se trouve au pôle (+) de la pile (ou le réducteur le plus fort au pôle (–)).

Lorsqu'un exercice propose l'étude d'une pile électrochimique, la donnée d'une force électromotrice positive ne signifie pas forcément que le pôle positif est à droite car la représentation qui en est donnée n'est pas obligatoirement une représentation conventionnelle. Le premier travail consiste à déterminer les polarités de la pile en calculant les potentiels d'oxydoréduction des couples constitutifs des électrodes.

L'équation de réaction de fonctionnement de la pile doit être écrite dans le bon sens, c'est-à-dire traduisant une évolution spontanée dans le sens direct lorsque la pile débite. Elle doit faire intervenir les espèces effectivement présentes ou prépondérantes dans le milieu étudié.

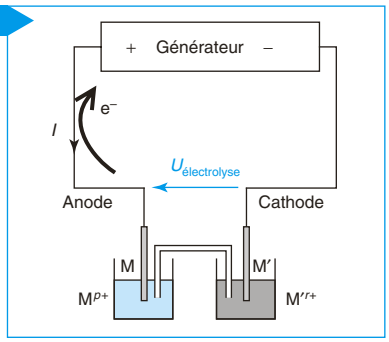
© Nathan, *classe prépa*

4 Électrolyse

4.1. Présentation

Considérons, par exemple, d'une part un métal M trempant dans une solution de M^{p+} et d'autre part un métal M′ trempant dans une solution de M'^{r+}.

Fig. 2



Un générateur extérieur impose le sens de passage du courant dans le système.

Les électrons arrivent au pôle positif du générateur qui impose le sens de circulation du courant.

Les électrons :

• arrivent au conducteur électronique de droite : sur cette électrode se produit une réduction : $M'^{r+} + re^- \xrightarrow{\text{réduction}} M'$; c'est la cathode ;

• sortent du conducteur électronique de gauche : sur cette électrode se produit une oxydation : $M \xrightarrow{\text{oxydation}} M^{p+} + pe^-$; c'est l'anode.

La transformation chimique qui intervient lors de l'électrolyse est donc modélisée par l'équation de réaction : $rM + pM'^{r+} \rightarrow rM^{p+} + pM'$.

4.2. L'électrolyse est une transformation forcée

Rappel
Pour la transformation $Ox + ne^- = Red$, écrite dans le sens de la réduction, $\Delta_{1/2}G = -nFE_{thermo}$.

Notons n, le nombre électrons mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction ($n = rp$). Pour la transformation chimique se déroulant dans l'électrolyseur, l'expression de l'enthalpie libre de réaction met en jeu les potentiels de Nernst ($E_{thermo,C}$ (à la cathode) et $E_{thermo,A}$ (à l'anode)) et vaut (*cf.* paragraphe **2.1.2**) :

$$\Delta_r G = -r \times \underbrace{\Delta_{1/2}G(M^{p+} + pe^- \rightarrow M)}_{-pFE_{thermo,A}} + p \times \underbrace{\Delta_{1/2}G(M'^{r+} + re^- \rightarrow M')}_{-rFE_{thermo,C}}$$

soit $\Delta_r G = \underbrace{r \times p}_{=n} \times F(E_{thermo,A} - E_{thermo,C}) = nF(E_{thermo,A} - E_{thermo,C}) > 0$.

Or, à température et pression constantes, la différentielle de l'enthalpie libre du système vaut : $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = nF(E_{thermo,A} - E_{thermo,C})d\xi$.

Cette transformation chimique résulte du passage d'un courant dans les électrodes.

Si une intensité i traverse l'électrolyseur pendant un intervalle de temps dt, la variation de l'avancement de la réaction $d\xi$ sera tel que : $dq = i dt = nF d\xi$.

Remarque
Dans le cas d'une pile on aurait $dG_{T,P} \leqslant \delta W^* \leqslant 0$.

Pendant dt, le travail électrique effectivement mis en jeu vaut $\delta W^* = U_{électrolyse} i dt$, soit encore : $\delta W^* = U_{electrolyse} nF d\xi$.

D'après le Second Principe de la thermodynamique, $dG_{T,P} \leqslant \delta W^*$.

On obtient, ici, $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = nF(E_{thermo,A} - E_{thermo,C})d\xi \leqslant W^* = nFU_{électrolyse} d\xi$ et on en déduit : $U_{électrolyse} \geqslant E_{thermo,A} - E_{thermo,C}$.

© Nathan, *classe prépa*

L'électrolyse est une transformation forcée : $U_{\text{électrolyse}} \geqslant E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}$.

Remarque
On peut aussi définir un rendement faradique comme le rapport de l'intensité du courant nécessaire à la transformation pendant une durée donnée à l'intensité du courant qui parcourt effectivement les électrodes.

Remarque
Dans les applications numériques, on n'oubliera pas de tenir compte dans $U_{\text{électrolyse}}$ de la chute ohmique dans l'électrolyseur.

4.3. Rendement en potentiel d'un électrolyseur

Si on tenait compte du seul critère thermodynamique, pour un avancement ξ de la réaction, il faudrait fournir à l'électrolyseur une énergie égale à $\xi\Delta_r G = n\mathrm{F}\xi(E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})$.
En fait, l'énergie à fournir vaut $W^* = n\mathrm{F}\xi U_{\text{électrolyse}}$.
Le rendement énergétique de l'électrolyseur vaut :

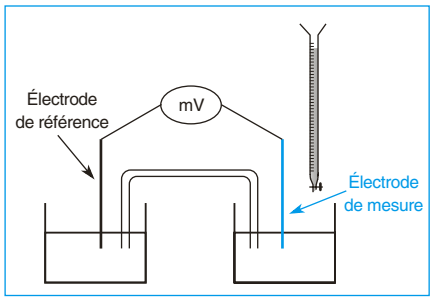
$$\frac{\text{énergie minimale à fournir pour effectuer la transformation}}{\text{énergie réellement fournie}} = \frac{\xi\Delta_r G}{W^*} = \frac{n\mathrm{F}\xi(E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})}{n\mathrm{F}\xi U_{\text{électrolyse}}}$$

D'où $\boxed{\text{rendement énergétique} = \dfrac{E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}}{U_{\text{électrolyse}}}.}$

5 Dosage potentiométrique

PT

Un dosage potentiométrique consiste en la mesure d'une différence de potentiel « à intensité nulle » entre une électrode de mesure (appelée aussi électrode indicatrice) et une électrode de référence.
La plupart du temps on utilise, comme électrode de référence, une électrode au calomel saturé (E.C.S) avec un pont salin.
Le choix de l'électrode de mesure dépend de ce qu'on cherche à mesurer !



On cherche à mesurer …	On utilise …
– un pH	– une électrode de verre
– la concentration en ion Ag^+	– une électrode d'argent
– le potentiel lors d'un dosage rédox	– une électrode de platine

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 236

On prendra $\frac{RT}{F}\ln = 0{,}06\log$ à 298 K et $F = 96\,500\ C \cdot mol^{-1}$.

1 Dans une pile le pôle négatif est l'anode ;

☐ **a.** Vrai. ☐ **b.** Faux.

2 Le potentiel standard du couple $H^+/H_2(g)$ est nul à toute température.

☐ **a.** Vrai. ☐ **b.** Faux.

3 La mesure de la force électromotrice d'une pile permet, par une simple relation, la détermination de l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de fonctionnement de cette pile.

☐ **a.** Vrai. ☐ **b.** Faux.

4 Donner la relation entre la force électromotrice standard d'une pile et l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de fonctionnement de cette pile.

5 Établir la relation entre la force électromotrice standard d'une pile, son coefficient de température et l'enthalpie standard de réaction de la réaction de fonctionnement de cette pile.

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 236

1 On considère, à 298 K, la pile électrochimique constituée de la façon suivante :
- dans le bécher 1, on introduit 25 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à la concentration de $0{,}050\ mol \cdot L^{-1}$ et 25 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à la concentration de $0{,}100\ mol \cdot L^{-1}$ et on plonge un fil de platine.
- Dans le bécher 2, on introduit 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration de $0{,}010\ mol \cdot L^{-1}$ et on plonge une plaque de cuivre.
- Les deux béchers sont reliés par un pont salin.

1. Déterminer les polarités de la pile.

2. Donner la représentation conventionnelle de cette pile.

3. Indiquer les réactions qui ont lieu aux électrodes quand la pile fonctionne.

4. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

On donne :

$E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E_1^0 = 0{,}35\ V$

et $E^0(Cu^{2+}/Cu) = E_2^0 = 0{,}34\ V$.

2 La force électromotrice de la cellule galvanique dont l'écriture conventionnelle est la suivante :

$Zn(s)|Zn^{2+}\ 0{,}05\ mol \cdot L^{-1},$

$Cl^-\ 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}|AgCl(s)|Ag(s)$

est de 1,02 V à 298 K. On donne pour cette pile $\frac{dE}{dT} = -4{,}9 \cdot 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$.

1. Écrire l'équation de réaction de la transformation chimique qui a lieu lorsque la pile débite.

2. Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre, l'entropie et l'enthalpie de réaction de la réaction de fonctionnement de cette pile.

3 Calculer le potentiel standard du couple $O_2(g)/H_2O(\ell)$ à 298 K connaissant, à 298 K, $\Delta_f G^0(H_2O(\ell)) = -237\ kJ \cdot mol^{-1}$.

© Nathan, classe prépa

4 Exprimer E_1^0 le potentiel standard du couple MnO_4^-/Mn^{2+} en fonction de E_2^0, potentiel standard du couple $MnO_4^-/MnO_2(s)$ et de E_3^0, potentiel standard du couple $MnO_2(s)/Mn^{2+}$.

5 Exprimer, à 298 K, E_1^0 le potentiel standard à pH = 0 du couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$ en fonction de E_2^0, potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, du pK_s de $Fe(OH)_3(s)$ et du pK_e de l'eau.

6 Une pile à combustible SOFC est, schématiquement, constituée d'une anode alimentée en combustible et d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées par un électrolyte (conducteur ionique). Dans le cas d'une pile alimentée en dihydrogène et dioxygène, l'équation qui modélise la réaction d'électrolyse s'écrit :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(\ell).$$

1. Écrire la demi-équation de la réaction se produisant à l'anode et celle de la réaction se produisant à la cathode dans le cas où l'électrolyte est de l'eau acidifiée.

2. On tient compte à présent du fait que l'électrolyte est un oxyde solide et non de l'eau : les porteurs de charge étant des anions O^{2-}, les demi-équations ne sont plus ajustées avec des ions H^+. Écrire à nouveau les demi-équations d'oxydoréduction.

3. Faire un schéma légendé de la pile.

4. Quels peuvent être les avantages et les inconvénients d'une telle pile à combustible ?

7 On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à pH = 0. On précise que les ions sulfate et hydrogénosulfate n'interviennent pas. On applique une différence de potentiel égale à 2,0 V afin d'observer un dégagement gazeux notoire sur les électrodes. L'intensité qui traverse l'électrolyseur vaut alors 1,0 A. On négligera la chute ohmique.

1. Faire un schéma du montage. À quelle électrode obtient-on le dioxygène ?

2. Justifier que, d'un point de vue thermodynamique, le dégagement gazeux devrait être observé dès que la différence de potentiel est supérieure à 1,23 V.
($E^0(O_2(g)/H_2O)$ = 1,23 V à pH = 0)

3. Quelle quantité de matière de dihydrogène et de dioxygène produit-on par unité de temps ?

4. Quel est le rendement énergétique (en tension) de l'électrolyseur ?

© Nathan, *classe prépa*

1 – Étude d'un accumulateur nickel-cadmium

(d'après banque PT)

Partie A : étude d'une pile nickel-cadmium

On considère, à 298 K, la pile sans jonction suivante :
– une électrode (1) constituée d'une tige de platine plongeant dans un mélange $Ni(OH)_2(s)$, $NiO_2(s)$ dans une solution de KOH à 4 mol · L^{-1} et
– une électrode (2) constituée d'une lame de cadmium en présence de $Cd(OH)_2(s)$ immergée dans la même solution de KOH à 4 mol · L^{-1}.

1 Déterminer le potentiel d'électrode de chacun des conducteurs métalliques.

2 Donner les polarités de la pile et une écriture conventionnelle de cette dernière.

3 Écrire l'équation de réaction de fonctionnement de la pile et calculer son enthalpie libre standard de réaction.

On donne : à pH = 0, $E^0(NiO_2(s)/Ni^{2+}) = 1{,}68$ V ;
$E^0(Cd^{2+}/Cd(s)) = -0{,}40$ V et $pK_s(Ni(OH)_2(s)) = pK_s = 15{,}4$;
$pK_s(Cd(OH)_2(s)) = pK'_s = 14{,}3$; $pK_e = 14$ et $F = 96\,500$ C · mol^{-1}.

Partie B : charge et décharge de l'accumulateur nickel cadmium

La chaîne électrochimique de l'accumulateur peut être symbolisée de la manière suivante :

$$(-)\ Cd(s)\,|\,Cd(OH)_2(s)\,|\,K^+,\ HO^-\,|\,Ni_2O_3(s)\,|\,Ni(OH)_2(s)\,|\,Ni(s)(+)$$

On précise que le nickel métallique Ni sert uniquement de collecteur de courant, tandis que le cadmium participe à la réaction d'électrode.

4 Déterminer la position de l'anode et celle de la cathode, lors de la charge, puis de la décharge de l'accumulateur. Rappeler la différence chimique essentielle existant entre une pile et un accumulateur.

5 Indiquer les degrés d'oxydation des éléments métalliques dans les différentes espèces chimiques dans lesquelles ils sont engagés. En déduire les couples oxydo-réducteurs mis en jeu au cours du fonctionnement de l'accumulateur.

6 Déterminer les réactions électrochimiques mises en jeu aux électrodes, à la charge, puis à la décharge de l'accumulateur.

7 En déduire les réactions globales de charge, puis de décharge de l'accumulateur.

8 Ce type d'accumulateur porte le nom « d'accumulateur alcalin ». Pouvez-vous expliquer cette terminologie ?

© Nathan, *classe prépa*

Partie C : fonctionnement de l'accumulateur

On charge l'accumulateur pendant 10 h, sous une différence de potentiel $U = 1{,}8$ V et une intensité $I = 0{,}5$ A.

9 Déterminer la charge Q_{ch} transmise à l'accumulateur.

10 Dresser un tableau d'avancement de la réaction de charge (on notera n_0, n_1, n_2 et n_3 les quantités de matière initiales respectives en $Ni(OH)_2(s)$, $Cd(OH)_2(s)$, $Ni_2O_3(s)$ et $Cd(s)$), puis déterminer la relation qui existe entre la charge électrique consommée dans l'appareil au cours de la charge, et la quantité d'élément cadmium transformée par la réaction d'électrode.

11 Déterminer les masses d'élément nickel et cadmium ainsi transformés pendant cette charge.

12 Calculer la quantité d'énergie W_{ch} reçue par l'accumulateur. La partie qui y reste stockée est-elle présente sous forme d'énergie électrique, ou sous forme d'énergie chimique ?

13 On décharge l'accumulateur dans une résistance $R = 105\ \Omega$; l'intensité I du courant vaut : $I = 12{,}0$ mA. Déterminer la valeur de la résistance interne r de l'accumulateur, connaissant sa force électromotrice : $E = 1{,}30$ V.

14 Au cours de cette opération, la masse de Ni_2O_3 diminue de 14,65 g. Déterminer la charge électrique délivrée au réseau par l'accumulateur lors de sa décharge : $Q_{déch}$. Indiquer la quantité d'énergie électrique correspondante, $W_{déch}$.

15 Calculer les rendements électriques : $\rho_1 = \dfrac{Q_{déch}}{Q_{ch}}$ et énergétique : $\rho_2 = \dfrac{W_{déch}}{W_{ch}}$.

On donne les masses molaires : Ni : 58,7 g · mol^{-1} ; Cd : 112,4 g · mol^{-1} ; O : 16,0 g · mol^{-1} ; H : 1,0 g · mol^{-1}.

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

Partie A

1

Le potentiel d'électrode est égal au potentiel d'oxydoréduction du couple constitutif de l'électrode. Le calcul se fait en utilisant la loi de Nernst que l'on peut appliquer à n'importe quel couple pour peu qu'il mette en jeu l'élément aux degrés d'oxydation intervenant dans l'électrode. Par exemple, ici, pour le compartiment (1), on peut faire le calcul à l'aide du couple $NiO_2(s)/Ni(OH)_2(s)$ ou du couple $NiO_2(s)/Ni^{2+}$. Le choix dépend des données de l'énoncé.

Pour le compartiment (1), on considère le couple $NiO_2(s)/Ni^{2+}$.

Le potentiel standard de ce couple étant donné à pH = 0, on doit ajuster la demi-équation rédox avec des H^+ pour une utilisation correcte de la loi de Nernst.
En effet, pour la demi-équation $NiO_2(s) + 4\ H^+ + 2\ e^- = Ni^{2+} + 2\ H_2O$, la loi de Nernst s'écrit : $E = E^0_{pH=0}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{a_{NiO_2(s)}(a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2 a_{Ni^{2+}}}\right)$. Le potentiel d'oxydoréduction du couple sera égal au potentiel standard de ce couple lorsque $a_{Ni^{2+}} = 1$ et $a_{H^+} = 1$ (c'est-à-dire à pH = 0), l'eau est le solvant donc $a_{H_2O} = 1$ et $NiO_2(s)$ constitue une phase condensée pure donc $a_{NiO_2(s)} = 1$. Cette expression ne peut être utilisée qu'avec une valeur du potentiel standard du couple à pH = 0.
Si la demi-équation est ajustée avec des HO^-, on a alors
$NiO_2(s) + 2\ H_2O + 2\ e^- = Ni^{2+} + 4\ HO^-$, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{pH=14}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{(a_{H_2O})^2 a_{NiO_2(s)}}{(a_{HO^-})^4 a_{Ni^{2+}}}\right).$$

Le potentiel d'oxydoréduction du couple sera égal au potentiel standard de ce couple lorsque $a_{Ni^{2+}} = 1$ et $a_{HO^-} = 1$ (c'est-à-dire à pH = 14). Cette expression ne peut être utilisée qu'avec une valeur du potentiel standard du couple à pH = 14.
Les potentiels standard du couple considéré ne sont pas indépendants, l'équilibre chimique étant réalisé au niveau de l'électrode, on a

$$E^0_{pH=0}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{a_{NiO_2(s)}(a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2 a_{Ni^{2+}}}\right) = E^0_{pH=14}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{(a_{H_2O})^2 a_{NiO_2(s)}}{(a_{HO^-})^4 a_{Ni^{2+}}}\right)$$

soit $E^0_{pH=14}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) = E^0_{pH=0}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log(\underbrace{(a_{H^+}a_{HO^-})^4}_{K_e})$

$$\Longleftrightarrow\ E^0_{pH=14}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) = E^0_{pH=0}(NiO_2(s)/Ni^{2+}) - 0,12\,pK_e.$$

© Nathan, *classe prépa*

$$NiO_2(s) + 4\ H^+ + 2\ e^- = Ni^{2+} + 2\ H_2O \quad E_1 = E^0(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}\right)$$

En toute rigueur, on devrait écrire $E_1 = E^0(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}](c^0)^3}\right)$ avec c^0 concentration de référence égale à 1 mol · L^{-1}. Pour ne pas alourdir les écritures nous avons choisi de l'omettre dans toutes les expressions de la loi de Nernst.

Avec $[H^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$ et comme on est en présence d'une solution saturée de $Ni(OH)_2(s)$, $[Ni^{2+}] = \frac{K_s(Ni(OH)_2(s))}{[HO^-]^2}$.

On a donc $\boxed{E_1 = E^0(NiO_2(s)/Ni^{2+}) + 0,03\log\left(\frac{K_e^4}{K_s[HO^-]^2}\right).}$

A.N. : $E_1 = 1{,}68 + 0{,}03\log\left(\frac{10^{-56}}{10^{-15{,}4} \times 4^2}\right)$; $\boldsymbol{E_1 = 0{,}43\ V}$.

Pour le compartiment (2), on considère le couple $Cd^{2+}/Cd(s)$.

$Cd^{2+} + 2\ e^- = Cd(s) \qquad E_2 = E^0(Cd^{2+}/Cd(s)) + \frac{0{,}06}{2}\log([Cd^{2+}])$.

On est en présence d'une solution saturée de $Cd(OH)_2(s)$, $[Cd^{2+}] = \frac{K_s(Cd(OH)_2(s))}{[OH^-]^2}$.

On a donc $\boxed{E_2 = E^0(Cd^{2+}/Cd(s)) + 0{,}03\log\left(\frac{K'_s}{[HO^-]^2}\right)}$.

A.N. : $E_2 = -0{,}40 + 0{,}03\log\left(\frac{10^{-14{,}3}}{4^2}\right)$; $\boldsymbol{E_2 = -0{,}87\ V}$.

2 Le conducteur métallique du compartiment (1) a le potentiel électrique le plus grand, c'est le pôle positif de la pile.
Le conducteur métallique du compartiment (2) a le potentiel électrique le plus faible, c'est le pôle négatif de la pile.

Dans l'écriture conventionnelle, la force électromotrice de la pile correspond au potentiel électrique du conducteur métallique de droite moins le potentiel électrique du conducteur métallique de gauche. Pour que la force électromotrice soit positive, il faut mettre le pôle positif de la pile à droite.
Une barre verticale | correspond à un changement de phase entre deux constituants de la pile.

On a donc $Cd(s)|Cd(OH)_2(s)|KOH\ 4\ mol \cdot L^{-1}|NiO_2(s)|Ni(OH)_2(s)|Pt$.

3

La réaction de fonctionnement de la pile doit faire intervenir les espèces effectivement présentes : $Cd(OH)_2(s)$ et non Cd^{2+}, $Ni(OH)_2(s)$ et non Ni^{2+}, HO^- et non H^+.
Pour transposer la demi-équation rédox en milieu basique, il suffit de la coupler à $HO^- + H^+ = H_2O$ et à $M^{n+} + nHO^- = M(OH)_n(s)$.

• À la cathode :

$$\left.\begin{array}{l} NiO_2(s) + 4H^+ + 2\ e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2\ H_2O \\ 4\ H_2O = 4\ HO^- + 4\ H^+ \\ Ni^{2+} + 2\ HO^- = Ni(OH)_2(s) \end{array}\right\} \Longrightarrow NiO_2(s) + 2\ H_2O + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\ HO^-$$

Remarque : la cathode étant le siège d'une réduction, la réaction électrochimique qui se déroule à cette électrode ne peut se faire que dans le sens de la réduction d'où l'utilisation ici de $\rightarrow$ à la place du =.

• À l'anode :

$$\left.\begin{array}{l} Cd(s) \rightarrow Cd^{2+} + 2\ e^- \\ Cd^{2+} + 2\ HO^- = Cd(OH)_2(s) \end{array}\right\} \Longrightarrow Cd(s) + 2\ HO^- \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^-.$$

© Nathan, *classe prépa*

L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est :

$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2\ H_2O = Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s).$$

L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile ne faisant pas intervenir HO^-, la force électromotrice de la pile est indépendante du pH de l'électrolyte.

Pour la transformation étudiée, $\Delta_r G = -2\ FE = \Delta_r G^0 + RT\ln(Q_r)$ avec $Q_r = 1$ car l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile ne fait intervenir que des phases condensées pures et le solvant pour lesquels l'activité vaut 1. On a donc $\Delta_r G = -2FE = \Delta_r G^0 = -2FE^0$. La force électromotrice de cette pile ne dépend donc que de T.

La transformation d'une mole de cadmium et d'une mole de $NiO_2(s)$ s'accompagne de l'échange de deux moles d'électrons, on a donc $\Delta_r G^0 = -2FE^0$ avec $E^0 = E_1 - E_2$.

A.N. : $\Delta_r G^0 = -2 \times 96\ 500 \times (0{,}43 - (-0{,}87)) = -250\ 900\ J \cdot mol^{-1}$;

$\mathbf{\Delta_r G^0 \approx -251\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

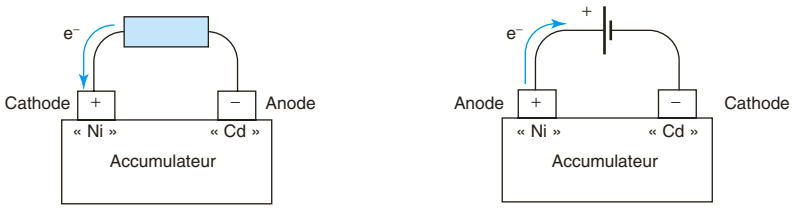
Partie B

Lors de sa décharge, un accumulateur se comporte comme une pile ; lors de sa charge, il se comporte comme un électrolyseur.

4

C'est bien souvent une question piège ! Au lieu d'attribuer directement la polarité « + » ou « – » directement à l'anode ou à la cathode, le plus sage est de réfléchir à la transformation qui intervient.
On écrit que « Les électrons arrivent au pôle positif du générateur qui impose le sens de circulation du courant ».
On ajoute que « À l'électrode où arrivent les électrons se produit une réduction » (en effet, dans le cas général, une demi-équation rédox s'écrit : $Ox + ne^- \underset{\text{Oxydation}}{\overset{\text{Réduction}}{\rightleftharpoons}} Red$).
On conclut au cas par cas (pile ou électrolyse) à l'aide d'un schéma !

Les électrons arrivent au pôle positif du générateur qui impose le sens de circulation du courant.



Décharge (Pile) **Charge (Électrolyseur)**

Lors de la décharge de l'accumulateur, les électrons arrivent sur l'électrode de nickel. Sur celle-ci se produit donc une réduction : c'est la cathode.
Lors de la charge de l'accumulateur, le pôle positif du générateur extérieur est relié à l'électrode de nickel. De cette électrode partent les électrons, une oxydation se produit, c'est donc l'anode.

© Nathan, *classe prépa*

Les réactions chimiques mises en jeu au niveau de l'accumulateur doivent être **renversables** afin de permettre la recharge.

5 Le cadmium se trouve au degré 0 dans $Cd(s)$, au degré II dans $Cd(OH)_2(s)$ (comme dans Cd^{2+} puisque qu'aucun électron n'est échangé dans une réaction de précipitation comme $Cd^{2+} + 2\ HO^- = Cd(OH)_2$.)
Le nickel est au degré 0 dans $Ni(s)$, au degré II dans $Ni(OH)_2(s)$ ($Ni(OH)_2 = Ni^{2+} + 2\ HO^-$) et au degré III dans $Ni_2O_3(s)$ (le degré d'oxydation $d_{ox}(Ni)$ de Ni doit vérifier $2d_{ox}(Ni) + 3 \times d_{ox}(O) = 0$ sachant que celui de l'oxygène vaut $d_{ox}(O) = -II$).

Dans un corps composé, la somme des degrés d'oxydation des différents éléments est égale à la charge du corps composé étudié.
En général, dans un corps composé, le degré d'oxydation de l'élément oxygène vaut – II et celui de l'élément hydrogène vaut + I. Il existe quelques exceptions comme H_2O_2 (degré d'oxydation – I pour l'oxygène).
Le degré d'oxydation d'un élément n'est pas modifié lorsque celui-ci est engagé dans une réaction acido-basique, de complexation ou de précipitation.

Comme dans la question **3.**, il faut, ici, ajuster les équations de réaction en milieu basique.

Les demi-équations rédox des couples mis en jeu doivent être ajustées en milieu basique puisque l'électrolyte est K^+, HO^-.
$\mathbf{Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- = Cd(s) + 2\ HO^-}$ l'est déjà !
Pour $Ni_2O_3(s) + 2\ H^+ + H_2O + 2\ e^- = 2\ Ni(OH)_2(s)$, il faut faire une combinaison linéaire avec la réaction d'autoprotolyse de l'eau $H_2O = H^+ + HO^-$: on obtient alors $\mathbf{Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O + 2\ e^- = 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ HO^-}$.

6 D'après les résultats de la question **4.**, la réduction a lieu sur le nickel lors de la décharge et sur le cadmium lors de la charge. On obtient alors :

$$\mathbf{Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \underset{\text{décharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} Cd(s) + 2\ HO^-}.$$

$$\mathbf{Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O + 2\ e^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ HO^-}.$$

7 Pour les réactions globales, on a finalement :

$$\mathbf{Ni_2O_3(s) + Cd(s) + 3\ H_2O \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\ Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s)}.$$

On voit bien sur les deux questions précédentes, tout le soin qu'il fallait apporter dans la résolution de la question **4.** !!!

Notons que dans ces conditions, les activités de toutes les espèces mises en jeu dans l'équation de réaction valent 1.

8 Il s'agit d'un accumulateur alcalin puisque **l'électrolyte est une base K^+, HO^-**.

© Nathan, *classe prépa*

Partie C

On fait appel, dans cette partie, à des résultats (élémentaires !) du cours d'électrocinétique : $Q = It$, $U = RI$, $W = UIt = QU$ ...

9 $Q_{ch} = I \times t = 0{,}5 \times 10 \times 3\,600 = \mathbf{1{,}8 \cdot 10^4}$ **C**.

10 En notant ξ_{ch} l'avancement de la réaction lors de la charge, le tableau d'avancement s'écrit :

	$2\,Ni(OH)_2(s)$	$+\ Cd(OH)_2(s)$	$\xrightarrow{\text{charge}}$ $Ni_2O_3(s)$	$+\ Cd(s)$	$+\ 3\,H_2O$
initial (en mol)	n_0	n_1	n_2	n_3	
avancement ξ_{ch}	$n_0 - 2\xi_{ch}$	$n_1 - \xi_{ch}$	$n_2 + \xi_{ch}$	$n_3 + \xi_{ch}$	

On se reporte à la demi-équation rédox dans laquelle intervient le cadmium pour savoir que la transformation d'une mole de cadmium s'accompagne de l'échange de deux moles d'électrons.

D'après la question **6.**, il faut 2 Faraday par mole de cadmium transformé.
Dans ces conditions, on en déduit :

$$n(\text{Cd transformé}) = \xi_{ch} = \frac{Q_{ch}}{2F} = \frac{1{,}8 \cdot 10^4}{2 \times 96\,500} \approx \mathbf{9{,}3 \cdot 10^{-2}}\ \mathbf{mol}.$$

11 La masse d'élément cadmium transformée vaut
$m_{Cd} = \xi_{ch} M_{Cd} = 9{,}3 \cdot 10^{-2} \times 112{,}4 \approx$ **10,5 g.**
La masse d'élément nickel transformée vaut
$m_{Ni} = 2\xi_{ch} M_{Ni} = 2 \times 9{,}3 \cdot 10^{-2} \times 58{,}7 \approx$ **10,9 g.**

12 $W_{ch} = U \times I \times t = 1{,}8 \times 0{,}5 \times 10 \times 3\,600 = \mathbf{32{,}4\ kJ}$.
L'énergie est stockée sous forme « chimique »... ce n'est pas un condensateur !

13 D'après la loi des mailles : $E = (R + r)I \implies r = \dfrac{E}{I} - R = \dfrac{1{,}3}{12 \cdot 10^{-3}} - 105 = 3{,}3\ \Omega$:
$\boldsymbol{r \approx 3\ \Omega}$.

14 L'avancement de la réaction de décharge vaut

$$\xi_{déch} = \frac{m_{Ni_2O_3,\text{consommé}}}{M_{Ni_2O_3}} = \frac{14{,}65}{2 \times 58{,}7 + 3 \times 16{,}0} \approx 8{,}9 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}.$$

On en déduit $Q_{déch} = 2F\xi_{déch} = 2 \times 96\,500 \times 8{,}9 \cdot 10^{-2} \approx 17{,}2 \cdot 10^3$ C.
$W_{déch} = U_{déch} \times Q_{déch} = 1{,}3 \times 17{,}2 \cdot 10^3 \approx$ **22,4 kJ**.

15 On calcule alors :

– le rendement électrique : $\rho_1 = \dfrac{Q_{déch}}{Q_{ch}} = \dfrac{17{,}2 \cdot 10^3}{18{,}0 \cdot 10^3} \approx 0{,}95$: $\boldsymbol{R_1 \approx 95\ \%}$;

– le rendement énergétique : $\rho_2 = \dfrac{W_{déch}}{W_{ch}} = \dfrac{22{,}4}{32{,}4} \approx 0{,}70$: $\boldsymbol{R_2 \approx 70\ \%}$.

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

- La détermination de la polarité d'une pile se fait en appliquant la formule de Nernst aux couples rédox constitutifs des électrodes.
- L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile doit faire intervenir les espèces effectivement présentes ou prépondérantes du milieu.
- Afin de relier la polarité d'une pile ou d'un électrolyseur aux termes anode et cathode, il vaut mieux réfléchir à la transformation mise en jeu à chaque électrode (oxydation ou réduction) plutôt que d'utiliser un résultat « tout fait ».

2 – Étude d'une pile à combustible (d'après ENSAIT)

On réalise au laboratoire, à la température constante $T = 298$ K, la pile à combustible suivante :

- La demi-pile de gauche est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 dans laquelle barbote du dihydrogène sous la pression P_{H_2}.
- La demi-pile de droite est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 dans laquelle barbote du dioxygène sous la pression P_{O_2}.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin et la solution aqueuse d'acide sulfurique est la même dans les deux demi-piles.

1 **a.** Donner l'écriture conventionnelle de cette cellule électrochimique.
b. Préciser quel est le rôle du pont salin.

2 **a.** Montrer que la force électromotrice e de cette pile est indépendante de la concentration de la solution d'acide sulfurique.
b. Pourquoi a-t-on cependant intérêt à utiliser une solution d'acide sulfurique concentrée ?
c. Calculer la valeur de la force électromotrice e de la pile lorsque $P_{O_2} = P_{H_2} = 2$ bar.
d. Quelle serait la valeur de la force électromotrice si la pile fonctionnait dans les conditions standard ?

3 On relie les deux électrodes de platine à une résistance.
a. Faire un schéma détaillé de la pile en fonctionnement sur lequel on précisera le sens de circulation des électrons, le nom des électrodes et la polarité de la pile.
b. Écrire les réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes.
c. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile et calculer son enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
d. Calculer le coefficient de température de la pile $\frac{de^0}{dT}$ dans l'approximation d'Ellingham.

On donne : $E^0(O_2(g)/H_2O(\ell)) = 1{,}23$ V,

$\Delta_f H^0(H_2O(\ell)) = -286$ kJ · mol^{-1} et F = 96 500 C · mol^{-1}.

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

1 a.

Dans l'écriture conventionnelle d'une pile, un trait vertical | indique un changement de phase ; || désigne le pont salin.

La représentation conventionnelle de la pile est la suivante :

$$\mathrm{Pt|H_2(g)}P_{\mathrm{H_2}}\mathrm{|H_2SO_4||H_2SO_4|O_2(g)}P_{\mathrm{O_2}}\mathrm{|Pt}.$$

b.

Un pont salin est constitué d'une solution électrolytique (nitrate d'ammonium par exemple) immobilisée dans un gel d'agar-agar et placée dans un tube en verre. C'est donc un conducteur ionique.

Le pont salin permet d'assurer l'électroneutralité des solutions dans chaque demi-pile et fermer le circuit électrique. Il est supposé ne pas introduire de différence de potentiel de jonction.

2 a.

Pour calculer la force électromotrice de la pile, il faut calculer le potentiel d'oxydoréduction des couples rédox constitutifs des deux demi-piles.
Le potentiel d'oxydoréduction se calcule avec la formule de Nernst après avoir écrit la demi-équation rédox du couple. Si les potentiels standard des couples rédox sont tabulés à pH = 0, ce qui est très souvent le cas, il est indispensable d'ajuster les demi-équations rédox avec des H^+.

Pour la demi-pile de droite, le couple à considérer est le couple $O_2(g)/H_2O$:

$$O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$$

$$E_D = E(O_2(g)/H_2O) = E^0(O_2(g)/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}[H^+]^4}{P^0}\right).$$

Pour la demi-pile de gauche, le couple à considérer est le couple $H^+/H_2(g)$:

$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g) \quad E_G = E(H^+/H_2(g)) = E^0(H^+/H_2(g)) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{P^0[H^+]^2}{P_{H_2}}\right).$$

Les pressions partielles en dihydrogène et en dioxygène étant proches de P^0, la valeur du potentiel d'oxydoréduction est proche de celle du potentiel standard d'oxydoréduction. Or, $E^0(H^+/H_2(g)) < E^0(O_2(g)/H_2O)$. L'électrode de droite est le pôle positif de la pile, celle de gauche est le pôle négatif.

La force électromotrice de la pile est $e = E_D - E_G$.
On a donc

$$e = \left(E^0(O_2(g)/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}[H^+]^4}{P^0}\right)\right) - \left(E^0(H^+/H_2(g)) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{P^0[H^+]^2}{P_{H_2}}\right)\right)$$

$$\Longleftrightarrow\ e = E^0(O_2(g)/H_2O) - E^0(H^+/H_2(g)) + \left(\frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}[H^+]^4(P_{H_2})^2}{(P^0)^3[H^+]^4}\right)\right) \Longleftrightarrow$$

$$\boxed{e = E^0(O_2(g)/H_2O) - E^0(H^+/H_2(g)) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}(P_{H_2})^2}{(P^0)^3}\right).}$$

© Nathan, *classe prépa*

La force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration en ion H^+, donc de la concentration en acide sulfurique.

Remarque : Ce résultat est valable uniquement parce que la concentration en ion H^+ est la même dans les deux compartiments.

b.

La force électromotrice correspond à la tension à vide de la pile, lorsque la pile débite la différence de potentiel au borne de la pile est $e - rI$ avec e force électromotrice de la pile, r résistance interne de la pile et I intensité du courant qui traverse la pile. On a donc tout intérêt à avoir une pile dont la résistance interne est la plus petite possible donc qui présente la conductance la plus grande.

La solution d'acide sulfurique concentrée permet d'assurer une bonne conductance au sein de la pile donc une faible résistance interne.

c.

Le potentiel standard du couple $H^+/H_2(g)$ n'est pas une donnée de l'énoncé. C'est ce couple qui sert de référence ; son potentiel standard est nul quelle que soit la température.

$$e = E^0(O_2(g)/H_2O) - E^0(H^+/H_2(g)) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}(P_{H_2})^2}{(P^0)^3}\right).$$

A.N. : $e = 1{,}23 - 0 + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{2(2)^2}{(1)^3}\right) \approx 1{,}24$ V ; $\boldsymbol{e = 1{,}24}$ **V.**

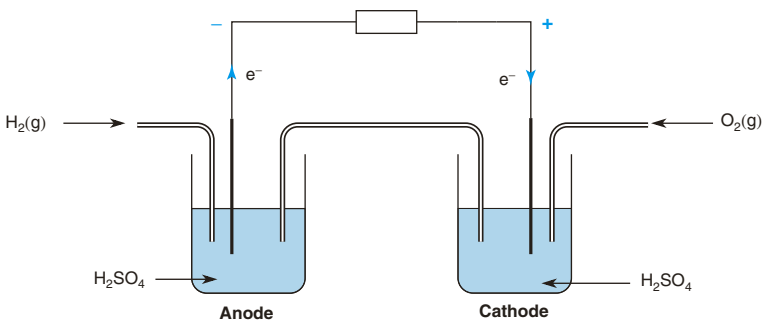
d.

Les conditions standard correspondent ici à une pression des gaz égale à la pression de référence.

Dans les conditions standard, on a $e^0 = E^0(O_2(g)/H_2O) - E^0(H^+/H_2(g))$;
A.N. : $\boldsymbol{e^0 = 1{,}23}$ **V**.

3 a.

Attention, les électrons ne circulent que dans les conducteurs métalliques. Ils partent du pôle négatif de la pile et arrivent au pôle positif de la pile en passant par le circuit extérieur.



© Nathan, *classe prépa*

b.

La cathode est le siège d'une réduction ; l'anode, le siège d'une oxydation.

À la cathode se déroule : $O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$.
À l'anode se déroule : $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$.

c.

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Pour écrire l'équation de réaction, il suffit d'éliminer les électrons entre les deux demi-équations rédox.
Attention, il est indispensable ici de désigner en tant que réactifs l'espèce qui est réduite à la cathode et celle qui est oxydée à l'anode.

L'équation de réaction de la transformation chimique qui a lieu lorsque la pile fonctionne est : $2\ H_2(g) + O_2(g) = 2\ H_2O(\ell)$.

L'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de fonctionnement est reliée à la force électromotrice de la pile quand elle fonctionne dans des conditions standard.
Il faut déterminer le nombre d'électrons échangés avec attention.

La transformation d'une mole de dioxygène et de deux moles de dihydrogène s'accompagne de l'échange de quatre moles d'électrons. On a donc $\boxed{\Delta_r G^0 = -4\ Fe^0.}$
A.N. : $\mathbf{\Delta_r G^0 = -475\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

Il est possible d'écrire l'équation de réaction de fonctionnement de la pile $H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) = H_2O(\ell)$. Dans ces conditions, le nombre d'électrons échangés est 2 et pour cette équation de réaction $\Delta_r G^0 = -2Fe^0$, ce qui est cohérent. Il est donc impératif de bien préciser l'équation de réaction de fonctionnement de la pile.

d.

On rappelle que pour une équation de réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$, $\Delta_r H^0(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(298)$ avec $\Delta_f H_i^0(298)$ enthalpie standard de formation de l'espèce M_i à 298 K et ν_i nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce M_i dans l'équation de réaction.
Pour un corps pur simple pris dans son état de référence à la température T, l'enthalpie standard de formation est nulle à cette température.
L'approximation d'Ellingham consiste à considérer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état.

$\Delta_r G^0(T) = -4\ Fe^0(T) \iff \dfrac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T) = -4F\dfrac{de^0(T)}{dT}$. Le coefficient de température de la pile fonctionnant dans l'état standard est relié à l'entropie standard de réaction par la relation $\dfrac{de^0(T)}{dT} = \dfrac{\Delta_r S^0(T)}{4F}$. Par ailleurs, $\Delta_r S^0(T) = \dfrac{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r G^0(T)}{T}$.

© Nathan, *classe prépa*

On va donc calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction de fonctionnement de la pile. Comme on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on fait le calcul à 298 K. L'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux sont nulles, on a donc : $\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0(298) = 2\Delta_f H^0(H_2O(\ell))$.

A.N. : $\Delta_r H^0 = -572\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = (-572\,000 - (-475\,000))/298 = -325{,}5\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Soit en divisant par 4 F :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}e^0}{\mathrm{d}T} = -8{,}4 \cdot 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1}.}$$

en conclusion

- **Les potentiels standard des couples rédox sont généralement tabulés à pH = 0 : une bonne utilisation de la formule de Nernst suppose d'ajuster la demi-équation rédox du couple avec des H^+.**
- **Les réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes doivent faire intervenir les constituants de la demi-pile considérée. À l'anode, la demi-équation rédox doit être écrite dans le sens de l'oxydation ; à la cathode, la demi-équation rédox doit être écrite dans le sens de la réduction.**

© Nathan, *classe prépa*

1 * 10 min

➤ Corrigé p. 239

Détermination d'une grandeur de formation

On étudie à 298 K, les deux cellules galvaniques dont l'écriture conventionnelle est la suivante :

Cellule (1) :

$Fe(s)|Fe(OH)_2(s)|NaOH_{aq},\ c|HgO(s)|Hg(\ell)|Pt(s)$

Cellule (2) :

$Pt(s)|H_2(g)P=1\,bar|NaOH_{aq},\ c|HgO(s)|Hg(\ell)|Pt(s).$

Dans les deux cellules, l'électrolyte est une solution aqueuse de soude de concentration c. On mesure la force électromotrice algébrique de ces deux cellules et on obtient $E_1 = 973$ mV et $E_2 = 926$ mV.

À cette température, l'enthalpie libre standard de formation de l'eau vaut $-236{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

1. Écrire pour chacune des piles les réactions électrochimiques qui interviennent à chaque électrode et l'équation de réaction de la réaction de fonctionnement de la pile.

2. Montrer que la force électromotrice de chaque pile est indépendante de c.

3. Déterminer l'enthalpie libre standard de formation de $Fe(OH)_2(s)$.

2 * 10 min

➤ Corrigé p. 239

Fonctionnement de la pile bouton zinc-oxyde d'argent

Les expériences ont été menées sur une pile bouton D350 d'une capacité de 100 mAh. La représentation conventionnelle de cette pile est :

$$Zn(s)|ZnO(s)|KOH(aq)|Ag_2O(s)|Ag(s).$$

La force électromotrice algébrique E de cette pile a été mesurée à différentes températures et la courbe donnant E en fonction de T(K) est une droite d'équation $E = -1{,}8 \cdot 10^{-4}T + 1{,}650$ en V.

1. Écrire les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes lors du fonctionnement de la pile.

2. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

3. Déterminer, à 298 K, l'enthalpie libre et l'entropie standard de réaction de cette pile. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

4. La pile débite un courant d'intensité constante égale à 100 µA. Pendant combien de temps la pile pourra-t-elle fonctionner ?

3 ** 20 min

➤ Corrigé p. 240

Dissociation d'une molécule d'eau (Centrale)

La réaction de décomposition de l'eau s'écrit :

$$H_2O(\ell) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g).$$

Données à 298 K :

Composé	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol^{-1})	S^0 (J · mol^{-1} · K^{-1})
$H_2(g)$		130
$O_2(g)$		204
$H_2O(\ell)$	−286	70

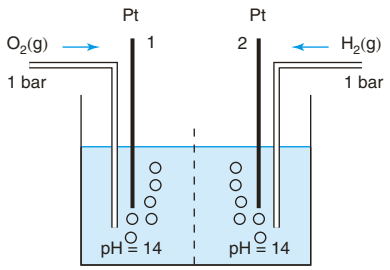
1. À l'aide des données qui figurent dans le tableau calculer, à 298 K :

a. l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

b. l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$. Commenter son signe.

c. l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$. Que vaut, à 298 K, l'affinité chimique $\mathcal{A}$ 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 ?

2. On réalise une pile à dihydrogène et à dioxygène. La force électromotrice de cette pile est notée E.



© Nathan, classe prépa

a. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à chaque électrode ? Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation qui se déroule quand la pile fonctionne. Quelle électrode est l'anode ? laquelle est la cathode ? La différence de potentiel E est positive, quelle électrode se trouve au pôle positif de la pile ?

b. Montrer que $E = E^0$.

c. On admet que la relation qui lie l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ d'une réaction d'oxydoréduction à la force électromotrice standard d'une pile est $\Delta_r G^0 = -nFE^0$ où n est la quantité (en moles) d'électrons échangés au cours de la réaction et F la constante de Faraday $F = 9{,}65 \cdot 10^4\ C \cdot mol^{-1}$. Calculer E^0 pour cette pile. Cette valeur correspond-elle au potentiel rédox standard d'un couple usuel ? Quel est ce couple ? Justifier le résultat.

4 *** 20 min

➤ *Corrigé p. 241*

Détermination du pK_e de l'eau (Centrale)

Afin de mesurer la valeur du pK_e de l'eau, on construit deux piles :

Pile 1 : $Pt|H_2(g)|H_3O^+,\ Cl^-|AgCl(s)|Ag(s)$

La pression de dihydrogène est de 1 bar et la concentration de l'acide chlorhydrique vaut $c_0 = 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

Pile 2 :

$Ag(s)|AgCl(s)|(K^+, HO^+) + (K^+, Cl^-)|H_2(g)|Pt$

La pression de dihydrogène est de 1 bar et la concentration des espèces ioniques vaut $c_0 = 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

On donne :

$E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}059\log(K_s(AgCl)) = 0{,}222\ V$.

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

1. a. Écrire les équations des réactions qui ont lieu aux électrodes de platine et d'argent quand la pile 1 débite.

b. Quelle est la force électromotrice (f.e.m.) E_1 de la pile 1 ? Quel est le pôle positif de cette pile ?

2. a. Écrire les équations des réactions qui ont lieu aux électrodes de platine et d'argent quand la pile 2 débite.

b. Déterminer le potentiel de l'électrode de platine de la pile 2 en fonction de la concentration en ions hydroxyde et de la constante K_e. Déterminer le potentiel de l'électrode d'argent. Quel est le pôle positif de cette pile ? Quelle est l'expression de sa f.e.m. E_2 ?

3. Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la force électromotrice de la pile double conduit à 0,472 V à 25 °C (le pôle positif se trouvant sur l'électrode de platine de la pile 1), quelle est la valeur du pK_e de l'eau ?

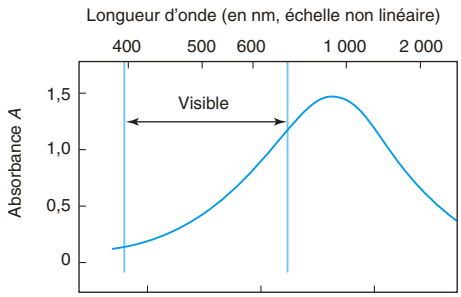
5 *** 45 min

➤ *Corrigé p. 242*

Étude d'un verre photochrome (Centrale)

L'insertion de cations M^+, avec M = H, Li, Na, K, dans les sites du cristal d'oxyde WO_3 considéré comme incolore, conduit à la formation de composés de formule M_xWO_3 appelés « bronzes de tungstène » et de couleur bleue foncée. Pour préserver la neutralité électrique du matériau cette insertion de cations doit s'accompagner d'une insertion d'électrons qui induisent la réduction d'une fraction d'ions tungstène W^{6+} en ions W^{5+}.

Document 1



Spectre d'absorption d'un bronze de tungstène de composition $H_{0,17}WO_3$ en film mince

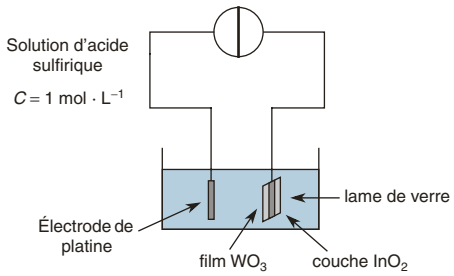
1. Le document 1 donne le spectre d'absorption d'un bronze de tungstène. Montrer qu'il y a cohérence avec la couleur bleue.

2. Écrire la demi-équation rédox relative au couple WO_3/M_xWO_3. Quelle est la fraction d'ions tungstène W^{6+} réduits en ions W^{5+} ? Quelle est la valeur maximale théorique x_{max} que peut prendre x ?

© Nathan, *classe prépa*

3. Un film mince d'oxyde WO_3, de masse molaire $M = 232{,}0\ g \cdot mol^{-1}$, d'épaisseur $\ell = 80\ nm$, de surface S, de masse volumique $\mu = 7\ 200\ kg \cdot m^{-3}$, est déposé sur une couche d'un corps transparent susceptible d'apporter des électrons (par exemple de l'oxyde d'indium InO_2 dopé à l'étain) déposé lui-même sur une lame de verre transparente. Cet ensemble, qui constitue une première électrode, plonge dans un électrolyte susceptible de fournir des ions M^+, par exemple les ions H^+ d'une solution d'acide sulfurique. Une lame de platine plonge également dans la solution et constitue une deuxième électrode. Enfin, un générateur de courant est branché aux bornes de cette cellule (voir **document 2**).

Document 2



En choisissant le sens du branchement du générateur, on peut imposer la réduction de l'oxyde de tungstène en bronze de tungstène ou le phénomène inverse. Le changement de couleur renversable associé est appelé « électrochromisme ».

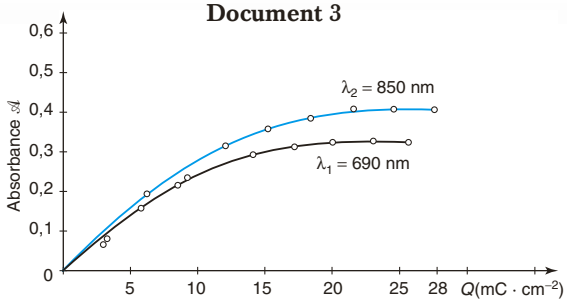
a. Préciser le sens du branchement du générateur qui permet d'observer le changement de couleur du film d'oxyde de tungstène : incolore → bleu foncé. On précisera également le sens du mouvement de tous les porteurs de charge dans la cellule.

b. Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se produisent aux deux électrodes.

4. On cherche maintenant la valeur maximale limite x_{lim} que peut atteindre x dans cette expérience.

Pour cela, on exploite le **document 3** donnant l'absorbance $\mathcal{A}$ du film d'oxyde de tungstène à deux longueurs d'onde différentes en fonction de la charge Q délivrée par le générateur par unité de surface d'électrode ($\mathcal{A}$ est sans unité, Q est en $mC \cdot cm^{-2}$). On simplifiera le modèle en supposant que la couleur bleue est attribuée exclusivement à la présence des ions W^{5+}.

Document 3



a. En supposant, dans un premier temps, que toute la charge surfacique Q est impliquée dans le processus d'insertion, exprimer x en fonction de Q, des données du texte et de la constante de Faraday F ($F = 96\ 500\ C \cdot mol^{-1}$).

b. À partir du document, montrer que le processus d'insertion est limité. Évaluer la charge Q_{lim} correspondante.

c. En réalité l'hypothèse du 4.a) n'est valable qu'au début de l'insertion. Ensuite des réactions parasites consomment de la charge. Des expériences complémentaires montrent que 50 % de la charge est consommée par ces réactions parasites au cours de la totalité de l'insertion. En déduire la valeur limite x_{lim} et la formule du bronze formé.

d. Montrer que, au début du phénomène d'insertion ($Q \leqslant 8\ mC \cdot cm^{-2}$), la loi de Beer-Lambert $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\ell C_{W^{5+}}$ ($\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ et $C_{W^{5+}}$ est la concentration molaire des ions W^{5+} dans l'oxyde) est vérifiée aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour le film d'oxyde solide, comme pour une solution. Au-delà, la loi de Beer-Lambert est-elle mise en défaut ?

5. On cherche à concevoir un dispositif optique, dit dynamique, dont on pourrait moduler la transmission de la lumière par électrochromisme selon les besoins : vitrages de fenêtres (adaptation selon le temps...), rétroviseurs (adaptation pour éviter un éblouissement...).

a. On choisit plutôt un autre électrolyte, toujours transparent, mais solide : pourquoi ? Y-a-t-il cependant un inconvénient ?

b. On supprime également la plaque de platine : pourquoi ? On la remplace par une autre électrode, électrochrome. Le **document 4** propose quelques exemples de matériaux : lequel vous paraît le plus judicieux pour cette deuxième électrode ? Pourquoi ?

© Nathan, *classe prépa*

Document 4 : Changement de couleur de quelques matériaux électrochromes		
Matériau électrochrome	**Forme oxydée**	**Forme réduite**
WO_3	jaune très pâle	bleu
MoO_3	jaune très pâle	bleu
V_2O_5	jaune	vert
IrO_x	bleu noir	incolore
$Ni(OH)_2$	jaune brun	incolore
Diphtalocyanine de lutécium	vert	rouge

c. En supposant que la cinétique du processus électrochrome est limitée par les échanges électrochimiques et en gardant pour simplifier la valeur de Q_{lim} déterminée en 4.b), calculer la durée Δt nécessaire au changement de couleur maximal du vitrage dynamique d'un rétroviseur de surface $S = 0{,}5\ dm^2$ alimenté par une batterie délivrant un courant d'intensité constante $I = 0{,}1\ A$.

Faire un commentaire. Expliquer pourquoi un tel système, bien que très confortable pour l'œil, ne peut pas encore remplacer les cristaux liquides dans les systèmes d'affichage des montres ou des calculatrices.

© Nathan, *classe prépa*

Tester ses connaissances

1 Réponse **a**. Le pôle négatif d'une pile est le conducteur métallique d'où partent les électrons vers le circuit extérieur. Ces électrons sont créés par une réaction d'oxydation d'un réducteur $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$: l'électrode est une anode.

2 Réponse **a**. C'est ce couple rédox qui sert de référence pour la détermination des potentiels standard de tous les autres couples rédox.

3 Réponse **b**. La force électromotrice d'une pile est liée par une relation simple à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ de la réaction de fonctionnement de la pile. La détermination de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ sera immédiate à partir de la mesure de la force électromotrice si la pile fonctionne dans des conditions standard.

4 Soit une pile fonctionnant dans les conditions standard de force électromotrice E^0. La transformation chimique est modélisée par une équation de réaction mettant en jeu l'échange de n électrons.

On a alors $\boxed{\Delta_r G^0 = -nFE^0.}$

5 Soit une pile fonctionnant dans les conditions standard de force électromotrice E^0. La transformation chimique est modélisée par une équation de réaction mettant en jeu l'échange de n électrons.
On a alors $\Delta_r G^0 = -nFE^0$

et $\Delta_r S^0 = -\dfrac{d\Delta_r G^0}{dT} = nF\dfrac{dE^0}{dT}$.

Or, $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T\Delta_r S^0$.

Il vient donc $\Delta_r H^0 = -nFE^0 + TnF\dfrac{dE^0}{dT}$

soit, $\boxed{\Delta_r H^0 = nF\left(-E^0 + T\dfrac{dE^0}{dT}\right).}$

Savoir appliquer le cours

1 **1.** Pour la demi-pile 1, la demi-équation rédox est :

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}.$$

On a donc $E_1 = E_1^0 + 0{,}06\log\left(\dfrac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}\right)$.

A.N. : $[Fe(CN)_6^{3-}] = \dfrac{0{,}100 \times 25}{50} = 0{,}050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $[Fe(CN)_6^{4-}] = \dfrac{0{,}050 \times 25}{50} = 0{,}025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$E_1 = 0{,}35 + 0{,}06\log\left(\dfrac{0{,}050}{0{,}025}\right) \approx 0{,}37 \text{ V}$.

Pour la demi-pile 2, la demi-équation rédox est :

$$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu(s).$$

On a donc $E_2 = E_2^0 + 0{,}03\log([Cu^{2+}])$.

A.N. : $E_2 = 0{,}34 + 0{,}03\log(0{,}010) \approx 0{,}28 \text{ V}$.

$E_1 > E_2$, le pôle positif est le fil de platine plongeant dans le bécher 1, le pôle négatif est la lame de cuivre plongeant dans le bécher 2.

Attention : pour déterminer la polarité d'une pile, il faut bien comparer les valeurs des potentiels calculés à partir de la loi de Nernst et non les valeurs des potentiels standard.

2.

$Cu(s)|Cu^{2+}\ 0{,}010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}||Fe(CN)_6^{3-}\ 0{,}050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$Fe(CN)_6^{4-}\ 0{,}025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}|Pt$.

3. La demi-pile 1 est le siège d'une réduction, au niveau du fil de platine se produit :

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-};$$

La demi-pile 2 est le siège d'une oxydation, au niveau de la lame de cuivre se produit :

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-.$$

4. L'équation de réaction de la réaction de fonctionnement de la pile est :

$$\boxed{2\ Fe(CN)_6^{3-} + Cu(s) = 2\ Fe(CN)_6^{4-} + Cu^{2+}}$$

2 **1.** La force électromotrice algébrique de la pile est positive, l'électrode de droite est le pôle positif de la pile.
L'électrode de droite est la cathode siège d'une réduction, il s'y déroule $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-$; l'électrode de gauche est l'anode siège d'une oxydation, il s'y déroule $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$.

© Nathan, *classe prépa*

L'équation de réaction de la transformation chimique qui a lieu lorsque la pile débite est :

$$\boxed{2\ AgCl(s) + Zn = 2\ Ag + 2\ Cl^- + Zn^{2+}}$$

2. Au cours de la transformation d'une mole de zinc et de deux moles de chlorure d'argent (I), deux moles d'électrons sont échangées. On a donc : $\Delta_r G = -2FE$;
A.N. :
$\Delta_r G = -2 \times 96\,500 \times 1{,}02 = -196\,860\ J \cdot mol^{-1}$;
$\Delta_r G = \mathbf{-196{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$\Delta_r S = 2F\dfrac{dE}{dT}$;

A.N. : $\Delta_r S = 2 \times 96\,500(-4{,}9 \cdot 10^{-4})$
$= -94{,}6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;
$\Delta_r S = \mathbf{-95\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$;
A.N. :
$\Delta_r H = -196\,900 + 298(-95) = -225\,210\ J \cdot mol^{-1}$;
$\Delta_r H = \mathbf{-225{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

3 L'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide correspond à l'enthalpie libre de réaction de la transformation :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(\ell)$$

$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(H_2O(\ell))$.

L'équation de réaction de la réaction de formation de l'eau est une combinaison linéaire des deux demi-équations rédox :

$\frac{1}{2}O_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O(\ell)$ (1)
avec $\Delta_{1/2}G_1^0 = -2FE^0(O_2(g)/H_2O(\ell))$
et de $2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g)$ (2)
avec $\Delta_{1/2}G_2^0 = -2FE^0(H^+/H_2(g))$.

L'équation de réaction correspond à (1) – (2), on a donc

$\Delta_r G^0 = \Delta_{1/2}G_1^0 - \Delta_{1/2}G_2^0$
$= -2F(E^0(O_2(g)/H_2O(\ell)) - E^0(H^+/H_2(g)))$.

Or, $E^0(H^+/H_2(g)) = 0$, il vient donc

$$E^0(O_2(g)/H_2O(\ell)) = \frac{-\Delta_f G^0(H_2O(\ell))}{2F}.$$

A.N. : $E^0(O_2(g)/H_2O(\ell)) = 1{,}23\ V$.

On peut aussi dire que cette équation de réaction correspond aussi à l'équation de réaction de la réaction de fonctionnement de la pile suivante :

$$Pt|H_2(g), P_{H_2}|H_2SO_4||H_2SO_4|O_2(g), P_{O_2}|Pt.$$

La transformation d'une mole de dihydrogène et d'une demi-mole de dioxygène s'accompagne de l'échange de deux moles d'électrons.

4 Écrivons les demi-équations rédox dans le sens de la réduction.

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ (1)
$\Delta_{1/2}G_1^0 = -5\ FE^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$
$MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- = MnO_2(s) + 2\ H_2O$ (2)
$\Delta_{1/2}G_2^0 = -3FE^0(MnO_4^-/MnO_2(s))$
$MnO_2(s) + 4\ H^+ + 2\ e^- = Mn^{2+} + 2\ H_2O$ (3)
$\Delta_{1/2}G_3^0 = -2\ FE^0(MnO_2(s)/Mn^{2+})$

On a (1) = (2) + (3), il vient donc :

$\Delta_{1/2}G_1^0 = \Delta_{1/2}G_2^0 + \Delta_{1/2}G_3^0 \Longleftrightarrow -5FE^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$
$= -3FE^0(MnO_4^-/MnO_2(s))$
$-2FE^0(MnO_2(s)/Mn^{2+})$

D'où $\boxed{E_1^0 = \dfrac{3E_2^0 + 2E_3^0}{5}}$.

5 Écrivons les demi-équations rédox dans le sens de la réduction.

$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3\ H_2O$ (1)
$\Delta_{1/2}G_1^0 = -FE^0(Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+})$
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ (2)
$\Delta_{1/2}G_2^0 = -FE^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
$Fe(OH)_3(s) = Fe^{3+} + 3\ HO^-$ (3)
$\Delta_r G_3^0 = -RT\ln(K_s) = -0{,}06F\log(K_s) = 0{,}06Fp K_s$
$H_2O = H^+ + HO^-$ (4)
$\Delta_r G_4^0 = -RT\ln(K_e) = -0{,}06F\log(K_e) = 0{,}06Fp K_e$

On a (1) = (2) + (3) – 3(4), il vient donc :

$\Delta_{1/2}G_1^0 = \Delta_{1/2}G_2^0 + \Delta_r G_3^0 - 3\Delta_r G_4^0$
$\Longleftrightarrow -FE_1^0 = -FE_2^0 + 0{,}06Fp K_s - 0{,}18Fp K_e$

$\Longleftrightarrow \boxed{E_1^0 = E_2^0 - 0{,}06pK_s + 0{,}18pK_e}$

Remarque : on peut bien sûr résoudre ce type de question, comme en première année, à l'aide des lois de Nernst.

Le potentiel est le même pour tous les couples d'un système à l'équilibre.

Alors : $E_1 = E_1^0 + 0{,}06\log\left(\dfrac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}\right) = E_2$

$= E_2^0 + 0{,}06\log\left(\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$

$\Longleftrightarrow E_1^0 = E_2^0 + 0{,}06\log\left(\dfrac{[Fe^{3+}]\cancel{[Fe^{2+}]}}{(\cancel{[Fe^{2+}]}[H^+])^3}\right)$

$= E_2^0 + 0{,}06\log\left(\underbrace{\dfrac{\overbrace{[Fe^{3+}][HO^-]^3}^{K_s}}{[H^+]^3[HO^-]^3}}_{K_e^3}\right)$

$= E_2^0 + 0{,}06\log\left(\dfrac{K_s}{K_e^3}\right)$.

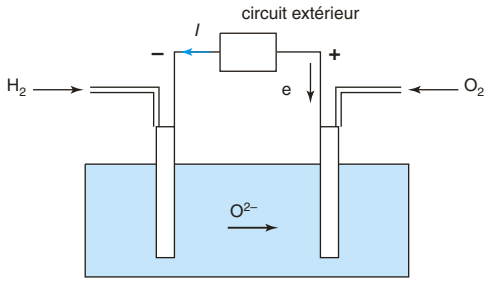
© Nathan, *classe prépa*

6 **1.** Lorsque la pile débite :
– à l'anode, le combustible (H_2) est oxydé ; il se produit : $H_2(g) \xrightarrow{\text{oxydation}} 2\ H^+ + 2e^-$ (lorsque l'électrolyte est de l'eau acidifiée) ;
– à la cathode, le comburant (O_2) est réduit ; il se produit alors : $O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^- \xrightarrow{\text{réduction}} 2\ H_2O$.

2. Lorsque l'électrolyte est un oxyde solide, il faut faire intervenir O^{2-} comme porteur de charge au lieu de H^+. Il suffit, en fait, de combiner les demi-équations rédox précédentes avec l'équation de réaction :
$O^{2-} + 2\ H^+ = H_2O$.
On trouve ainsi :

$$\begin{cases} \text{à l'anode : } H_2(g) + O^{2-} \rightarrow H_2O(l) + 2e^- \\ \text{à la cathode : } O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2\ O^{2-} \end{cases}.$$

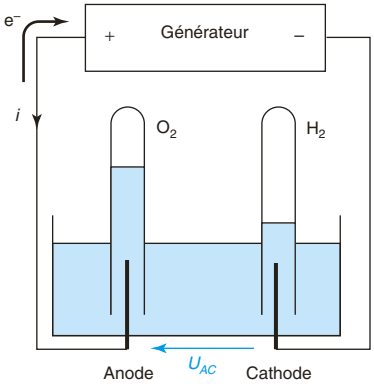
3. Les électrons arrivent, du circuit extérieur, au pôle positif de la pile. C'est donc l'électrode alimentée en dioxygène qui constitue le pôle positif de la pile.



4. La pile à combustible constitue, *a priori*, une source d'énergie **relativement « écologique »**. Les réactifs sont abondants et d'obtention peu coûteuse, le produit de la réaction est de l'eau. Cependant, la production et le stockage du dihydrogène pose encore de nombreux problèmes technologiques, en particulier au niveau du **coût et de la sécurité**.

7 **1.** Les électrons arrivent au pôle (+) du générateur. À l'électrode reliée au pôle (+) on a donc :
$2\ H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^-$. Sur cette électrode, l'eau est oxydée avec dégagement de dioxygène : **c'est l'anode**.

À l'électrode reliée au pôle (–) on a donc :
$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2(g)$. Sur cette électrode, l'eau est réduite avec dégagement de dihydrogène : c'est la cathode.



2. D'après la loi de Nernst, l'oxydation de l'eau devrait se faire, à pH = 0, pour un potentiel thermodynamique supérieur à 1,23 V, la réduction de l'eau pour un potentiel inférieur à 0 V (puisque, par convention le potentiel standard du couple $H^+/H_2(g)$ est nul à pH = 0).
La différence entre les deux potentiels vaut 1,23 V. D'un point de vue thermodynamique, il suffit d'appliquer 1,23 V pour que l'électrolyse de l'eau se fasse.

3. La transformation chimique lors de l'électrolyse peut être modélisée par l'équation de réaction : $2\ H_2O \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2(g)$ au cours de laquelle 4 électrons sont mis en jeu. Alors $\frac{n_{e^-}}{4} = \frac{n_{O_2}}{1} = \frac{n_{H_2}}{2}$.
En 1 s, pour une intensité de 1 A, la charge électrique mis en jeu vaut $1\ C = \frac{1}{96\ 500} \approx 1,04 \cdot 10^{-5}$ F.
En 1 s, on met donc en jeu $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol d'électrons pour obtenir $\mathbf{0,26 \cdot 10^{-5}}$ **mol de** $\mathbf{O_2}$ et $\mathbf{0,52 \cdot 10^{-5}}$ **mol de** $\mathbf{H_2}$.

4. Le travail électrique mis en jeu, pendant le temps t, vaut $W = U_{AC}It$. Sur les 2,0 V appliqués à l'électrolyseur, seul 1,23 V sert réellement au processus d'électrolyse ; le rendement vaut donc $\frac{1,23}{2,0} \approx 0,62$.
On a donc un rendement de **l'ordre de 60 %**.

© Nathan, *classe prépa*

1 **1.** La force électromotrice algébrique de la pile est positive, l'électrode de droite est le pôle positif de la pile.
Pour la cellule (1), au niveau du platine se déroule une réduction :
$HgO(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Hg(\ell) + H_2O$,
soit, comme le milieu est basique,
$HgO(s) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Hg(\ell) + 2\ HO^-$;
au niveau du fer se déroule une oxydation :
$Fe(OH)_2(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Fe(s) + 2\ H_2O$,
soit comme le milieu est basique,
$Fe(s) + 2\ HO^- \rightarrow Fe(OH)_2(s) + 2\ e^-$.
L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile (1) est :

$$\boxed{Fe(s) + H_2O + HgO(s) = Hg(\ell) + Fe(OH)_2(s)} \quad (1).$$

Pour la cellule (2), au niveau du platine de l'électrode de droite se déroule une réduction :
$HgO(s) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Hg(\ell) + 2\ HO^-$;
au niveau du platine de l'électrode de gauche se déroule une oxydation :
$H_2(g) + 2\ HO^- \rightarrow 2\ H_2O + 2\ e^-$.
L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile (2) est :

$$\boxed{H_2(g) + HgO(s) = Hg(\ell) + H_2O} \quad (2).$$

2. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile ne fait pas intervenir les ions hydroxyde, la force électromotrice de la pile sera indépendante de *c*.
En effet, pour la cellule (1),
$\Delta_r G_1 = -2\ FE_1 = \Delta_r G_1^0 + RT\ln(Q_{r1})$ avec $Q_{r1} = 1$ car l'équation de réaction de la réaction de la pile ne fait intervenir que des phases condensées pures et le solvant.
On a donc $\Delta_r G_1 = -2\ FE_1 = \Delta_r G_1^0 = -2\ FE_1^0$.
La force électromotrice de la pile correspond à la force électromotrice standard, elle ne dépend que de la température.

La force électromotrice de la pile (1) est indépendante de *c*.

De même, pour la cellule (2),
$\Delta_r G_2 = -2\ FE_2 = \Delta_r G_2^0 + RT\ln(Q_{r2})$
avec $Q_{r2} = \dfrac{P^0}{P_{H_2}} = 1$ car $P_{H_2} = P^0$.
On a donc $\Delta_r G_2 = -2FE_2 = \Delta_r G_2^0 = -2\ FE_2^0$. La force électromotrice de la pile correspond à la force électromotrice standard, elle ne dépend que de la température.

La force électromotrice de la pile (2) est indépendante de *c*.

3. On cherche l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de formation de $Fe(OH)_2(s)$, c'est-à-dire de la réaction d'équation :
$Fe(s) + O_2(g) + H_2(g) = Fe(OH)_2(s)$ (a).
Cette équation de réaction est une combinaison linéaire des équations de réaction (1), (2) et de l'équation de réaction de formation de l'eau liquide :
$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) = H_2O(\ell)$ (3)
$\Delta_r G_3^0 = \Delta_f G^0(H_2O(\ell))$.
On a (a) = (1) – (2) + 2 (3)
d'où $\Delta_r G_a^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 + 2\ \Delta_r G_3^0$.
La force électromotrice des cellules étudiées correspond à une force électromotrice standard.
Il vient $\Delta_r G_1^0 = -2FE_1$ et $\Delta_r G_2^0 = -2\ FE_2$ soit,

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta_r G_a^0 &= \Delta_f G^0(Fe(OH)_2(s)) \\ &= -2\ FE_1 + 2\ FE_2 + 2\ \Delta_r G_f^0(H_2O(\ell)).\end{aligned}}$$

A.N. :
$\Delta_f G^0(Fe(OH)_2(s))$
$= -2 \times 96\ 500 \times 0{,}973 + 2 \times 96\ 500 \times 0{,}926 - 2 \times 236\ 500$
$= -482\ 071\ J \cdot mol^{-1}$;
$\Delta_f G^0(Fe(OH)_2(s)) = \mathbf{-482{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

2 **1.** Au niveau de Ag se déroule une réduction :
$Ag_2O(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag(s) + H_2O(\ell)$
soit, en se plaçant en milieu basique,
$Ag_2O(s) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag(s) + 2\ HO^-$.
Au niveau de Zn se déroule une oxydation :
$Zn(s) + H_2O \rightarrow ZnO(s) + 2H^+ + 2e^-$
soit, en se plaçant en milieu basique,
$Zn(s) + 2\ HO^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$.

2. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est :

$$\boxed{Ag_2O(s) + Zn(s) = 2\ Ag(s) + ZnO(s)}$$

3. L'équation de réaction de fonctionnement de la pile ne fait intervenir que des espèces en phases condensées pour lesquelles l'activité vaut 1. La force électromotrice mesurée correspond à la force électromotrice standard de la pile.
La transformation d'une mole de zinc et d'une mole de Ag_2O met en jeu l'échange de deux moles d'électrons, on a donc : $\Delta_r G^0(298) = -2\ FE^0(298)$.
A.N. : $E^0(298) = 1{,}596$ V

© Nathan, *classe prépa*

et $\Delta_r G^0(298) = -\mathbf{308{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}}$;

$$\Delta_r S^0(298) = -\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = 2F\frac{dE^0}{dT}.$$

A.N. : $\frac{dE^0}{dT} = -1{,}8 \cdot 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$

et $\Delta_r S^0(298) = -\mathbf{35\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;

$\Delta_r H^0(298) = \Delta_r G^0(298) + 298\Delta_r S^0(298)$;

A.N. : $\Delta_r H^0(298) = -\mathbf{318{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

4. La pile a une capacité de 100 mA · h, elle débite un courant d'intensité constante égale à 100 µA.

Elle pourra fonctionner pendant $\frac{100 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} = \mathbf{1\ 000\ h}$.

3 **1. a.** D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(H_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H^0(O_2) - \Delta_f H^0(H_2O).$$

A.N. : $\Delta_r H^0(298\,K) = \mathbf{286\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$\Delta_r H^0 > 0$, la transformation est **endothermique**.

b. $\Delta_r S^0 = S^0(H_2) + \frac{1}{2}S^0(O_2) - S^0(H_2O)$

A.N. :

$\Delta_r S^0(298\,K) = 130 + \frac{204}{2} - 70 = 162\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$:

$\Delta_r S^0(298\,K) = \mathbf{162\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

$\sum_{i,g} \nu_{i,g} = \frac{3}{2} > 0$: la réaction de décomposition de l'eau s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière en phase gaz, on doit s'attendre à avoir $\Delta_r S^0 > 0$.

c. Puique $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$, on a, à 298 K :

$\Delta_r G^0(298\,K) = 286 - 298 \times 162 \cdot 10^{-3} \approx 238\ kJ \cdot mol^{-1}$:

$\Delta_r G^0(298\,K) \approx \mathbf{238\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G^0 - RT\ln(Q_r)$$

$$= -\Delta_r G^0 - RT\ln\left(\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}\right).$$

Lorsque les deux gaz se trouvent à la pression P^0 :

$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 = \mathbf{-238\ kJ.\ mol^{-1}}$.

Le critère d'évolution du système siège d'une réaction chimique est $\mathcal{A}d\xi \geqslant 0$. Puisque $\mathcal{A} < 0$, le système ne peut évoluer spontanément que vers la gauche ($d\xi < 0$). **H_2O est stable à 289 K.**

2. a. À l'électrode (1) intervient le couple O_2/H_2O. La demi-équation rédox, ajustée en milieu acide, s'écrit : $O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^- = 2\ H_2O$. Ici, on se place à pH = 14, il faut faire intervenir les ions HO^- plutôt que H^+. En combinant cette équation avec 4 fois l'équation de réaction d'autoprotolyse de l'eau : $H_2O = H^+ + HO^-$ on trouve finalement :

(1) $O_2(g) + 2\ H_2O + 4e^- = 4\ HO^-$.

À l'électrode (2) intervient le couple H_2O/H_2. De la même façon, la demi-équation rédox

$2\ H^+ + 2e^- = H_2(g)$ ajustée en milieu basique s'écrit :

(2) $2\ H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2\ HO^-$.

Lorsque la pile débite, c'est la réaction spontanée, dans les conditions de l'expérience, qui intervient. D'après la question **1.c**), cette réaction est :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) = H_2O.$$

À l'électrode (1) se déroule une réduction, c'est la cathode. À l'électrode (2) se produit une oxydation, c'est l'anode.

Lorsque la pile débite, le dioxygène est réduit. Les électrons arrivent, depuis le circuit extérieur, sur l'électrode 1 : celle-ci constitue donc le pôle positif de la pile :

(1) pôle + et (2) pôle –.

b. La loi de Nernst, pour le couple (1), s'écrit :

$$E_1 = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)[H^+]^4\right).$$

La loi de Nernst, pour le couple (2), s'écrit :

$$E_2 = E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right).$$

Alors :

$$E = E_1 - E_2 = \left(E^0(O_2/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)[H^+]^4\right)\right) - \left(E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right)\right)$$

$$E = E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\cancel{[H^+]^4}}{\frac{\cancel{[H^+]^4}}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^2}}\right)$$

$$= E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^2\right).$$

On précise, par ailleurs, que $P_{O_2} = P_{H_2} = 1\ bar = P^0$; dans ces conditions on trouve :

$E = E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) = E^0$.

La force électromotrice E de la pile est égale à sa force électromotrice standard E^0.

Notons que cette grandeur est indépendante du pH. Le fait de se placer en milieu basique n'intervient pas dans le résultat : $E^0 = E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2)$ puisque ni les ions HO^-, ni les ions H^+ n'interviennent dans l'équation de réaction.

© Nathan, *classe prépa*

c. Pour la transformation $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) = H_2O(\ell)$, 2 moles d'électrons sont mis en jeu pour l'obtention d'une mole de H_2O (à partir de 1 mole de $H_2(g)$ et de $\frac{1}{2}$ mole de $O_2(g)$). On a donc $n = 2$. L'enthalpie libre standard de réaction, écrite dans ce sens, est l'opposé de celle calculée au **1. c.**. On en déduit :

$$E^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{2F} = \frac{238 \cdot 10^3}{2 \times 96\,500} \approx 1,23 \text{ V} : \boldsymbol{E^0 \approx 1{,}23 \text{ V}}.$$

Puisque, par convention, $E^0(H^+/H_2) = 0$ V, cette fem standard correspond au potentiel standard du couple O_2/H_2O.

4 1. a. Aux électrodes de la pile 1 interviennent les couples rédox : $\begin{cases} 2H^+ + 2e^- = H_2(g) \\ AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^- \end{cases}$.

b. Le potentiel de l'électrode de platine vaut :

$$E_{Pt(1)} = E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right)$$

$$= 0{,}059 \log(c_0).$$

Le potentiel de l'électrode d'argent vaut :

$$E_{Ag(1)} = E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}059 \log([Ag^+])$$

$$= E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}059 \log\left(\frac{K_s(AgCl)}{[Cl^-]}\right)$$

(la solution étant saturée, on a $[Ag^+][Cl^-] = K_s(AgCl(s))$).

$$E_{Ag(1)} = E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}059 \log(K_s(AgCl)) - 0{,}059 \log(c_0)$$

A.N. : $E_{Pt(1)} = 0{,}059 \log(10^{-3}) = -0{,}177$ V ;

$E_{Ag(1)} = 20{,}222 + 0{,}059 \log(10^{-3}) = 0{,}399$ V.

Raisonnons en force électromotrice algébrique. La force électromotrice pour la pile (1) écrite conventionnellement sous la forme : $Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H_3O^+, Cl^-\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$ vaut

$E_1 = E_{\text{électrode de droite}(1)} - E_{\text{électrode de gauche}(1)}$ soit

$E_1 = E_{Ag(1)} - E_{Pt(1)} = 0{,}399 - (-0{,}177) = 0{,}576$ V :

$\boldsymbol{E_1 = 0{,}576 \text{ V}}$.

$E_1 > 0$, l'argent (I) est réduit : la réaction qui intervient quand la pile (1) débite est modélisée par l'équation de réaction :

$$2\,AgCl(s) + H_2(g) = 2\,Ag(s) + 2\,H^+ + 2\,Cl^-.$$

2. a. Aux électrodes de la pile 2 interviennent les couples rédox :

$$\begin{cases} 2\,H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2\,HO^- \\ AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^- \end{cases}.$$

b. Le potentiel de l'électrode de platine vaut

$$E_{Pt(2)} = E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right).$$ Comme

$[H^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$, le potentiel de l'électrode vaut également :

$$E_{Pt(2)} = E^0(H^+/H_2) + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{\left(\frac{K_e}{[HO^-]}\right)^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right).$$

Dans les conditions de l'expérience :

$E_{Pt(2)} = 0{,}059 \log(K_e) - 0{,}059 \log(c_0)$.

Puisque $c_0 = 10^{-3}$ mol · L^{-1}, on a

$E_{Pt(2)} = 0{,}177 + 0{,}059 \log(K_e)$.

Le potentiel de l'électrode d'argent est le même dans les deux piles puisque la concentration en Cl^- est la même dans les deux solutions électrolytiques :

$E_{Ag(2)} = E_{Ag(1)} = 0{,}399$ V.

Raisonnons en force électromotrice algébrique. La force électromotrice pour la pile (2) écrite conventionnellement sous la forme :

$Ag(s)\,|\,AgCl(s)\,|\,(K^+, HO^+) + (K^+, Cl^-)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$

vaut $E_2 = E_{\text{électrode de droite}(2)} - E_{\text{électrode de gauche}(2)}$ soit

$$\boldsymbol{E_2 = E_{Pt(2)} - E_{Ag(2)}}$$
$$\boldsymbol{= (0{,}177 + 0{,}059 \log(K_e)) - 0{,}399}$$
$$\boldsymbol{= -0{,}222 + 0{,}059 \log(K_e) \text{ V}}.$$

3. On relie les deux piles par leur électrode d'argent. On forme ainsi la pile (3) :

$$\underbrace{Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H_3O^+, Cl^-\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)}_{\text{Pile}(1)}$$
$$\underbrace{|\,AgCl(s)\,|\,(K^+, HO^+) + (K^+, Cl^-)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt}_{\text{Pile}(2)}$$

Toujours de manière algébrique, la force électromotrice pour la pile ainsi constituée vaut :

$E_3 = E_{\text{électrode de droite}(3)} - E_{\text{électrode de gauche}(3)}$

Puisque $E_{Ag(1)} = E_{Ag(2)}$:

$$E_3 = E_{Pt(2)} - E_{Pt(1)}$$
$$= \underbrace{(E_{Pt(2)} - E_{Ag(2)})}_{E_2} + \underbrace{(E_{Ag(1)} - E_{Pt(1)})}_{E_1}$$
$$= E_1 + E_2.$$

On trouve ainsi :

$$\left.\begin{array}{l} E_1 = 0{,}576 \text{ V} \\ E_2 = -0{,}222 + 0{,}059 \log(K_e) \end{array}\right\} \Longrightarrow E_3 = E_1 + E_2$$

$E_3 = 0{,}354 + 0{,}059 \log(K_e)$.

L'énoncé précise que le pôle positif de cette pile se trouve sur l'électrode de platine de la pile (1), c'est à dire sur l'électrode de gauche. On a donc $E_3 < 0$: $E_3 = -0{,}472$ V.

© Nathan, *classe prépa*

On en déduit : $\log(K_e) = \dfrac{-0{,}354 - 0{,}472}{0{,}059} = -14{,}0$:

soit $\mathbf{pK_e = 14{,}0}$.

5 **1.** Le matériau absorbe principalement dans le domaine des grandes longueurs d'onde du spectre visible, c'est-à-dire qu'il absorbe dans le rouge. La couleur perçue est donc bleue (couleur complémentaire du rouge sur le cercle chromatique).

2. La demi-équation rédox relative au couple WO_3/M_xWO_3 s'écrit :

$WO_3 + xM^+ + xe^- = M_xWO_3$.

En ce qui concerne les ions tungstène, tout se passe comme si on avait : $xW^{6+} + xe^- = xW^{5+}$.

La fraction d'ions W^{6+} réduits en ions W^{5+} vaut x ; cette valeur ne peut dépasser $\boldsymbol{x_{max} = 1}$.

3. a. On souhaite réaliser une réduction au niveau du film de WO_3 puisqu'on souhaite voir apparaître la couleur bleue. Les électrons doivent arriver au niveau de l'électrode correspondante qui doit être reliée à la borne négative du générateur.

L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique, il contient donc les ions H^+ et HSO_4^- ou SO_4^{2-}. Les ions H^+ vont migrer vers l'électrode contenant WO_3 ; les ions hydrogénosulfate HSO_4^- ou sulfate SO_4^{2-} vers l'électrode de platine.

b. Au cours de cette électrolyse se produit :

Pôle (–) : électrode WO_3/InO_2 :

réduction : $WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow H_xWO_3$.

Pôle (+) : électrode Pt : oxydation de l'eau :

$\dfrac{2x}{4}\ H_2O \rightarrow \dfrac{x}{4}\ O_2 + x\ H^+ + xe^-$.

4. a. D'après la stoechiométrie de la transformation associée à la réduction, le passage de x Faraday au niveau de l'électrode permet de réduire 1 mole de WO_3. La quantité d'ions W^{5+} formés vaut donc $\dfrac{QS}{F}$.

La quantité d'ions W^{6+} initialement présents vaut :

$$\frac{\overbrace{\ell S \mu}^{\text{masse volume}}}{\underbrace{M}_{\text{masse molaire}}}.$$

Ainsi, la fraction de W^{6+} réduit vaut :

$$x = \frac{\text{quantité de } W^{5+} \text{ formés}}{\text{quantité initiale de } W^{6+}} = \frac{\dfrac{QS}{F}}{\dfrac{\ell S \mu}{M}} \Longleftrightarrow$$

$$\boxed{x = \frac{QM}{\ell \mu F}.}$$

b. L'absorbance n'augmente plus lorsque Q dépasse environ $\boldsymbol{Q_{lim} \approx 25\ mC \cdot cm^{-2}}$; au-delà de cette valeur, les ions H^+ ne s'insèrent plus dans la structure.

c. 50 % seulement de cette charge contribue à la réduction de W^{6+}.

On en déduit la valeur limite :

$$x_{lim} = \frac{\overbrace{0{,}5 \times 25 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}^{Q_{lim} \text{ en } C \cdot m^{-2}} \times \overbrace{232 \cdot 10^{-3}}^{kg \cdot mol^{-1}}}{\underbrace{80 \cdot 10^{-9}}_{m} \times \underbrace{7\,200}_{kg \cdot m^{-1}} \times \underbrace{96\,500}_{C \cdot mol^{-1}}} \approx 0{,}522 :$$

$\boldsymbol{x_{lim} \approx 0{,}5}$ et donc la formule du bronze de tungstène $\mathbf{H_{0,5}WO_3}$ (soit également HW_2O_6).

d. Des questions précédentes on déduit que la concentration $C_{W^{5+}}$ en ions W^{5+} est proportionnelle à la charge surfacique effectivement mise en jeu puisque

$$C_{W^{5+}} = x\,C_{W_{totale}} = \underbrace{\frac{M}{\ell \mu F C_{W_{totale}}}}_{\text{ne dépend que des caractéristiques du film}} Q.$$

Au début du phénomène d'insertion (pour $Q \leqslant 8\ mC \cdot cm^{-2}$), on constate pour les deux longueurs d'onde une évolution affine de l'absorbance A en fonction de la charge surfacique Q ; A est donc proportionnelle à $C_{W^{5+}}$ en accord avec la loi de Beer Lambert.

Au-delà, la proportionnalité entre A et Q n'est plus vérifiée mais on ne peut pas savoir si la loi de Beer-Lambert est mise en défaut ou non car, à cause des réactions parasites et de l'existence d'une limite maximale, la concentration en ions W^{5+} n'est plus proportionnelle à Q.

5. a. L'utilisation d'un électrolyte solide est, *a priori*, techniquement plus simple puisque l'on n'a pas à se soucier de problèmes de fuites. Ce solide doit bien sûr être transparent, mais il doit également être un bon conducteur ionique afin de ne pas avoir une résistance interne trop importante pour la cellule.

b. Le platine, très coûteux, doit aussi, si possible, être remplacé.

Sur l'électrode de platine, on observait un phénomène d'oxydation. Le matériau qui convient le mieux est celui qui passe de l'incolore au bleu lors du phénomène d'oxydation : il s'agit de l'oxyde d'iridium IrO_x.

c. $$\Delta t = \frac{Q_{lim} S}{I} = \frac{\overbrace{250}^{C \cdot m^{-2}} \times \overbrace{0{,}5 \cdot 10^{-2}}^{m^{-2}}}{\underbrace{0{,}1}_{A}} = 12{,}5\ s :$$

$\boldsymbol{\Delta t = 12{,}5\ s}$.

Le temps nécessaire au changement de couleur est beaucoup trop important pour de nombreuses applications…

© Nathan, *classe prépa*

9 Diagrammes potentiel-pH

Toutes les constructions et exploitations se font à la température constante de 298 K, température pour laquelle on prendra $\frac{RT}{F}\ln = 0{,}06\log$.

© Nathan, *classe prépa*

1 Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

1.1. Quelques rappels du cours de première année

1.1.1. Potentiel standard apparent

Remarque
Les ions H^+ (s'ils interviennent) sont, la plupart du temps, du côté de l'oxydant.

On considère un couple rédox dont la demi-équation rédox s'écrit :

$$\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- + m\,\mathrm{H}^+ = \beta\,\mathrm{Red} + q\,\mathrm{H_2O}\,.$$

Celle-ci sera **toujours** écrite en milieu acide $(\mathrm{pH} = 0)$ pour écrire convenablement la loi de Nernst (les potentiels standard étant, la plupart du temps, tabulés à $\mathrm{pH} = 0$) mais aussi pour en faciliter l'ajustage.

Le potentiel du couple rédox, établi d'après la loi de Nernst, vaut alors :

$$E = E^0_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^\alpha[\mathrm{H}^+]^m}{(a(\mathrm{Red}))^\beta}\right) = \underbrace{E^0_{\mathrm{Ox/Red}} - \frac{0{,}06\times m}{n}\mathrm{pH}}_{\text{Ne dépend que du pH}} + \underbrace{\frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^\alpha}{(a(\mathrm{Red})^\beta}\right)}_{\text{Dépend des activités de Ox et Red}}$$

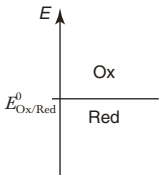
Remarque
Lorsque les ions H^+ interviennent et qu'ils sont du côté de l'oxydant, le potentiel standard apparent d'un couple diminue lorsque le pH augmente.

On définit le potentiel standard apparent : $E^0_{\mathrm{app}} = E^0_{\mathrm{Ox/Red}} - \frac{0{,}06\times m}{n}\mathrm{pH}$; c'est le potentiel de Nernst du couple lorsque l'activité de toutes les espèces (sauf H^+) sont égales à l'unité.

1.1.2. Domaines de prédominance ou d'existence de Ox et Red

On a : $\begin{cases} \text{pour un soluté : un domaine de prédominance} \\ \text{pour une phase condensée pure : un domaine d'existence} \end{cases}$.

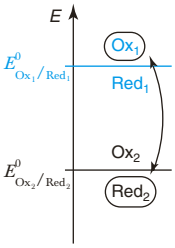
Remarque
La conclusion est identique si H^+ intervient dans la demi-équation rédox, en remplaçant le potentiel standard du couple par son potentiel standard apparent.



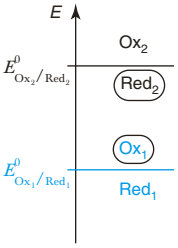
Lorsque Ox et Red sont introduits dans les conditions standard, le domaine de l'oxydant apparaît pour un potentiel supérieur à $E^0_{Ox/Red}$, celui du réducteur pour un potentiel inférieur à $E^0_{Ox/Red}$.

1.1.3. Prévision qualitative du sens d'une réaction rédox

Pour savoir si (d'un point de vue thermodynamique et dans les conditions standard) l'oxydant Ox_1 d'un couple est susceptible de réagir quantitativement sur le réducteur Red_2 d'un autre couple, il suffit de superposer les domaines des deux couples sur un même diagramme.



- Si les domaines sont disjoints (figure de gauche) : Ox_1 et Red_2 ne peuvent exister (s'il s'agit de solides) ou être prédominants (s'il s'agit de solutés) simultanément. La réaction est alors favorable aux produits de la réaction (Red_1 et Ox_2).
- Dans le cas contraire (figure de droite), si les domaines ont une partie commune, la réaction évolue peu. Dans le cas où Ox_1 et Red_2 sont en solution, ces espèces peuvent coexister de façon majoritaire dans le milieu.

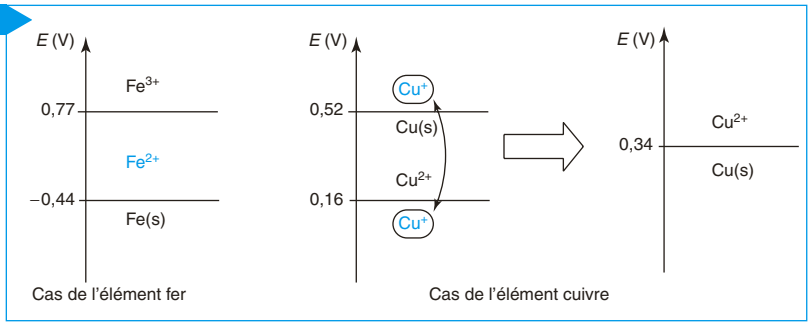


1.1.4. Stabilité du degré d'oxydation intermédiaire d'un élément

Rappel
Dans un composé donné, la somme des degrés d'oxydation des différents éléments est égale à la charge de ce composé. Dans la plupart des cas, le degré d'oxydation de l'élément H vaut +I (sauf dans H_2 !) et le degré d'oxydation de l'élément O vaut –II (sauf dans O_2 où il vaut 0 et dans les composés comportant une liaison peroxyde (H_2O_2 par exemple) où il vaut – I).

Lorsqu'une espèce présente plus de deux degrés d'oxydation, le fait de savoir si les degrés d'oxydation intermédiaires sont thermodynamiquement stables (dans les conditions standard) se pose. Superposer les différents couples d'un même élément sur un même diagramme permet de répondre à cette question.

Fig. 1



On peut ainsi prévoir que, dans les conditions standard :
– les ions Fe^{2+} sont stables ;
– les ions Cu^+ sont instables : le diagramme doit alors être simplifié afin de ne tenir compte que des espèces stables (Cu(s) et Cu^{2+}).

© Nathan, *classe prépa*

Une remarque très importante s'impose également à propos de ces diagrammes :

> Les espèces de plus haut degré d'oxydation se trouvent aux potentiels les plus grands, les espèces de plus bas degré d'oxydation se trouvent aux potentiels les plus petits.

Une réaction de **dismutation** a lieu lorsqu'une espèce contenant un élément à un degré d'oxydation intermédiaire se transforme en deux autres espèces à des degrés d'oxydation différents. L'équation de réaction de la dismutation de Cu^+ s'écrit : $2\ Cu^+ = Cu(s) + Cu^{2+}$ (sa constante d'équilibre thermodynamique est supérieure à 1).
Une réaction d'**amphotérisation** (ou de **médiamutation**) a lieu lorsque deux espèces contenant un élément à des degrés d'oxydation différents donnent naissance à une espèce au degré d'oxydation intermédiaire. Ainsi, Fe^{3+} et $Fe(s)$ réagissent selon l'équation de réaction : $Fe(s) + 2\ Fe^{3+} = 3\ Fe^{2+}$ (dont la constante d'équilibre thermodynamique est supérieure à 1).

1.2. Conventions aux frontières

Si l'on souhaite tenir compte de l'influence de la concentration des espèces dissoutes sur les domaines précédents, il faut faire intervenir les potentiels de Nernst et non plus les potentiels standard. Mais, pour cela, il faut préciser la signification des frontières qui interviennent entre telle ou telle espèce.
Les frontières peuvent mettre en jeu soit des espèces au même degré d'oxydation (réaction acido-basique, de complexation, apparition d'un précipité...), soit des espèces à des degrés d'oxydation différents.
Nous présentons, ici, la convention la plus « classique » mais l'énoncé du problème peut très bien en imposer d'autres (souvent pour simplifier les calculs).

Remarque
Si les conventions utilisées ne sont pas précisées, c'est à vous d'indiquer clairement celles que vous avez choisies.

> Il faut, avant tout, préciser la concentration atomique globale C_0 de l'élément étudié (appelée concentration de tracé).
> Par convention :
> • À la frontière entre deux espèces en solution : on écrit l'égalité des concentrations atomiques de l'élément présent de part et d'autre de la frontière.
> • À la frontière entre une espèce en solution et une phase condensée pure : la concentration atomique de l'espèce en solution est égale à C_0.
> • À la frontière avec un gaz : la pression partielle du gaz est prise égale à $P^0 = 1$ bar.

Commentaire : il est utile de préciser « concentration atomique » (et non molaire) lorsqu'on étudie une frontière entre I_2 (aq) et I^- par exemple. L'équipartition de l'élément iode de part et d'autre de la frontière s'écrit $2\ [I_2(aq)]_f = [I^-]_f$. Comme, par ailleurs :

$$C_0 = 2\ [I_2(aq)]_f + [I^-]_f, \text{ on trouve } [I^-]_f = \frac{C_0}{2} \text{ et } [I_2(aq)]_f = \frac{C_0}{4}.$$

Remarque
On notera avec un indice f les grandeurs (concentrations ou potentiels) prises aux frontières.

1.3. Diagramme potentiel-pH

1.3.1. Potentiel du couple Ox/Red en fonction du pH

On peut alors représenter l'évolution du potentiel du couple Ox/Red (de demi-équation rédox $\alpha\ Ox + n\ e^- + m\ H^+ = \beta\ Red + q\ H_2O$) pour lequel la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{(a(Ox))^\alpha[H^+]^m}{(a(Red))^\beta}\right).$$

© Nathan, *classe prépa*

Les conventions précédentes permettent de déterminer les activités $a(\mathrm{Ox})_\mathrm{f}$ et $a(\mathrm{Red})_\mathrm{f}$ à la frontière entre les domaines de Ox et Red. On peut alors, dans l'expression du potentiel à la frontière E_f faire apparaître un terme constant et un terme qui ne dépend pas de $[\mathrm{H}^+]$:

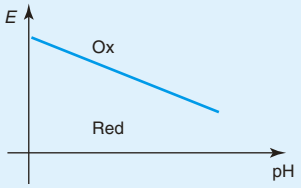
$$E_\mathrm{f} = \underbrace{E^0_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox})_\mathrm{f})^\alpha}{(a(\mathrm{Red})_\mathrm{f})^\beta}\right)}_{\mathrm{C^{te}}\text{ : terme indépendant de }[\mathrm{H}^+]} + \underbrace{\frac{0{,}06}{n}\log([\mathrm{H}^+]^m)}_{=-\frac{0{,}06\times m}{n}\mathrm{pH}}$$

On obtient alors l'équation numérique de la frontière entre les domaines de Ox et Red :

$$\boxed{E_\mathrm{f} = \mathrm{C^{te}} - \frac{0{,}06\times m}{n}\mathrm{pH}}$$

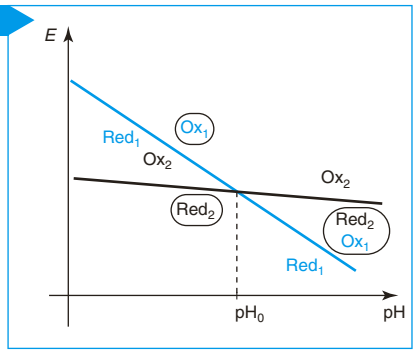
Remarque
Lorsque H^+ intervient, la pente de la droite frontière est, la plupart du temps, négative.

Par rapport à la droite frontière, le domaine de prédominance ou d'existence de l'oxydant se trouve au-dessus et celui du réducteur en dessous.



1.3.2. Superposition de plusieurs couples

Fig. 2



Pour savoir si l'oxydant Ox_1 d'un couple est susceptible de réagir quantitativement sur le réducteur Red_2 d'un autre couple, il suffit de superposer les diagrammes potentiel-pH des deux couples.
On peut conclure que :
– pour $\mathrm{pH} < \mathrm{pH}_0$: Ox_1 oxyde Red_2 (avec obtention de Red_1 et Ox_2) puisque leurs domaines respectifs sont disjoints ;
– pour $\mathrm{pH} > \mathrm{pH}_0$: Ox_1 et Red_2 peuvent coexister. La réaction entre eux sera peu favorable aux produits.

1.3.3. Frontières verticales sur un diagramme potentiel-pH

Si des échanges de H^+ (ou HO^- !) interviennent entre plusieurs espèces au même degré d'oxydation, alors des frontières verticales doivent apparaître entre ces espèces. La réciproque est également vraie, la présence de frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH traduit l'échange de H^+ entre espèces au même degré d'oxydation.

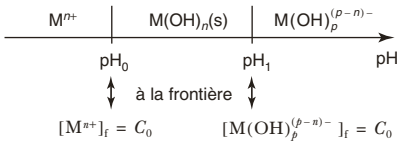
• Dans le cas d'un élément non métallique, ces frontières traduisent des équilibres acido-basique. On doit alors retrouver, en se déplaçant sur une droite horizontale sur le diagramme les domaines de prédominance des acides et bases mis en jeu. L'égalité des concentrations à la frontière conduit, en général, à une frontière verticale pour $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$ du couple mis en jeu.

• Dans le cas d'un élément métallique, ces frontières traduisent, le plus souvent, des équilibres de précipitation et/ou de complexation. Lorsque le degré d'oxydation correspond à celui du cation métallique M^{n+}, on aura souvent à tenir compte de la précipitation de l'hydroxyde

© Nathan, classe prépa

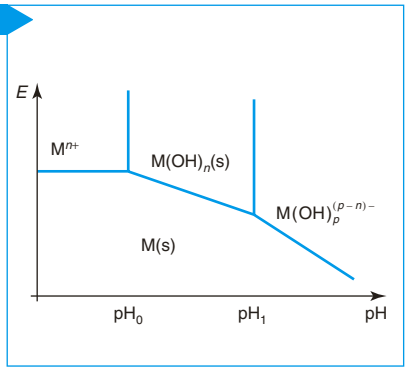
$M(OH)_n(s)$ et parfois même à la formation d'un complexe $M(OH)_p^{(p-n)-}$ (avec $p > n$) lorsque l'hydroxyde se dissout en présence d'un excès de base (hydroxyde amphotère).

Les abscisses des frontières verticales correspondent alors au pH d'apparition (ou de disparition) du précipité lorsque la concentration du soluté est égale à la concentration C_0 choisie pour le tracé du diagramme.



1.3.4. Frontières entre espèces à deux degrés d'oxydation différents

Fig. 3



À chaque frontière verticale sur le diagramme doit correspondre une rupture de pente pour la frontière qui traduit un échange d'électron entre deux degrés d'oxydation différents.
La frontière entre deux degrés d'oxydation, sur un diagramme potentiel-pH, apparaît alors comme une succession de segments de droite. **Cette frontière est toujours continue**. C'est d'ailleurs cette continuité aux ruptures de pentes qui permet de calculer aisément les équations numériques des différentes frontières mises en jeu.

Ainsi, par exemple, la frontière entre M^{n+} et $M(s)$ est un segment de droite horizontal (puisque aucun H^+ n'est échangé entre eux).
Si, à pH_0 un précipité de $M(OH)_n(s)$ apparaît, la frontière entre $M(OH)_n(s)$ et M dépend du pH. L'équation de cette frontière peut aisément être calculée par continuité au point d'abscisse pH_0.
Il en sera de même à pH_1 si l'on forme le complexe $M(OH)_p^{(p-n)-}$.

1.3.5. Principe de construction

Afin de construire un diagramme potentiel-pH d'un élément donné, on opère de la façon suivante (on se reportera à l'exercice n° 2 de « Savoir résoudre les exercices » pour la construction commentée d'un diagramme) :

- On détermine le degré d'oxydation de l'élément dans chacune des espèces proposées et on classe ces espèces par degré d'oxydation croissant.
- Pour les espèces à un même degré d'oxydation, on détermine (éventuellement en écrivant les équations de réaction des équilibres acide-base mis en jeu) l'ordre dans lequel ces espèces apparaissent lorsque le pH augmente.
- On calcule les valeurs numériques des frontières verticales entre espèces à un même degré d'oxydation (en utilisant les constantes thermodynamiques et les conventions aux frontières).
- On construit éventuellement un tableau faisant apparaître de bas en haut les espèces à un degré d'oxydation croissant et de gauche à droite les domaines de prédominance ou d'existence en fonction du pH.
- On détermine les frontières $E_f = f(pH)$ entre degrés d'oxydation *successifs*. La première frontière, mettant en jeu les espèces en milieu acide, est déterminée à partir du potentiel standard du couple mis en jeu (et de la convention à la frontière), les frontières suivantes sont, le plus souvent, déterminées par continuité aux différents changements de domaine.

Attention
Dans un diagramme en p(ligand) il faut placer les espèces dans le bon ordre : « plus p(ligand) est grand, moins il y a de ligand dans le milieu » !

Attention
On sera particulièrement vigilant, dans cette étape, à ne pas se tromper dans les valeurs de ces frontières !

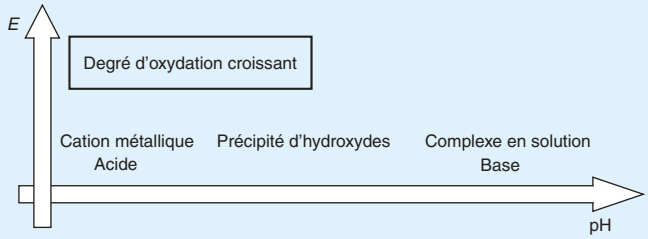
© Nathan, *classe prépa*

• On trace une première ébauche du diagramme potentiel-pH en exploitant les résultats précédents.
• Si plus de deux degrés d'oxydation sont évoqués pour l'élément, on s'assure de la stabilité des différentes espèces de degré d'oxydation intermédiaire. Si les domaines de prédominance ou d'existence d'une espèce se trouvent scindés en deux, il y a dismutation de cette espèce (graphiquement cela se traduit par une intersection de deux frontières). Il faut alors calculer l'équation d'une nouvelle frontière entre les degrés d'oxydation inférieur et supérieur à celui de l'espèce non stable.
• On trace le diagramme définitif et on place le nom des différentes espèces dans leur domaine respectif.

1.4. Conclusion

• Dans un diagramme potentiel-pH, on ne fait apparaître dans les différents domaines que les espèces majoritaires (dans le cas de solutés) ou qui existent (dans le cas de solide ou, plus généralement, de phases condensées pures).
• Des frontières verticales délimitent des espèces au même degré d'oxydation, leur équation se détermine à partir des équilibres d'échanges de H^+ (acido-basicité, précipitation, complexation) en respectant les conventions d'usage aux frontières.
• Les autres frontières mettent en jeu des échanges d'électrons entre espèces à des degrés d'oxydation différents. Leurs équations se déterminent en écrivant la loi de Nernst pour l'un des couples (en respectant les conventions d'usage aux frontières) puis, le plus souvent, en procédant par continuité aux ruptures de pente.

Les espèces apparaissent alors dans un diagramme potentiel-pH :
• par degré d'oxydation croissant de bas en haut ;
• par stabilité croissante en milieu basique de gauche à droite.



2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

2.1. Systèmes d'oxydoréduction de l'eau

L'eau intervient dans deux couples rédox qui jouent un rôle extrêmement important.
• **Couple O_2/H_2O** dont la demi-équation rédox est $O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^- = 2\ H_2O$. L'eau intervient ici comme réducteur.
Le potentiel d'oxydoréduction du couple, donné par la loi de Nernst vaut :

$$E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)[H^+]^4\right).$$

À la frontière $(P_{O_2})_f = 1$ bar et on obtient $\boxed{E_f = 1{,}23 - 0{,}06\text{pH}}$.

Remarque
Le rôle oxydant de l'eau apparaît si l'on écrit la demi-équation rédox sous la forme : $2\ H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2\ HO^-$.

© Nathan, *classe prépa*

• **Couple H_2O/H_2** : ce couple correspond au couple H^+/H_2 dont la demi-équation rédox est $2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g)$.

Le potentiel d'oxydoréduction du couple, donné par la loi de Nernst vaut :

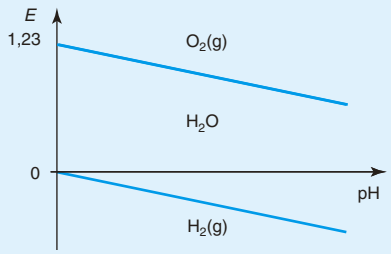
$$E = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right).$$

À la frontière $(P_{H_2})_f = 1$ bar et on obtient $\boxed{E_f = 0 - 0{,}06\ \text{pH}}$.

Signalons que l'on ne tient pas compte ici d'une autre espèce qui intervient dans le système rédox de l'eau, à savoir : l'eau oxygénée H_2O_2 qui n'est pas stable thermodynamiquement.

2.2. Diagramme potentiel-pH de l'eau

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est compris entre les droites d'équations 0 – 0,06 pH et 1,23 – 0,06 pH.



2.3. Exploitation

Du point de vue thermodynamique :

• L'eau est oxydée par tous les oxydants dont le potentiel est supérieur à 1,23 – 0,06 pH avec dégagement de dioxygène. Cependant de nombreuses réactions sont très lentes (comme celle de l'eau oxygénée, du permanganate de potassium ou du dichlore par exemple) et on a une stabilité cinétique (métastabilité) pour ces espèces.

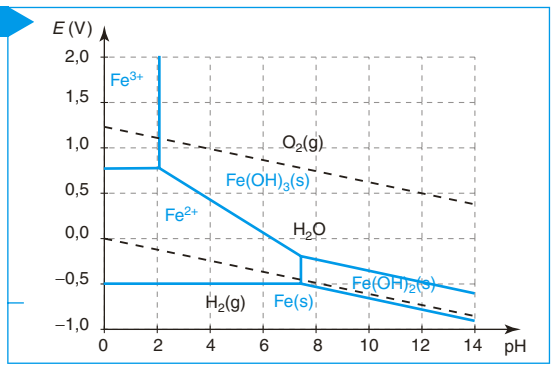
• L'eau peut oxyder tous les réducteurs dont les potentiels sont inférieurs à –0,06 pH avec dégagement de dihydrogène. Le pouvoir oxydant de l'eau est d'autant plus marqué que l'on se trouve en milieu acide. L'eau est ainsi responsable de la corrosion (oxydation) de nombreux métaux.

© Nathan, *classe prépa*

3 Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

3.1. Diagramme

Fig. 4



Remarque

Ce diagramme potentiel-pH étant explicitement au programme, il est bon d'en connaître l'allure ainsi que sa position par rapport au diagramme de l'eau.

On se limite, pour ce diagramme aux espèces Fe(s), Fe^{2+}, $Fe(OH)_2(s)$, Fe^{3+} et $Fe(OH)_3(s)$.

Le diagramme potentiel-pH, construit pour une concentration de tracé $C_0 = 0{,}01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est représenté en traits pleins et en couleur.

On y a superposé, en traits pointillés, le diagramme de l'eau.

3.2. Exploitation du diagramme

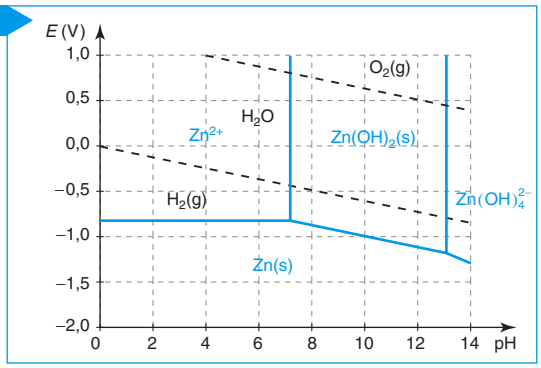
• Quelques commentaires généraux :
– Le fer(II) est stable pour tout pH vis-à-vis du fer(0) et du fer(III).
– Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont prépondérants qu'en milieu acide ; en milieu basique Fe^{2+} précipite sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_2(s)$ de couleur verte alors que Fe^{3+} donne un précipité rouille de $Fe(OH)_3(s)$.
• Superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau
– Le fer(II) et le fer(III) sont stables dans l'eau pour tout pH.
– Le fer(II) est oxydé en fer(III) par le dioxygène dissous dans l'eau. À l'air, le précipité vert de $Fe(OH)_2(s)$ se transforme en précipité rouille de $Fe(OH)_3(s)$. Une conséquence importante est que les solutions de Fe^{2+} ne se conservent pas longtemps.
– En milieu désoxygéné, le fer(0) est oxydé par l'eau en fer(II) pour tout pH (avec dégagement de $H_2(g)$).
– En milieu oxygéné, le fer(0) est oxydé en fer(III) pour tout pH (sans dégagement de $H_2(g)$).
• Le fer(II) est facilement oxydable par tous les oxydants « classiques » de la chimie minérale. Ces réactions sont mises à profit pour le dosage de Fe^{2+} (par MnO_4^- ou Ce^{4+} par exemple) en milieu acide.

PT

4 Élaboration du zinc par hydrométallurgie

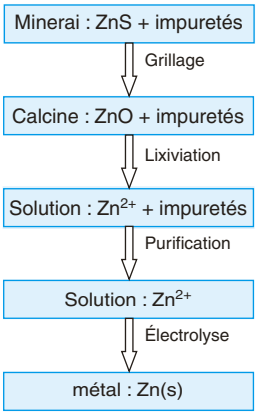
L'élaboration du zinc par hydrométallugie est une application du diagramme potentiel-pH du zinc qui vous est proposé ci-après à titre d'information.

Fig. 5



On se limite, pour ce diagramme aux espèces Zn(s), Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(OH)_4^{2-}$.
Le diagramme potentiel-pH, construit pour une concentration de tracé $C_0 = 0{,}01\ mol \cdot L^{-1}$, est représenté en traits pleins et en couleur.
On a superposé, en traits pointillés, le diagramme de l'eau.

Les différentes étapes qui permettent de passer du minerai de zinc (principalement de la blende ZnS) au zinc métallique sont indiquées sur le schéma ci-contre.



Le minerai contient des impuretés sous forme d'oxydes, de sulfures, de carbonates de métaux très divers et également des éléments non métalliques comme le silicium sous forme de silice.

L'opération de **grillage** consiste à transformer les sulfures en oxydes par fort chauffage en présence d'air. L'équation de la réaction modélisant cette transformation s'écrit, dans le cas de ZnS :

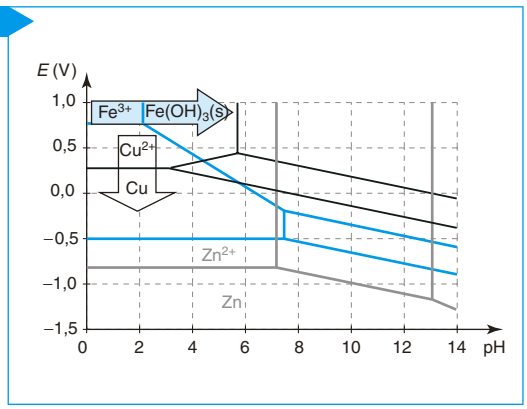
$$ZnS(s) + \frac{3}{2}\ O_2(g) = ZnO(s) + SO_2(g).$$

© Nathan, *classe prépa*

La calcine contient ZnO dont la réduction peut-être envisagée :
– soit par voie thermique (réduction par le carbone et ses oxydes dans un haut fourneau, voir exercice n° 3 de « Savoir résoudre les exercices » du chapitre 7), elle s'interprète alors à l'aide des diagrammes d'Ellingham ;
– soit par électrolyse, ce qui dans le cas du zinc nécessite l'obtention d'une solution de sulfate de zinc (on parle alors d'**hydrométallurgie**).

L'opération de **lixiviation** consiste, dans le cas général, en l'attaque du minerai par une solution d'acide ou de base. Ici, l'attaque de la calcine se fait à l'aide d'acide sulfurique. Les sels de sulfates peu solubles comme $Pb(SO_4)(s)$ précipitent, les autres cations métalliques se trouvent alors en solution.

Fig. 6



• Les étapes de purification ont pour but l'obtention d'une solution à électrolyser dans laquelle l'espèce la plus facile à réduire est Zn^{2+}. Parmi les impuretés on trouve, à ce stade, une quantité importante d'ions Fe^{3+} et Cu^{2+}.
La superposition des diagrammes potentiel-pH du fer (en bleu), du cuivre (en noir) et du zinc (en gris) permet d'interpréter les phénomènes mis en jeu (fig. 6).
Les ions Fe^{3+} sont éliminés par précipitation sélective.

Les ions Cu^{2+} sont réduits à l'état métallique grâce à de la poudre de zinc ; Cu(s) ainsi formé s'agglutine sur de la poudre de zinc et est éliminé par décantation. L'opération mise en jeu, ici, porte le nom de cémentation. La **cémentation** consiste en la réduction d'un cation métallique par un autre métal.
Tous les cations métalliques plus faciles à réduire que Zn^{2+} sont ainsi éliminés par cémentation. De ce fait, lors de l'électrolyse, on pourra, par réduction obtenir du zinc métallique pratiquement pur à la cathode.

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 285

On prendra systématiquement les conventions aux frontières proposées dans le cours avec égalité des concentrations atomiques de l'élément étudié à la frontière entre deux espèces en solution.

On prendra $\frac{RT}{F}\ln = 0{,}06\log$ *à* 298 K.

1 L'équipartition de l'élément iode de part et d'autre d'une frontière entre $I_2(aq)$ et I^- conduit, pour une concentration totale en élément iode égale à C_0 à :

☐ **a.** $[I_2] = \frac{C_0}{2}$ et $[I^-] = \frac{C_0}{2}$

☐ **b.** $[I_2] = \frac{C_0}{3}$ et $[I^-] = \frac{C_0}{3}$

☐ **c.** $[I_2] = \frac{C_0}{4}$ et $[I^-] = \frac{C_0}{2}$

☐ **d.** $[I_2] = \frac{C_0}{2}$ et $[I^-] = \frac{C_0}{4}$

2 La constante thermodynamique de l'équilibre $Fe(s) + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2(g)$ diminue quand le pH augmente.

☐ **a.** Vrai

☐ **b.** Faux

3 **1.** En quoi consiste une opération de lixiviation ? Donner un exemple.

2. En quoi consiste une opération de cémentation ? Donner un exemple.

4 **1.** Tracer l'allure du diagramme potentiel-pH de l'élément fer.

2. Quelles sont les frontières qui dépendent de la concentration prise pour le tracé du diagramme ?

3. a. Le fer est-il attaqué par une solution d'acide sulfurique ? Si oui, écrire l'équation de la réaction correspondante.

b. Le fer est-il attaqué par l'eau en absence de dioxygène ? Si oui, écrire l'équation de la réaction correspondante.

c. Le fer est-il attaqué par l'eau en présence de dioxygène ? Si oui, écrire l'équation de la réaction correspondante.

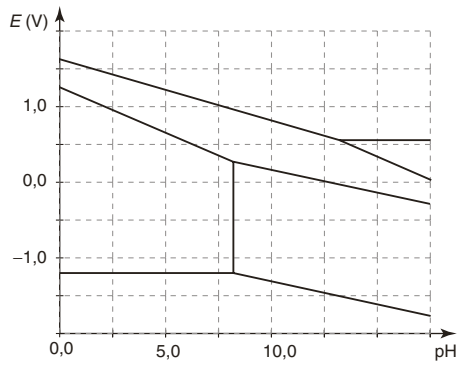
4. Comment peut-on doser les ions ferreux ?

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 286

1 **1.** Placer dans les différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse ci-contre les espèces solides Mn, MnO_2 et $Mn(OH)_2$ ainsi que les ions Mn^{2+}, MnO_4^- et MnO_4^{2-} en solution.



2. Lorsqu'on dose le fer(II) par le permanganate (en milieu acide), peut-on mettre le fer(II) dans la burette et MnO_4^- dans le bécher ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V) ?

2 L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Les valeurs des deux potentiels rédox standard, à pH = 0, valent : 0,00 V pour H_2O/H_2 (g) et 1,23 V pour $O_2(g)/H_2O$.

1. Écrire les 2 demi-équations rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau.

2. En déduire les expressions correspondantes des potentiels d'oxydoréduction.

3. Tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'eau, de pH = 0 à pH = 14.

4. Préciser les propriétés oxydoréductrices de l'eau pour chaque domaine délimité dans le diagramme.

5. Le potentiel rédox standard du couple $Al^{3+}/Al(s)$ vaut – 1,67 V.

a. Situer ce couple sur le diagramme précédent, en admettant que la concentration en espèce dissoute est égale à 10^{-2} mol · L^{-1}.

b. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ vaut 10^{-32}, borner le domaine précédent.

Compléter le diagramme, tracer la frontière $Al(OH)_3(s)/Al(s)$.

c. Expliquer pourquoi une surface d'aluminium peut demeurer sans dommage au contact de l'eau de pluie, de pH supérieur à 5.

d. En milieu très acide, après avoir trempé du papier d'aluminium ménager quelques secondes, on assiste à une vive réaction accompagnée d'un dégagement gazeux et à la disparition totale du métal. Écrire les équations de réaction des deux transformations mettant en jeu l'oxydant H^+ lors de cette expérience.

3 PT Après traitement et grillage des sulfures on obtient, à partir du minerai de zinc, de la calcine. Nous la modélisons par un mélange d'oxyde de zinc(II), d'oxyde de fer(III) et d'oxyde de cuivre(II), d'oxyde de plomb(II) et de silice. On précise que le sulfate de plomb n'est pas soluble dans l'eau.

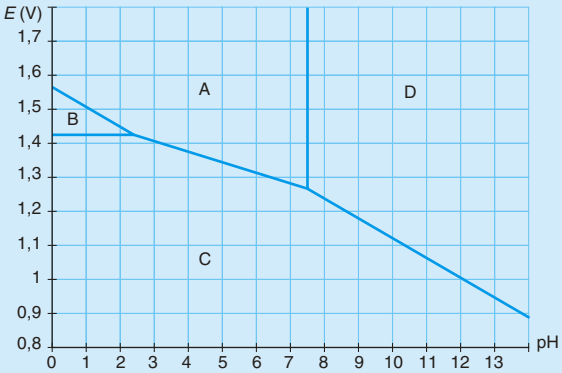
1. Écrire l'équation de la réaction de grillage de ZnS.

2. Quelles vont être, dans le cas de la calcine que nous étudions, les différentes étapes qui vont conduire à l'élaboration du zinc métallique (par hydrométallurgie) ? On se reportera, éventuellement, aux diagrammes potentiel-pH du cours.

© Nathan, *classe prépa*

1 – Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore (d'après Centrale)

Le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore est tracé pour une concentration totale en élément chlore dans la solution aqueuse de $c = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces mises en jeu dans ce diagramme sont le dichlore en solution aqueuse Cl_2, les ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- ainsi que l'acide hypochloreux HClO. Toutes les espèces sont en solution. La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de part et d'autre de cette frontière.



Dans tout le problème on ne tiendra pas compte des réactions sur l'eau susceptibles d'intervenir.
On donne les masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; O : 16,0 ; Na : 23,0 et Cl : 35,5.

Partie A – Lecture du diagramme potentiel-pH

1 Identifier les espèces A, B, C, D.

2 Déterminer, à partir du diagramme et en justifiant la méthode utilisée :
a. le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$.
b. le pKa du couple $HClO/ClO^-$.

3 Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.

Partie B – Eau de chlore

L'eau de chlore est une solution obtenue par barbotage de Cl_2 (g) au dessus de laquelle règne une pression partielle de dichlore égale à 1 bar. Dans ces conditions, la concentration de Cl_2 en solution reste constante, égale à $0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 **a.** Écrire l'équation de réaction modélisant la dismutation du dichlore en milieu acide. Calculer sa constante d'équilibre thermodynamique.
On donne $E^0_{HClO/Cl_2} = 1{,}59$ V et $E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}38$ V.
b. Que vaut le pH et le potentiel pris par une électrode de platine plongeant dans une solution d'eau de chlore à $0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

© Nathan, *classe prépa*

Partie C – Eau de Javel

5 En faisant passer un courant de dichlore dans une solution de soude, on obtient de l'eau de Javel.
a. En s'aidant du diagramme potentiel-pH, écrire l'équation de réaction de la transformation qui se produit.
b. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
c. Quel est le constituant oxydant de l'eau de Javel ?
d. Quel est l'intérêt de l'eau de Javel par rapport à l'eau de chlore ?
e. Pourquoi est-il formellement déconseillé de mélanger de l'acide concentré et de l'eau de Javel ?

6 Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore (assimilé à un gaz parfait) qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique, en quantité non limitante, à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273 K, 1,013 bar).
a. Quelle est la concentration en ions hypochlorite d'une eau de Javel commerciale à 48 « degrés chlorométriques » ?
b. Quelle est la concentration des ions ClO^-, en $mol \cdot L^{-1}$, d'une solution à $1{,}0\ mg \cdot L^{-1}$ en élément chlore ? En déduire le volume d'eau de Javel commerciale à verser dans une piscine contenant $60\ m^3$ d'eau pour obtenir la même concentration.

résolution méthodique

Partie A

1

La démarche générale pour placer les espèces proposées dans le diagramme potentiel-pH est :
a) classer les espèces par degré d'oxydation croissant ;

L'élément chlore se trouve aux degrés d'oxydation : –I dans Cl^-, 0 dans Cl_2, I dans HClO et ClO^- (puisque le degré d'oxydation de H, dans ces espèces, vaut I et celui de O vaut –II).

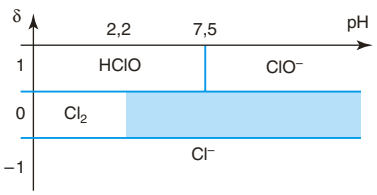
b) trouver les frontières verticales délimitant des espèces au même degré d'oxydation.

Au degré I : l'équilibre acidobasique $HClO = ClO^- + H^+$ intervient.

HClO est un acide faible, ClO^- est sa base conjuguée.

On peut alors construire ci-contre un tableau présentant ces différents résultats.

On identifie alors les différentes espèces :
A **= HClO ;** ***D*** **= ClO^- ;** ***B*** **= Cl_2 et** ***C*** **= Cl^-.**



Notons que l'espèce au degré d'oxydation intermédiaire (Cl_2) n'est pas stable pour tout pH et se dismute dès que pH > 2,2.

© Nathan, *classe prépa*

2 a.

La droite frontière entre les domaines A (HClO) et C (Cl^-) va nous permettre de déterminer le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$.

La demi-équation rédox pour le couple $HClO/Cl^-$ est : $HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$; la loi de Nernst s'écrit $E = E^0_{HClO/Cl^-} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]}\right)$.

HClO et ClO^- sont deux espèces en solution (contenant chacune 1 atome de chlore) ; par convention à la frontière entre ces deux espèces $[HClO]_f = [Cl^-]_f$. L'équation de la droite frontière vaut alors $E_f = E^0_{HClO/Cl^-} + \frac{0,06}{2}\log([H^+]) = E^0_{HClO/Cl^-} - 0,03\,pH$.
Sur le diagramme, cette frontière correspond au segment de droite délimitant les domaines A et C. En prolongeant ce segment de droite, on trouve une ordonnée à l'origine voisine de 1,48 V. On en déduit : $\mathbf{E^0_{HClO/Cl^-} \approx 1,48\ V}$.

b.

Deux espèces au même degré d'oxydation sont séparées par une frontière verticale. On écrit la transformation modélisant l'équilibre mis en jeu entre les deux espèces de part et d'autre de la frontière. La valeur du pH à la frontière et les conventions prises pour établir cette frontière permettent de calculer le quotient réactionnel à la frontière, et donc la constante d'équilibre mise en jeu.

L'équilibre $HClO = ClO^- + H^+$, met en jeu deux espèces en solution qui contiennent chacune un atome de chlore. Par convention, à la frontière, on a $[HClO]_f = [Cl^-]_f$.
Graphiquement, on constate que $pH_f = 7,5$; ce qui donne $Q_r = \frac{\cancel{[Cl^-]_f}[H^+]_f}{\cancel{[HClO]_f}} = K_a$.
On trouve alors $K_a = 10^{-7,5}$ soit $\mathbf{pK_a = 7,5}$.

Vue la stœchiométrie de la réaction, on pouvait également écrire :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right) = pK_a + \log\left(\frac{[ClO^-]}{[HClO]}\right)$$

soit, à la frontière, $pH = pK_a$.

3

Pour déterminer les pentes des différentes frontières, il suffit d'écrire dans les lois de Nernst uniquement le terme qui dépend de $[H^+]$.

	Demi-équation	Loi de Nernst	Frontière	Pente (V)
A/B	$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$	$\ldots + \frac{0,06}{2}\log([H^+]^2)$	$C^{ste} - 0,06\ pH$	$-0,06$
B/C	$Cl_2 + 2e^- = 2\ Cl^-$	H^+ n'intervient pas	C^{ste}	0
A/C	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	$\ldots + \frac{0,06}{2}\log([H^+])$	$C^{ste} - 0,03\,pH$	$-0,03$
D/C	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	$\ldots + \frac{0,06}{2}\log([H^+]^2)$	$C^{ste} - 0,06\ pH$	$-0,06$

© Nathan, *classe prépa*

Partie B

4 a. La réaction de dismutation du dichlore en milieu acide met en jeu les couples rédox $\begin{cases} HClO/Cl_2 : 2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O \\ Cl_2/Cl^- : Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \end{cases}$. L'équation de réaction qui modélise la transformation s'écrit : $Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + Cl^-$ (équation (1)). Soit K_1^0 la constante thermodynamique de cet équilibre.

À l'équilibre, les potentiels de Nernst des deux couples mis en jeu sont égaux.

$$E^0_{HClO/Cl_2} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[HClO]^2[H^+]^2}{[Cl_2]}\right) = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}\right).$$

Soit encore $E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{HClO/Cl_2} = 0{,}03\log\left(\frac{[HClO]^2[H^+]^2}{[Cl_2]}\frac{[Cl^-]^2}{[Cl_2]}\right) = 0{,}03\log((K^0)^2)$.

On trouve $\log(K_1^0) = \dfrac{E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{HClO/Cl_2}}{0{,}06}$.

On pourrait également écrire :

(a)	$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$	$\Delta_{1/2}G_a^0 = -2FE^0_{HClO/Cl_2}$
(b)	$Cl_2 + 2e^- = 2\,Cl^-$	$\Delta_{1/2}G_b^0 = -2FE^0_{Cl_2/Cl^-}$

$\frac{1}{2}(b) - \frac{1}{2}(a) = (1)$ $\quad Cl_2 + 2H_2O = HClO + H^+ + Cl^-$ $\quad \Delta_rG_1^0 = \frac{1}{2}(\Delta_{1/2}G_b^0 - \Delta_{1/2}G_a^0) = -RT\ln(K_1^0)$

$$\Longleftrightarrow \ln(K_1^0) = \frac{F}{RT}(E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{HClO/Cl_2}) \Longleftrightarrow \log(K_1^0) \approx \frac{E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{HClO/Cl_2}}{0{,}06}.$$

A.N. : $\log(K_1^0) = \dfrac{1{,}38 - 1{,}59}{0{,}06} = -3{,}5$ soit $\boldsymbol{K_1^0 = 10^{-3{,}5}}$.

On trouve $K_1^0 < 1$, en toute logique puisqu'en milieu acide, Cl_2 est stable.

b. Le bilan de la réaction de dismutation s'écrit :

	Cl_2	$+\ H_2O$	$=\ HClO$	$+\ H^+$	$+\ Cl^-$	$K_1^0 = 10^{-3{,}5} \ll 1$
Concentration initiale ($mol \cdot L^{-1}$)	0,1					
Concentration à l'équilibre	0,1		h	h	h	

La concentration en Cl_2 est maintenue constante puisqu'elle est imposée par la pression partielle du gaz (loi de Henry). Dans un exercice où elle ne le serait pas, on supposerait cet équilibre peu déplacé vers la droite.

Alors, à l'équilibre chimique :

$$\frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} = \frac{h^3}{0{,}1} = K_1^0 \Longleftrightarrow h = \sqrt[3]{0{,}1K_1^0} = \sqrt[3]{10^{-4{,}5}} = 10^{-1{,}5}\ mol \cdot L^{-1} : \mathbf{pH \approx 1{,}5}.$$

Le potentiel E, pris par l'électrode de platine plongeant dans la solution, peut se calculer à l'aide de l'un des deux couples (puisque les potentiels des deux couples sont égaux) :

$$E = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}\right) = 1{,}38 + 0{,}03\log\left(\frac{0{,}1}{(10^{-1{,}5})^2}\right) = 1{,}38 + 0{,}03\log(10^2) \approx 1{,}44\ V\ ;$$

$\boldsymbol{E = 1{,}44\ V}$.

© Nathan, *classe prépa*

Partie C

5 a. En milieu basique, la réaction de dismutation du dichlore s'écrit :
$Cl_2 + 2HO^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$ (équation (2)).

Pour trouver cette équation de réaction, il suffit, partant de l'équation de réaction (1) écrite en milieu acide $Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + Cl^-$ d'ajouter $2HO^-$ à droite (1 pour H^+ et l'autre pour HClO) et $2HO^-$ à gauche.

b. Soit K_2^0 la constante de cette réaction ; à l'équilibre chimique : $K_2^0 = \dfrac{[ClO^-][Cl^-]}{[Cl_2][HO^-]^2}$.
Cherchons à exprimer K_2^0 en fonction de K_1^0.

$$K_2^0 = \frac{[ClO^-][Cl^-]}{[Cl_2][HO^-]^2}\frac{[HClO][H^+]^2}{[HClO][H^+]^2} = \left(\frac{[HClO][Cl^-][H^+]}{[Cl_2]}\right)\left(\frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]}\right)\left(\frac{1}{[H^+]^2[HO^-]^2}\right)$$
$$= \frac{K_1^0 K_a}{K_e^2}$$

On pourrait également chercher une combinaison linéaire entre les équations de réaction (1), acidobasique (A) et d'autoprotolyse de l'eau (E)

(1)	$Cl_2 + H_2O$	$= HClO + H^+ + Cl^-$
(A)	$HClO$	$= ClO^- + H^+$
(E)	H_2O	$= H^+ + HO^-$
(1) + (A) − 2 × (E) = (2)	$Cl_2 + 2\,HO^-$	$= ClO^- + Cl^- + H_2O$

De la combinaison linéaire précédente (1) + (A) − 2(E) = (2), on tire directement $K_2^0 = \dfrac{K_1^0 K_a}{K_e^2}$.

A.N. : $K_2^0 = \dfrac{K_1^0 K_a}{K_e^2} = \dfrac{10^{-3,5} \times 10^{-7,5}}{(10^{-14})^2} = 10^{17}$: $K_2^0 = 10^{17}$.

On trouve bien $K_2^0 > 1$; résultat logique puisque Cl_2 se dismute en milieu basique.

c. Dans l'eau de Javel, l'oxydant est **l'ion hypochlorite ClO^-**.

d. Dans un flacon de dichlore bouché, on a toujours équilibre entre le dichlore gazeux et le dichlore en solution. Lorsqu'on ouvre le flacon, du dichlore gazeux s'échappe donc dans l'atmosphère, et comme ce gaz est nocif il vaut mieux éviter de le respirer. L'eau de Javel ne présente pas cet inconvénient (même si son odeur peut déplaire !).

e. Un des dangers potentiels dans l'utilisation domestique de l'eau de Javel est de la mélanger avec un acide fort. On observe, dans ces conditions, une réaction d'amphotérisation de l'élément chlore qui conduit à un dégagement de dichlore. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction : $\underbrace{ClO^- + Cl^-}_{\text{eau de Javel}} + 2\,\underbrace{H^+}_{\text{acide fort}} = \underbrace{Cl_2}_{\text{qui se dégage}} + H_2O$.

6 a. 1 litre d'eau de Javel à 48 « degrés chlorométriques » est susceptible, par définition, de libérer 48 litres de dichlore dans les conditions normales de température et de pression.

© Nathan, *classe prépa*

Les conditions normales de température et de pression correspondent, conventionnellement, à une température de 0 °C (273 K) et une pression de 1 atmosphère (1,013 bar).
Dans ces conditions, le volume molaire d'un gaz parfait vaut :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8{,}314 \times 273}{1{,}013 \cdot 10^5} \approx 2{,}24 \cdot 10^{-2}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22{,}4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le dichlore étant assimilé à un gaz parfait, la quantité de matière correspondante vaut

$$n_{Cl_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{\overbrace{1{,}013 \cdot 10^5}^{\text{en Pa}} \times \overbrace{48 \cdot 10^{-3}}^{\text{en m}^{-3}}}{8{,}314 \times 273} \approx 2{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'après la stoechiométrie de la réaction écrite à la question **5 e.**, l'obtention de 2,14 mol de Cl_2 nécessite une même quantité de matière d'ion ClO^-. La concentration en ion hypochlorite de la solution d'eau de Javel vaut donc $\boldsymbol{c_0 = 2{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

b.

N'oublions pas que la solution d'eau de Javel est un mélange équimolaire d'ions ClO^- et Cl^-.

Si la solution contient 1,0 mg · L^{-1} en élément chlore, on a 0,5 mg · L^{-1} d'élément chlore sous forme d'ions ClO^- (l'autre moitié étant sous forme d'ions Cl^-).

On a, dans ces conditions, une concentration en ClO^- : $c_1 = \frac{0{,}5 \cdot 10^{-3}}{35{,}5} \approx \mathbf{1{,}4 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Pour $V_1 = 60\ \text{m}^3$ d'eau, on souhaite avoir $c_1 V_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \times 60 \cdot 10^3 = 0{,}84$ mol de ClO^-, ce qui nécessite un volume $V_0 = \frac{c_1 V_1}{c_0} = \frac{0{,}84}{2{,}14} \approx 0{,}40$ L de solution commerciale.

Il faut ajouter **0,40 L** de solution commerciale dans l'eau de la piscine.

On n'a pas tenu compte, à juste titre, de la dilution !

en conclusion

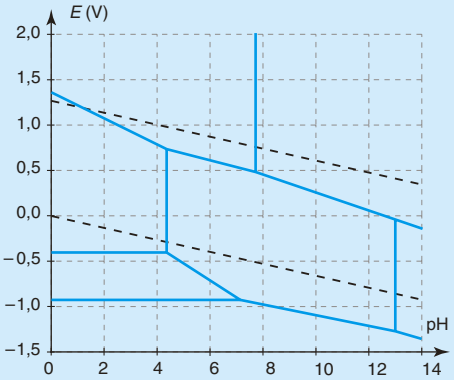
L'utilisation du diagramme potentiel-pH d'un élément permet de prévoir si les réactions de dismutation ou d'amphotérisation dans telles ou telles conditions seront quantitatives ou non.

© Nathan, *classe prépa*

2 – Diagramme potentiel-pH de l'élément chrome (d'après banque PT, Centrale)

Le diagramme potentiel-pH de l'élément chrome ci-contre a été tracé pour une concentration en élément chrome (atomique) en solution de $c_0 = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec les conventions usuelles.

Le diagramme fait intervenir les espèces solides $Cr(s)$ et $Cr(OH)_3(s)$ (de couleur verte) ainsi que les espèces en solution Cr^{2+} (de couleur bleue), Cr^{3+} (de couleur verte), $Cr(OH)_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ (de couleur orangée) et CrO_4^{2-} (de couleur jaune).



Les droites frontières relatives aux couples de l'eau ont été ajoutées sur le diagramme (trait pointillé).

On donne les masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$M(\text{Cr}) = 52{,}0$; $M(\text{O}) = 16{,}0$; $M(\text{N}) = 14{,}0$; $M(\text{H}) = 1{,}0$; $M(\text{Pb}) = 207{,}2$

Partie A – Détermination de grandeurs thermodynamiques à partir du diagramme

1 Placer, en le justifiant, les différentes espèces du chrome dans leur domaine.

2 On précise que, par convention, on a égalité des concentrations atomiques en élément chrome à la frontière entre deux espèces en solution.

a. Déterminer le potentiel standard des couples Cr^{3+}/Cr^{2+} et $Cr^{2+}/Cr(s)$.

b. Déterminer le produit de solubilité K_s de $Cr(OH)_3$ (s).
Déterminer l'équation littérale de la frontière entre $Cr(OH)_3$ (s) et Cr^{2+} en fonction de $E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$, K_s, K_e et c_0.

c. Déterminer la constante globale de formation du complexe $Cr(OH)_4^-$ notée β_4 (constante d'équilibre associée à la transformation $Cr^{3+} + 4\ HO^- = Cr(OH)_4^-$).

d. Déterminer la constante d'acidité K_a du couple $\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.

3 À une solution de Cr^{2+} on ajoute une solution de soude diluée. Qu'obtient-on ? Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée.

Partie B – Description d'une expérience

4 Un volume $V_1 = 20{,}0\ \text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique (acide fort dans l'eau) de concentration $c_1 = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placé dans un erlenmeyer maintenu à l'abri de l'air ; on y introduit $m_1 = 10{,}4\ \text{mg}$ de chrome en poudre.
On observe un dégagement gazeux et le bleuissement de la solution. À la fin du dégagement gazeux, on obtient la solution S_1.

© Nathan, *classe prépa*

a. Donner l'équation de réaction (1) modélisant la transformation observée, en supposant que Cr^{3+} ne se forme pas.
b. Calculer sa constante d'équilibre K_1^0.
c. Lorsque le dégagement gazeux est termine, subsiste-t-il de la poudre de chrome dans le récipient contenant S_1 ? Justifier la réponse.
d. Calculer le pH de la solution S_1.

5 La solution S_1 est laissée à l'air libre et soumise, par agitation magnétique, à l'action du dioxygène O_2 de l'air ; on observe un changement de teinte rapide du bleu au vert.
Après 15 minutes d'agitation, on obtient la solution S_2.
a. Proposer une explication du changement de couleur observé et donner l'équation de réaction (2) modélisant la transformation impliquant le réactif chromé de la solution S_1.
b. Peut-on thermodynamiquement considérer cette réaction comme quantitative ?
c. Calculer la concentration de l'espèce chimique chromée obtenue.

Partie C – Synthèse du jaune de chrome

De formule $PbCrO_4$, le chromate de plomb est un pigment minéral jaune très utilisé en peinture. C'est lui qui donne leur couleur aux célèbres taxis new-yorkais, par exemple.
La synthèse du pigment colore suit le mode opératoire suivant :
1) Introduire dans un erlenmeyer de 100 mL 0,10 g de nitrate de chrome hydraté de formule $Cr(NO_3)_3$, 9 H_2O et 10 mL d'eau distillée. Agiter.
2) Ajouter goutte à goutte de la soude à 25 % en masse jusqu'à l'apparition d'un précipité.
3) Ajouter encore quelques gouttes de soude jusqu'à dissolution du précipité.
4) Ajouter avec précaution 5 mL d'eau oxygénée qui se comporte comme un oxydant.
5) Chauffer prudemment pour éliminer l'excès d'eau oxygénée, pendant quinze à vingt minutes.
6) Acidifier la solution en rajoutant de l'acide éthanoïque.
7) Ajouter goutte à goutte une solution de nitrate de plomb à 1,7 mol · L^{-1}. Le pigment commence peu à peu à précipiter.
8) Refroidir puis filtrer.

6 **a.** Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans le nitrate de chrome ?
b. Indiquer sous quelle forme se trouve le chrome à la fin de chaque étape.
c. On obtient une masse de chromate de plomb de 63 mg. Calculer le rendement de la synthèse.

© Nathan, *classe prépa*

résolution méthodique

Partie A

1

Afin de placer les espèces dans un diagramme potentiel-pH d'un élément donné, il faut, avant tout, déterminer le degré d'oxydation de cet élément dans les différentes espèces.

Le degré d'oxydation δ du chrome dans les différentes espèces vaut 0 dans $Cr(s)$; II dans Cr^{2+} ; III dans Cr^{3+} mais aussi dans $Cr(OH)_3$ (formellement $Cr^{3+} + 3\ HO^-$) et dans $Cr(OH)_4^-$ (formellement $Cr^{3+} + 4\ HO^-$).

Il vaut VI dans $Cr_2O_7^{2-}$ (puisque $\underbrace{2}_{\text{2 atomes de chrome}} \times \delta + \underbrace{7}_{\text{7 atomes d'oxygène}} \times \underbrace{(-2)}_{\text{degré d'oxydation de O}} = \underbrace{-2}_{\text{charge de l'espèce}}$) et dans CrO_4^{2-} (puisque $\delta + 4 \times (-2) = -2$.)

Pour un degré d'oxydation donné, il faut ensuite classer les espèces en fonction du pH.

Au degré III, l'ajout d'ions HO^- à une solution de Cr^{3+} conduit à un précipité d'hydroxyde $Cr(OH)_3(s)$. Cet hydroxyde est amphotère, il se dissout en milieu très basique pour donner le complexe $Cr(OH)_4^-$. On place donc de gauche à droite Cr^{3+}, $Cr(OH)_3(s)$ et $Cr(OH)_4^-$.

Attention, pour le chrome VI, la réponse n'est pas triviale... afin de déterminer, entre $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} qui est l'acide et qui est la base, il faut ajuster l'équation de réaction acide-base.

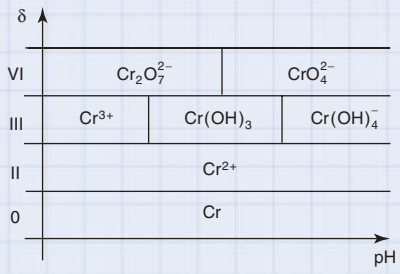
L'équation de réaction qui lie $Cr_2O_7^{2-}$ et $2\ CrO_4^{2-}$ s'écrit :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+.$$

Attention, bien souvent, pour ajuster les charges, « on » oublie de multiplier la charge 2^- de CrO_4^{2-} par 2 ... on est alors obliger d'introduire des électrons : $\cancel{Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ + 2\ e^-}$ et l'on se retrouve alors avec un échange d'électrons entre deux espèces au même degré d'oxydation. Une étourderie est toujours possible ! Les degrés d'oxydation ne doivent pas nous servir uniquement à classer les espèces l'une par rapport à l'autre ; on peut aussi les utiliser pour s'assurer que le nombre d'électrons échangés entre deux espèces est cohérent !

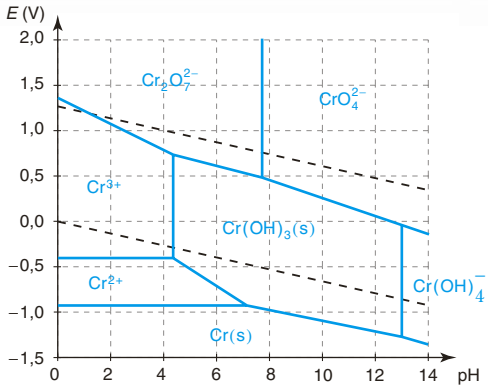
$Cr_2O_7^{2-}$ réagit sur l'eau pour libérer des ions H^+, c'est donc lui l'acide.

En résumé on obtient le tableau ci-contre. Aux problèmes de dismutation près, les espèces doivent se retrouver dans cet ordre sur le diagramme.



© Nathan, *classe prépa*

On peut alors placer les différentes espèces de l'élément chrome sur le diagramme potentiel-pH ; les frontières verticales séparant des espèces au même degré d'oxydation.



2 a. Pour le couple Cr^{3+}/Cr^{2+} : $Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$, la loi de Nernst s'écrit : $E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}\right)$. La frontière entre Cr^{3+} et Cr^{2+} met en jeu deux espèces en solution. Par convention, on a égalité des concentrations à la frontière : $[Cr^{3+}]_f = [Cr^{2+}]_f$. L'équation de la droite frontière est donc $E_f = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$.
Par lecture directe sur le graphe, on trouve $\boldsymbol{E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} \approx -0{,}42}$ **V**.

Pour le couple $Cr^{2+}/Cr(s)$: $Cr^{2+} + 2e^- = Cr(s)$, la loi de Nernst s'écrit :
$E = E^0_{Cr^{2+}/Cr^2} + \frac{0{,}06}{2}\log([Cr^{2+}])$. La frontière entre Cr^{2+} et $Cr(s)$ met en jeu un solide et une espèce en solution. Par convention, la concentration de l'espèce en solution vaut la concentration de tracé c_0 : $[Cr^{2+}]_f = c_0$. L'équation de la droite frontière est donc $E_f = E^0_{Cr^{2+}/Cr} + 0{,}03\log(c_0)$.
On lit, sur le graphe, $E_f \approx 0{,}92$ V. Avec $c_0 = 0{,}1$ mol · L^{-1}, on trouve
$E^0_{Cr^{2+}/Cr} = -0{,}92 - 0{,}03\log(0{,}1) = -0{,}89$ V : $\boldsymbol{E^0_{Cr^{2+}/Cr} = -0{,}89}$ **V**.

Attention, la valeur de la frontière à pH = 0 ne correspond pas systématiquement au potentiel standard du couple. Il faut toujours préciser la convention utilisée avant d'exploiter (ou de construire) le diagramme.

b. Le produit de solubilité de $Cr(OH)_3(s)$ vaut, à l'équilibre entre le solide et ses ions en solution, $K_s = [Cr^{3+}][HO^-]^3$. À la frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3(s)$ on a $[Cr^{3+}]_f = c_0$ (puisqu'il s'agit d'une frontière entre une espèce solide et une espèce en solution) et on lit sur le graphe pH ≈ 4,4 donc, à la frontière : $[HO^-]_f = 10^{-9{,}6}$ mol · L^{-1}.
On en déduit : $K_s = [Cr^{3+}]_f[HO^-]_f^3 = 0{,}1 \times (10^{-9{,}6})^3 = 10^{-29{,}8}$: $\boldsymbol{K_s \approx 10^{-30}}$ **: p**$\boldsymbol{K_s \approx 30}$.

pH = 4,4 correspond au pH d'apparition du précipité de $Cr(OH)_3(s)$ lorsqu'on ajoute HO^- à une solution de Cr^{3+} à la concentration de 0,1 mol · L^{-1}.

L'énoncé ne nous incite pas, ici, à déterminer l'équation de la frontière entre $Cr(OH)_3(s)$ et Cr^{2+} par continuité mais plutôt à se référer au couple Cr^{3+}/Cr^{2+}.

© Nathan, *classe prépa*

Le potentiel de Nernst du couple Cr^{3+}/Cr^{2+} (de demi-équation rédox $Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$) vaut $E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}\right)$.

En présence de précipité de $Cr(OH)_3(s)$, on peut écrire

$$K_s = [Cr^{3+}][HO^-]^3 \Longleftrightarrow [Cr^{3+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^3} = \frac{K_s[H^+]^3}{K_e^3}.$$

Toujours en présence de $Cr(OH)_3(s)$, on peut alors écrire

$$E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{\frac{K_s}{K_e^3}[H^+]^3}{[Cr^{2+}]}\right) = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{K_s}{K_e^3[Cr^{2+}]}\right) + 0{,}18\log([H^+]).$$

La frontière entre $Cr(OH)_3(s)$ et Cr^{2+} fait intervenir, en présence du solide, Cr^{2+} à la concentration de tracé c_0 ; son équation littérale est donc de la forme :

$$\boxed{E_f = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{K_s}{K_e^3 c_0}\right) - 0{,}18\,pH}$$

c. La constante globale de formation du complexe $Cr(OH)_4^-$, β_4, est la constante d'équilibre thermodynamique de l'équation de réaction $Cr^{3+} + 4\ HO^- = Cr(OH)_4^-$.

À l'équilibre chimique : $\frac{[Cr(OH)_4^-]}{[Cr^{3+}][HO^-]^4} = \beta_4$.

Aucune frontière, sur le graphe, n'apparaît entre les domaines de Cr^{3+} et $Cr(OH)_4^-$. La frontière dont on dispose met en jeu $Cr(OH)_4^-$ et $Cr(OH)_3(s)$, c'est celle-ci que l'on doit exploiter.

$Cr(OH)_4^-$ s'obtient par dissolution de l'hydroxyde amphotère selon l'équation de réaction $Cr(OH)_3(s) + HO^- = Cr(OH)_4^-$ de constante K. À la frontière (entre un solide et une espèce en solution) : $[Cr(OH)_4^-]_f = c_0$ et, on lit sur le graphe $pH \approx 13$ (donc $[HO^-]_f = 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$).

On en déduit : $K = \frac{[Cr(OH)_4^-]_f}{[HO^-]_f} = \frac{0{,}1}{0{,}1} = 1$.

Il nous reste à exprimer β_4 en fonction de K et K_s.

À l'équilibre chimique : $\beta_4 = \frac{[Cr(OH)_4^-]}{[Cr^{3+}][HO^-]^4} = \frac{[Cr(OH)_4^-]}{[HO^-]} \times \frac{1}{[Cr^{3+}][HO^-]^3} = \boxed{\frac{K}{K_s}}$

soit $\boldsymbol{\beta_4 \approx 10^{30}}$.

Remarque : on peut également trouver la relation entre les constantes thermodynamiques d'équilibre K, K_s et β_4 en cherchant une combinaison linéaire entre les équations de réaction :

$$\left.\begin{array}{lll} (1) & Cr(OH)_3(s) = Cr^{3+} + 3\ HO^- & K_s \\ (2) & Cr^{3+} + 4\ HO^- = Cr(OH)_4^- & \beta_4 \\ (3) & Cr(OH)_3(s) + HO^- = Cr(OH)_4^- & K \end{array}\right\}$$

On constate que (3) = (1) + (2) : on en déduit :

$$\boxed{K = K_s \times \beta_4}$$

© Nathan, *classe prépa*

d.

On cherche à déterminer la constante d'équilibre thermodynamique, notée K_a, de l'équation de réaction $\frac{1}{2}\ Cr_2O_7^{2-} + \frac{1}{2}\ H_2O = CrO_4^{2-} + H^+$. Pour cela, on se place à la frontière entre $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} ; ce qui nous permet de connaître les concentrations des différentes espèces mises en jeu à l'équilibre.

L'équilibre chimique étant réalisé, il nous reste à écrire $Q_r = \dfrac{[CrO_4^{2-}]_f[H^+]_f}{\sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]_f}} = K_a$.

Attention, il y a 2 atomes de chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$ pour 1 dans CrO_4^{2-} (*cf.* « Tester ses connaissances » n°1).

Sur le diagramme, la frontière entre $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} apparaît pour pH ≈ 7,7 ; on a donc $[H^+]_f = 10^{-7,7}$.

Toujours à cette frontière, l'équipartition de l'élément chrome entre les deux espèces en solution s'écrit : $2\ [Cr_2O_7^{2-}]_f = [CrO_4^{2-}]_f$.

L'équation qui traduit la conservation de l'élément chrome est :
$c_0 = 2\ [Cr_2O_7^{2-}]_f + [CrO_4^{2-}]_f$.

On en déduit $[CrO_4^{2-}]_f = \dfrac{c_0}{2}$ et $[Cr_2O_7^{2-}]_f = \dfrac{c_0}{4}$ et donc $K_a = \dfrac{\left(\dfrac{c_0}{2}\right)[H^+]_f}{\sqrt{\dfrac{c_0}{4}}} = \sqrt{c_0}[H^+]_f$.

A.N. : $K_a = \sqrt{0,1} \times (10^{-7,7}) = 10^{-8,2}$; $\boldsymbol{K_a = 10^{-8,2} \Longleftrightarrow pK_a = 8,2}$.

3

Une erreur classique, ici, consiste à prendre un point dans le domaine de Cr^{2+}, se déplacer horizontalement vers la droite (pour rendre compte de l'ajout de soude) et conclure que l'on obtient $Cr(OH)_3(s)$! Cette analyse est fausse car, si on transforme Cr^{2+} en $Cr(OH)_3(s)$, on réalise une oxydation de l'élément chrome ; il faut obligatoirement qu'une réduction intervienne ! Ce n'est pas l'eau qui est réduite (puisqu'on ne tient pas compte de cette réaction), c'est Cr^{2+} qui est réduit.

« Le fait d'augmenter le pH n'implique pas que le potentiel reste constant »

Le chrome au degré d'oxydation II n'est stable que sous forme d'ion Cr^{2+}. Lorsqu'on augmente le pH, on observe une dismutation du chrome II en chrome 0 et chrome III.

On obtient, formellement, 3 Cr(degré II) = 2 Cr(degré III) + Cr(degré 0).

Dans les conditions expérimentales proposées (soude diluée), on obtient Cr(s) et $Cr(OH)_3(s)$.
Partant de $3\ Cr^{2+} = 2\ Cr^{3+} + Cr(s)$ on trouve, en ajoutant $6\ HO^-$ à gauche et à droite :

$$\boxed{3\ Cr^{2+} + 6\ HO^- = 2\ Cr(OH)_3(s) + Cr(s)}$$

On peut dire également que l'on combine l'équation de réaction $3\ Cr^{2+} = 2\ Cr^{3+} + Cr$ à 2 fois l'équation de réaction de précipitation : $Cr^{3+} + 3\ HO^- = Cr(OH)_3(s)$.

© Nathan, *classe prépa*

Partie B

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est compris entre les droites d'équation 1,23 – 0,06 pH et 0,00 – 0,06 pH. Une espèce est thermodynamiquement stable dans l'eau si son domaine de prédominance (ou d'existence dans le cas d'une phase condensée) possède une partie commune avec celui de l'eau.
Les domaines de Cr(s) et Cr^{2+} apparaissent en dessous de la droite 0,00 – 0,06 pH. Cr(s) et Cr^{2+} ne sont pas thermodynamiquement stables dans l'eau.
Le chrome au degré d'oxydation III est stable dans l'eau pour tout pH puisque les domaines de Cr^{3+}, $Cr(OH)_3$ (s) et $Cr(OH)_4^-$ et celui de l'eau sont non disjoints.
La frontière entre le chrome aux degrés III et VI coupe la droite 1,23 – 0,06 pH pour pH ≈ 1.
Pour un pH supérieur à cette valeur, le chrome au degré VI est stable dans l'eau ; pour pH < 1, $Cr_2O_7^{2-}$ est thermodynamiquement instable dans l'eau.

4 a. Le chrome métallique devrait être oxydé en Cr^{3+} par les ions H^+ ; l'énoncé précise que Cr est oxydé en Cr^{2+} (couleur bleue).
L'équation de réaction modélisant cette transformation est :

$$\boxed{Cr(s) + 2\,H^+ = Cr^{2+} + H_2(g)}\ (1).$$

Afin d'ajuster cette équation de réaction, on peut écrire les deux demi-couples rédox mis en jeu : $\begin{cases} 2H^+ + 2e^- = H_2(g) \\ Cr^{2+} + 2e^- = Cr(s) \end{cases}$

b. La loi de Nernst, pour chacun des couples, s'écrit :

$$\begin{cases} 2H^+ + 2e^- = H_2(g) \implies E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \dfrac{0{,}06}{2}\log\left(\dfrac{[H^+]^2}{\left(\dfrac{P(H_2)}{P^0}\right)}\right) \\ Cr^{2+} + 2e^- = Cr(s) \implies E_{Cr^{2+}/Cr} = E^0_{Cr^{2+}/Cr} + \dfrac{0{,}06}{2}\log([Cr^{2+}]) \end{cases}$$

Le potentiel d'oxydoréduction est le même pour tous les couples du système à l'équilibre ; on en déduit :

$$E^0_{H^+/H_2} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2_{éq}}{\left(\dfrac{P(H_2)}{P^0}\right)_{éq}}\right) = E^0_{Cr^{2+}/Cr} + \frac{0{,}06}{2}\log([Cr^{2+}]_{éq})$$

$$\iff \frac{0{,}06}{2}\log\underbrace{\left(\frac{[Cr^{2+}]_{éq}\left(\dfrac{P(H_2)}{P^0}\right)_{éq}}{[H^+]^2_{éq}}\right)}_{Q_{r,éq}} = E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Cr^{2+}/Cr}.$$

À l'équilibre chimique : $Q_{r,éq} = K^0_1$; on a donc

$$0{,}03\log(K^0_1) = E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Cr^{2+}/Cr} \iff K^0_1 = 10^{\frac{E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Cr^{2+}/Cr}}{0{,}03}}.$$

© Nathan, *classe prépa*

Par convention $E^0_{H^+/H_2} = 0$ V et on a trouvé à la question **2. a** : $E^0_{Cr^{2+}/Cr} = -0{,}89$ V.

L'application numérique donne : $K^0_1 = 10^{\frac{0-(-0{,}89)}{0{,}03}} \approx 10^{30}$: $\boldsymbol{K^0_1 \approx 10^{30}}$.

c. Les quantités de matières initialement mises en jeu sont :

– pour H^+ : $n_{initial}(H^+) = C_1V_1 = 0{,}10 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ;

– pour Cr : $n_{initial}(Cr) = \dfrac{m_1}{M(Cr)} = \dfrac{10{,}4 \cdot 10^{-3}}{52{,}0} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol.

Cr est introduit en quantité bien plus faible que H^+. Cr est le réactif limitant.

D'après l'équation de la réaction, introduire les réactifs dans les proportions stoechiométriques revient à partir de : $\dfrac{n_{initial}(Cr)}{1} = \dfrac{n_{initial}(H^+)}{2}$. Il faudrait donc $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol de chrome pour avoir Cr et H^+ introduits dans les proportions stœchiométriques.

Cr est un solide, l'état final du système n'est pas un état d'équilibre, il correspond à la disparition totale du chrome métallique du milieu réactionnel.

On rappelle (*cf.* chapitre 5 du cours de thermodynamique) que l'état final d'un système est un état d'équilibre uniquement si toutes les espèces mises en jeu sont présentes. C'est toujours le cas dans un équilibre homogène. Si l'équilibre est hétérogène, il faut que toutes les phases soient présentes.

d. Le tableau d'avancement s'écrit :

	$Cr(s)$	+	$2\,H^+$	=	Cr^{2+}	+	$H_2(g)$
État initial (mol)	$0{,}20 \cdot 10^{-3}$		$2{,}0 \cdot 10^{-3}$		0		
État intermédiaire (mol)	$0{,}20 \cdot 10^{-3} - \xi$		$2{,}0 \cdot 10^{-3} - 2\xi$		ξ		
État final (mol)	0		$1{,}6 \cdot 10^{-3}$		$0{,}20 \cdot 10^{-3}$		

Le volume de la solution vaut $V_1 = 20{,}0$ mL, la concentration en ions H^+ dans le milieu est $[H^+] = \dfrac{n_{final}(H^+)}{V_1} = \dfrac{1{,}6 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0{,}08 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; on en déduit $\mathbf{pH \approx 1{,}1}$.

5 a. Le changement de couleur observé (de bleu au vert) met en évidence l'oxydation des ions Cr^{2+} en Cr^{3+} en présence du dioxygène de l'air.

Le dioxygène est réduit en H_2O, l'équation de réaction modélisant la transformation est :

$$\left.\begin{array}{l} Cr^{2+} + e^- = Cr^{3+} \\ O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O \end{array}\right\} \Longrightarrow \boxed{4\,Cr^{2+} + O_2(g) + 4\,H^+ = 4\,Cr^{3+} + 2\,H_2O} \quad (2)$$

L'équation de réaction est ajustée avec des H^+ car on vient de montrer que le pH vaut 1,1.

b. Plus de 1,5 V sépare, sur le diagramme, le domaine de Cr^{2+} et celui de O_2 ; on peut donc raisonnablement s'attendre à une réaction quantitative.

© Nathan, *classe prépa*

Il n'y a pas de réponse toute faite à la question « À partir de quel écart de potentiel peut-on considérer que la réaction est quantitative ? ».
La meilleure réponse immédiate est certainement « Çà dépend de la réaction ! », la meilleure réponse raisonnée est « La réaction est quantitative si son quotient réactionnel demeure toujours inférieur à la constante d'équilibre ! ».
En effet, cette question sous-entend que l'on cherche à s'assurer que la constante d'équilibre est très grande, par exemple supérieure à 10^4 ; alors que l'on a vu dans les exercices de thermodynamique des réactions (entre phases condensées) totales avec une constante de 1,2 par exemple.
Sinon, on a vu à la question **4. b.** (et dans de nombreux exercices du chapitre 8) que la constante d'équilibre se mettait sous la forme :

$$K^0 = 10^{\frac{\text{nombre d'électrons échangés} \times \text{différence des potentiels standard}}{0,06}}.$$

Pour avoir un ordre de grandeur, pour 1 électron échangé, la constante d'équilibre atteint 10^{10} dès que l'écart des potentiels atteint 0,6 V.

c. Dans l'état final, suite aux réactions (1) et (2) l'élément chrome se trouve sous la forme d'ions Cr^{3+} à la concentration : $[Cr^{3+}] = \dfrac{2,0 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$[\mathbf{Cr^{3+}}] = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Notons que, contrairement au chrome solide dans la question **4. d.** il reste, ici, d'infimes traces d'ions Cr^{2+} en solution car Cr^{2+} et Cr^{3+} se trouvent dans la même phase.

Partie C

6 a. La formule de l'ion nitrate est NO_3^-, la charge des 3 anions vaut donc –3 ; la structure est neutre donc il s'agit de Cr^{3+} : on a du **Cr(III)**.

Lorsque l'on cherche le degré d'oxydation d'un élément présent dans un sel, il est parfois plus simple de « séparer » d'abord la partie anion de la partie cation et ensuite de déterminer le degré d'oxydation souhaité plutôt que d'écrire que la somme des degrés d'oxydation de toutes les espèces est nulle.

b.

On exploite le diagramme potentiel pH pour trouver sous quelle forme se trouve l'élément chrome dans les différentes étapes.

1) Suite à la dissolution du sel dans l'eau on obtient l'ion $\mathbf{Cr^{3+}}$.
2) L'ajout de soude dans le milieu conduit à un précipité vert de $\mathbf{Cr(OH)_3(s)}$.

Contrairement au Cr(II) qui se dismute en milieu basique (*cf.* question 3), le chrome (III) est stable, on ajoute HO^- sans qu'il y ait changement du degré d'oxydation de l'élément chrome.

3) Un excès d'ion hydroxyde conduit à la dissolution de ce précipité, on obtient alors le complexe $\mathbf{Cr(OH)_4^-}$.

© Nathan, *classe prépa*

4) L'eau oxygénée oxyde alors le Cr(III) en Cr(VI). En milieu basique, on obtient l'ion chromate $\mathbf{CrO_4^{2-}}$.

5) On passe en milieu acide, ce qui ne change pas le degré d'oxydation de l'élément chrome, on se trouve alors en présence de bichromate $\mathbf{Cr_2O_7^{2-}}$.

6) Enfin, l'ajout d'ions Pb^{2+} conduit à la précipitation de chromate de plomb $\mathbf{PbCrO_4(s)}$ que l'on n'a plus qu'à filtrer dans l'étape **7)**.

c. La masse molaire du chromate de plomb vaut :

$$M(PbCrO_4) = 207{,}2 + 52{,}0 + 4 \times 16{,}0 = 323{,}2\ g \cdot mol^{-1}.$$

La masse molaire du nitrate de chrome vaut :

$$M(Cr(NO_3)_3,\ 9\ H_2O) = 52{,}0 + 3 \times (14{,}0 + 3 \times 16{,}0) + 9 \times 18{,}0 = 400{,}0\ g \cdot mol^{-1}.$$

Initialement, on est parti de $n(Cr(NO_3)_3,\ 9H_2O) = \dfrac{0{,}100}{400{,}0} = 2{,}50 \cdot 10^{-4} mol$;

on a obtenu $n(PbCrO_4) = \dfrac{0{,}063}{323{,}2} = 1{,}95 \cdot 10^{-4} mol$, le rendement de la synthèse vaut donc

$$\text{rendement} = 100 \times \frac{n(PbCrO_4)}{n(Cr(NO_3)_3,\ 9\ H_2O)} = 100 \times \frac{1{,}95 \cdot 10^{-4}}{2{,}5 \cdot 10^{-4}} = 78 : \textbf{rendement} = \textbf{78 \%}.$$

Ce serait, bien sûr, une grossière erreur que d'écrire :

$$\text{rendement} = 100 \times \frac{\text{masse}(PbCrO_4)}{\text{masse}(Cr(NO_3)_3,\ 9\ H_2O)} = 100 \times \frac{0{,}063}{0{,}100} = 63\ \%.$$

En aucun cas le calcul d'un rendement ne doit faire intervenir un rapport de masse !
Le rendement correspond au rapport de la quantité de matière (nombre de mol) en élément chrome présent dans le produit de réaction à la quantité de matière (nombre de mol) en élément chrome introduit :

$$\text{Rendement} = 100 \times \frac{\text{quantité de matière en chrome dans le produit obtenu}}{\text{quantité de matière en chrome dans le reactif initial}}.$$

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

- Dans un diagramme potentiel-pH les espèces de plus haut degré d'oxydation de l'élément étudié apparaissent en haut du diagramme, les espèce de plus bas degré en bas.
- Écrire les échanges de H^+ ou HO^- permet de classer, pour un degré d'oxydation donné, les domaines des espèces en fonction du pH.
- Il faut tenir compte des conventions aux frontières utilisées lorsqu'on souhaite calculer une grandeur thermodynamique à partir des frontières du diagramme.
- Deux espèces dont les domaines sont disjoints ne sont pas compatibles entre elles.
- Attention : le fait d'augmenter (ou de diminuer) le pH par ajout de base (ou d'acide) n'implique pas que le potentiel reste constant.
- Il faut savoir exploiter un diagramme potentiel-pH pour interpréter des transformations chimiques « simples » comme l'ajout d'un acide, d'une base, d'un oxydant...
- Le calcul d'un rendement fait toujours intervenir des quantités de matière (en mol).

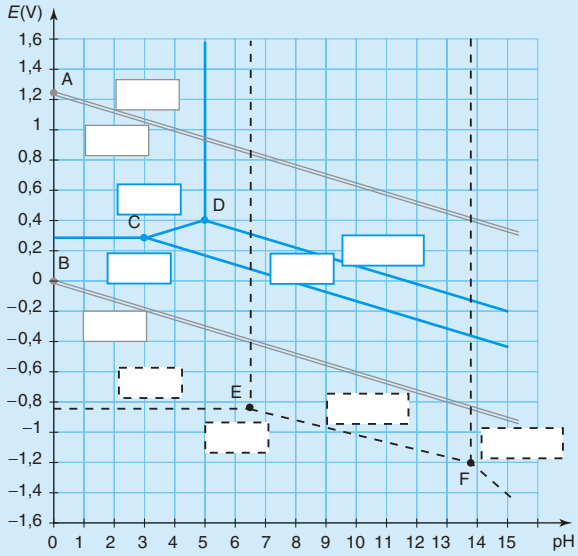
3 – Codépôt électrochimique cuivre-zinc
(d'après Centrale)

Pour augmenter la qualité de surface d'une pièce en acier, on désire recouvrir cette pièce d'un alliage cuivre-zinc (laiton). Une méthode pour réaliser ce codépôt de deux métaux est la réduction d'ions cuivre et zinc, en solution aqueuse, directement sur la pièce métallique.

Données à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06$ V.

Couple rédox	Cu^{2+}/Cu (s)	Cu^{+}/Cu (s)	Zn^{2+}/Zn (s)	$O_2(g)/H_2O$	H^{+}/H_2 (g)
E^0 (V)	0,34	0,52	–0,76	1,23	0

Complexe : $Zn(OH)_4^{2-}$: $pK_{d1} = 17{,}7$; $Cu(CN)_3^{2-}$: $pK_{d2} = 28{,}6$.
Couple acide-base : HCN/CN^- : $pK_a = 9{,}3$.



	A	B	C	D	E	F
pH	0	0	3	5	6,5	13,8
***E*(V)**	1,38	0	0,28	0,40	–0,82	–1,20

Partie A

1 Calculer le potentiel d'électrode imposé par les couples suivants, à pH = 0 : $Cu^{2+}/Cu(s)$, $Zn^{2+}/Zn(s)$, $O_2(g)/H_2O$. On prendra [soluté] = 10^{-2} mol · L^{-1} et $P(O_2) = 1$ bar.

© Nathan, *classe prépa*

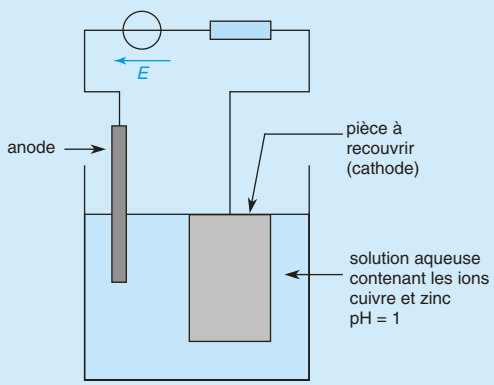
2 Placer dans les cartouches du diagramme *E*-pH les espèces suivantes : Cu^{2+}, $Cu_2O(s)$, $Cu(OH)_2(s)$, $Cu(s)$, Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$, $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(s)$, $O_2(g)$, $H_2(g)$ et H_2O.
Les encadrements des cartouches sont relatifs aux frontières tracées (traits bleus, traits pointillés, traits gris).

3 Déterminer la pente du segment *CD*.

4 **a.** Une solution aqueuse à pH = 1 contient les espèces zinc(II) et cuivre(II). Sous quelle forme se trouvent ces espèces ? Et à pH = 14 ?
b. Écrire les équations de réaction des transformations qui ont lieu lors du passage de pH = 1 à pH = 14. Peut-on encore utiliser cette solution basique pour réaliser le dépôt ? Pourquoi ?

Partie B

On réalise le montage de la figure ci-dessous. La solution est à pH = 1.



5 **a.** Quel doit être le signe de la f.e.m. *E* du générateur pour que la pièce se recouvre de métal ? Justifier.
b. Écrire les trois échanges électroniques qui peuvent avoir lieu sur la cathode.
c. Écrire l'échange électronique qui peut avoir lieu sur l'anode (on admettra que les anions de la solution n'interviennent pas et que l'électrode est inoxydable).

6 On augmente progressivement $|E|$ à partir de la valeur nulle. Déterminer, à partir du diagramme, la plus petite valeur de $|E|$ pour laquelle il y a une réaction électrochimique. Que se passe-t-il sur la cathode ?

7 Quelle doit être la plus petite valeur de $|E|$ pour que l'on puisse avoir un dépôt de laiton sur la pièce ? Quelle est la « réaction parasite » qui a lieu ? Ces conditions de dépôt sont-elles satisfaisantes ? Pourquoi ?

Partie C

8 **a.** La réaction $Cu_2O(s) + H_2O = 2\ Cu^+ + 2\ HO^-$ a pour constante d'équilibre $K_s = 10^{-30}$. Quelle est la nature du couple Cu_2O/Cu^+ ? On identifiera chaque membre du couple.
b. Quelle est la solubilité *s* de Cu_2O dans une solution aqueuse à pH = 14 ?

© Nathan, *classe prépa*

9 On utilise à présent une solution basique (pH = 14) de cyanure de sodium NaCN. Le cyanure de sodium se dissocie entièrement en ions cyanure CN^- et sodium Na^+. La concentration d'ions cyanure est $[CN^-]_0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$.
a. Dans quel domaine de pH l'ion CN^- est-il majoritaire par rapport à HCN ? Est-ce vérifié à pH = 14 ?
b. Écrire la réaction de dissolution de Cu_2O dans la solution d'ions cyanure. Calculer la valeur numérique de la nouvelle constante d'équilibre K'_s et commenter.
c. Quel est le facteur limitant la solubilité de Cu_2O (s) ?

10 On s'intéresse au couple $Cu(CN)_3^{2-}/Cu$ (s).
a. Écrire la demi-équation rédox entre ces deux espèces, en solution cyanurée. Déduire des données le potentiel standard de ce couple. Calculer sa valeur.
b. Calculer le potentiel d'une solution contenant Cu(s), $Cu(CN)_3^{2-}$ à $10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ et CN^- à $1\ mol \cdot L^{-1}$ à pH = 14. Tracer, sur le diagramme *E*-pH, la courbe correspondant à la frontière entre Cu(s) et $Cu(CN)_3^{2-}$, pour pH > 10.
c. Montrer que, si l'on utilise une solution contenant $Cu(CN)_3^{2-}$ et $Zn(OH)_4^{2-}$ à pH = 14, on peut réaliser un dépôt de laiton.

résolution méthodique

Partie A

1

Il s'agit, ici, d'une application numérique des lois de Nernst.

Couple	Loi de Nernst	Potentiel dans les conditions imposées
$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu(s)$	$E = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2}\log([Cu^{2+}])$	$E = 0,34 + 0,03\log(10^{-2}) = 0,28\ V$
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn\ (s)$	$E = E^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2}\ \log\ ([Zn^{2+}])$	$E = -0,76 + 0,03\log(10^{-2}) = -0,82\ V$
$O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$	$E = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4}\ \log\left([H^+]^4\frac{P(O_2)}{P^0}\right)$	$E = 1,23\ V$

2

Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces sont placées par degrés d'oxydation croissant de bas en haut.
Deux espèces aux même degré d'oxydation sont séparées par une frontière verticale. Il suffit d'écrire l'équilibre acide/base mis en jeu entre ces deux espèces pour identifier l'espèce acide (à gauche de la frontière) et l'espèce basique (à droite de la frontière).

© Nathan, *classe prépa*

Sur le diagramme potentiel-pH on trouve :

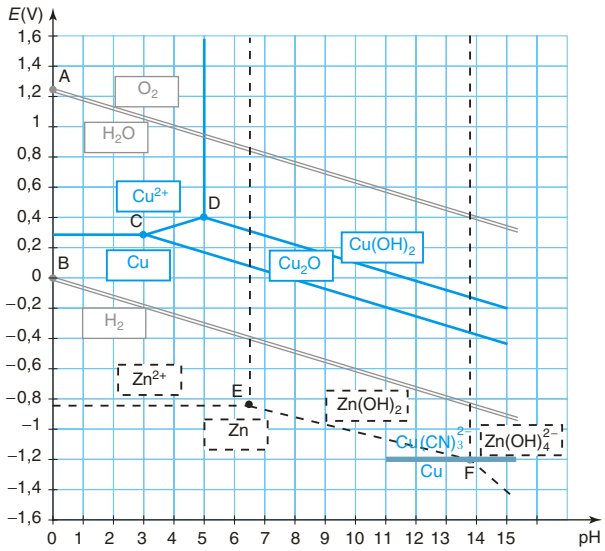
– en pointillé : le diagramme du zinc. Au degré 0 on trouve Zn(s) ; au degré II on place en milieu acide Zn^{2+} puis, lorsque le milieu devient de plus en plus basique $Zn(OH)_2$ (s), et enfin $Zn(OH)_4^{2-}$;

En effet : $Zn^{2+} \xrightarrow{+2HO^-} Zn(OH)_2(s) \xrightarrow{+2HO^-} Zn(OH)_4^{2-}$

– en trait plein : le diagramme du cuivre. Au degré 0 on trouve Cu(s) ; au degré I intermédiaire se trouve Cu_2O (s) et au degré II : Cu^{2+} en milieu acide et l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ en milieu plus basique ;

– en double trait : le diagramme de l'eau avec H_2 (g), H_2O et O_2 (g), dans cet ordre lorsque le potentiel augmente.

D'où le diagramme :



3 Le segment *CD* sépare les espèces Cu^{2+} et Cu_2O dont la demi-équation électronique est : $2\ Cu^{2+} + H_2O + 2\ e^- = Cu_2O + 2\ H^+$

La loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(Cu^{2+}/Cu_2O) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2}\right)$$

$$= E^0(Cu^{2+}/Cu_2O) + 0{,}06\ \log\ ([Cu^{2+}]) - 0{,}06\log(H^+)$$

$$= C^{ste} + 0{,}06\text{pH}.$$

La pente de le droite frontière vaut + **0,06 V**.

Il s'agit, ici, d'un des rares cas pour lequel la pente est positive ; les H^+ sont du côté du réducteur dans la demi-équation rédox et donc au dénominateur dans la loi de Nernst.

© Nathan, *classe prépa*

4 a. À pH = 1, on trouve Cu^{2+} et Zn^{2+} en solution. À pH = 14, on a un précipité de $Cu(OH)_2(s)$ et le complexe $Zn(OH)_4^{2-}$ en solution.

b. En passant de pH = 1 à pH = 14, on a effectué : $\begin{cases} Zn^{2+} + 4\ HO^- = Zn(OH)_4^{2-} \\ Cu^{2+} + 2\ HO^- = Cu(OH)_2(s) \end{cases}$.

Le milieu devient hétérogène, l'obtention d'un dépôt homogène de cuivre et de zinc métallique à partir de la solution électrolytique semble, *a priori*, difficile.

Partie B

5 a. Sur la pièce à recouvrir, il faut réaliser la réduction des cations métalliques selon : $M^{2+} + 2\ e^- = M(s)$. Par le circuit extérieur, il faut donc que électrons arrivent sur la cathode ; celle-ci doit être reliée au pôle négatif de la pile. Avec la convention du schéma, on doit avoir $\boldsymbol{E > 0}$.

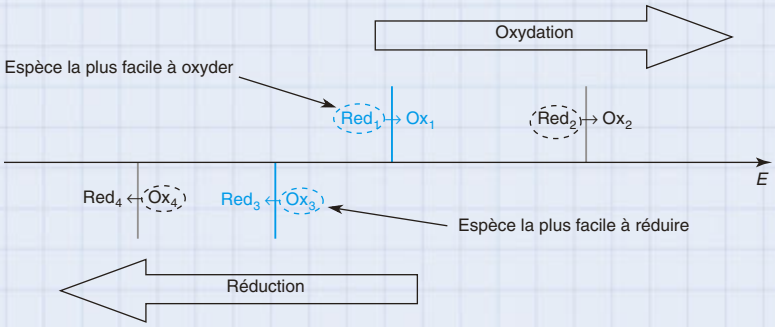
Relier directement anode/cathode à la polarité du système (pile ou électrolyseur) est dangereux !
Nous ne pouvons que conseiller d'écrire d'abord les transformations qui ont lieu aux électrodes.
On analyse ensuite le sens de déplacement des électrons : $Ox + ne^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} Red$ et on conclut sur la polarité : les électrons arrivant au pôle positif du générateur qui impose le sens de circulation du courant.

b. À la cathode on s'attend, *a priori*, aux réductions : $\begin{cases} Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu(s) \\ Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn(s) \\ 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g) \end{cases}$.

c. À l'anode on doit avoir l'oxydation : $2\ H_2O = O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^-$.

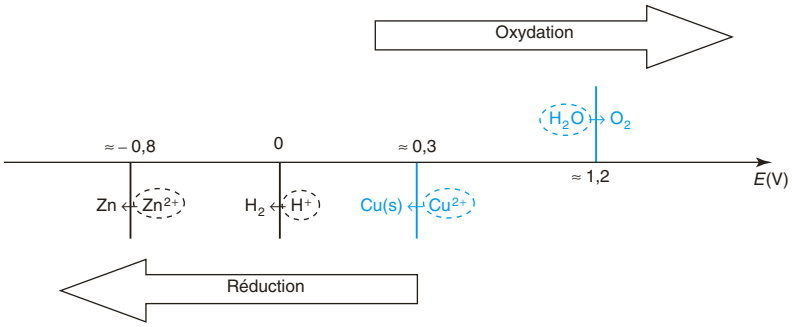
6

L'électrolyse est une transformation forcée ; lors d'une électrolyse :
– l'oxydant le plus facile à réduire est celui qui appartient au couple ayant le potentiel le plus grand ;
– le réducteur le plus facile à oxyder est celui qui appartient au couple ayant le potentiel le plus petit.
Par exemple, supposons que l'on puisse, lors d'une électrolyse, oxyder soit Red_1, soit Red_2 et réduire soit Ox_3, soit Ox_4. Les espèces mises en jeu sont entourées sur le diagramme ci-dessous.
Dans ces conditions la réaction d'électrolyse la plus favorable conduit à l'oxydation de Red_1 à l'anode et à la réduction de Ox_3 à la cathode.



© Nathan, *classe prépa*

Compte tenu des espèces présentes et à l'aide du diagramme, on trouve que :



– seule l'eau peut être oxydée. À pH = 1, l'oxydation de l'eau nécessite un potentiel supérieur à $E_a = 1{,}2$ V (environ d'après le graphe, en réalité ce potentiel vaut $1{,}23 - 0{,}06\text{pH} = 1{,}17$ V à pH = 1) ;

– l'espèce la plus facile à réduire est Cu^{2+}. La réduction des ions cuivrique nécessite un potentiel inférieur à $E_c = 0{,}3$ V (0,28 V d'après la question **1.**).

Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, dès que la différence de potentiel aux bornes de la cellule d'électrolyse atteint $E = E_a - E_c = 1{,}2 - 0{,}3$, soit $E = 0{,}9$ V, on observe les transformations :

$$\begin{cases} \text{à l'anode : oxydation de l'eau : } 2\ H_2O = O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- \\ \text{à la cathode : dépôt de cuivre : } Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s) \end{cases}$$

7 Si on souhaite à la fois réduire Cu^{2+} et Zn^{2+}, il faut, d'après le diagramme, imposer un potentiel à la cathode inférieur à $E'_a = -0{,}8$ V. Ceci nécessite d'appliquer une différence de potentiel E supérieure à $E_a - E'_c = 1{,}2 - (-0{,}8) = 2{,}0$ V.
Dans ces conditions, la réduction des H^+ intervient également. On doit tenir compte de la réaction « parasite » : $2\ H^+ + 2\ e^- = H_2\ (g)$.

Le problème majeur est, vu l'écart des potentiels mis en jeu, que l'on ne pourra pas provoquer simultanément le dépôt de cuivre et de zinc puisque les ions Cu^{2+} sont beaucoup plus facile à réduire.

Partie C

8 a. La réaction $Cu_2O(s) + H_2O = 2\ Cu^+ + 2\ HO^-$ est une réaction acide-base. $Cu_2O\ (s)$ est une base puisque cette espèce réagit sur l'eau pour donner des ions HO^- ; Cu^+ est son acide conjugué.

b.

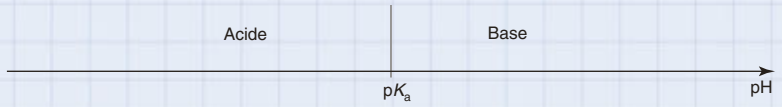
La solubilité d'un composé solide est la quantité de matière de ce solide que l'on peut dissoudre par litre de solution.

On considère une solution saturée. À l'équilibre chimique $[Cu^+]^2[HO^-]^2 = K_s$. À pH = 14 : $[HO^-] = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc $[Cu^+] = \sqrt{K_s} = 10^{-15}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solubilité de Cu_2O correspond à la quantité de solide que l'on peut dissoudre par litre de solution : ceci conduit à $[Cu^+] = 2s$; on en déduit $\boldsymbol{s = 5 \cdot 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

© Nathan, *classe prépa*

9 a. CN^- est majoritaire par rapport à HCN pour $pH > pK_a$ soit pour $pH > 9{,}3$. À $pH = 14$, CN^- est largement majoritaire.

On rappelle les domaines de prédominance pour un couple acide-base :



b. En présence d'un excès d'ion cyanure, Cu^+ forme le complexe $Cu(CN)_3^{2-}$. L'équation de réaction de dissolution de $Cu_2O(s)$ s'écrit alors :

$$Cu_2O(s) + H_2O + 6\ CN^- = 2\ Cu(CN)_3^{2-} + 2\ HO^-.$$

Cette équation apparaît comme une combinaison linéaire de la réaction de dissolution dans l'eau écrite au C-1.a. et de la réaction de formation du complexe (de constante d'équilibre $\beta_3 = \dfrac{1}{K_{d2}} = 10^{28,6}$) : on en déduit alors la constante d'équilibre K'_s.

$Cu_2O + H_2O = 2\ Cu^+ + 2\ HO^-$ (1)

$Cu^+ + 3\ CN^- = Cu(CN)_3^{2-}$ (2)

$Cu_2O + H_2O + 6\ CN^- = 2\ Cu(CN)_3^{2-} + 2\ HO^-$ (3)

$(3) = (1) + 2 \times (2) \implies K'_s = K_s\beta_3^2 = 10^{-30} \times (10^{28,6})^2 = 10^{27,2}$

soit $\boldsymbol{K'_s \approx 1{,}6 \cdot 10^{27}}$.

La complexation du cuivre (I) facilite ainsi nettement la dissolution de Cu_2O.

c. Dans ces conditions, le facteur limitant est la concentration initiale en ions cyanure, ceux ci étant consommés pour former le complexe.

10 a. La demi-équation rédox associée au couple $Cu(CN)_3^{2-}/Cu(s)$ s'écrit :

$$Cu(CN)_3^{2-} + e^- = Cu(s) + 3\ CN^-.$$

Pour ce couple, la loi de Nersnt s'écrit :

$$E = E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) + 0{,}06 \log\left(\frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^-]^3}\right).$$

Le système étant à l'équilibre, ce potentiel est aussi égal à celui du couple Cu^+/Cu : on en déduit :

$$E = E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) + 0{,}06 \log\left(\frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^-]^3}\right) = E^0(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log([Cu^+])$$

$$\text{soit } E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) = E^0(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log\underbrace{\left(\frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[Cu(CN)_3^{2-}]}\right)}_{=K_{d2}\ (\text{à l'équilibre})}$$

$$= E^0(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log(K_{d2}).$$

A.N. : $E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) = 0{,}52 + 0{,}06 \log(10^{-28,6}) = -1{,}196\ V$

$\boldsymbol{E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) \approx -1{,}20\ V}$.

© Nathan, *classe prépa*

b. Lorsque $[Cu(CN)_3^{2-}] = 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[CN^-] = 1$ mol · L^{-1} on calcule :

$$E = -1{,}20 + 0{,}06 \log\left(\frac{10^{-2}}{1^3}\right) = -1{,}32 \text{ V}.$$

Cette valeur est indépendante du pH, ce qui se traduit par une droite horizontale sur le diagramme potentiel-pH (cette droite a été ajoutée en couleur sur le diagramme de la question **2**).

c. À pH = 14, grâce à la formation du complexe $Cu(CN)_3^{2-}$, les ions Cu(I) et Zn(II) se trouvent tous deux en solution dans l'électrolyseur (contrairement à la question **4 b.**).
D'après la question précédente, on peut réduire le cuivre(II), présent majoritairement sous forme de complexe $Cu(CN)_3^{2-}$, pour $E \approx -1{,}3$ V.
D'après le diagramme potentiel-pH, on peut réduire le zinc(II), présent majoritairement sous forme de complexe $Zn(OH)_4^{2-}$, pour $E \approx -1{,}2$ V.
Contrairement à ce qui se passait en milieu acide (*cf.* question 7), on va pouvoir désormais réduire simultanément le cuivre(II) et le zinc(II) à la cathode et, ainsi, former du laiton (mais il peut également y avoir un dégagement de dihydrogène).

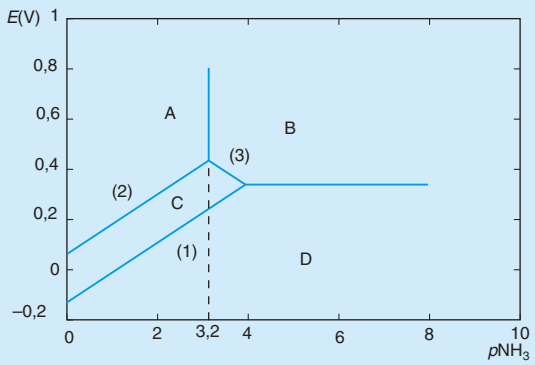
en conclusion

Lors d'une électrolyse, le réducteur le plus facile à oxyder est celui qui, dans le milieu, a le potentiel le plus petit ; l'oxydant le plus facile à réduire est celui qui a le potentiel le plus grand. Si on souhaite réduire (ou oxyder) simultanément deux espèces, il faut que leurs potentiels soient voisins.

© Nathan, *classe prépa*

4 – Diagramme potentiel-pNH$_3$ de l'élément cuivre (d'après Mines-Ponts)

Le diagramme potentiel-pNH$_3$ de l'élément cuivre ci-dessous a été tracé pour une concentration en élément cuivre en solution $c_0 = 1{,}0$ mol · L^{-1} avec les conventions usuelles (pNH$_3$ = – log([NH$_3$]). Les espèces mises en jeu sont les complexes : $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{+}$, les ions cuivriques Cu^{2+} ainsi que le cuivre métallique Cu(s).



1 Placer, en le justifiant, les différentes espèces dans leur domaine respectif.

2 Établir, par le calcul, les pentes des frontières (1), (2) et (3).

3 Déterminer la constante globale de formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

4 La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie peut être une lixiviation ammoniacale ; les processus chimiques peuvent être modélisés par l'équation de réaction suivante :

$$Cu(s) + 4\ NH_3 + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O = Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ HO^-.$$

a. Calculer la valeur du potentiel du couple O_2/H_2O dans les conditions suivantes : $P(O_2) = P^0$ et $pNH_3 = 1$, ce qui correspond approximativement à un pH égal à 11 (on donne $E^0(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23$ V).
b. Conclure sur la faisabilité du processus de lixiviation.

résolution méthodique

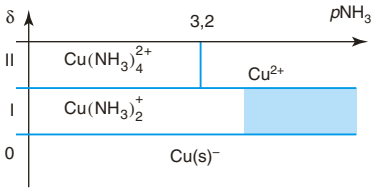
1

La démarche générale pour placer les espèces proposées dans n'importe quel type de diagramme potentiel-*p* (espèce quelconque) est la même :
a. classer les espèces par degré d'oxydation croissant ;

L'élément cuivre se trouve aux degrés d'oxydation :
+ II dans Cu^{2+} et dans le complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (l'équation de réaction de formation de ce complexe étant : $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$, l'élément cuivre se trouve effectivement au degré d'oxydation II) ;
+ I dans le complexe $Cu(NH_3)_2^+$ (l'équation de réaction de formation de ce complexe étant : $Cu^+ + 2\ NH_3 = Cu(NH_3)_2^+$, l'élément cuivre se trouve effectivement au degré d'oxydation I) ;
0, bien sûr, dans le cuivre métallique Cu(s).
On constate, sur le diagramme que le cuivre au degré d'oxydation intermédiaire (+ I) n'est stable que pour de faibles valeurs de pNH_3.

b. trouver les frontières verticales délimitant des espèces au même degré d'oxydation.
MAIS... ici, il faut être particulièrement vigilant et ne pas placer de façon « aléatoire » le complexe et le cation métallique par rapport à la frontière verticale.
Sur un axe en pNH_3, la concentration en NH_3 est d'autant plus importante que la valeur de pNH_3 est petite, c'est donc sur la gauche du diagramme que l'on a le plus de NH_3, c'est donc sur la gauche du diagramme que l'on obtiendra les complexes de manière prépondérante.

Au degré II : l'équilibre de complexation $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$ intervient. Le domaine de prédominance du complexe se trouve à gauche de la frontière verticale (pour les grandes concentrations en ammoniac donc pour les faibles valeurs de pNH_3).



Le domaine de prédominance de Cu^{2+} se trouve à droite de la frontière.

© Nathan, *classe prépa*

On peut alors construire un tableau présentant ces différents résultats :

On identifie alors les différentes espèces : $\boldsymbol{A} = \mathbf{Cu(NH_3)_4^{2+}}$; $\boldsymbol{B} = \mathbf{Cu^{2+}}$; $\boldsymbol{C} = \mathbf{Cu(NH_3)_2^{+}}$; $\boldsymbol{D} = \mathbf{Cu}$.

2

Pour déterminer les pentes des différentes frontières, il suffit d'écrire dans les lois de Nernst uniquement le terme qui dépend de $[NH_3]$.

	Demi-équation	Loi de Nernst	Frontière	Pente (V)
1	$Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu(s) + 2\ NH_3$	$\cdots + 0{,}06\log\left(\frac{1}{[NH_3]^2}\right)$	$C^{ste} + 0{,}12\,pNH_3$	$+0{,}12$
2	$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- = Cu(NH_3)_2^+ + 2\ NH_3$	$\cdots + 0{,}06\log\left(\frac{1}{[NH_3]^2}\right)$	$C^{ste} + 0{,}12\,pNH_3$	$+0{,}12$
3	$Cu^{2+} + e^- + 2\ NH_3 = Cu(NH_3)_2^+$	$\cdots + 0{,}06\log([NH_3]^2)$	$C^{ste} - 0{,}12\,pNH_3$	$-0{,}12$

Signalons que, contrairement aux diagrammes potentiel-pH, il n'est pas rare de trouver des droites frontières de pente positive dans un diagramme potentiel-p(ligand) comme celui-ci.

3 On repère, sur le diagramme, la frontière entre Cu^{2+} et $Cu(NH_3)_4^{2+}$ pour $pNH_3 \approx 3{,}2$. Cette frontière met en jeu deux espèces en solution, on a donc, par convention, équirépartition de l'élément cuivre de part et d'autre de la frontière.

On peut donc écrire, à la frontière : $\begin{cases} [Cu(NH_3)_4^{2+}]_f = [Cu^{2+}]_f \\ [NH_3]_f = 10^{-3{,}2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$.

La constante globale de formation du complexe, notée β_4, est la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$. En calculant le quotient réactionnel sur la frontière et en l'égalant à β_4 on trouve :

$$Q_{r,f} = \frac{\cancel{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_f}}{\cancel{[Cu^{2+}]_f}\,[NH_3]_f^4} = \frac{1}{[NH_3]_f^4} = \beta_4 \Longleftrightarrow \beta_4 = (10^{3{,}2})^4 = 10^{12{,}8} : \boldsymbol{\beta_4 = 10^{12{,}8}}.$$

Attention au nombre stoechiométrique 4 dans l'équation de réaction de formation du complexe ; la constante d'équilibre recherchée ne vaut pas $10^{3{,}2}$!

4 a. Pour le couple $O_2(g)/H_2O$: $O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$, la loi de Nernst s'écrit : $E(O_2/H_2O) = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left(\frac{P(O_2)}{P^0}\right)[H^+]^4\right)$.

Lorsque $P(O_2) = P^0$ et pH = 11 on a :

$E(O_2/H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06\text{pH} = 1{,}23 - 0{,}06 \times 11 = 0{,}57\ \text{V}$: $\boldsymbol{E(O_2/H_2O) = 0{,}57\ V}$.

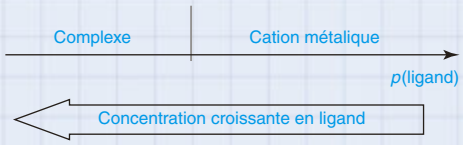
© Nathan, *classe prépa*

b. Dans les conditions de l'expérience proposée, on impose de se placer, sur le diagramme, au point de coordonnées $\left| \begin{array}{l} p\mathrm{NH_3} = 0 \\ E(\mathrm{O_2/H_2O}) = 0{,}57\ \mathrm{V} \end{array} \right.$.

Ce point se trouve dans le domaine de prédominance du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$, on se trouve (largement) en dehors du domaine d'existence du cuivre métallique ; ce dernier est donc oxydé en cuivre(II) sous forme de complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$.
La lixiviation ammoniacale, modélisée par l'équation de réaction proposée :
$Cu(s) + 4\ NH_3 + \frac{1}{2}\ O_2(g) + H_2O = Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ HO^-$, permet effectivement la dissolution du cuivre métallique.

en conclusion

L'exploitation d'un diagramme potentiel-*p* (ligand) se fait exactement de la même manière que celle d'un diagramme potentiel-pH. Il faut « juste » être particulièrement vigilant à la place respective du (ou des) complexe(s) par rapport au cation métallique :



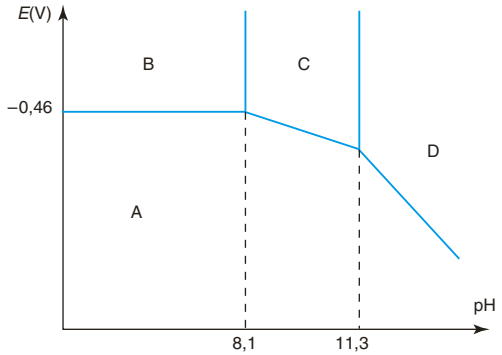
© Nathan, *classe prépa*

1 * 20 min

➤ Corrigé p. 287

Diagramme potentiel-pH de l'élément cadmium (d'après Mines-Ponts)

On donne le diagramme E-pH suivant, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à 10^{-2} mol · L^{-1}.



1. Ce diagramme fait intervenir les solides Cd(s), $Cd(OH)_2$ (s) et les espèces en solution Cd^{2+} et $HCdO_2^-$. Identifier, en le justifiant, ces différentes espèces sur le diagramme.

2. Déterminer $E^0(Cd^{2+}/Cd)$ en utilisant à bon escient le diagramme.

3. Calculer le produit de solubilité de $Cd(OH)_2$ (s) ainsi que la constante de formation de HCdO à partir de $Cd(OH)_2$ (s) et HO^-.

4. Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $Cd(OH)_2$ (s) du domaine de Cd(s).

5. Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $HCdO_2^-$ du domaine de Cd(s).

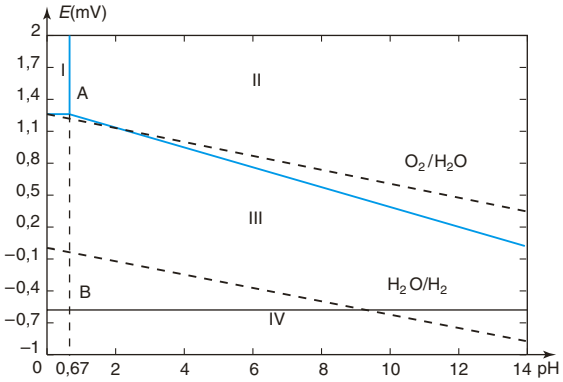
6. Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau (on donne $E^0(H^+/H_2)$ = 0,00 V à pH = 0 et 25 °C) ? Discuter suivant les valeurs du pH.

2 * 15 min

➤ Corrigé p. 288

Diagramme potentiel-pH de l'élément thallium (d'après Mines-Ponts)

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH du thallium en solution aqueuse ; la température est prise égale à 25 °C.



On se limitera aux espèces solides : Tl(s) et $Tl(OH)_3$ (s) et aux ions solubles : Tl^+ et Tl^{3+}.

Potentiel standard (volt) à pH = 0 :

Tl^{3+}/Tl^+	Tl^+/Tl(s)	O_2(g)/H_2O	H_2O/H_2(g)
1,26 V	−0,34 V	1,23 V	0,00 V

Les limites des différents domaines de prédominance des espèces du thallium sont calculées et tracées sur la figure :
– pour l'égalité des concentrations dans le cas d'une limite entre deux ions en solution ;
– pour des concentrations de 10^{-4} mol · L^{-1} dans le cas de la limite entre une espèce soluble en solution et un composé solide.

1. En le justifiant, donner le domaine de prédominance ou d'existence de chaque espèce. Déterminer par le calcul les ordonnées des points *A* et *B*.

2. À l'aide du graphe, déterminer la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde $Tl(OH)_3$.

3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $Tl(OH)_3$(s)/Tl^+. En déduire la pente de la droite séparant les domaines de prédominance de Tl^+ et $Tl(OH)_3$. Calculer le potentiel standard de ce couple à pH = 0.

4. Quels sont les composés du thallium qui sont stables en solution aqueuse (préciser le domaine de pH correspondant) ? Pour ceux qui seraient instables, écrire l'équation de la réaction à laquelle ils donnent lieu selon la valeur du pH.

© Nathan, *classe prépa*

3 ** 20 min

➤ Corrigé p. 289

Diagramme potentiel-pH de l'élément uranium (d'après E4A)

L'uranium à l'état naturel existe en faible teneur sous forme de pechblende, minerai de divers oxydes d'uranium, UO_2 et U_3O_8 pour l'essentiel.

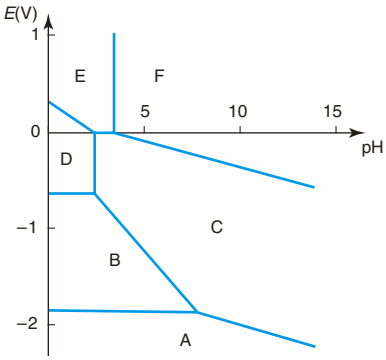
1. Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 ?

2. U_3O_8 est un oxyde mixte U(IV) – U(VI). Quelles y sont les proportions de chaque degré d'oxydation ?

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium est tracé à 298 K pour une concentration de tracé de $c_0 = 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Les espèces prise en compte sont :
– solide UO_2 ;
– métal U (degré d'oxydation 0) ;
– ion U^{3+} (degré d'oxydation III) ;
– ion U^{4+} (degré d'oxydation IV) ;
– ion UO_2^{2+} et hydroxyde $UO_2(OH)_2$ (s) (degré d'oxydation VI).

3. Associer à chaque lettre du diagramme l'espèce dont c'est le domaine de prédominance ou d'existence.

4. Déterminer le pK_s de $UO_2(OH)_2$ (s).



5. Par attaque du minerai à l'acide sulfurique en présence d'un oxydant fort tel que le chlorate de potassium (K^+, ClO_3^-), l'uranium n'apparaît que sous forme d'ions UO_2^{2+}.

a. Expliquer pourquoi.

b. Écrire l'équation de réaction de la dissolution de UO_2 à pH = 0 en présence d'ions chlorate ClO_3^- (ces derniers étant réduits en HClO).

c. Par quel type de réaction UO_3 se transforme-t-il en ion UO_2^{2+} ? Écrire l'équation de réaction correspondante.

d. En déduire l'équation de réaction de la dissolution de U_3O_8 dans les conditions de l'expérience.

4 ** 30 min

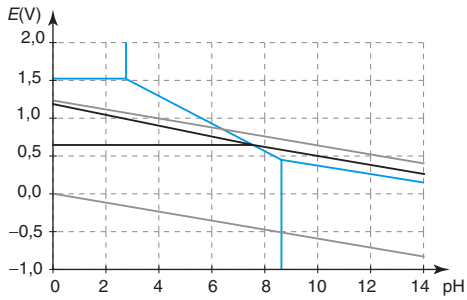
➤ Corrigé p. 289

Dosage du dioxygène dissous

On dispose de V_0 = 50,0 mL d'une eau dont on souhaite connaître la concentration C_0 en dioxygène dissous.

Protocole expérimental :
Ajouter 0,5 g de chlorure de manganèse (II) puis quelques pastilles de soude. Après dissolution, abandonner la solution à l'abri de l'air pendant 30 minutes.
Après addition d'acide sulfurique jusqu'à pH voisin de 0, on ajoute 1 g d'iodure de potassium.
Après homogénéisation de la solution, celle-ci est dosée à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration C = 1,0 · 10^{-3} mol.L^{-1}.

1. On a représenté ci-dessous le diagramme potentiel-pH simplifié du couple Mn(III)/Mn(II) (en bleu foncé) avec les espèces Mn^{2+}, Mn^{3+}, $Mn(OH)_2$(s) et $Mn(OH)_3$(s) ainsi que celui de l'iode (en gris) avec I_2(d) dissous, I^- et IO_3^-. Les couples de l'eau ont été superposés en noir. Placer les différentes espèces dans leurs domaines respectifs.



2. a. Écrire l'équation de réaction mettant en jeu Mn^{2+} et de la soude, puis celle mettant en jeu le dioxygène dissous dans l'eau sur le composé ainsi obtenu. Cette dernière réaction est relativement lente.

b. Après passage en milieu acide, écrire l'équation de réaction mettant en jeu les ions iodure.

c. Comment peut-on repérer l'équivalence lors du dosage du diiode par le thiosulfate ?

d. Justifier le protocole expérimental.

© Nathan, *classe prépa*

3. L'équivalence est obtenue pour un volume de thiosulfate versé de 12,0 mL. En déduire la concentration en dioxygène dissous.

5 ** 30 min

➤ *Corrigé p. 290*

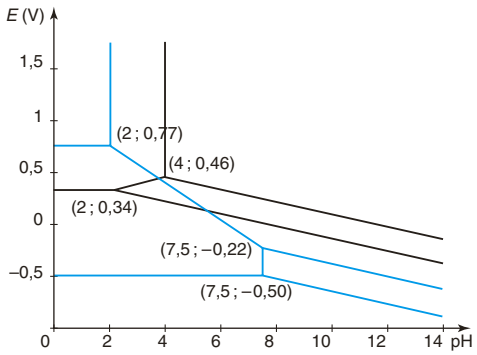
Fils électriques en cuivre (Centrale)

On donne : $F = 96500\ C \cdot mol^{-1}$;
masse molaire atomique du cuivre : $63{,}6\ g \cdot mol^{-1}$.
produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$
potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :
$O_2(g)/H_2O$: 1,23 V ; Cu^+/Cu : 0,52 V ;
Cu^{2+}/Cu : 0,34 V ; $SO_4^{2-}/S_2O_6^{2-}$: −0,20 V ;
À 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln = 0{,}06 \log$.

Les minerais de cuivre sont de deux types principaux : les minerais dits sulfurés, dans lesquels l'élément cuivre est associé à l'élément soufre et les minerais dits oxydés, dans lesquels il est associé à l'élément oxygène. On considère par la suite, par souci de simplification, que l'on traite un minerai contenant l'élément cuivre uniquement sous forme d'oxyde de cuivre CuO. Le minerai est tout d'abord finement broyé, puis subit une lixiviation sulfurique par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $0{,}8\ mol \cdot L^{-1}$, en excès.

1. Quel est le rôle de cette opération de lixiviation ? Résumer par une équation de réaction ce rôle.

Une des principales impuretés métalliques contenues dans le minerai de départ correspond à l'élément fer. Le fer passe en solution lors de la lixiviation, sous forme d'ions Fe^{2+}. Avant de passer à l'étape suivante (l'électrolyse de la solution obtenue), il convient de purifier de ces ions Fe^{2+} la solution obtenue. On donne, sur un même diagramme potentiel-pH, les diagrammes du fer et du cuivre : en trait bleu celui du fer et en trait noir celui du cuivre.



La convention pour le tracé est une concentration totale en espèces solubles de $1\ mol \cdot L^{-1}$ pour le cuivre et de $10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ pour le fer. Les espèces prises en compte pour le fer sont Fe(s), Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2$ (s) et $Fe(OH)_3$ (s) et pour le cuivre Cu, Cu^{2+}, $Cu(OH)_2$ (s) et Cu_2O (s). Ce sont toutes des espèces qui possèdent un domaine de stabilité.

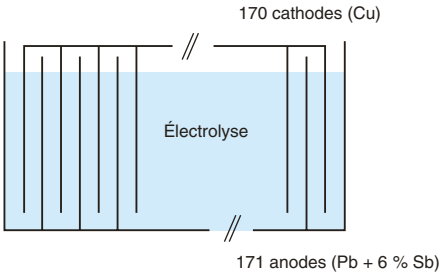
2. Placer les différentes espèces dans les différents domaines de ce diagramme, en justifiant votre choix.

3. Calculer le potentiel standard du couple $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O$ (s) et les produits de solubilité de $Cu_2O(s)$ et $Cu(OH)_2$ (s) en utilisant à chaque fois les coordonnées d'un point commun à différents domaines du diagramme ; le produit de solubilité de Cu_2O (s) est défini comme étant la constante d'équilibre de la réaction
$Cu_2O(s) + H_2O = 2\ Cu^+ + 2\ HO^-$.

4. On insuffle de l'air ou du dioxygène pur dans la solution obtenue après lixiviation. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu.

5. Proposer alors une opération à réaliser pour pouvoir séparer ensuite l'élément fer de l'élément cuivre par simple filtration.

À l'issue des étapes précédentes (lixiviations), on obtient une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et d'acide sulfurique H_2SO_4. Afin de récupérer le cuivre sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution.



Elle comporte 171 anodes en dérivation au même potentiel électrique, et 170 cathodes intercalées, en dérivation. Les anodes sont faites d'un alliage de plomb avec 6 % d'antimoine, les cathodes sont en cuivre et ont une masse initiale individuelle $m_c = 5\ kg$. On admettra que l'alliage dont sont faites les anodes est inerte en milieu sulfurique. La cuve est alimentée de manière discontinue en

© Nathan, *classe prépa*

électrolyte : on la remplit de solution issue de la lixiviation sulfurique, et on procède à l'électrolyse. On interrompt l'électrolyse lorsque la solution est trop appauvrie en ions Cu^{2+}. On procède alors au remplacement total de la solution par de la solution « fraîche » provenant de la lixiviation sulfurique. On considérera que ce système est équivalent à deux électrodes planes en regard (une anode et une cathode), dont la surface serait $S = 340\ m^2$.

6. Compléter le schéma de l'électrolyseur en représentant le générateur électrique extérieur, le sens de son branchement, ainsi que le sens de circulation effectif du courant dans le circuit et dans la cuve.

7. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction modélisant la transformation électrochimique principale se produisant sur chaque électrode. Écrire l'équation de réaction de l'électrolyse. On justifiera la réponse par un raisonnement simple.

8. L'électrolyse est effectuée à densité de courant $j = 220\ A \cdot m^{-2}$ imposée à la surface des électrodes. On procède au renouvellement des cathodes lorsqu'elles atteignent la masse individuelle $m'_c = 60\ kg$.

Quelle est la durée nécessaire à l'augmentation d'une telle masse de cuivre à une cathode ?

© Nathan, *classe prépa*

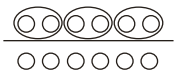
Tester ses connaissances

1 La conservation de la matière sur l'élément iode conduit à $C_0 = \underbrace{2}_{\substack{\text{puisque l'on a}\\ \text{2 atomes d'iode}\\ \text{dans } I_2}} [I_2] + [I^-]$.

L'équipartition de l'élément iode à la frontière s'écrit : $\underbrace{2}_{\substack{\text{puisque l'on a}\\ \text{2 atomes d'iode}\\ \text{dans } I_2}} [I_2] = [I^-]$;

soit la réponse **c.** $[I_2] = \dfrac{C_0}{4}$ et $[I^-] = \dfrac{C_0}{2}$.

(Prenons, par exemple, 12 atomes répartis de part et d'autre d'une frontière : ○○○○○○ / ○○○○○○ ; formons des molécules diatomiques d'un côté :



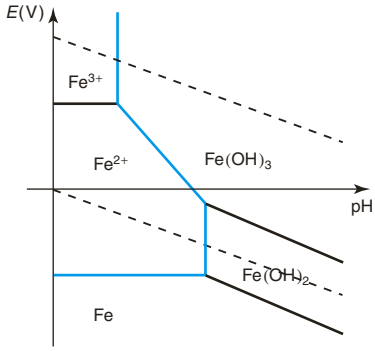
et on a bien : 2 × nombre de molécules diatomiques = 1 × nombre d'atomes).

2 Réponse **b**. Une constante d'équilibre thermodynamique ne dépend que de la température !
Certes, l'attaque du fer par H^+ est favorisée en milieu très acide ; mais ce n'est lié qu'à un déplacement d'équilibre suite à l'ajout de H^+ (effet de masse).

3 **1.** La lixiviation consiste en l'attaque d'un minerai par une solution acide (ou basique). L'objectif recherché est la dissolution de l'élément que l'on cherche à extraire. Ainsi, l'attaque de l'oxyde ZnO par une solution d'acide sulfurique permet d'obtenir les ions zinc en solution selon :
$ZnO(s) + 2\ H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$.
Ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

2. La cémentation consiste en la réduction d'un cation métallique par un autre métal. L'étape ultime du procédé d'hydrométallurgie est l'électrolyse. Il faut donc, auparavant, éliminer du milieu les cations métalliques susceptibles d'être réduits par électrolyse ; c'est l'objectif de la cémentation. Ainsi, par exemple, dans l'élaboration du zinc, l'ajout de poudre de zinc permet d'éliminer les ions Cu^{2+} avant l'étape d'électrolyse. On obtient ainsi du cuivre métallique qui s'agrège sur la poudre de zinc et que l'on sépare par décantation : $Cu^{2+} + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + Cu(s)$.

4 **1.** Le diagramme potentiel-pH de l'élément fer est rappelé ci-après.



Remarque : sans, bien sûr, connaître les valeurs des frontières, il est bon de savoir représenter le diagramme du fer (comme celui du cuivre et du zinc) et de pouvoir y superposer le diagramme de l'eau (tracé en pointillé).

2. Les frontières qui dépendent de la concentration de tracé C_0 sont celles qui mettent en jeu d'une part un solide et d'autre part une espèce en solution. Il s'agit, ici, des frontières entre Fe^{2+} et $Fe(s)$; Fe^{2+} et $Fe(OH)_2(s)$; Fe^{3+} et $Fe(OH)_3(s)$. Les frontières qui dépendent de la concentration de tracé sont en couleur, les autres en noir.

3. Pour tout pH, le domaine d'existence du fer est disjoint du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. En absence de dioxygène le fer est oxydé en fer(II) ; en présence de dioxygène une oxydation ultérieure en fer(III) se produit puisque le domaine de O_2 est disjoint de celui du fer(II).

a. L'oxydation du fer s'écrit en milieu acide :

$$\boxed{Fe(s) + 2\ H^+ = Fe^{2+} + H_2(g)}$$

b. En milieu basique ou neutre, l'hydroxyde $Fe(OH)_2$ est obtenu selon :

$$\boxed{Fe(s) + 2\ H_2O = Fe(OH)_2(s) + H_2(g)}$$

c. Ajustons d'abord en milieu acide l'oxydation du fer en $Fe(OH)_3$.

$$\left.\begin{array}{l} O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O \\ Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+ + 3\ e^- = Fe(s) + 3\ H_2O \end{array}\right\}$$

$$\Longrightarrow 3\ O_2(g) + 12\ H^+ + 4\ Fe(s) + 12\ H_2O = 6\ H_2O + 4\ Fe(OH)_3(s) + 12\ H^+$$

soit, finalement,

$$\boxed{3\ O_2(g) + 4\ Fe(s) + 6\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3(s)}$$

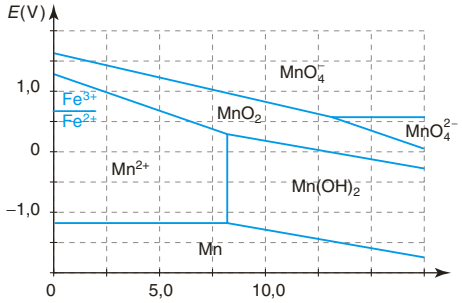
Cette équation est aussi valable en milieu basique puisqu'il n'y a pas de H^+.

© Nathan, *classe prépa*

4. Les ions ferreux Fe^{2+} peuvent être dosés, en milieu très acide :
– soit par les ions permanganate MnO_4^-, l'équivalence est alors repérée par une coloration rose persistante ;
– soit par des ions cérique Ce^{4+}, l'équivalence peut être repérée à l'aide d'un indicateur coloré, l'orthophénantroline ferreuse, mais on peut également utiliser (comme avec MnO_4^- d'ailleurs) un montage potentiométrique (ECS + électrode de platine).

Savoir appliquer le cours

1 **1.** Le degré d'oxydation δ du manganèse vaut 0 dans Mn ; II dans Mn^{2+} et $Mn(OH)_2$ (formellement $Mn^{2+} + 2\ HO^-$), IV dans MnO_2 ; VI dans MnO_4^{2-} ($\delta - 8 = -2$) et VII dans MnO_4^- ($\delta - 8 = -1$).
On place les espèces dans le diagramme par degré d'oxydation croissant vers le haut. Au degré II, l'hydroxyde existe aux pH élevés.



2. La réaction, support du dosage, a pour équation $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$.
Si on place MnO_4^- dans le bécher, lors de l'ajout de Fe^{2+} on se trouve, avant l'équivalence, en présence simultanément de Fe^{3+}, Mn^{2+} et MnO_4^-.
Or, d'après le diagramme, Mn^{2+} et MnO_4^- ne peuvent coexister dans le même milieu. Une réaction d'amphotérisation se produit conduisant à $MnO_2(s)$.
Le dosage se trouve donc complètement faussé.

2 **1.** Les deux couples de l'eau, ajustés en milieu acide, sont :

$$\begin{cases} H_2O/H_2 : (1)\ 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g) \\ O_2/H_2O : (2)\ O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O \end{cases}$$

2. Les lois de Nernst correspondantes s'écrivent :

$$\begin{cases} E_1 = E^0_{H_2O/H_2} + \dfrac{0{,}06}{2} \log\left(\dfrac{[H^+]^2}{\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right) \\ E_2 = E^0_{O_2/H_2O} + \dfrac{0{,}06}{4} \log\left(\left(\dfrac{P_{O_2}}{P^0}\right)[H^+]^4\right) \end{cases}$$

3. Par convention, aux frontières $P_{H_2} = P_{O_2} = P^0$; on retrouve ainsi les équations des frontières qui interviennent dans le diagramme de l'eau :

$$\begin{cases} E_{1,f} = E^0_{H_2O/H_2} + \dfrac{0{,}06}{2} \log([H^+]^2) = 0{,}00 - 0{,}06\ pH \\ E_{2,f} = E^0_{O_2/H_2O} + \dfrac{0{,}06}{4} \log([H^+]^4) = 1{,}23 - 0{,}06\ pH \end{cases}$$

4. Le domaine de stabilité de l'eau (oxydant du couple (1) et réducteur du couple (2)) se trouve entre les deux droites frontières. Le domaine de stabilité du dioxygène se trouve au dessus de la droite $E_{2,f}$, celui du dihydrogène en dessous de la droite $E_{1,f}$.

5. a. Pour le couple Al^{3+}/Al, la demi-équation rédox est $Al^{3+} + 3\ e^- = Al(s)$; la loi de Nernst s'écrit $E = E^0_{Al^{3+}/Al} + \dfrac{0{,}06}{3} \log([Al^{3+}])$. Par convention, à la frontière : $[Al^{3+}] = c_0 = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; l'équation de la frontière vaut donc

$$E_f = -1{,}67 + \frac{0{,}06}{3} \log(10^{-2}) \quad \mathbf{E_f = -1{,}71\ V.}$$

Le domaine de prédominance de l'oxydant Al^{3+} se trouve au dessus de la droite frontière, celui d'existence du réducteur Al(s) en dessous.

b. La solution d'ions Al^{3+} à la concentration c_0 précipite sous forme d'hydroxyde $Al(OH)_3$ lorsque

$$[Al^{3+}][HO^-]^3 = K_s \Longleftrightarrow [HO^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{c_0}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32}}{10^{-2}}}$$
$$= \sqrt[3]{10^{-30}} = 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}.$$

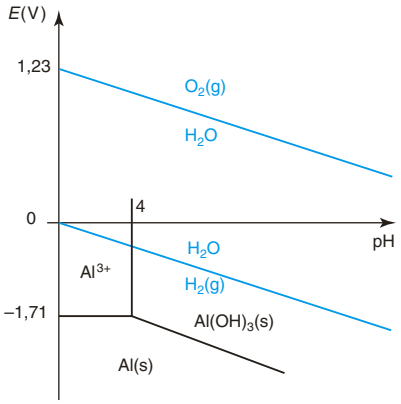
Dans ces conditions : $[H^+] = \dfrac{K_e}{[HO^-]} = \dfrac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$

soit un pH de précipitation : **pH = 4,0**.
Pour pH > 4,0, c'est le couple $Al(OH)_3(s)/Al(s)$ qui intervient. Sa demi-équation rédox est :
$Al(OH)_3(s) + 3\ H^+ + 3e^- = Al(s) + 3\ H_2O$
L'équation de la droite frontière est de la forme $E_{f'} = \alpha - 0{,}06\ pH$ (puisque 3 H^+ sont échangés et 3 e^- également). Par continuité, pour pH = 4 :

© Nathan, *classe prépa*

$-1{,}71 = \alpha - 0{,}06 \times 4 \Longleftrightarrow \alpha = -1{,}47$ soit
$E_{f'} = -1{,}47 - 0{,}06\ \text{pH (V)}$.

Il nous reste alors à compléter le diagramme.



c. D'après le diagramme précédent, l'eau doit oxyder l'aluminium pour tout pH. Pour pH supérieur à 5, l'aluminium est, dans un premier temps, oxydé en $Al(OH)_3$ (s). Mais, cette couche d'hydroxyde (qui se transforme en réalité en alumine Al_2O_3 (s)) est imperméable et protège le métal d'une attaque ultérieure.

Remarque : dans la filière MP, on parlera alors, dans le chapitre suivant, de phénomène de passivation du métal.

d. En milieu acide, dans un premier temps, on dissout la couche d'hydroxyde :

$Al(OH)_3(s) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$

Le métal se trouve maintenant en contact avec l'oxydant ; il se produit alors

$2\ Al(s) + 6\ H^+ = 2\ Al^{3+} + 3\ H_2(g)$.

3 PT **1.** L'opération de grillage consiste en la transformation d'un sulfure en un oxyde. Dans le cas de la blende ZnS, l'équation de réaction s'écrit :

$$ZnS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = ZnO(s) + SO_2(g).$$

2. Pour élaborer le zinc à partir de ZnO(s), Fe_2O_3 (s), CuO(s), PbO(s) et SiO_2 on envisage les différentes étapes suivantes :

Première étape : lixiviation

L'objectif est de faire passer les ions contenant l'élément qui nous intéresse en solution (ce qui n'exclut pas le passage d'autres impuretés en solution). C'est un préambule nécessaire au procédé hydrométallurgique.

L'attaque de la calcine par H_2SO_4 permet de faire passer en solution tous les ions dont les sulfates sont solubles.

Ici Zn^{2+}, Fe^{3+} et Cu^{2+} passent en solution. Pour ZnO(s), on effectue : $ZnO(s) + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$.

En ce qui concerne l'élément plomb, la transformation mise en jeu est

$PbO(s) + 2\ H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4(s) + H_2O$.

Cette première étape se termine par une filtration : les éléments minéraux comme SiO_2 et les sulfates insolubles comme $PbSO_4$(s) restent à l'état solide et sont éliminés par filtration.

Deuxième étape : purification

L'objectif est d'éliminer de la solution toutes les impuretés plus faciles à réduire que Zn^{2+} lors du procédé d'électrolyse.

La superposition des diagrammes potentiel-pH des éléments fer, zinc et cuivre montre que si on élève le pH à partir de la solution acide précédente, la première espèce qui précipite est $Fe(OH)_3$(s). En se plaçant aux alentours de pH = 5, on peut *a priori* éliminer efficacement l'élément fer par filtration puisqu'à ce pH, Zn^{2+} et Cu^{2+} restent en solution.

Cu^{2+} est, quant à lui, éliminé par cémentation. L'ajout de poudre de zinc permet une élimination efficace de Cu^{2+}. Ces ions sont réduits à l'état métallique. Le cuivre ainsi formé s'agglutine sur la poudre de zinc et est éliminé par filtration.

Troisième étape : électrolyse

À la suite des étapes précédentes, il ne reste quasiment plus en solution que des ions Zn^{2+} (et SO_4^{2-}). L'électrolyse de la solution permet alors de récupérer (à la cathode) du zinc métallique.

S'entraîner

1 **1.** On trouve :

– en dessous des frontières qui dépendent du pH, le cadmium métallique (degré d'oxydation 0) ;

– au dessus de ces frontières, les espèces du cadmium au degré d'oxydation II. Lorsque l'on augmente le pH, on passe successivement de Cd^{2+} à $Cd(OH)_2$ puis à $HCdO_2^-$. En effet, on peut écrire entre ces espèces les échanges d'ions HO^- suivants :

$Cd^{2+} + 2\ HO^- = Cd(OH)_2$ puis

$Cd(OH)_2 + HO^- = HCdO_2^- + H_2O$.

Ainsi : $\boldsymbol{A} = \mathbf{Cd\ (s)}$; $\boldsymbol{B} = \mathbf{Cd^{2+}}$; $\boldsymbol{C} = \mathbf{Cd(OH)_2\ (s)}$; $\boldsymbol{D} = \mathbf{HCdO_2^-}$.

2. La frontière entre Cd^{2+} et Cd apparaît, sur le diagramme, pour $E_f = -0{,}46$ V.

© Nathan, *classe prépa*

La loi de Nernst, pour le couple $Cd^{2+} + 2\ e^- = Cd\ (s)$, s'écrit $E = E^0(Cd^{2+}/Cd) + \frac{0,06}{2} \log([Cd^{2+}])$.

Par convention, à la frontière on a $[Cd^{2+}]_f = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; par identification on trouve :

$E^0(Cd^{2+}/Cd) + 0,03 \log(10^{-2}) = -0,46\ V$

$\Longleftrightarrow$ $\boldsymbol{E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0,40\ V}$.

3. La frontière verticale entre Cd^{2+} et $Cd(OH)_{2(s)}$ apparaît pour $pH = 8,1$. Il s'agit, par convention, du pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de cadmium à partir d'une solution de Cd^{2+} à la concentration de $10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. On a donc

$$K_s = [Cd^{2+}]_f [HO^-]_f^2 = [Cd^{2+}]_f \left(\frac{K_e}{[H^+]_f}\right)^2$$

$$= 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-8,1}}\right)^2 = 10^{-13,8} : \boldsymbol{K_s \approx 1,6 \cdot 10^{-14}}.$$

De même, pour $pH = 11,3$, on a, par convention, $[HCdO_2^-]_f = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. La constante K, associée à l'équation de réaction

$Cd(OH)_2(s) + HO^- = HCdO_2^- + H_2O$ vaut :

$$K = \frac{[HCdO_2^-]_f}{[HO^-]_f} = \frac{[HCdO_2^-]_f [H^+]_f}{K_e}$$

$$= \frac{10^{-2} \times 10^{-11,3}}{10^{-14}} = 10^{0,7} : \boldsymbol{K \approx 5,0}.$$

4. La loi de Nernst, pour la demi-équation rédox :

$Cd(OH)_2(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cd(s) + 2\ H_2O$,

s'écrit :

$$E = E^0(Cd(OH)_2/Cd) + \frac{0,06}{2} \log([H^+]^2)$$

$$= E^0(Cd(OH)_2/Cd) - 0,06\ pH.$$

Cette droite d'équation $E_f = \alpha - 0,06\ pH$ passe par le point de coordonnées $\left| \begin{array}{l} pH = 8,1 \\ E = -0,46\ V \end{array} \right.$; on en déduit $\alpha = -0,46 + 0,06 \times 8,1 = 0,026$. L'équation de la frontière est donc : $\boldsymbol{E_f = 0,03 - 0,06\ pH}$.

5. La demi-équation rédox pour le couple $HCdO_2^-/Cd$ s'écrit

$HCdO_2^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = Cd(s) + 2\ H_2O$.

D'après la loi de Nernst, l'équation de la droite frontière est de la forme $E_{f'} = \beta - 0,09\ pH$.

Par continuité, à $pH = 11,3$, on a

$0,03 - 0,06 \times 11,3 = \beta - 0,09 \times 11,3 \Longleftrightarrow \beta = 0,37$.

L'équation de la frontière est donc :

$\boldsymbol{E_{f'} = 0,37 - 0,09\ pH}$.

6. Pour le couple $2\ H^+ + 2\ e^- = H_2\ (g)$, l'équation de la droite frontière vaut $0 - 0,06\ pH$.

Cette droite :

– coupe la droite frontière entre Cd^{2+} et Cd lorsque $0 - 0,06\ pH = -0,46$, soit pour $pH \approx 7,7$;

– coupe la droite frontière entre $HCdO_2^-$ et Cd lorsque $0 - 0,06\ pH = 0,37 - 0,09\ pH$ soit pour $pH \approx 12,3$.

Le domaine de l'eau et celui du cadmium sont non disjoints lorsque le pH est compris entre 7,7 et 12,3 ; en dehors de cet intervalle de pH, les domaines sont disjoints et l'on doit alors s'attendre à l'oxydation du métal.

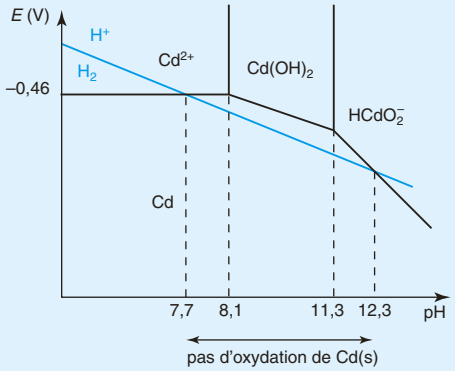
L'oxydation du cadmium par l'eau est modélisée :

– pour $pH < 7,7$ par l'équation de réaction :

$Cd(s) + 2\ H^+ = Cd^{2+} + H_2\ (g)$;

– pour $pH > 12,3$ par l'équation de réaction :

$Cd(s) + HO^- + H_2O = HCdO_2^- + H_2\ (g)$.



2 **1.** Dans le diagramme potentiel-pH, les espèces se trouvent par degré d'oxydation croissant de bas en haut, ce qui permet d'attribuer le domaine IV à Tl (s) au degré d'oxydation 0 et le domaine III à Tl^+ au degré d'oxydation I. Pour le thallium au degré d'oxydation III : on trouve le cation métallique Tl^{3+} dans le domaine I et l'hydroxyde $Tl(OH)_3\ (s)$ dans le domaine II ; en effet c'est en ajoutant HO^- à Tl^{3+} que l'on forme l'hydroxyde $Tl(OH)_3\ (s)$: $Tl^{3+} + 3\ HO^- = Tl(OH)_3(s)$.

Pour le couple $Tl^{3+} + 2\ e^- = Tl^+$, la loi de Nernst s'écrit : $E = E^0(Tl^{3+}/Tl^+) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]}\right)$.

Il s'agit de deux espèces en solution, à la frontière entre celles-ci on a égalité des concentrations : $[Tl^{3+}]_f = [Tl^+]_f$, ce qui conduit à $E_f = E^0(Tl^{3+}/Tl^+) = 1,26\ V$.

L'ordonnée du point A vaut donc 1,26 V.

Pour le couple $Tl^+ + e^- = Tl\ (s)$, la loi de Nernst s'écrit : $E = E^0(Tl^+/Tl) + 0,06 \log([Tl^+])$.

Il s'agit d'une espèce en solution et d'un solide, à la frontière entre celles-ci on a : $[Tl^+]_f = 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$ ce qui conduit à $E_f = -0,34 + 0,06 \log(10^{-4}) = -0,58\ V$.

L'ordonnée du point B vaut donc –0,58 V.

2. La frontière verticale pour $pH = 0,67$ sépare les domaines du solide $Tl(OH)_3$ et de l'ion en solution

© Nathan, *classe prépa*

Tl^{3+}. Par convention, on a, à cette frontière, $[Tl^{3+}]_f = 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$. On peut alors calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde :

$$K_s = [Tl^{3+}]_f[HO^-]_f^3 = [Tl^{3+}]_f\left(\frac{K_e}{[H^+]_f}\right)^3$$

$$= 10^{-4} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-0,67}}\right)^3 \approx 10^{-44} : \boldsymbol{K_s \approx 10^{-44}}.$$

3. Pour le couple $Tl(OH)_3(s) + 3\ H^+ + 2\ e^- = Tl^+ + 3\ H_2O$, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(Tl(OH)_3/Tl^+) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^3}{[Tl^+]}\right)$$

$$= \underbrace{E^0(Tl(OH)_3/Tl^+) - 0,03\ \log([Tl^+])}_{\text{constante}} - 0,09\ pH.$$

La pente de la droite entre les domaines de Tl^+ et $Tl(OH)_3$ vaut –0,09 V.
Cette droite passe par le point A ; en ce point on a :

$$1,26 = E^0(Tl(OH)_3/Tl^+) - 0,03\ \log(10^{-4}) - 0,09 \times 0,67$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{E^0(Tl(OH)_3/Tl^+) = 1,20\ V}.$$

4. • Tl est oxydé par l'eau pour $pH < 9,8$:

$$\begin{cases} \text{en milieu acide : } Tl(s) + H^+ = Tl^+ + \frac{1}{2}\ H_2(g) \\ \text{en milieu basique ou neutre :} \\ \qquad Tl(s) + H_2O = Tl^+ + HO^- + \frac{1}{2}\ H_2(g) \end{cases}$$

• Tl^+ est stable dans l'eau pour tout pH.

• Tl^{3+} oxyde l'eau : $Tl^{3+} + H_2O = Tl^+ + 2\ H^+ + \frac{1}{2}O_2(g)$.

$Tl(OH)_3$ oxyde l'eau pour $pH < 3$:

$$Tl(OH)_3(s) + H^+ = Tl^+ + 2\ H_2O + \frac{1}{2}O_2(g).$$

$Tl(OH)_3$ est stable dans l'eau pour $pH > 3$.

3 **1.** Le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 vaut IV puisque celui de l'oxygène, dans le plupart des composés, vaut –II.

2. Dans U_3O_8, les 3 atomes d'uranium ont, globalement, un degré d'oxydation de XVI. C'est donc un oxyde mixte composé de x atome d'uranium au degré IV et de y atome au degrés VI avec $\begin{cases} x + y = 3 \\ 4x + 6y = 16 \end{cases}$ d'où la solution :

$x = 1$ et $y = 2$. Ainsi : $U_3O_8 = UO_2 + 2\ UO_3$.

3. Dans un diagramme potentiel-pH, les différentes espèces apparaissent par degré d'oxydation croissant de bas en haut.
On trouve ainsi successivement les degrés 0 (U), III (U^{3+}), IV (U^{4+} et UO_2) et VI (UO_2^{2+}, $UO_2(O(s))$.
Les frontières verticales dans le diagramme (entre E et F et entre D et C) séparent les espèces au même degré d'oxydation. L'espèce à droite sur le diagramme étant la plus basique, on peut ainsi attribuer les domaines F et C aux oxydes et hydroxydes :

$$\underbrace{U^{4+}}_{D} + 4\ HO^- = \underbrace{UO_2(s)}_{C} + 2\ H_2O\ ;$$

$$\underbrace{UO_2^{2+}}_{E} + 2\ HO^- = \underbrace{UO_2(OH)_2}_{F}(s).$$

On peut alors conclure : $\boldsymbol{A : U(s)}$; $\boldsymbol{B : U^{3+}}$; $\boldsymbol{C : UO_2\ (s)}$; $\boldsymbol{D : U^{4+}}$; $\boldsymbol{E : UO_2^{2+}}$ et $\boldsymbol{F : UO_2(OH)_2\ (s)}$.

4. Au degré VI, la frontière verticale entre UO_2^{2+} et $UO_2(OH)_2$ (s) apparaît pour $pH \approx 3,5$. Par convention, à cette frontière entre une espèce solide et une espèce en solution, on a $[UO_2^{2+}]_f = c_0 = 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$. Dans ces conditions,

$$[UO_2^{2+}]_f[HO^-]_f^2 = [UO_2^{2+}]_f\left(\frac{K_e}{[H^+]_f}\right)^2$$

$$= K_s = 10^{-3} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-3,5}}\right)^2 = 10^{-24}$$

soit $\boldsymbol{pK_s = 24}$.

5. a. Dans le minerai, tout se passe comme si on disposait des oxydes UO_2 et UO_3 (*cf.* question 2). Les ions chlorate vont oxyder l'uranium au degré IV (dans UO_2) en uranium au degré VI. D'après le diagramme, l'espèce stable de l'uranium au degré VI en milieu acide est UO_2^{2+} ; c'est donc cette espèce que l'on obtiendra suite à l'attaque acide et oxydante du minerai.

b. En milieu acide, les demi-équation rédox des couples mis en jeu : UO_2^{2+}/UO_2 et $ClO_3^-/HClO$ s'écrivent :

$$\begin{cases} UO_2^{2+} + 2\ e^- = UO_2 \\ ClO_3^- + 5\ H^+ + 4\ e^- = HClO + 2\ H_2O \end{cases}$$

On en déduit l'équation de la réaction modélisant la dissolution de UO_2 en milieu acide oxydant :

$$ClO_3^- + 2\ UO_2(s) + 5\ H^+ = HClO + 2\ UO_2^{2+} + 2\ H_2O.$$

c. C'est une réaction acide/base qui permet de passer de UO_3 à UO_2^{2+} (les deux espèces sont au même degré d'oxydation VI), elle est modélisée par l'équation :

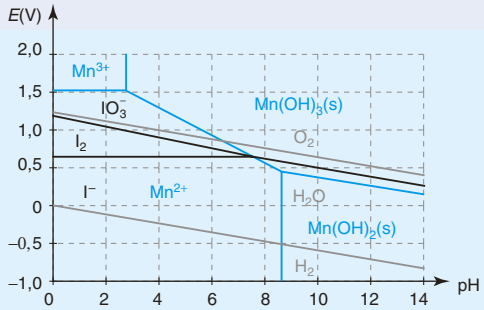
$$UO_3(s) + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O\ \ (2)$$

d. Ainsi l'équation de réaction (3) de dissolution de U_3O_8 en milieu acide est une combinaison linéaire des équations de réaction (1) et (2) précédentes. Puisque $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$, on aura $(3) = (1) + 2 \times (2)$. L'équation de réaction (3) s'écrit alors :

$$2\,U_3O_8(s) + ClO_3^- + 13\,H^+ = 6\,UO_2^{2+} + HClO + 6\,H_2O\ \ (3)$$

4 **1.** Le diagramme simplifié du manganèse (en bleu) contient les espèces au degré III : Mn^{3+} et $Mn(OH)_3(s)$ en haut du diagramme et celles au degré II : Mn^{2+} et $Mn(OH)_2$ en bas. Le cation métallique apparaît à gauche sur le diagramme et le domaine d'existence de l'hydroxyde à droite.

© Nathan, *classe prépa*



Pour le diagramme de l'iode (en noir) on trouve :
– l'ion iodate IO_3^- en haut du diagramme (il s'agit d'iode au degré V) ;
– le diiode I_2 (iode au degré 0) dans le triangle au centre du diagramme ;
– l'ion iodure en bas du diagramme (iode au degré –I).
Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau apparaît entre les deux droites grises (1,23 – 0,06 pH et 0 – 0,06 pH), au-dessus se trouve le domaine du dioxygène et en dessous celui du dihydrogène.

2. a. Dans un premier temps on forme l'hydroxyde de manganèse II selon l'équation de réaction (1) :

$$\boxed{Mn^{2+} + 2\ HO^- = Mn(OH)_2(s)}$$

Le domaine de O_2 est disjoint de celui de $Mn(OH)_2$, ce dernier est donc oxydé en $Mn(OH)_3$ par le dioxygène dissous dans l'eau (et non par le dioxygène atmosphérique puisque le récipient est bouché).

$$\left.\begin{array}{l} O_2(d) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O \\ Mn(OH)_3(s) + H^+ + e^- = Mn(OH)_2(s) + H_2O \end{array}\right\} \Longrightarrow$$

$$\boxed{4\ Mn(OH)_2(s) + O_2(d) + 2\ H_2O = 4\ Mn(OH)_3(s)}\ (2).$$

b. En milieu acide on obtient, à partir de l'hydroxyde $Mn(OH)_3$, les ions Mn^{3+} susceptibles d'oxyder les ions iodures puisque leurs domaines de prédominances sont disjoints. On forme ainsi du diiode selon la réaction (3) :

$$\boxed{2\ Mn^{3+} + 2\ I^- = 2\ Mn^{2+} + I_2(aq)}$$

c. Lorsqu'on dose du diiode par le thiosulfate, on ajoute (de préférence un petit peu avant l'équivalence) de l'empois d'amidon (ou du thiodène). La solution se colore en bleu nuit. La décoloration de cette dernière traduit la disparition du diiode et donc permet de repérer l'équivalence.

d. On constate, sur le diagramme, que les domaines du Mn(II) et du dioxygène ne sont disjoints qu'en milieu basique. L'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} n'a pas lieu ; un milieu basique est nécessaire pour oxyder le Mn(II) en Mn(III).

3. La réaction de dosage s'écrit :
$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on a $n(I_2) = \dfrac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \dfrac{CV_{éq}}{2}$.
I_2 a été formé lors de la réaction (3) pour laquelle $n(I_2) = \dfrac{n(Mn^{3+})}{2}$.
Enfin, le Mn(III) provient de la réaction (2). L'avancement de cette réaction était limité par la quantité de dioxygène dissous dans le milieu, on a :

$$n(O_2(d)) = \frac{n(Mn(OH)_3)}{4}.$$

On en déduit :

$$n(O_2(d)) = C_0V_0 = \frac{n(Mn(OH)_3)}{4} = \frac{n(Mn^{3+})}{4} = \frac{2n(I_2)}{4} = \frac{CV_{éq}}{4}.$$

Alors $C_0 = \dfrac{CV_{éq}}{4V_0} = \dfrac{10^{-3} \times 12}{4 \times 50} = \mathbf{6 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Remarque : au niveau du bilan de matière, dans cette méthode de dosage, tout se passe en fait comme si le thiosulfate réagissait sur O_2 dissous. Les réactions mettant en jeu l'élément manganèse et l'élément iode ne sont que des intermédiaires et n'interviennent pas dans le bilan final.
On peut alors écrire que le dosage du dioxygène dissout peut s'interpréter par l'équation de réaction :

$$\left.\begin{array}{l} O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O \\ S_4O_6^{2-} + 2\ e^- = 2\ S_2O_3^{2-} \end{array}\right\} \Longrightarrow O_2 + 4\ S_2O_3^{2-} + 4\ H^+ = 2\ S_4O_6^{2-} + 2\ H_2O$$

et donc, à l'équivalence :

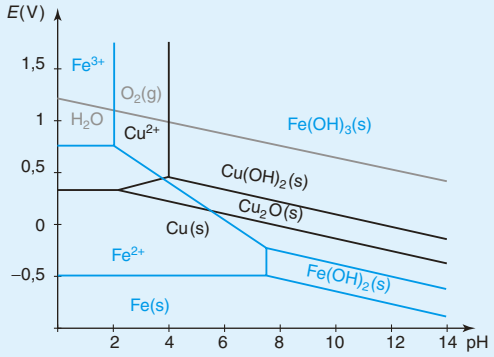
$$n(O_2(d)) = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{ajouté à l'équivalence}}}{4}.$$

5 1. La lixiviation consiste, ici, en l'attaque acide du solide afin de faire passer l'élément cuivre en solution (sous forme d'ion Cu^{2+}). Elle peut être modélisée par l'équation de réaction : $CuO(s) + 2\ H^+ = Cu^{2+} + H_2O$.

2. Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces sont placés par degré d'oxydation croissant de bas en haut.
Une frontière verticale sépare deux espèces au même degré d'oxydation ; le domaine de stabilité de l'espèce la plus basique étant à droite. Ainsi, oxydes et hydroxydes se trouvent à droite du cation métallique correspondant.
On trouve alors, de bas en haut :
– pour l'élément fer : le degré 0 (Fe(s)), le degré II (Fe^{2+} à gauche et $Fe(OH)_2$ (s) à droite de la frontière à pH = 7,5), le degré III (Fe^{3+} à gauche et $Fe(OH)_3$ (s) à droite de la frontière à pH = 2) ;

© Nathan, *classe prépa*

– pour l'élément cuivre : le degré 0 (Cu), le degré I(Cu_2O(s)) et en haut du diagramme le degré II (Cu^{2+} à gauche et $Cu(OH)_2$ (s) à droite de la frontière à pH = 4).



3. La demi-équation rédox associée au couple $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O$ (s) est :

$2\ Cu(OH)_2(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cu_2O(s) + 3\ H_2O$.

La loi de Nernst s'écrit

$$E = E^0_{Cu(OH)_2/Cu_2O} + \frac{0{,}06}{2}\log([H^+]^2).$$

L'équation de la droite frontière vaut donc :

$$E_f = E^0_{Cu(OH)_2/Cu_2O} - 0{,}06\ pH.$$

On précise, sur le diagramme, que cette droite passe par le point de coordonnées $\begin{vmatrix} pH = 4 \\ E = 0{,}46\ V \end{vmatrix}$, on en déduit $E^0_{Cu(OH)_2/Cu_2O} = 0{,}46 + 0{,}06 \times 4 = 0{,}70$ V :

$$\boldsymbol{E^0_{Cu(OH)_2/Cu_2O} = 0{,}70\ V}.$$

pH = 4 correspond également au pH d'apparition du précipité de $Cu(OH)_2$ à partir d'une solution de Cu^{2+} à 1 mol · L^{-1}. À cette frontière on a :

$$[Cu^{2+}]_f[HO^-]_f^2 = [Cu^{2+}]_f\left(\frac{K_e}{[H^+]_f}\right)^2 = K_s(Cu(OH)_2)$$

$$= 1 \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4}}\right)^2 = 10^{-20} :$$

$$\boldsymbol{K_s(Cu(OH)_2) = 10^{-20}}.$$

Les ions cuivreux Cu^+ sont instables et n'apparaissent pas sur le diagramme, on ne peut donc pas utiliser un point particulier pour déterminer le produit de solubilité de Cu_2O(s).

La demi-équation rédox du couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$ est $Cu_2O(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = 2\ Cu(s) + H_2O$. La loi de Nernst s'écrit $E = E^0_{Cu_2O/Cu} + \frac{0{,}06}{2}\log([H^+]^2)$.

L'équation de la droite frontière vaut alors

$E_f = E^0_{Cu_2O/Cu} - 0{,}06$ pH.

On précise, sur le diagramme, que cette droite passe par le point de coordonnées $\begin{vmatrix} pH = 2 \\ E = 0{,}34\ V \end{vmatrix}$, on en déduit :

$E^0_{Cu_2O/Cu} = 0{,}34 + 0{,}06 \times 2 = 0{,}46$ V.

Par ailleurs, pour le couple Cu^+/Cu (s) de demi-équation rédox $Cu^+ + e^- = Cu$ (s), la loi de Nernst s'écrit $E = E^0_{Cu^+/Cu} + 0{,}06 \log([Cu^+])$.

En égalant les deux expressions précédentes du potentiel donné par la loi de Nernst entre le cuivre au degré d'oxydation I et le cuivre métallique, on trouve :

$$E^0_{Cu_2O/Cu} + \frac{0{,}06}{2}\log([H^+]^2) = E^0_{Cu^+/Cu} + 0{,}06\log([Cu^+]).$$

Soit encore :

$$E^0_{Cu_2O/Cu} - E^0_{Cu^+/Cu} = \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Cu^+]^2}{[H^+]^2}\right)$$

$$= \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{\overbrace{[Cu^+]^2[HO^-]^2}^{K_s(Cu_2O)}}{K_e^2}\right)$$

$$= 0{,}03\log\left(\frac{K_s(Cu_2O)}{K_e^2}\right).$$

D'où $K_s(Cu_2O) = K_e^2 \times 10^{\frac{E^0_{Cu_2O/Cu} - E^0_{Cu^+/Cu}}{0{,}03}}$

$$= (10^{-14})^2 \times 10^{\frac{0{,}46-0{,}52}{0{,}03}} = 10^{-30} :$$

$$\boldsymbol{K_s(Cu_2O) = 10^{-30}}.$$

4. En superposant au diagramme de la question 2 la droite frontière $E = 1{,}23 - 0{,}06$ pH relative au couple $O_2(g)/H_2O$, on remarque qu'en milieu très acide, les ions Fe^{2+} sont oxydé en Fe^{3+} par le dioxygène de l'air. On écrit les deux demi-équations rédox pour en déduire l'équation de réaction modélisant la transformation :

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \\ O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^- = 2\ H_2O \end{array}\right\} \Longrightarrow$$

$$\boxed{4\ Fe^{3+} + O_2(g) + 4\ H^+ = 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O}$$

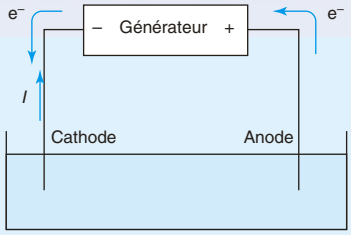
5. On se trouve alors en présence des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} en solution. D'après le diagramme, si on se place entre pH = 2 et pH = 4, le fer (III) précipite sous forme de $Fe(OH)_3$ (s) alors que les ions Cu^{2+} restent en solution. On peut ainsi séparer ces deux éléments par filtration.

6. Sur l'électrode de cuivre doit se produire la réduction des ions Cu^{2+} :

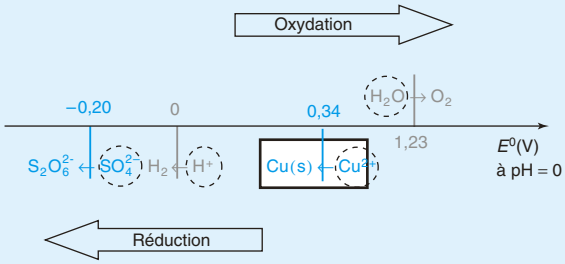
$$Cu^{2+} + 2\ e^- \xrightarrow{\text{sur l'électrode de cuivre}} Cu.$$

Les électrons doivent donc arriver, depuis le générateur extérieur, sur cette électrode. Les électrodes de cuivre doivent donc être branchées sur le pôle négatif du générateur.

© Nathan, *classe prépa*



7. L'électrolyse est une réaction forcée. On cherche sur le diagramme l'espèce la plus facile à oxyder et la plus facile à réduire. Les espèces présentes en quantités significatives en début d'électrolyse : Cu^{2+}, H^+, SO_4^{2-}, H_2O sont entourées.



À la cathode, l'espèce la plus facile à réduire est Cu^{2+} (c'est l'oxydant dont le potentiel du couple est le plus élevé qui est le plus facile à réduire). Il se produit donc, à la cathode, la réduction des ions cuivrique :

$$Cu^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\text{cathode}} Cu(s).$$

À l'anode, la seule espèce que l'on puisse, *a priori*, oxyder est l'eau ; il se produit :

$$2\ H_2O \xrightarrow{\text{anode}} O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^-.$$

L'équation de réaction de l'électrolyse est donc :

$$\boxed{2\ Cu^{2+} + 2\ H_2O = 2\ Cu(s) + O_2(g) + 4\ H^+}$$

8. On souhaite une augmentation de masse de chaque cathode de $60 - 5 = 55$ kg ; ce qui correspond, sur les 170 cathodes, à un dépôt de $m_{Cu} = 170 \times 55 = 9\ 350$ kg.
La quantité de matière de cuivre correspondante est

$$n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{9\ 350}{63{,}6 \cdot 10^{-3}} \approx 147 \cdot 10^3 \text{ mol.}$$

D'après la question précédente, 2 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir 1 mole de cuivre, le générateur doit donc fournir $2n_{Cu}$ moles d'électrons soit une charge $Q = 2n_{Cu}F = 2 \times 147 \cdot 10^3 \times 96\ 500 \approx 28{,}4 \cdot 10^9$ C.
L'intensité mise en jeu vaut
$I = jS = 220 \times 340 = 74\ 800$ A ; la durée nécessaire à l'électrolyse vaut alors $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{28{,}4 \cdot 10^9}{74\ 800} \approx 380 \cdot 10^3$ s soit Δt = **106 h**.

© Nathan, *classe prépa*

MP

10 Courbes intensité-potentiel Corrosion

Sauf indication contraire, les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode standard à hydrogène.

© Nathan, *classe prépa*

1 Courbes intensité-potentiel

1.1. Vitesse d'une réaction électrochimique

Considérons une électrode, conducteur métallique (ou plus généralement électronique comme dans le cas du graphite) au contact d'une solution électrolytique.

On appelle **réaction électrochimique** la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.

Considérons un couple rédox Ox/Red tous deux solutés.
• Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Ox en l'absence de Red. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une réduction : $\alpha\text{Ox} + ne^- \rightarrow \beta\text{Red}$. L'électrode est une cathode.
On peut montrer que la vitesse du processus de réduction est proportionnelle à l'intensité du courant qui parcourt le conducteur métallique : $v_{\text{Red}} = -\frac{1}{n\text{F}}\underbrace{\frac{i_c}{S}}_{j_c} = -\frac{j_c}{n\text{F}}$ avec i_c l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S, j_c la densité de courant correspondante, F le Faraday (avec $1\ \text{F} \approx 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et n le nombre d'électrons échangés dans l'équation de réaction modélisant le processus électrochimique.
L'indice c indique que l'électrode considérée est une cathode.
Par convention, les vitesses des transformations chimiques sont comptées positivement, cela impose le signe de l'intensité du courant parcourant une cathode.

i_c et j_c sont des grandeurs négatives. L'intensité du courant parcourant la cathode est directement liée à la vitesse de la réduction se déroulant à cette électrode. La vitesse de la réduction est proportionnelle à la densité de courant parcourant la cathode.

• Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red en l'absence de Ox. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une oxydation : $\beta\text{Red} \rightarrow \alpha\text{Ox} + ne^-$. L'électrode est une anode.

On obtient alors $v_{\text{Ox}} = +\frac{1}{n\text{F}}\underbrace{\frac{i_a}{S}}_{j_a} = +\frac{j_a}{n\text{F}}$ avec i_a l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S et j_a la densité de courant correspondante. L'indice a indique que l'électrode considérée est une anode.

Par convention, i_a et j_a sont des grandeurs positives. L'intensité du courant parcourant l'anode est directement liée à la vitesse de l'oxydation se déroulant à cette électrode. La vitesse de l'oxydation est proportionnelle à la densité de courant parcourant l'anode.

1.2. Polarisation d'une électrode – Surtension

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$).
Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, *a priori*, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

On définit la **surtension** $\boxed{\eta = E - E_{\text{thermo}}.}$

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.
Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une oxydation, l'électrode est une anode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée positivement.
Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une réduction, l'électrode est une cathode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée négativement.
L'application du second principe de la thermodynamique à la réaction électrochimique associé à la convention de signe pour l'intensité du courant permet de montrer que :

• pour réaliser une oxydation $(i > 0)$, il faut une surtension positive $(\eta > 0)$; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst. Cette surtension est nommée surtension anodique ; on la note η_a : $\eta_a > 0$.

• pour réaliser une réduction $(i < 0)$, il faut une surtension négative $(\eta < 0)$; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst. Cette surtension est nommée surtension cathodique ; on la note η_c : $\eta_c < 0$.

© Nathan, *classe prépa*

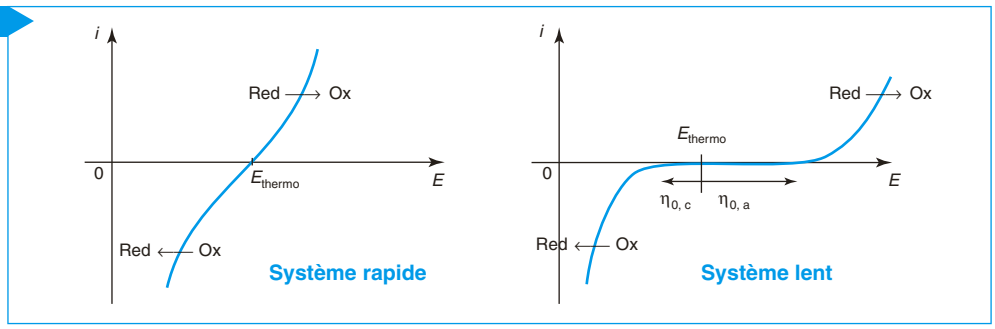
Le tracé des **courbes intensité-potentiel** $(i = f(E))$ ou densité de courant-potentiel $(j = f(E))$ pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des **courbes de polarisation** $E = f(i)$ ou $E = f(j)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

Remarque
Par la suite, sauf indication contraire, E se réfère à l'électrode standard à hydrogène. Il faudra être vigilant si, dans un exercice, E est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

1.3. Systèmes rapides – Systèmes lents

On étudie l'intensité de courant i ou la densité de courant j parcourant le conducteur métallique en fonction de E potentiel pris par l'électrode.
Pour toutes les interprétations qualitatives qui suivent, les axes ne sont pas gradués. L'axe des potentiels coupe systématiquement celui des intensités pour $i = 0$. On a donc toujours $i > 0$ au-dessus de l'axe des potentiels et $i < 0$ en dessous. En revanche, l'intersection des axes ne correspond pas à $E = 0$. On trace l'axe des intensités plutôt à gauche du graphe pour éviter qu'il ne se superpose aux courbes. Deux cas de figures peuvent être rencontrés (fig. 1).

Fig. 1



Remarque
En notant la transformation Red ⟵ Ox (au lieu de Ox ⟶ Red) sur la portion de courbe correspondant à la réduction, on conserve l'idée de domaine de l'oxydant à un potentiel plus élevé que celui du réducteur par rapport à la frontière.

• Le système est dit **rapide** lorsque l'intensité prend des valeurs significatives dès que le potentiel s'écarte du potentiel thermodynamique.

> Si le système est rapide, le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst.

• Dans le second cas, on a un **système lent**. Le courant ne devient mesurable que si :
– la surtension, dans le sens de l'oxydation, devient plus importante qu'une certaine valeur positive notée $\eta_{0,a}$;
– la surtension, dans le sens de la réduction, devient plus petite qu'une certaine valeur négative notée $\eta_{0,c}$.

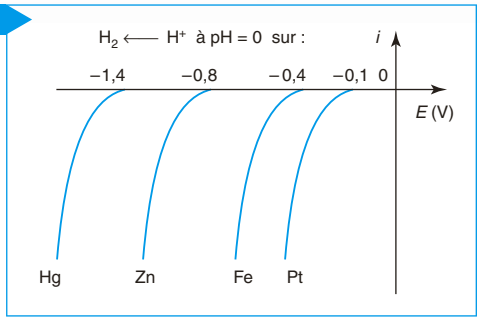
Remarque : les surtensions $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$ sont appelées surtensions à vide.
Si le système est lent, la mesure du potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est imprécise puisque l'intensité est quasiment nulle sur tout un domaine de potentiel.

> $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$ dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature et de l'état de surface du conducteur électronique.

Par exemple, la surtension pour le dégagement de H_2 vaut environ –0,1 V (platine), –0,4 V (fer), –0,8 V (zinc), –1,4 V (mercure).

© Nathan, *classe prépa*

Fig. 2

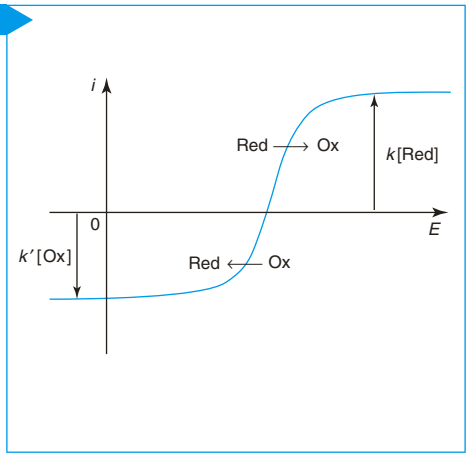


Remarque : bien souvent l'indice « 0 » est omis. η_a et η_c doivent alors être interprétées comme les surtensions à partir desquelles l'intensité devient appréciable.

1.4. Modifications des courbes intensité-potentiel

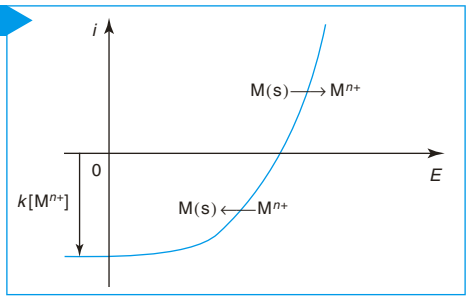
1.4.1. Courant limite de diffusion

Fig. 3



Lorsque l'espèce électroactive (qui intervient dans le couple rédox) est en solution, l'intensité ne peut prendre de valeur trop importante.
Ce qui limite alors la cinétique de la réaction électrochimique est la vitesse de diffusion de l'espèce en question de la solution vers le conducteur.
La courbe $i = f(E)$ présente alors un plateau dont la hauteur est proportionnelle :
• à la concentration, en solution, de l'espèce consommée,
• au nombre d'électrons échangés dans la demi-équation modélisant la réaction électrochimique,
• à la surface du conducteur électronique.

Fig. 4



Bien sûr, lorsque l'espèce électroactive est le conducteur métallique lui-même (ou un solide agrégé au niveau de l'électrode), il n'y a pas de palier de diffusion.
La courbe intensité-potentiel pour $M^{n+}(aq) + n\,e^- = M(s)$ a typiquement l'allure ci-contre (fig. 4) pour un système rapide.

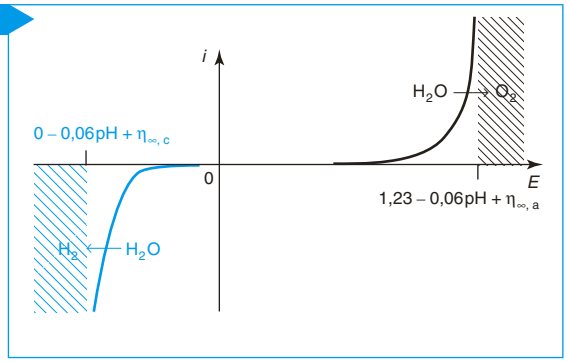
• Si le réducteur est en solution, la partie anodique de la courbe intensité-potentiel présente un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à [Red].
• Si l'oxydant est en solution, la partie cathodique de la courbe intensité-potentiel présente un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à [Ox].

Il est à noter qu'il n'existe pas de courant limite de diffusion pour le solvant.

© Nathan, *classe prépa*

1.4.2. Limites d'électroactivité du solvant

Fig. 5



Remarque

$\eta_{\infty,a}$ et $\eta_{\infty,c}$ correspondent, ici, aux surtensions obtenues lorsque l'intensité prend des valeurs très importantes (positives ou négatives).

Lorsque le couple rédox fait intervenir l'eau (soit en oxydation, soit en réduction), la diffusion de l'eau vers l'électrode n'est jamais l'étape limitante.
Le courant peut alors atteindre des valeurs très importantes : c'est le « mur » du solvant. La valeur du potentiel pour lequel on atteint l'oxydation ou la réduction du solvant apparaît comme une limite que l'on ne peut dépasser.

On rappelle les couples de l'eau :

Attention

La courbe que l'on trace correspond à la superposition de deux couples différents !

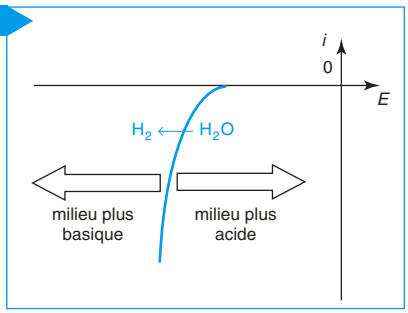
Oxydation $\begin{cases} 2\ H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- & \text{en milieu acide} \\ 4\ HO^- \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O + 4\ e^- & \text{en milieu basique} \end{cases}$

Réduction $\begin{cases} 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2(g) & \text{en milieu acide} \\ 4\ H_2O \rightarrow 2\ H_2(g) + 4\ HO^- & \text{en milieu basique} \end{cases}$

On ne peut observer l'oxydation (respectivement la réduction) d'une espèce dont la courbe intensité-potentiel se situerait à des potentiels plus élevés (respectivement plus faibles) que ceux de la partie anodique (respectivement cathodique) de l'eau (domaines hachurés sur la figure précédente).

La courbe relative à la réduction de l'eau joue un rôle particulièrement important dans l'étude de la corrosion d'un métal. Insistons sur le fait que la position de cette courbe dépend :
– du pH (pour un métal donné) : plus le milieu est acide, plus la courbe est déplacée vers la droite, plus l'eau est oxydante (l'oxydant, en milieu acide étant H^+) ;
– de la nature du métal (pour un pH donné) : la surtension pour le dégagement de H_2 vaut environ 0 V (platine), – 0,3 V (fer), – 0,5 V (zinc), – 0,8 V (mercure) (*cf.* § 1.3.).

Fig. 6

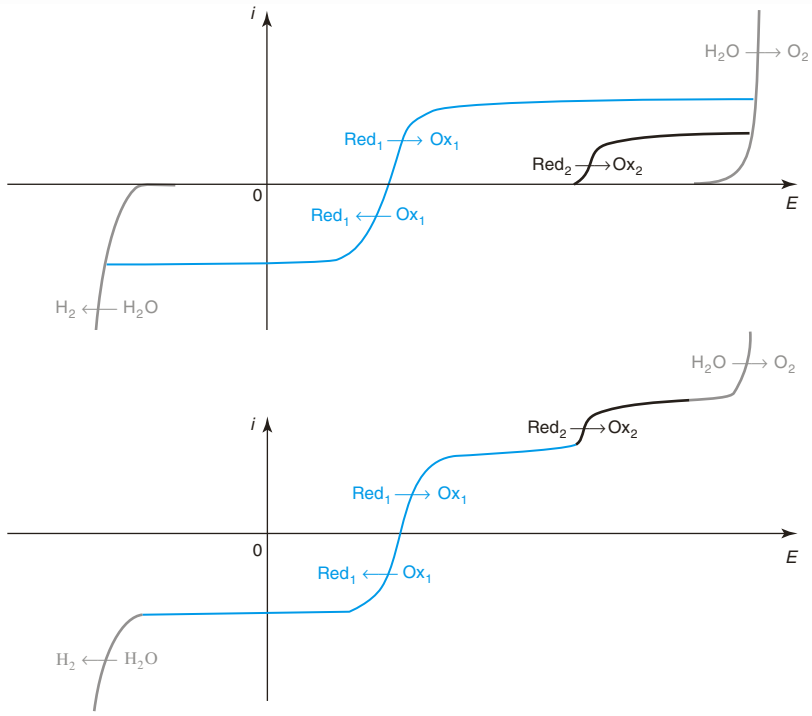


1.4.3. Additivité des intensités

Les courbes $i = f(E)$ de plusieurs systèmes présents au niveau d'une électrode sont représentées en haut de la figure 7. L'intensité globale qui traverse l'électrode (représentée en bas de la figure 7) apparaît comme la somme (algébrique) des intensités des différents couples.

© Nathan, *classe prépa*

Fig. 7

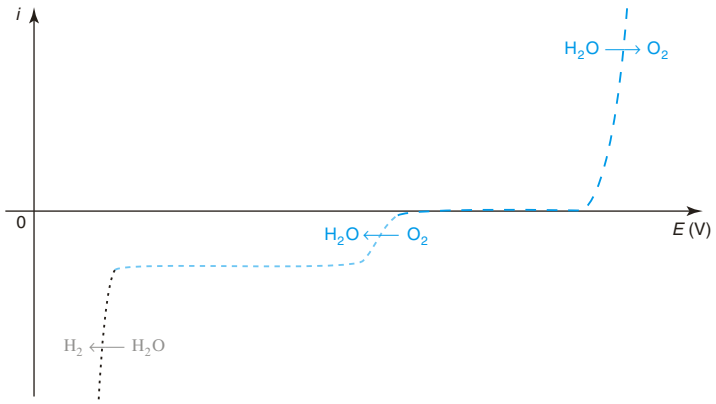


Dans tous les cas, on ne peut aller au-delà du mur du solvant.

Remarque : on indique, sur le graphe, les transformations qui sont à l'origine des différentes « vagues » sur la courbe $i = f(E)$. Cependant, à un potentiel donné, plusieurs oxydations ou réductions peuvent intervenir. Par exemple dans le domaine où l'on envisage la transformation $Red_2 \rightarrow Ox_2$, il faut également tenir compte de $Red_1 \rightarrow Ox_1$. De même lorsque l'on envisage l'oxydation de l'eau, les deux oxydations précédentes interviennent.

Dans le cas de l'eau, quand on tient compte de la présence du dioxygène dissous, l'allure de la courbe intensité-potentiel est la suivante :

Fig. 8

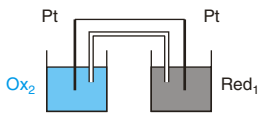


© Nathan, *classe prépa*

1.5. Interprétation d'une transformation chimique à l'aide des courbes intensité-potentiel

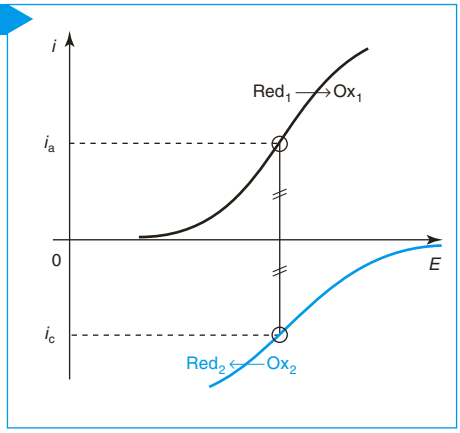
Soient deux couples rédox $Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1$ et $Ox_2 + n_2\ e^- = Red_2$ dont, pour simplifier, toutes les espèces sont des solutés et dont on connaît l'allure des courbes intensité potentiel.

On considère la pile, en court-circuit, avec, d'un côté un fil de platine trempant dans une solution de Red_1, et de l'autre, un fil de platine trempant dans une solution de Ox_2.



On suppose que la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $n_2Red_1 + n_1Ox_2 = n_2Ox_1 + n_1Red_2$ a lieu à une vitesse significative.

Fig. 9



Red_1 ne peut être qu'oxydé. La vitesse de la réaction d'oxydation v_{Ox} est proportionnelle à l'intensité anodique i_a $(i_a > 0)$: $v_{Ox} = \dfrac{i_a}{nFS}$ (voir § 1.1).

Ox_2, quant à lui, est réduit. La vitesse de la réaction de réduction v_{Red} est proportionnelle à l'intensité cathodique $i_c (i_c < 0)$:

$v_{Red} = -\dfrac{i_c}{nFS}$ (voir § 1.1).

Les électrons ne pouvant s'accumuler dans le circuit électrique, on obtient $i_a = -i_c$ (on en déduit alors que $v_{Ox} = v_{Red}$).

Remarque

Le potentiel $E = E_A = E_C$ est, ici, un potentiel mixte car il met en jeu deux couples rédox différents.

Pour une pile en court-circuit, le point de fonctionnement représentatif du système est tel que $E_A = E_C$ et $i_a = -i_c$.
L'utilisation des courbes intensité-potentiel renseigne sur la cinétique de la transformation.

2 Présentation des phénomènes de corrosion

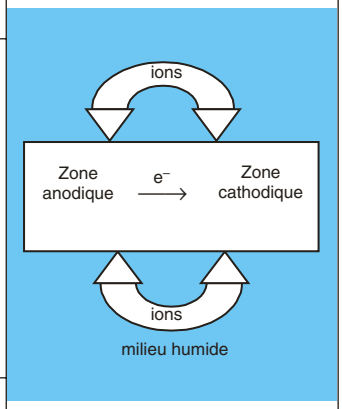
2.1. Généralités

La corrosion est le phénomène par lequel les métaux et les alliages subissent de la part de leur environnement une oxydation en ions métalliques, éventuellement complexés par le milieu.

Cette corrosion est dite **sèche** quand les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite **humide** dans le cas contraire.

© Nathan, *classe prépa*

La corrosion sèche est étudiée dans le chapitre **7** traitant des diagrammes d'Ellingham. L'objet du présent chapitre est l'étude de la corrosion humide.
La corrosion humide d'un métal nécessite un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (l'électrolyte). C'est un processus électrochimique mettant en jeu :

• **un conducteur métallique** permettant la circulation des électrons entre les zones anodiques et cathodiques		
• **des zones anodiques** où le métal est oxydé : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$	• **des zones cathodiques** sièges d'une réduction qui peut être : – en milieu acide : $2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ – en milieu neutre désoxygéné : $2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,HO^-$ – en milieu neutre oxygéné : $O_2(d) + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4\,HO^-$	
• un **électrolyte** par l'intermédiaire duquel l'anode et la cathode sont en contact.		

On forme ainsi une pile appelée pile de corrosion.

> Un métal plongé dans un milieu corrosif présente à sa surface des zones anodiques et des zones cathodiques.

Commentaires :

• Un milieu oxygéné est un milieu aérobie, un milieu désoxygéné est un milieu anaérobie. On note $O_2(d)$, le dioxygène dissous.

• Quand l'oxydant est le dioxygène de l'air, la corrosion du métal se fait sans dégagement de dihydrogène.

2.2. Aspects thermodynamiques de la corrosion

Remarque
1 µmol = 10^{-6} mol

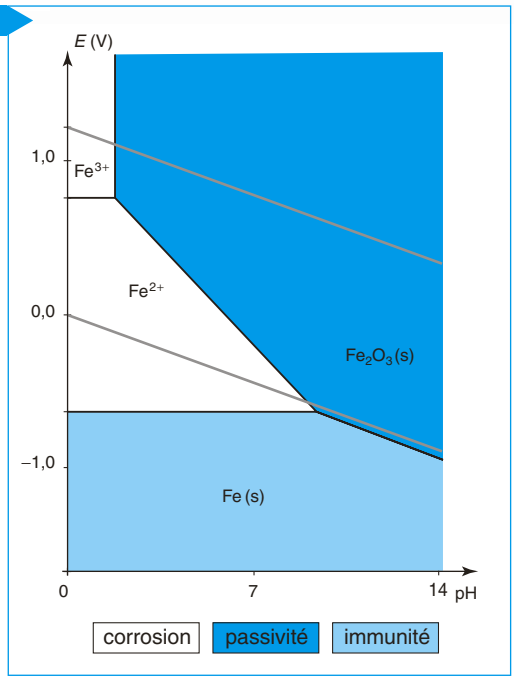
La possibilité thermodynamique de corrosion d'un métal donné en fonction du pH est bien visualisée par un diagramme potentiel-pH. Les milieux en contact avec les pièces métalliques étudiées se renouvelant (pluie, rivière, mer), les concentrations des espèces métalliques provenant des phénomènes de corrosion sont en général faibles. On convient de tracer un diagramme potentiel-pH pour une concentration de tracé de $1\ \mu mol \cdot L^{-1}$.

Dans le cas qui nous intéresse, celui de la corrosion humide du fer, c'est l'oxyde $Fe_2O_3(s)$ qui apparaît à la place de l'hydroxyde $Fe(OH)_3(s)$. $FeO(s)$ n'étant pas stable à température ordinaire, il n'est pas pris en compte. En effet, les phénomènes sont étudiés sur des durées très longues (de l'ordre de l'année), les solides considérés doivent être des espèces thermodynamiquement stables.

© Nathan, *classe prépa*

Remarque
Ces notions définies dans le cadre du diagramme potentiel-pH de l'élément fer sont généralisables aux autres métaux.

Fig. 10



On obtient alors le diagramme potentiel-pH simplifié (figure 10).

On fait ainsi apparaître trois zones :

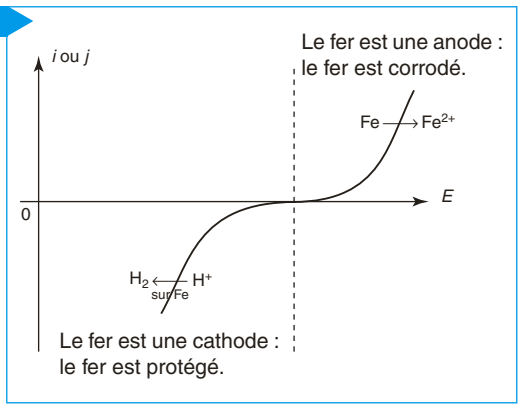
- une zone où le métal est thermodynamiquement stable : c'est la zone d'**immunité** ;
- une zone où l'élément métallique considéré prédomine sous forme soluble : c'est la zone de **corrosion** ;
- une zone où l'élément métallique considéré existe à l'état d'oxydes ou de composés insolubles : c'est la zone de **passivation**.

L'oxyde recouvre ainsi le métal d'une couche très fine, souvent invisible à l'œil nu, qui fait écran entre le métal et la solution mais cela n'implique pas que cette couche d'oxyde empêche toute oxydation ultérieure du métal. Il faut encore le vérifier expérimentalement.

2.3. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la corrosion

Les courbes intensité-potentiel prennent en compte l'aspect cinétique qui manque aux diagrammes potentiel-pH. La courbe intensité-potentiel du fer dans un milieu acide chlorhydrique a l'allure suivante (*i* correspond à l'intensité globale du courant qui traverse l'électrode métallique) :

Fig. 11



On distingue deux domaines de potentiel :

- un domaine de potentiel dans lequel le fer se comporte comme une cathode. Seule une réduction est possible, le fer est protégé. Il est dans son **domaine d'immunité** ;
- un domaine de potentiel dans lequel le fer se comporte comme une anode. Seule une oxydation est possible, le fer est attaqué. Il est dans son **domaine de corrosion**.

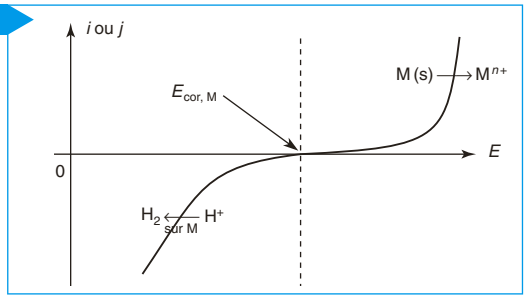
© Nathan, *classe prépa*

3 Le métal est-il corrodé ?

3.1. Grandeurs relatives à la corrosion

3.1.1. Potentiel de corrosion

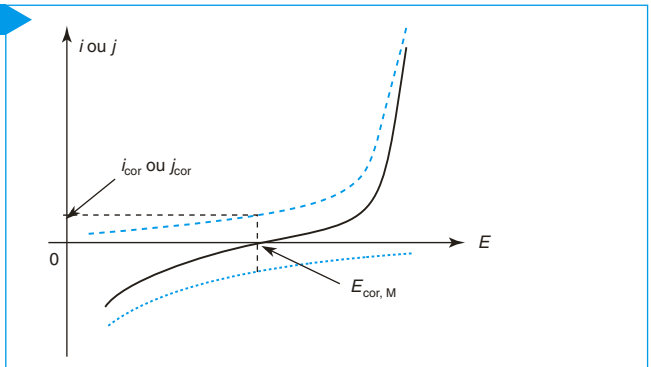
Fig. 12



Lorsqu'une lame d'un métal est plongée dans un électrolyte, l'ensemble constitue une électrode isolée. Le métal prend un potentiel noté E_{cor} et le courant global qui traverse le conducteur métallique a une intensité nulle.
Dans un milieu acide par exemple, cela correspond à la situation de la figure 12.

3.1.2. Intensité ou densité de courant de corrosion

Fig. 13



La courbe en trait plein —— correspond à la courbe intensité-potentiel du métal M(s) dans le milieu acide : $i = i_{a,M} + i_{c,M} = f(E)$.
La courbe en points carrés ····· correspond à la partie cathodique seule, due à la réduction de H^+ sur le métal M(s) : $i_{c,M} = f(E)$.
La courbe en tirets - - - - correspond à la partie anodique seule, due à l'oxydation du métal M(s) : $i_{a,M} = f(E)$.

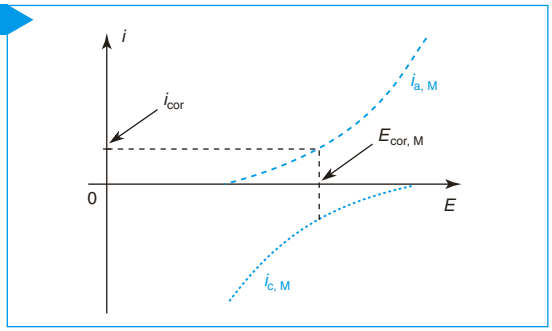
Dans un milieu corrosif, le métal présente des zones anodiques et des zones cathodiques. Il est parcouru par un courant global nul mais ce courant est la somme d'un courant anodique et d'un courant cathodique $i = i_{a,M} + i_{c,M}$.
On a donc nécessairement $i_{a,M} = -i_{c,M} = i_{cor}$.
Au voisinage de $E_{cor,M}$, les courbes intesité-potentiel ont l'allure de la figure 13.

Attention
$i_{a,M} = -i_{c,M}$ n'est équivalent à $j_{a,M} = -j_{c,M}$ que si les surfaces anodiques et cathodiques sont égales.

Remarque
Le potentiel de corrosion est un potentiel mixte puisqu'il met en jeu d'une part $Fe \longrightarrow Fe^{2+}$ et d'autre part $H^+ \xrightarrow[\text{sur M}]{} H_2\,(g)$.

Il y a nécessairement couplage de l'oxydation du métal et de la réduction d'un des constituants de l'électrolyte. L'une des difficultés de la corrosion provient du fait que le constituant de l'électrolyte qui est réduit dépend de la nature du milieu corrosif.

Fig. 14



Remarque sur la détermination de i_{cor} dans les exercices.
Pour une interprétation qualitative des phénomènes de corrosion, on trace la courbe $i_{c,M} = f(E)$ d'une part et la courbe $i_{a,M} = f(E)$ d'autre part. On cherche alors le point de fonctionnement du système, celui pour lequel $i_{cor} = i_{a,M} = -i_{c,M}$.

© Nathan, classe prépa

3.1.3. Vitesse de corrosion

Si le métal est corrodé, il est le siège d'une oxydation : $M(s) \rightarrow M^{n+} + ne^-$.
La lame de métal est une anode (au moins en certains points de sa surface) et la vitesse de corrosion est mesurée par l'intensité de courant de corrosion i_{cor}.
La vitesse de corrosion est $v_{cor} = \frac{i_{cor}}{nFS} = \frac{j_{cor}}{nF}$ (avec S surface du métal). Elle est exprimée en $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$.

> La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant de corrosion qui parcourt le métal corrodé.
> Conséquence : pour une intensité de corrosion donnée, la vitesse de corrosion est d'autant plus grande que la surface du conducteur métallique est faible.

3.2. Le milieu corrosif est acide

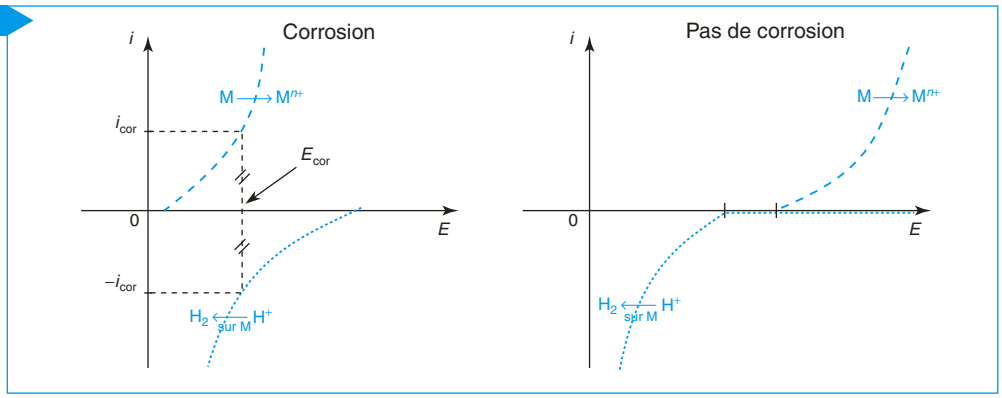
Considérons un milieu acide non oxydant du type acide chlorydrique ou acide sulfurique.

> Le milieu étant acide et non oxydant, seul H^+ peut être réduit : $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (g)$.

Du point de vue thermodynamique, si en milieu acide le métal et l'eau présentent des domaines de stabilité communs, le métal est dans son domaine d'immunité et l'immunité est parfaite. Aucune corrosion n'est possible. C'est le cas du cuivre, de l'argent, du platine par exemple.
Si en milieu acide le métal et l'eau présentent des domaines de stabilité disjoints, la corrosion du métal est thermodynamiquement possible mais peut être cinétiquement lente.

> La position relative des courbes intensité-potentiel représentant l'oxydation du métal et la réduction des ions H^+ sur ce métal va gouverner le phénomène.

Fig. 15



Remarque
Si le milieu acide est oxydant, cas de l'acide nitrique HNO_3, l'oxydation du métal peut se faire par les ions nitrate et s'accompagne alors d'un dégagement de NO(g).

• Dans le premier cas de la figure 15, le métal est corrodé. La corrosion s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux à la surface du métal. C'est le cas du fer.
• Dans le second cas de la figure 15, il existe une forte surtension du couple $H^+/H_2(g)$ sur le métal qui est ainsi maintenu dans sa zone d'immunité. Ici, l'immunité est cinétique. C'est le cas du zinc très pur.

© Nathan, *classe prépa*

Rappel

$E^0_{app}(H^+/H_2\,(g)) = -0{,}06\ pH$ et $E^0_{app}(O_2\,(g)/H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06pH$

Remarque

Certains métaux très réducteurs comme le sodium ou le lithium sont oxydés par l'eau avec dégagement de dihydrogène.

3.3. Le milieu corrosif est neutre

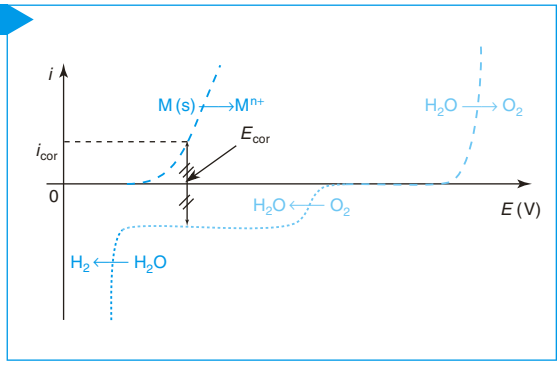
En milieu neutre, l'eau est moins oxydante puisque le potentiel du couple $H^+/H_2(g)$ a diminué. La surtension du couple n'est pas modifiée si bien que la réduction de l'eau n'est souvent plus possible. Par contre, le dioxygène dissous pourra être plus facilement réduit.

Le milieu étant neutre mais oxygéné, la corrosion du métal devra être couplée à la réduction du dioxygène dissous :

$$O_2(d) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-$$

Remarque : les zones cathodiques pourront être mises en évidence par la phénolphtaléine qui se colore en rose en milieu basique, les zones anodiques de corrosion du fer pourront être mises en évidence par le ferricyanure de potassium $Fe(CN)_6^{3-}$, $3K^+$ qui forme en présence des ions ferreux Fe^{2+} du bleu de Prusse $K\,Fe[Fe(CN)_6]$.

Fig. 16



Remarque

Pour une courbe densité de courant-potentiel, la hauteur du palier de diffusion de O_2 ne dépend que de la concentration en oxygène dissous dans le milieu.

• Dans le cas de O_2 dissous, l'oxydant est présent en solution en concentration limitée ; la courbe de réduction présente alors un palier de diffusion et c'est la hauteur de ce palier qui va imposer l'intensité de corrosion si elle est possible : $i_{cor} = kS_{metal}[O_2(d)]$. On dit alors que la corrosion est sous contrôle cathodique. Elle se fait sans dégagement de dihydrogène.

• On considérera que la densité de courant cathodique de O_2 est indépendante du métal. La hauteur du palier de diffusion de O_2, pour une courbe intensité-potentiel, est indépendante de la nature du métal mais est proportionnelle à sa surface et à la concentration en dioxygène dissous dans le milieu. En l'absence de dioxygène, il n'y a pas corrosion du métal.

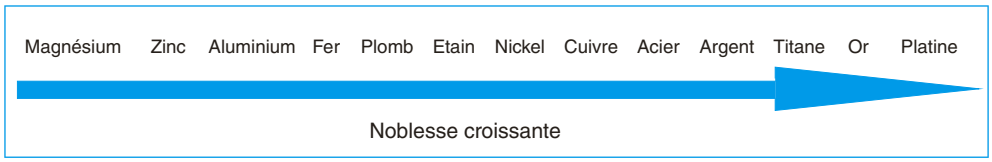
Attention

Dès que l'on évoque des problèmes de surface, il faut être vigilant et bien préciser si on travaille avec des intensités ou des densités de courant car $i = jS$ et le point de fonctionnement est tel que $i_a = -i_c$.

Le fer est corrodé en milieu neutre en présence de O_2. L'intensité de corrosion dépend de la hauteur du palier de diffusion de O_2.
Le fer n'est pas corrodé en milieu neutre en l'absence de O_2.

3.4. Échelle de noblesse des métaux

Le tracé des courbes intensité-potentiel de différents métaux dans un milieu corrosif donné permet par la détermination des E_{cor}, d'établir une échelle de noblesse des métaux (notion cinétique).



Attention

Le potentiel de corrosion dépend du métal, de son état de surface mais aussi de la nature du milieu corrosif.

Un métal est d'autant plus noble que son potentiel de corrosion dans un milieu donné est plus élevé.

© Nathan, classe prépa

Remarque : dans les exercices, l'indication de E_{cor} est rare, seuls les potentiels standard (E^0) des couples $M^{n+}/M(s)$ sont indiqués. On considère alors qu'un métal est d'autant plus noble que le potentiel standard du couple $M^{n+}/M(s)$ est plus élevé.

4 Protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, on peut :
- soit éviter le contact entre le métal et le milieu corrosif : c'est la protection par revêtement ;
- soit diminuer la densité de courant anodique sur le métal à protéger : c'est la protection électrochimique.

On peut, dans ce denier cas, amener le potentiel de la pièce à protéger :
- soit dans sa zone d'immunité. Il faut pour cela la maintenir à un potentiel inférieur à E_{cor} ;
- soit dans sa zone de passivation. Dans le cas du fer, la protection par passivation n'est pas envisageable du fait des piètres propriétés mécaniques de la couche passivante. Par contre, l'aluminium, bien que très électropositif, n'est pas corrodé, il est naturellement recouvert d'une couche d'alumine, très imperméable, qui le protège par passivation. On peut même augmenter l'épaisseur de cette couche de passivation par anodisation.

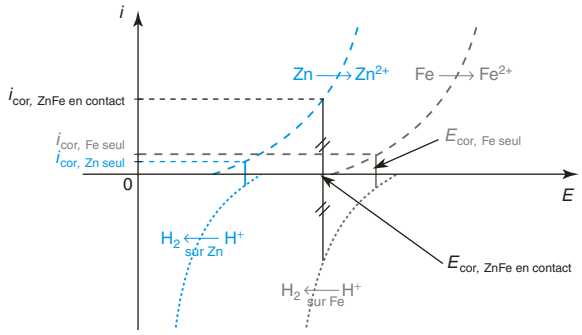
Pour protéger le fer de la corrosion, on le maintient à un potentiel plus faible que son potentiel de corrosion.

4.1. Protection électrochimique

Dans le cadre du programme, on s'intéressera à la protection cathodique.
Dans une pile de corrosion, le fer est corrodé là où il joue le rôle d'anode. Pour le protéger, on va donc chercher à lui faire jouer un rôle de cathode. Pour cela, on constitue un circuit électrique pour diminuer son potentiel de sorte que le dioxygène (ou l'eau, ou l'acide) soit réduit à son contact sans que le fer ne soit trop attaqué.

Un moyen simple est de réaliser un simple contact avec un métal moins noble que lui (Zn, Mg pour le fer). On parle alors de **couplage galvanique**.

Fig. 17



© Nathan, *classe prépa*

Remarque
Ce type de protection est utilisé en plus de la peinture pour protéger les coques en acier des bateaux.

$E_{cor,\ ZnFe\ en\ contact} < E_{cor,\ Fe\ seul}$ par contact avec Zn, le fer a maintenant un potentiel qui correspond à son domaine d'immunité. Seule la réduction de H^+ peut avoir lieu à sa surface. Il se comporte comme une cathode. En contrepartie, le zinc se comporte comme une anode. La corrosion du zinc est accélérée. Le zinc est sacrifié.

On peut protéger le fer en le mettant en contact avec une plaque de zinc. C'est une protection cathodique par **anode sacrificielle**.

On peut aussi réaliser une protection cathodique par courant imposé. Il suffit de contraindre la pièce à fonctionner en cathode en la reliant au pole (–) d'un générateur. Une anode inerte est reliée au pole (+) du générateur pour assurer la circulation du courant. C'est une des méthodes utilisées pour la protection des pipelines.

4.2. Protection par revêtement

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec un environnement corrosif, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable.

Le revêtement peut être non métallique : émail, peinture, vernis, film de matière plastique, etc. Mais si la couche protectrice présente des défauts ponctuels, le fer se retrouve en contact avec le milieu corrosif et une corrosion s'amorce.
C'est la combinaison d'une protection cathodique avec un revêtement (peinture, goudron, etc.) qui est la plus avantageuse d'un point de vue économique.
Dans le cas d'un revêtement métallique, l'altération de la couche protectrice peut être sans conséquence ou dramatique suivant la noblesse relative du métal couvert et du métal couvrant.

Rappel
En cas de couplage par contact, la corrosion du métal le moins noble est fortement accélérée.

Si le métal couvrant est plus noble que le couvert (Ni, Cr, Au, Ag, Cu, Sn sur le fer), une lacune dans le revêtement conduit à une piqûre profonde due à un couplage galvanique et un rapport de surface défavorable.
Si le métal couvrant est moins noble que le couvert (Zn, Cd dans le cas de Fe), la protection est bonne et subsiste même en cas d'accroc du revêtement par couplage galvanique et un rapport de surfaces favorables.
Le zinc est très utilisé comme métal couvrant. À l'air humide, Zn se recouvre de carbonate-hydroxyde de zinc ($2\ ZnCO_3, 3\ Zn(OH)_2$) qui freine la progression de la corrosion.
Le dépôt d'une couche de zinc peut être réalisé par **galvanisation** : on plonge les pièces ou les tôles à traiter dans du zinc fondu à 450 °C.
Une autre méthode, de plus en plus employée, est l'**électrozingage** : on réalise alors un dépôt électrolytique de zinc, la pièce à zinguer jouant le rôle de cathode, l'anode étant du zinc très pur. Le bain électrolytique est une solution concentrée de Zn(II).

© Nathan, *classe prépa*

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ *Corrigés p. 318*

1 Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour :

1. une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que $[Fe^{2+}] = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0{,}01\ mol \cdot L^{-1}$ ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V$) ;

2. une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration de $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V$).

2 **1.** Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de pH = 5,0.
La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut, dans ces conditions, 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau 0,20 V.

2. Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra 0,10 V de surtension pour la réduction de O_2) ?

3 Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants : le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
On donne :
$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V$ et $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -0{,}44\ V$.

4 En milieu acide, la corrosion d'un métal s'accompagne toujours de dégagement de dihydrogène.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

5 Le fer n'est pas corrodé dans un milieu neutre désoxygéné.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

6 Le magnésium est moins noble que le fer, il peut jouer le rôle d'anode sacrificielle si les deux métaux sont mis en contact.

☐ **a.** Vrai ☐ **b.** Faux

7 Expliquer sur l'exemple du fer et du zinc et à l'aide de courbes intensité-potentiel le principe de l'anode sacrificielle.

8 Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel justifiant la corrosion d'un métal en milieu neutre et oxygéné.

9 Citer deux méthodes permettant de réaliser un dépôt de zinc sur une pièce métallique. Représenter le schéma d'un éventuel montage électrique.

© Nathan, *classe prépa*

Savoir appliquer le cours

➤ *Corrigés p. 320*

1 On constate que, à 298 K, la vitesse de corrosion du fer dans une solution d'acide chlorhydrique augmente avec la concentration en acide. Expliquer en utilisant les courbes intensité-potentiel. On donne à 298 K : $E^0(Fe^{2+}/Fe(s)) = -0{,}44$ V.

2 Une plaque de zinc subit une corrosion uniforme d'un milieu acide. La densité de courant de corrosion est de 0,12 mA · cm^{-2}.

1. Exprimer la vitesse d'usure du zinc : épaisseur de métal corrodée par unité de temps, notée v_{usure}, en fonction de j_{cor}, $M(Zn)$, $\rho(Zn)$ masse volumique du zinc et F.

2. Calculer v_{usure} en µm · an^{-1} dans ce milieu.

On donne : $M(Zn) = 65{,}4$ g · mol^{-1} ; $\rho(Zn) = 7{,}1$ g · cm^{-3} et $F = 96\,500$ C · mol^{-1}.

3 On vous propose pour la réalisation de la clôture de votre jardin des poteaux en fer recouvert de nickel ou des poteaux en fer recouvert de zinc. Lesquels choisissez-vous ? Justifier.

© Nathan, *classe prépa*

5 – Corrosion du cuivre et du plomb

1 Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique concentré (avec dégagement de NO(g)) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique concentré. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte de ces résultats expérimentaux. On donne, à pH = 0 :

$E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0{,}34$ V et $E^0_{(NO_3^-/NO(g))} = 0{,}96$ V.

2 Le plomb n'est pas attaqué par une solution d'acide chlorhydrique. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte de ces résultats expérimentaux. On donne, à pH = 0 : $E^0_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0{,}13$ V.

3 Une lame de plomb immergée dans une solution d'acide chlorhydrique est mise en contact avec un fil de platine plongeant également dans la solution. On observe un dégagement gazeux. Sur quel métal ? Quel est ce gaz ? Le plomb est-il corrodé ?

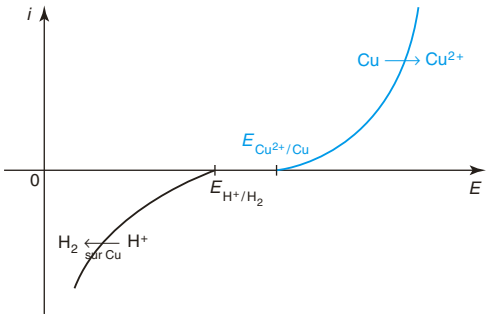
résolution méthodique

1

En présence d'un acide à anion non oxydant (comme HCl ou H_2SO_4), l'oxydant est H^+.

$E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} > E^0_{(H^+/H_2(g))}$, la corrosion du cuivre n'est pas favorable thermodynamiquement.

Pour rendre compte de ce résultat, on doit tracer la branche anodique de l'oxydation du cuivre et la branche cathodique pour la réduction de H^+, la branche anodique se situant à des potentiels supérieurs à ceux de la branche cathodique.

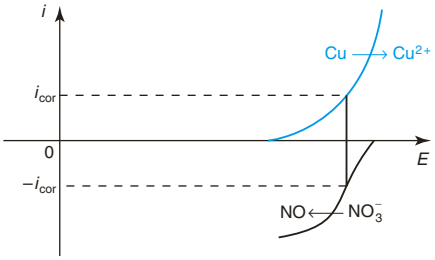


En présence d'un acide à anion oxydant (comme HNO_3), l'oxydant le plus fort est l'ion nitrate.

$E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} < E^0_{(NO_3^-/NO(g))}$, la corrosion du cuivre par les ions nitrate est favorable thermodynamiquement.

© Nathan, *classe prépa*

Pour rendre compte de ce résultat, on doit tracer la branche anodique de l'oxydation du cuivre et la branche cathodique pour la réduction des ions nitrate NO_3^-. La branche anodique se situe à des potentiels inférieurs à ceux de la branche cathodique et conduit à l'obtention d'une intensité de corrosion non négligeable.



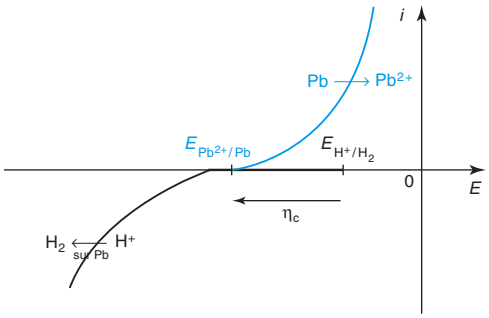
Il en résulte une intensité de corrosion i_{cor} du cuivre non négligeable et donc une corrosion du cuivre.

2

En présence d'un acide à anion non oxydant (comme HCl ou H_2SO_4), l'oxydant est H^+.

$E^0_{(Pb^{2+}/Pb)} < E^0_{(H^+/H_2(g))}$, la corrosion du plomb est favorable thermodynamiquement.

Lorsqu'une transformation prédite par la thermodynamique ne se traduit pas expérimentalement, c'est que des blocages cinétiques interviennent. Ici, il doit exister une surtension au dégagement du dihydrogène sur le plomb si bien que la branche cathodique de réduction de H^+ se situe à des potentiels inférieurs à ceux de la branche anodique de l'oxydation du plomb.

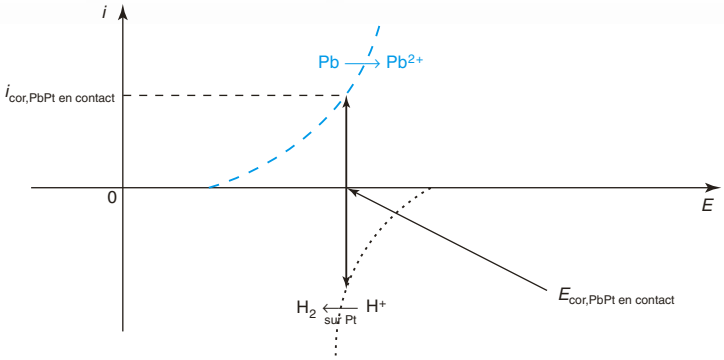


Il résulte, de l'existence d'une surtension au dégagement du dihydrogène sur le plomb, une intensité de corrosion quasi nulle et donc aucune réaction perceptible.

3

Quand les deux métaux sont en contact, ils prennent le même potentiel. Le métal le plus noble se comportera en cathode et sera protégé, le métal le moins noble se comportera en anode et sera corrodé.

© Nathan, *classe prépa*



Le platine est un métal plus noble que le plomb, le plomb va jouer le rôle d'une anode sacrificielle. Il sera corrodé.

Le dégagement gazeux de dihydrogène se produit à la surface du platine.

en conclusion

- **En milieu acide, la corrosion du métal est couplée à la réduction des ions H+ ou du contre-ion s'il est oxydant.**
- **La position relative de la branche anodique du métal et de la branche cathodique du couple oxydant mis en jeu doit tenir compte de la valeur des potentiels standard des couples intervenant dans le processus et des surtensions éventuelles.**

© Nathan, *classe prépa*

6 – Corrosion d'une tôle en acier zingué
(d'après CCP)

On se propose d'étudier la corrosion d'une tôle en acier zingué. Les calculs des grandeurs thermodynamiques seront effectués pour une concentration du soluté de $1\ \mu mol \cdot L^{-1}$.

On donne à 298 K et à pH = 0 :

$E^0(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0{,}76$ V ; $E^0(Fe^{2+}/Fe(s)) = -0{,}44$ V ;

$E^0(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23$ V ; $pK_s(Zn(OH)_2(s)) = 16$;

$\eta_{C,Zn}(H^+/H_2(g)) = -0{,}75$ V ; $\eta_{C,Fe}(H^+/H_2(g)) = -0{,}25$ V.

1 Une tôle en acier zingué est plongée dans une solution aqueuse à pH = 6 désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

a. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b. La transformation envisagée est-elle thermodynamiquement possible ?

c. En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat.

d. Dans quel domaine de potentiel se situe le potentiel de la tôle mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène ?

2 La tôle en acier zingué ayant été accidentellement rayée, l'acier est mis à nu au fond de la rayure. La tôle est plongée dans une solution aqueuse à pH = 6 désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

a. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b. Donner sur un même graphe l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes transformations électrochimiques.

c. Montrer comment la présence du zinc évite la corrosion du fer.

3 La tôle en acier zingué non rayée est plongée dans une solution aqueuse à pH = 6 contenant du dioxygène dissous.

a. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b. Le zinc est-il corrodé ?

c. Dans le cas de la tôle rayée accidentellement expliquer pourquoi un précipité de $Zn(OH)_2(s)$ peut apparaître localement au voisinage de la rayure.

résolution méthodique

1 a.

L'acier zingué est de l'acier recouvert d'une couche de zinc.
La plaque présente des zones anodiques et des zones cathodiques. Pour répondre à cette question, on recense les espèces oxydables et les espèces réductibles du milieu. Les demi-équations rédox sont ajustées avec des H^+ car le milieu est acide.

En l'absence de dioxygène dissous, seule la réduction de l'eau est envisageable : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

Pour ce qui est de l'oxydation, seul le métal est susceptible de s'oxyder $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

L'oxydation du zinc conduit à la formation des ions métalliques car
$[Zn^{2+}][HO^-]^2 = 10^{-6} \times (10^{-8})^2 = 10^{-22} < K_s = 10^{-16}$, $Zn(OH)_2(s)$ ne précipite pas.

L'oxydation de l'eau n'est pas envisagée car il n'existe pas, dans le milieu, d'autre oxydant que l'eau.

b.

Le sens d'évolution d'un système rédox est donné par la comparaison des potentiels d'oxydoréduction des couples mis en jeu. Ici, on met en présence le réducteur d'un couple $(Zn(s))$ et l'oxydant d'un autre couple (H^+). Le système évolue forcément dans le sens de la formation de Zn^{2+} et de dihydrogène gazeux. La comparaison des potentiels standard des deux couples mis en jeu donnera la position de l'équilibre, à savoir si l'état final est favorable aux produits ou si l'état final est favorable aux réactifs.

$E^0(Zn^{2+}/Zn(s)) << E^0(H^+/H_2(g))$, la constante d'équilibre thermodynamique de l'équation de réaction $Zn(s) + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2(g)$ est très grande, la transformation est donc très favorable aux produits. La transformation est thermodynamiquement possible.

© Nathan, *classe prépa*

c.

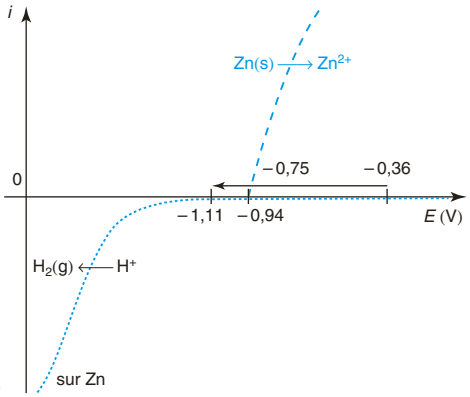
Il faut tenir compte de la cinétique et tracer l'allure des courbes intensité-potentiel du système. Le potentiel thermodynamique du couple $Zn^{2+}/Zn(s)$ sera calculé pour $[Zn^{2+}] = 1\ \mu mol \cdot L^{-1}$ et celui du couple $H^+/H_2(g)$ sera assimilé au potentiel standard apparent (–0,06 pH). À ces grandeurs devront être rajoutées les valeurs des surtensions pour déterminer à quel potentiel la courbe intensité-potentiel s'éloigne de l'axe des potentiels.
Les parties des courbes relatives aux réactions électrochimiques susceptibles de se produire étant tracées, on cherche le point de fonctionnement du système, c'est-à-dire celui qui permet de réaliser $i_a = -i_c$ et $E_a = E_c$.

Pour le couple $H^+/H_2(g)$,
$E_{thermo}(H^+/H_2(g)) = -0{,}06 \times 6 = -0{,}36$ V,
la courbe relative à la réduction de H^+ sur Zn s'éloignera de l'axe des potentiels pour

$$E = E_{thermo}(H^+/H_2(g)) + \eta_{C,\,Zn}(H^+/H_2(g))$$
$$= -0{,}36 + (-0{,}75) = -1{,}11 \text{ V}.$$

Pour le couple $Zn^{2+}/Zn(s)$,

$$E_{thermo}(Zn^{2+}/Zn(s))$$
$$= E^0(Zn^{2+}/Zn(s)) + 0{,}03\log(10^{-6})$$
$$= -0{,}94 \text{ V}.$$



La surtension au dégagement du dihydrogène est très importante sur le Zn. Le point de fonctionnement du système qui réalise $i_a = -i_c$ avec $E_a = E_c$ est tel que $i_a = -i_c = 0$. La transformation est thermodynamiquement possible mais cinétiquement bloquée.

d.

Il s'agit de l'abscisse du point de fonctionnement du système.

Le potentiel mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) prend une valeur comprise entre –1,11 V et –0,94 V.

2 a. Le fer est maintenant, en contact avec le milieu extérieur, il peut aussi être oxydé. En l'absence de dioxygène dissous, seule la réduction de l'eau est envisageable :
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

Pour ce qui est de l'oxydation, on peut avoir : $\begin{cases} Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \end{cases}$.

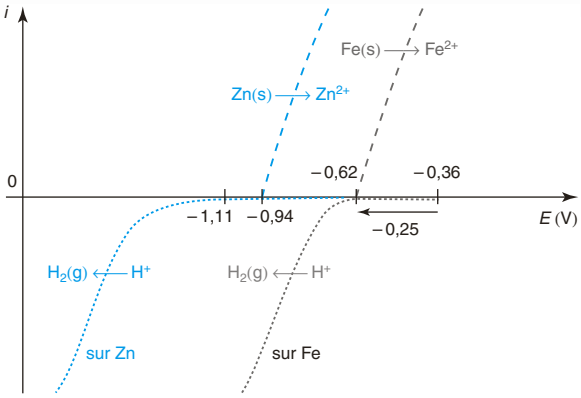
b. Pour le couple $Fe^{2+}/Fe(s)$,

$$E_{thermo}(Fe^{2+}/Fe(s)) = E^0(Fe^{2+}/Fe(s)) + 0{,}03\log(10^{-6}) = -0{,}62 \text{ V}.$$

Pour le couple $H^+/H_2(g)$, $E_{thermo}(H^+/H_2(g)) = -0{,}06 \times 6 = -0{,}36$ V, la courbe relative à la réduction de H^+ sur Fe s'éloignera de l'axe des potentiels pour :

$$E = E_{thermo}(H^+/H_2(g)) + \eta_{C,\,Fe}(H^+/H_2(g)) = -0{,}36 + (-0{,}25) = -0{,}61 \text{ V}.$$

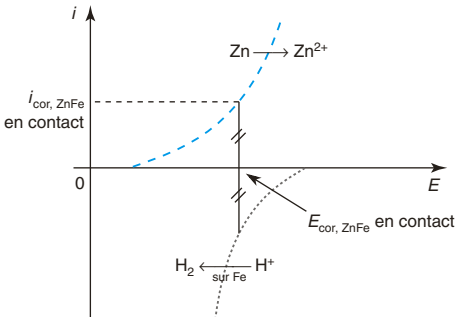
© Nathan, *classe prépa*



c.

Les deux conducteurs métalliques étant en contact, ils prennent le même potentiel. Le point de fonctionnement du système doit aussi réaliser $E(\text{Zn}) = E(\text{Fe})$.

Le fer et le zinc étant en contact, on constate que le potentiel pris par le système est tel que le zinc est une anode et que le fer est une cathode. La seule transformation électrochimique qui peut se produire à la surface du fer est la réduction des ions H^+, le fer est protégé de la corrosion.



3 La solution n'est pas désaérée, la réduction du dioxygène dissous est à considérer.

a. Sur les zones cathodiques, on peut avoir : $\begin{cases} 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \\ O_2(d) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \end{cases}$.

Sur les zones anodiques, seul le zinc est susceptible de s'oxyder $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

b. Le dioxygène est un oxydant plus fort que les ions H^+, l'oxydation du zinc par le dioxygène est encore plus favorable thermodynamiquement. Aucune donnée relative à la surtension cathodique du couple $O_2(d)/H_2O$ sur zinc n'est fournie, la corrosion du zinc est thermodynamiquement et cinétiquement favorable.

Dans le cas d'une solution oxygénée, l'intensité de courant de corrosion est imposée par la hauteur du palier de diffusion du dioxygène dans le milieu considéré et par la surface du métal en contact avec ce milieu.

c. Si la tôle est rayée accidentellement, le fer est une zone cathodique à la surface de laquelle se produit la réduction du dioxygène dissous. Cette réduction consomme les ions H^+ et rend le milieu basique. Le zinc est une zone anodique, le zinc se corrode et libère dans le milieu des ions Zn^{2+} qui précipitent aux voisinages des zones cathodiques.

© Nathan, *classe prépa*

en conclusion

- En milieu acide désaéré, la corrosion du métal est couplée à la réduction des ions H^+.
- En milieus acide aéré, la corrosion du métal est couplée à la réduction du dioxygène dissous.
- Si deux pièces métalliques de nature différente sont en contact, elles prennent le même potentiel.

© Nathan, *classe prépa*

7 * 20 min

➤ Corrigé p. 321

Le fer blanc (d'après ESIM)

Les réponses attendues sont qualitatives.

1. L'utilisation principale de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle de fer recouverte d'une mince couche continue et étanche d'étain.

a. Comment peut-on réaliser l'étamage du fer ?

b. En l'absence d'étamage, comment se comporterait une conserve en fer vis-à-vis d'une solution aqueuse alimentaire ? Expliquer alors le phénomène de gonflement de la boîte.

2. La solution aqueuse alimentaire contient en général des complexants organiques. Dans ce cas les ions stanneux Sn^{2+} éventuels sont complexés, ce qui se traduit par une très faible concentration d'ions libres dans le milieu. On raisonne sur une boîte de fer blanc.

a. Expliquer alors pourquoi en cas de rayure accidentelle de la boîte mettant à nu le fer sous-jacent, l'étain joue le rôle d'anode sacrificielle et assure la protection cathodique du fer.

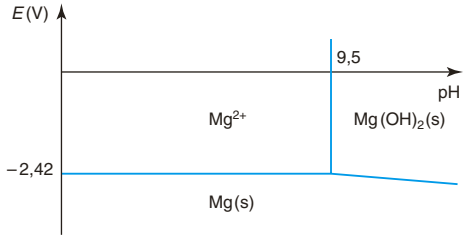
b. En réalité, la corrosion de l'étain s'arrête très vite car il se recouvre d'une couche superficielle de SnO qui lui évite une attaque en profondeur. De quel phénomène s'agit-il ?

8 ** 15 min

➤ Corrigé p.322

Magnésium en solution aqueuse
(d'après Mines)

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{tr} = 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

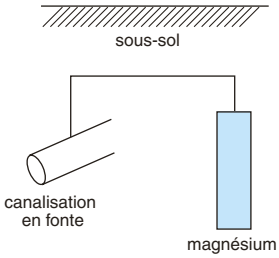


1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes.

2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.

3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion, on la relie à une électrode de magnésium elle aussi enterrée.



4. La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion et, si oui, comment s'appelle ce mode de protection ?
On donne $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ V.

5. Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Écrire la demi-équation électronique correspondante.

6. Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m, de l'intensité du courant de protection I, de la constante de Faraday F et de la masse molaire du magnésium.

9 ** 30 min

➤ Corrigé p. 322

Étude expérimentale de la corrosion

On utilise une solution A qui est une solution d'acide chlorhydrique molaire à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ et une solution B qui est une solution à 3 % de chlorure de sodium qui contient, en outre, un peu de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ et quelques gouttes de phénolphtaléïne.

1. Dans un bécher contenant la solution A, on introduit 2 tiges métalliques, une tige de fer (1) et une tige de cuivre (2), qui sont reliées à un voltmètre de haute impédance. On constate :

© Nathan, *classe prépa*

• l'existence d'une différence de potentiel d'environ 0,5 V, la tige (2) étant le pôle positif ;
• l'apparition de petites bulles au voisinage de la tige (2) et d'une coloration bleue au voisinage de la tige (1).

a. Déduire de ces faits expérimentaux, les réactions électrochimiques qui se produisent au niveau des conducteurs métalliques.

b. Quelle est la tige susceptible de disparaître ?

c. L'attaque est-elle plus rapide si les deux tiges sont reliées ou séparées ?
On donne
$|\eta_c(H^+/H_2(g) \text{ sur Cu})| < |\eta_c(H^+/H_2(g) \text{ sur Fe})|$

2. Deux béchers séparés 1 et 2 contiennent tous les deux la solution B. On relie les solutions par un pont salin. Dans chaque bécher est plongée une tige de fer ; les deux tiges sont reliées à un voltmètre de haute impédance. Dans le bécher 1, on fait barboter du dioxygène ; on constate l'apparition d'une différence de potentiel (environ 1,54 V), le pôle positif étant la tige plongée dans le bécher 1 ; si on cesse de faire barboter le dioxygène, la différence de potentiel diminue et s'annule rapidement.

a. Écrire les réactions électrochimiques qui se produisent au niveau des conducteurs métalliques.

b. Quelles sont les colorations éventuelles qui apparaissent dans les béchers 1 et 2 ?

c. Énoncer une proposition décrivant le phénomène observé.

3. On immerge une plaque de fer dans la solution A. On fait barboter au voisinage d'une extrémité de la plaque un courant de dioxygène.
Quelle(s) coloration(s) observe-t-on ? Quelle partie de la plaque sera corrodée ?

4. On place, sur une plaque de fer parfaitement polie, une grosse (2 cm de diamètre) goutte de solution A. On observe au bout de quelques minutes des colorations.
Décrire la goutte en justifiant les colorations.

5. En quel endroit la coque en acier d'un navire voguant sur les océans est-elle corrodée ?

6. Certaines parties métalliques en laiton (que l'on assimilera à du cuivre) sont fixées sur la coque.

a. Quelle est leur influence sur la corrosion de la coque ?

b. Que se passe-t-il si on fixe sur la coque des blocs de zinc ?

© Nathan, *classe prépa*

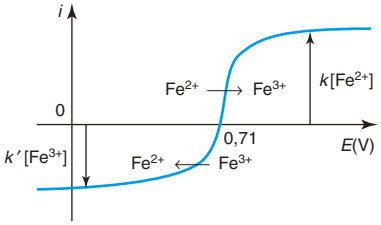
Tester ses connaissances

10 **1.** Pour le couple $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Soit $E = 0{,}77 + 0{,}06\log\left(\frac{0{,}01}{0{,}10}\right) = 0{,}71$ V.

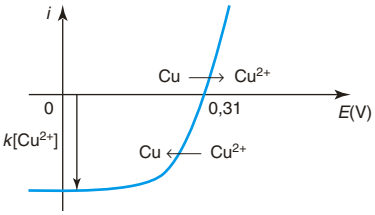
Puisque l'oxydant et le réducteur sont des espèces en solution, on aura un palier de diffusion pour l'oxydation de Fe^{2+} et pour la réduction de Fe^{3+}.



Remarque : si les constantes k et k' ont des valeurs voisines, la hauteur du palier de réduction devrait être 10 fois plus petite que celle du palier d'oxydation puisque l'oxydant (Fe^{3+}) est 10 fois moins concentré que le réducteur (Fe^{2+}).

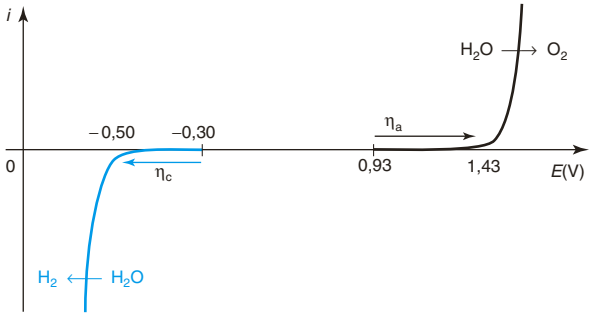
2. Pour le couple $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu(s)$, la loi de Nernst s'écrit $E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}06}{2}\log([Cu^{2+}])$.

Soit $E = 0{,}34 + 0{,}03\log(0{,}10) = 0{,}31$ V.
Puisque Cu^{2+} est une espèce en solution, on aura un palier de diffusion pour la réduction de Cu^{2+}. Par contre, aucun palier ne sera observé pour l'oxydation du cuivre métallique.



11 **1.** Pour l'oxydation de l'eau, on tient compte du couple O_2/H_2O : $O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$. La loi de Nernst s'écrit $E_{thermo,\,Ox} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}06}{4}\log\left([H^+]^4\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)\right)$.

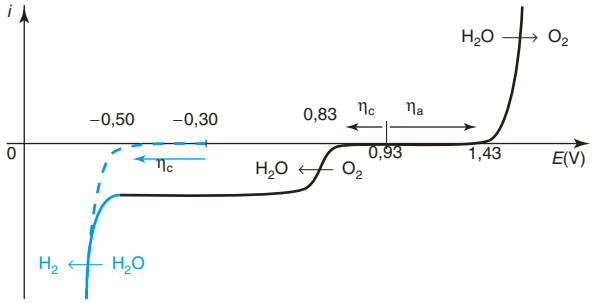
À pH = 5,0 et lorsque $P_{O_2} = 1$ bar, on trouve $E_{thermo,\,Ox} = 1{,}23 - 0{,}06 \times 5 = 0{,}93$ V. En tenant compte d'une surtension de 0,50 V pour l'oxydation de l'eau, on observe un dégagement de dioxygène à partir de $E_{Ox} = E_{thermo,\,Ox} + \eta_a = 0{,}93 + 0{,}50 = 1{,}43$ V (on a bien + 0,50 V car il s'agit d'une oxydation).
Puisque la solution est désaérée, on n'a pas à tenir compte de la réduction du dioxygène dissous.
Pour la réduction de l'eau, le couple qui intervient est, en milieu acide, H^+/H_2 : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2(g)$. La loi de Nernst s'écrit $E_{thermo,\,Red} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right)$. À pH = 5,0 et lorsque $P_{H_2} = 1$ bar, on trouve $E_{thermo,\,Red} = 0 - 0{,}06 \times 5 = -0{,}30$ V.
En tenant compte d'une surtension de 0,20 V pour la réduction de l'eau, on observe un dégagement de dihydrogène pour un potentiel inférieur à $E_{Red} = E_{thermo,\,Red} + \eta_c = -0{,}30 - 0{,}20 = -0{,}50$ V (On a bien −0,20 V car il s'agit d'une réduction). On obtient alors :



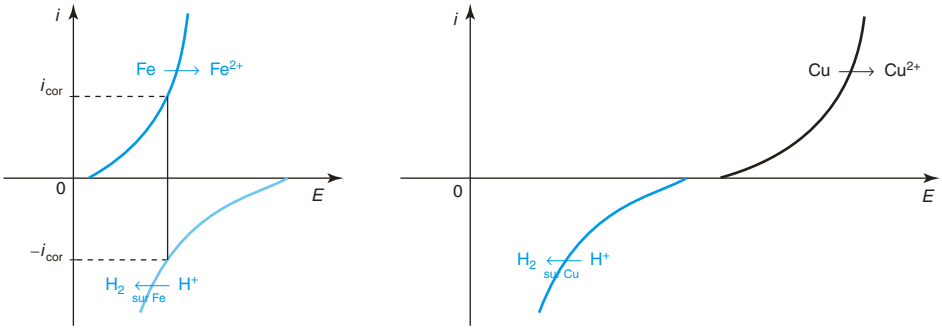
2. En présence de dioxygène, il faut tenir compte de la réduction de O_2. Avec une surtension de 0,10 V pour la réduction de O_2, la réduction apparaît pour un potentiel inférieur à 0,93 − 0,10 = 0,83 V.

© Nathan, *classe prépa*

Celle-ci met en jeu une espèce en solution, on doit alors s'attendre à un palier de diffusion. Lorsqu'on atteint la courbe de réduction de H^+, l'intensité peut à nouveau fortement varier.



12



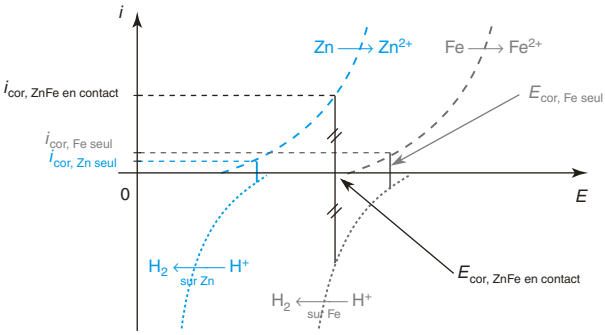
1. En présence d'un acide à anion non oxydant (comme HCl ou H_2SO_4), l'oxydant est H^+. On doit rendre compte du fait que l'intensité d'oxydation (ou de corrosion ici) i_{cor} doit être importante pour le fer et nulle pour le cuivre.

13 Réponse **b.** Dans le cas d'un acide oxydant tel que l'acide nitrique, la corrosion du métal s'accompagne d'un dégagement de monoxyde d'azote NO(g) qui s'oxyde spontanément à l'air pour donner des fumées rousses.

14 Réponse **a.** En milieu neutre, la corrosion du fer ne peut être couplée qu'à la réduction du dioxygène dissous. En l'absence de dioxygène dissous, il n'y aura pas de corrosion du fer.

15 Réponse **a.** Quand deux métaux de nature différente sont en contact, la corrosion est accrue sur le métal le moins noble, le métal le plus noble se comporte en cathode et est ainsi protégé. On sacrifie le métal le moins noble qui est oxydé plus rapidement et on réalise une protection cathodique du plus noble.

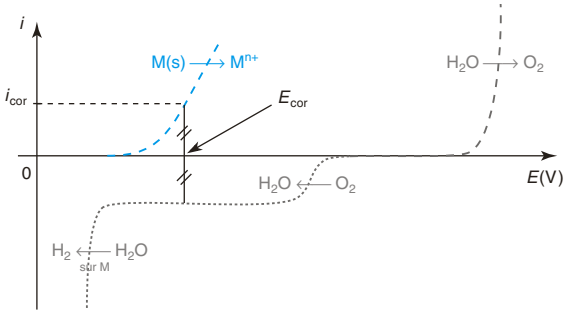
16



© Nathan, *classe prépa*

$E_{\text{cor, ZnFe en contact}} < E_{\text{cor, Fe seul}}$ par contact avec Zn, le fer a maintenant un potentiel qui correspond à son domaine d'immunité. Seule la réduction de H^+ peut avoir lieu à sa surface. Il se comporte comme une cathode. En contrepartie, le zinc se comporte comme une anode. La corrosion du zinc est accélérée. Le zinc est sacrifié.

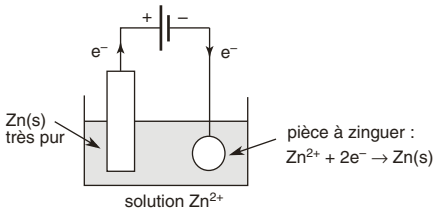
17



Dans le cas de O_2 dissous, l'oxydant est présent en solution en concentration limitée ; la courbe de réduction présente alors un palier de diffusion et c'est la hauteur de ce palier qui va imposer l'intensité de corrosion.

18 Le dépôt d'une couche de zinc peut être réalisé :

- par galvanisation : on plonge les pièces ou les tôles à traiter dans du zinc fondu.
- par électrozingage. On réalise, pour cela, la réduction $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ sur la pièce à zinguer. Celle-ci doit jouer le rôle de cathode. Les électrons doivent arriver à cette électrode depuis le circuit extérieur. Il faut donc brancher le pôle négatif du générateur sur la pièce métallique que l'on souhaite recouvrir.



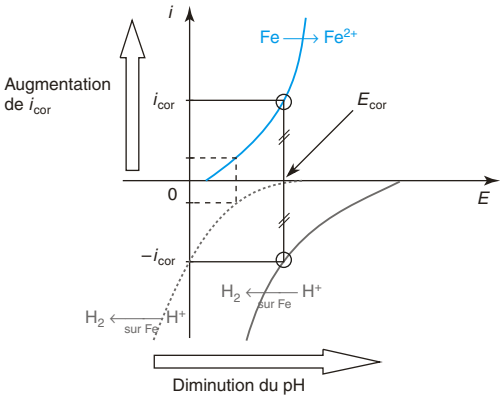
Savoir appliquer le cours

1 La corrosion du fer en milieu acide chlorhydrique peut s'expliquer par le tracé des courbes intensité-potentiel ci-contre.

La courbe relative à la réduction de H^+ s'éloigne de l'axe des potentiels à partir du potentiel $E = -0{,}06\,\text{pH} + \eta_c(H^+/H_2(g))$ avec $\eta_c < 0$.

Quand le pH diminue, la courbe relative à la réduction de H^+ se déplace vers la droite, l'intensité de courant de corrosion augmente.

Comme la vitesse de corrosion est proportionnelle à l'intensité de courant de corrosion, la vitesse de corrosion augmente.



2 **1.** La vitesse d'usure est l'épaisseur e de métal corrodé par unité de temps : $v_{\text{usure}} = \dfrac{e}{\Delta t}$.

Pendant une durée Δt, la charge électrique mise en jeu est $Q = i_{\text{cor}}\Delta t$.

Cette charge électrique correspond à l'échange d'une quantité $\dfrac{i_{\text{cor}}\Delta t}{F}$ d'électrons et à l'oxydation d'une quantité $\dfrac{i_{\text{cor}}\Delta t}{2F}$ de zinc car cette oxydation met en jeu deux électrons.

© Nathan, *classe prépa*

La masse de zinc consommée vaut alors $\frac{i_{cor}\Delta t}{2F}M(Zn)$; cela correspond à un volume $V = \frac{m(Zn)}{\rho(Zn)} = \frac{i_{cor}\Delta t M(Zn)}{2F\rho(Zn)}$ de zinc.

Si S désigne la surface du métal et e l'épaisseur de la couche corrodée, on a aussi $V = eS$. Il vient :

$$\frac{i_{cor}\Delta t M(Zn)}{2F\rho(Zn)} = eS \Longleftrightarrow \frac{e}{\Delta t} = \frac{i_{cor}M(Zn)}{2FS\rho(Zn)} \text{ soit } \boxed{v_{usure} = \frac{i_{cor}M(Zn)}{2FS\rho(Zn)} = \frac{j_{cor}M(Zn)}{2F\rho(Zn)}.}$$

2. A.N. : $v_{usure} = \frac{0{,}12 \cdot 10^{-3} \times 65{,}4}{2 \times 96\,500 \times 7{,}1} \approx 5{,}7 \cdot 10^{-9}\,\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; soit en multipliant par $365 \times 24 \times 3\,600$ et en multipliant par 10^4 : $\boldsymbol{v_{usure} = 1800\ \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}}$. Cela correspond à une corrosion peu active.

3 Il vaut mieux choisir les poteaux en fer recouvert de zinc. En effet, le fer est plus noble que le zinc, en cas de rayure accidentelle, le fer sera encore protégé. La partie du fer mise à nue se comportera comme une cathode à la surface de laquelle la seule transformation possible sera la réduction du milieu corrosif. Le zinc, métal moins noble sera corrodé.

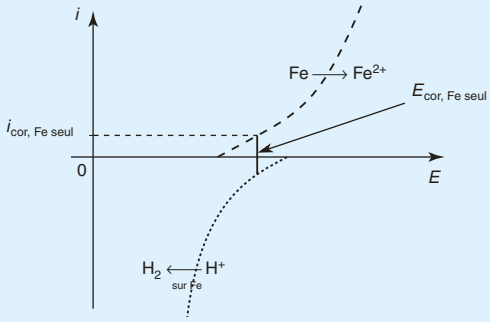
Si vous choisissez des poteaux en fer recouvert de nickel, en cas de rayure accidentelle, la situation est rapidement dramatique. Le fer, métal moins noble que le nickel, est fortement corrodé car il est en contact avec un métal plus noble. Par ailleurs, le fer montre maintenant des zones d'accessibilité différentes au dioxygène ce qui amorce une corrosion caverneuse.

S'entraîner

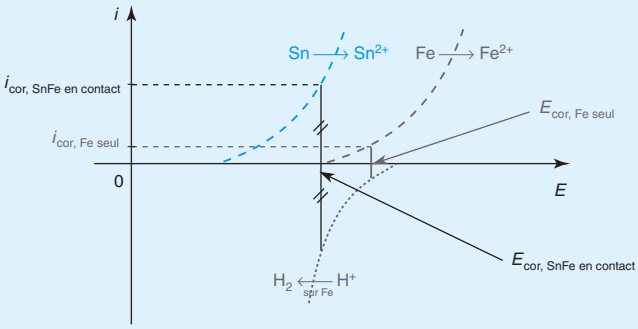
1 **1. a.** On peut réaliser le dépôt par électrolyse d'une solution d'ions stanneux Sn^{2+}, la pièce à recouvrir étant la cathode.

b. On cherche le point de fonctionnement du système, celui pour lequel $i_{a,\,Fe} = -i_{c,\,Fe}$. On a alors i_{cor} non nul.
En l'absence d'étamage, il y aurait corrosion du fer.

Cette corrosion s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène d'où le gonflement de la boîte.



2. a. Le fait que Sn joue le rôle d'anode sacrificielle montre que la courbe relative à l'oxydation de l'étain se situe à gauche de celle de l'oxydation du fer. Si la boîte est rayée accidentellement et que le fer est mis à nu, on se retrouve dans la situation de deux métaux de nature différente en contact (corrosion galvanique). On cherche le point de fonctionnement du système, celui pour lequel $i_a = -i_c$ et $E_{Fe} = E_{Sn}$.



© Nathan, classe prépa

On constate que le fer se comporte alors en cathode : il s'agit bien d'une protection cathodique. En contrepartie, Sn est corrodé, c'est une anode sacrificielle.
b. Il s'agit du **phénomène de passivation**.

2 **1.** La corrosion est le phénomène par lequel le métal (ou l'alliage) subit de la part de son environnement une oxydation en ions métalliques, éventuellement complexés. Ce phénomène intervient dans le domaine de prédominance de l'ion Mg^{2+}.
L'immunité correspond à une stabilité thermodynamique du métal (ou de l'alliage) dans le milieu étudié. Ce phénomène intervient dans le domaine d'existence de Mg(s).
La passivation est le phénomène par lequel le métal (ou l'alliage) est oxydé par l'environnement en un oxyde ou un hydroxyde insoluble. Ce phénomène intervient dans le domaine d'existence de $Mg(OH)_2(s)$.

2. Pour cette détermination, il suffit de considérer la frontière entre Mg^{2+} et Mg(s). Il s'agit d'une frontière soluté/solide et par convention sur la frontière la concentration du soluté est égale à la concentration de tracé.
On a donc en écrivant la loi de Nernst pour le couple $Mg^{2+}/Mg(s)$: $Mg^{2+} + 2\,e^- = Mg(s)$:

$$E_f = E^0(Mg^{2+}/Mg) + \frac{0{,}06}{2}\log([Mg^{2+}]_f) \Longleftrightarrow \boxed{E^0(Mg^{2+}/Mg) = E_f - 0{,}03\log([Mg^{2+}]_f).}$$

A.N. : $E^0(Mg^{2+}/Mg) = -2{,}42 - 0{,}03\log(10^{-2})$; $E^0(Mg^{2+}/Mg) = \mathbf{-2{,}36\ V.}$

3. Pour cette détermination, il suffit de considérer la frontière entre Mg^{2+} et $Mg(OH)_2$. Il s'agit d'une frontière soluté/solide et par convention sur la frontière, la concentration du soluté est égale à la concentration de tracé.
Sur la frontière, l'équilibre chimique est réalisé, on a donc $Q_r = [Mg^{2+}]_f[HO^-]_f^2 = K_s$.
Par ailleurs, $[Mg^{2+}]_f = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ et $pH_f = 9{,}5 \Longleftrightarrow [HO^-]_f = 10^{-4{,}5}\ mol \cdot L^{-1}$. A.N. : $\boldsymbol{K_s = 10^{-11}}$.

4. $E^0(Mg^{2+}/Mg) < E^0(Fe^{2+}/Fe)$, le magnésium est un métal moins noble que le fer : la canalisation en fonte est ainsi protégée de la corrosion. Il s'agit d'une protection **cathodique par anode sacrificielle**.

5. L'électrode de magnésium est une **anode**. Le magnésium est donc oxydé suivant la demi-équation rédox :

$$\mathbf{Mg(s) = Mg^{2+} + 2\ e^-}.$$

6. Pour une mole de magnésium consommé, deux moles d'électrons sont nécessaires donc une charge de $2F$.

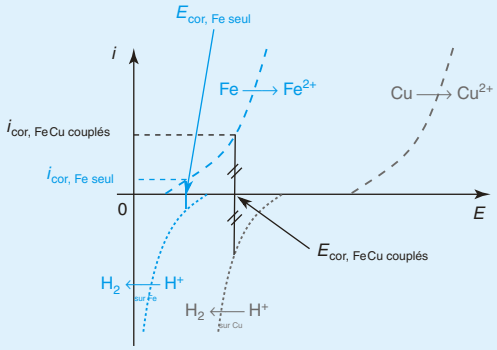
On a donc $2F\dfrac{m}{M} = It \Longleftrightarrow \boxed{t = 2F\dfrac{m}{M(Mg)I}.}$

3 **1. a.** La formation de bulles de gaz au voisinage du cuivre traduit la formation de dihydrogène gazeux qui résulte de la réduction des ions H^+ suivant la demi-équation rédox $\boxed{2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g).}$

La coloration bleu témoigne de la formation des ions Fe^{2+}. Au niveau de l'électrode (1) se produit :

$$\boxed{Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-}$$

b. C'est la tige en fer qui est susceptible de disparaître.
c. Traçons les courbes intensité-potentiel relatives au système étudié.



© Nathan, *classe prépa*

Le point représentatif du système est tel que $E(\text{Fe}) = E(\text{Cu})$ et $i_a = -i_c$. On constate que $i_{\text{cor, FeCu couplés}} \gg i_{\text{cor, Fe seul}}$. L'attaque du fer est plus rapide si les deux tiges sont reliées.

2. a. Le bécher (1) est le plus riche en dioxygène dissous et c'est la cathode siège d'une réduction. On a au niveau du fer : $\boxed{O_2(d) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-}$.

Le bécher (2) est le siège d'une oxydation, on a : $\boxed{Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-}$.

b. Dans le bécher (1), le milieu devient basique, une coloration rose apparaît.
Dans le bécher (2), une coloration bleu apparaît par formation du bleu de Prusse $KFe[Fe(CN)_6]$.

c. Les zones les plus oxygénées sont les zones les moins corrodées.

3. On observera une coloration rose à l'extrémité de la plaque la plus proche du barbotage du dioxygène et une coloration bleu à l'opposé du barbotage.

4. La périphérie de la goutte se colorera en rose car c'est la partie la plus oxygénée. Le centre de la goutte se colorera en bleu car c'est la partie la moins oxygénée donc la plus corrodée. Si on attend un peu plus longtemps, on verra apparaître en bordure de la coloration rose vers le centre de la goutte un précipité marron d'hydroxyde de fer(III).

5. C'est toujours le phénomène d'aération différentielle. La partie de la coque la plus corrodée est la moins oxygénée c'est-à-dire la partie la plus profonde de la coque.

6. a. Le cuivre étant plus noble que le fer, sa mise en contact avec la coque va accroître la corrosion de celle-ci.
b. Si on fixe des blocs de zinc sur la coque, ils joueront le rôle d'anode sacrificielle et protégeront la coque de la corrosion.

© Nathan, *classe prépa*

© Nathan, *classe prépa*

Index

A

Activité 116
Affinité chimique 13, 115
    standard 115
Analyse thermique 55, 56, 59, 60
Anode sacrificielle 306
Azéotropie 54

C

Capacités thermiques molaires standard 92
Cellule galvanique 211
Cémentation 251
Constante d'équilibre thermodynamique 93
Corrosion 299
    protection contre la corrosion 305
    sèche d'un métal 182
Courbe
    d'ébullition 52, 53, 54, 56
    de polarisation 295
    de rosée 52, 53, 54
    intensité-potentiel 295

D

Diagramme
    isobare liquide-vapeur
        mélange idéal 53
    isotherme liquide-vapeur
        liquide non miscible 55
Diagramme potentiel-pH
    de l'eau 248
    du fer 249
    du zinc 250

E

Électrode 211
Électrozingage 306
Ellingham
    approximation 93, 177
    diagrammes 177
    domaines de stabilité 179
Énergie interne 7
Enthalpie libre
    molaire 27
    standard de réaction 91, 212
    variation 15
Entropie 7
    standard de réaction 91
    variation 15
État d'équilibre chimique 119

F

Force électromotrice 212
Formule de Nernst 215

G

Galvanisation 306
Grandeur standard
    de réaction 89, 213
Grillage 250

H

Hess
    loi 90
Hétéroazéotrope 56

© Nathan, *classe prépa*

I

Immunité 301

K

Kirchhoff
    loi 92

L

Le Châtelier 151
Lixiviation 251

M

Moment chimique 54

P

Passivation 301
Pile 215
    de corrosion 300
Point triple 28
Polarisation 294
Potentiel
    d'électrode 214
    standard apparent 243
Potentiel-pH
    conventions aux frontières 245
    diagramme 248, 249, 250
Pression
    de corrosion 182
    de vapeur saturante 29
Principes de la thermodynamique 7

Q

Quotient réactionnel 116

R

Repos chimique 118
Rupture d'équilibre 119

S

Surtension 294
Systèmes
    lents 295
    rapides 295

T

Température d'inversion 93

V

Van't Hoff
    loi 150
    relation 94
Variance 118

Z

Zinc
    pyrométallurgie 183
    réduction de ZnO par C, CO 190

© Nathan, *classe prépa*