

Corrigé du T.D. χ_4

Spé MP¹

Corr. 1 Variance d'un système

On écrit que $v = X - Y$ où X est le nombre de paramètres intensifs et Y le nombre de relations entre ces paramètres (*cf* cours). Il faut faire attention aux éventuelles relations particulières supplémentaires...

1.a. $X = 2 + 4 = 6$, $Y = 1 + 1 = 2$, d'où $v = 4$.

1.b. On a la relation particulière $2p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2)$ et la variance devient $v = 3$.

1.c. En plus de la relation précédente, on a $p(\text{CH}_4) = p(\text{O}_2)$, d'où $v = 2$.

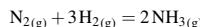
2. Dans les trois situations, il n'a pas de relation supplémentaire, vu la nature du système (un seul produit et carbone solide!). Ainsi, dans les trois cas, $X = 2 + 3 = 5$, $Y = 1 + 2 = 3$ donc $v = 2$.

3. Comme pour le cas précédent, il n'y a jamais de relation supplémentaire, donc $X = 2 + 3 = 5$, $Y = 1 + 3 = 4$ donc $v = 1$.

Interprétation : pour chaque système, le nombre de facteurs d'équilibre à fixer pour définir un état d'équilibre physico-chimique est donné par la variance v .

Corr. 2 Déplacement par ajout d'un gaz actif

Pour l'équilibre



on a $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2$ et le quotient de réaction

$$Q = \frac{n(\text{NH}_3)^2}{n(\text{H}_2)^3 n(\text{N}_2)} \left[\frac{n_{\text{gaz}} P^0}{P} \right]^2$$

De plus, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0(T)} \right)$

On ajoute un constituant en partant d'un équilibre, pour lequel $\Delta_r G_{\text{eq}} = 0$.

1. **Ajout d'ammoniac** : dans ce cas, seules augmentent $n(\text{NH}_3)$ et n_{gaz} . Alors, $Q = C^{\text{te}} n(\text{NH}_3)^2 n_{\text{gaz}}^2$ croît, donc $\Delta_r G$ devient positif, ce qui entraîne une évolution du système **en sens indirect** (déplacement dans le sens où NH_3 est consommé ; modération !).

2. **Ajout de dihydrogène** : dans ce cas seules augmentent $n(\text{H}_2)$ et n_{gaz} . Alors, $Q = C^{\text{te}} \frac{n_{\text{gaz}}^2}{n(\text{H}_2)^3}$. Il faut trouver si Q augmente ou diminue lors de l'ajout de $dn(\text{H}_2)$ moles de H_2 , qui entraîne une augmentation $dn_{\text{gaz}} = dn(\text{H}_2)$ de la quantité de matière de gaz. Pour cela, on prend la différentielle logarithmique de Q :

$$\frac{dQ}{Q} = -3 \frac{dn(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2)} + 2 \frac{dn_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}}}$$

donc $\frac{dQ}{Q} = -\frac{2dn(\text{H}_2)}{n_{\text{gaz}}x(\text{H}_2)} \left[\frac{3}{2} - x(\text{H}_2) \right]$

Le terme entre crochets est positif car $x(\text{H}_2) \leqslant 1$. Ainsi, Q diminue, donc $\Delta_r G$ devient négatif et l'évolution du système se fait **en sens direct** (déplacement dans le sens de la consommation de H_2 ; modération!).

3. **Ajout de diazote** : on raisonne de même, avec cette fois $d\ln(\text{N}_2) = dn_{\text{gaz}} > 0$. Alors, la différentielle logarithmique de

$$Q = C^{\text{te}} \frac{n_{\text{gaz}}^2}{n(\text{N}_2)}$$

$$\frac{dQ}{Q} = -\frac{dn(\text{N}_2)}{n(\text{N}_2)} + 2 \frac{dn_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}}}$$

donc $\frac{dQ}{Q} = -\frac{2dn(\text{N}_2)}{n_{\text{gaz}}x(\text{N}_2)} \left[\frac{1}{2} - x(\text{N}_2) \right]$

Le terme entre crochets a un signe qui dépend de $x(\text{N}_2)$. Ainsi, si $x(\text{N}_2) < 1/2$, on obtient une évolution en sens direct (N_2 consommé) ; si $x(\text{N}_2) > 1/2$, l'évolution est en sens indirect (N_2 produit). Enfin, le cas limite $x(\text{N}_2) = 1/2$ ne donne pas d'évolution à l'ordre 1. Il faut alors étudier la fonction $f(n(\text{N}_2)) = \frac{(n_0 + n(\text{N}_2))^2}{n(\text{N}_2)}$ à l'ordre 2 en $n(\text{N}_2)$ au voisinage de $n(\text{N}_2) = n_0$. On peut montrer que

$$\frac{d^2 f}{dn(\text{N}_2)^2}(n(\text{N}_2) = n_0) = \frac{2}{n_0} > 0$$

donc $\Delta_r G$ devient positif sous l'effet de l'ajout, et l'évolution se fait en sens indirect.

Dans cette situation, on note que la loi de modération n'est pas évidente puisque l'on peut produire du diazote alors qu'on en introduit ! En fait, c'est la **fraction molaire** (intensive) du diazote qui est modérée ! $x(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)/n$ doit tendre à diminuer à l'introduction de N_2 . Ceci est possible, quand $n(\text{N}_2)$ augmente, lorsque n augmente plus vite !

Corr. 3 Du gypse au dioxyde de soufre

1. $X = 7$ paramètres intensifs : les 3 pressions partielles de chaque gaz, les deux fractions molaires des solides, p et T . 6 relations : $p = \sum_i p_i$, les fractions molaires des solides valent

1, les deux constantes d'équilibre et la relation supplémentaire $p(\text{SO}_2) = 2p(\text{O}_2)$ venant des conditions de réalisation des équilibres. Ainsi, $v = 1$: le système est **monovariant** (un facteur d'équilibre à fixer pour déterminer les autres à l'équilibre ; en l'occurrence, ce sera T).

2. Puisqu'on se place à l'équilibre,

$$p(\text{SO}_3) = p^0 K_1^0 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

et $p(\text{O}_2) = \frac{1}{2} p(\text{SO}_2) = \left(\frac{K_2^0 p(\text{SO}_3)}{2} \right)^{2/3}$

L'application numérique donne

$$p(\text{O}_2) = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad \text{et} \quad p(\text{SO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

3.a. Puisque (4) = (3) - (1), la loi de Hess conduit à

$$K_4^0 = \frac{K_3^0}{K_1^0} = 1,43 \cdot 10^5$$

Ce résultat est surprenant pour un équilibre entre solides s'ils sont non miscibles entre eux (activités 1)... Les solides doivent être miscibles ici (activité x_i).

3.b. Avec l'équilibre (3), on a

$$p(\text{SO}_3) = p^0 K_3^0 = 1 \text{ bar}$$

puis on détermine

$$p(\text{SO}_2) = 2 \left(\frac{K_2^0 p(\text{SO}_3)}{2} \right)^{2/3} = 9,28 \text{ bar}$$

L'ajout de silice (ou de sable plus simplement !) favorise la décomposition de CaSO_4 .

Corr. 4 Déplacement d'équilibres

Je vous laisse montrer (en procédant comme en cours) que les variances sont $v_A = 5 - 4 = 1$, $v_B = 5 - 3 = 2$, $v_C = 6 - 4 = 2$, $v_D = 6 - 4 = 2$ et $v_E = 5 - 4 = 1$.

On sait que $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0(T)} \right)$. On modifie un paramètre en partant d'un équilibre, pour lequel $\Delta_r G_{\text{eq}} = 0$.

Les effets (déplacement pour une variance $v > 1$ et rupture sinon généralement) sur les équilibres sont résumés dans le ta-

bleau suivant. La relation (3) qui permet d'obtenir le résultat est précisée en dernière colonne par un chiffre qui correspond à l'une des formules suivantes (à démontrer ! cf cours) :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1)$$

$$Q = C^{\text{te}} p^{\Delta_r n_{\text{gaz}}} \quad (2)$$

$$Q = \left(\prod_i n_i^{v_i} \right) \left(\frac{RT}{p^0 V} \right)^{\Delta_r n_{\text{gaz}}} \quad (\text{indép. de } n \dots) \quad (3)$$

$$Q = C^{\text{te}} n^{-\Delta_r n_{\text{gaz}}} \quad (4)$$

Les valeurs de $\Delta_r n_{\text{gaz}}$ sont (dans l'ordre) : $-3, +1, 0, +1$ et $+5$.

Perturb.	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(3)
$\Delta T > 0$	\leftarrow	\rightarrow	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	(1)
$\Delta p > 0$	\rightarrow	\leftarrow	rien	\leftarrow	\leftarrow	(2)
$\Delta n_{V,T} > 0$	rien	rien	rien	rien	rien	(3)
$\Delta n_{P,T} > 0$	\leftarrow	\rightarrow	rien	\rightarrow	\rightarrow	(4)

À chaque fois, on constate que le sens d'évolution est en accord avec une loi de modération.

Corr. 5 Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

1. Cinq paramètres intensifs : p , T , $x_{\text{HgO(s)}}$, $p(\text{Hg})$ et $p(\text{O}_2)$. Quatre relations : $x_{\text{HgO(s)}} = 1$, $p = \sum_i p_i$, la constante d'équilibre et une relation supplémentaire $p(\text{Hg}) = 2p(\text{O}_2)$ venant des conditions de réalisation. Par conséquent, le système est **monovariant**.

Si un facteur d'équilibre est fixé (par exemple T), alors tous les autres facteurs d'équilibre sont déterminés à l'équilibre physico-chimique. Notamment, pour $T = 500^\circ\text{C}$, la pression d'équilibre est $p = 3,90$ bar.

2. La pression d'équilibre est fixé ($p = 3,90$ bar) et la loi de conservation de la matière permet d'écrire que $n_0(\text{HgO}) = \frac{2}{3} n_{\text{gaz}}$. Alors, puisque $n_{\text{gaz}} = \frac{pV}{RT}$, on trouve la masse limite

$$m_0(\text{HgO}) = n_0(\text{HgO}) M(\text{HgO}) = \frac{2}{3} \frac{pV}{RT} M(\text{HgO})$$

soit

$$m_0(\text{HgO}) = 8,76 \text{ g}$$

Attention, tant que cette masse exacte n'est pas introduite, l'équilibre ne s'établit même pas puisque $v = 1$ et T est déjà fixé !

3.a. Si la quantité de matière en oxyde de mercure (II) augmente, il n'y a **aucune évolution** puisque son activité vaut 1 (solide !).

3.b. On écrit le quotient de réaction

$$Q = \frac{n(\text{O}_2) n(\text{Hg})^2}{(p^0)^3} \left(\frac{RT}{V} \right)^3$$

Si $n(\text{O}_2)$ augmente, ce quotient augmente et devient supérieur à $K^0(T)$, d'où une évolution prévisible en sens indirect (enthalpie libre de réaction positive du système mis hors-équilibre). Il y a **modération** de la fraction molaire en dioxygène.

3.c. On ajoute au système réactionnel l'équilibre des phases entre le mercure liquide et le mercure gazeux. Or, l'activité du mercure liquide vaut 1 donc l'ajout du mercure liquide en excès ne provoque **aucune évolution**.

4. Six paramètres intensifs : p , T , $x_{\text{HgO(s)}}$, $x_{\text{HgO(l)}}$, $p(\text{Hg}_{(\text{g})})$, $p(\text{O}_2)$ (rien sur le mercure liquide qui est pur dans sa phase). Cinq relations : $x_{\text{HgO(s)}} = 1$, $x_{\text{HgO(l)}} = 1$, $p = \sum_i p_i$, la constante

d'équilibre de dissociation de $\text{HgO}_{(\text{cr})}$ et l'égalité des potentiels chimiques du mercure sous chaque phase en équilibre. On note que l'on n'a plus la relation supplémentaire comme à la première question puisque le mercure gaz peut passer sous phase liquide.

Le système est monovariant. Par conséquent, en fixant T , on impose $p(\text{Hg})$ (équilibre des phases du mercure) et $p(\text{O}_2)$ se déduit alors de $K^0(T)$...

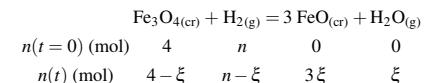
Corr. 6 Réduction des oxydes de fer

On commence par remarquer que les équilibres (1) et (2) sont **successifs** car Q_1 et Q_2 ont même expression littérale mais K_1^0 et K_2^0 ont des valeurs numériques différentes à 800°C . On pouvait s'attendre à cela car la variance du système avec (1) et (2) simultanés est égale à 1, mais la pression n'est pas un facteur d'équilibre. On a donc une pseudo-variance de 0 en excluant la pression. Les équilibres ne peuvent donc être simultanés qu'à une seule valeur de la température telle que $K_1^0 = K_2^0$, et ce n'est pas la valeur $T = 800^\circ\text{C}$.

1.a. L'équilibre (1) s'établit dès l'introduction de H_2 puisqu'alors, pour le système hors-équilibre, $\Delta_r G_1 < 0$. On en déduit

$$n = 0^+$$

1.b. On effectue un bilan de matière à partir de l'écriture de l'avancement sur le premier équilibre :



En fin de réduction, $\xi \simeq 4$ mol, d'où, puisque $K_1^0 = \xi / (n - \xi)$,

$$n = 5,24 \text{ mol}$$

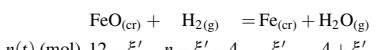
1.c. Lorsque (2) commence, $n(\text{H}_2\text{O}) = 4$ mol et

$$K_2^0 = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n - n(\text{H}_2\text{O})}$$

d'où

$$n = 10,35 \text{ mol}$$

1.d. On demande FeO et Fe équimolaires. On effectue un bilan de matière à partir de l'utilisation de l'avancement :



On doit donc avoir

$$12 - \xi' = \xi'$$

Par conséquent, $\xi' = 6$ mol et l'écriture de la constante d'équilibre donne

$$\frac{10}{n - 10} = 0,63$$

soit

$$n = 25,87 \text{ mol}$$

2. Dans le dernier des cas précédents, la pression est

$$p = [n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})] \frac{RT}{V}$$

Le calcul, fait dans les unités du système international (!!!) donne

$$p = 57,7 \text{ bar}$$

Corr. 7 Équilibres simultanés

1.a. La loi de Van't Hoff permet de dire que

$$\Delta_r H^0 = R T^2 \frac{d \ln K^0}{dT} \simeq \frac{R T^2}{\Delta T} \frac{\Delta K^0}{K^0}$$

d'où

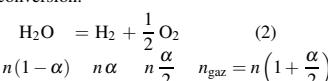
$$\Delta_r H^0 = -32,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1.b. Par la loi de Hess, on a

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i \Delta_f H_i^0 = -40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il y a un écart avec le résultat précédent mais ce n'est pas étonnant : l'énoncé ne précise pas à quelle température les enthalpies standard de formation sont données ! En général dans les tables, les valeurs correspondent à 298 K, ce qui n'est pas la température d'étude.

2. On doit traduire les constantes d'équilibre en fonction des taux de conversion.



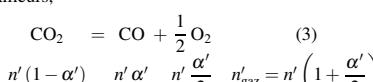
La constante de cet équilibre est

$$K_2^0 = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)\sqrt{1+\alpha/2}\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^0}} \simeq \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^0}}$$

Alors,

$$K_2^0 = 2,32 \cdot 10^{-6}$$

Par ailleurs,



La constante de cet équilibre est, de même que pour l'équilibre (2),

$$K_3^0 \simeq \frac{\alpha'^{3/2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^0}} = 7,44 \cdot 10^{-6}$$

La loi de Hess permet de conclure, puisque (1) = (2) - (3) :

$$K_1^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0} = 0,312$$

3. La variance vaut $v = X - Y = 6 - 3 = 3$ car on a la relation particulière $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2)$. On remarque que $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$, donc la pression n'est pas facteur d'équilibre. Ainsi, on arrive à une pseudo-variance $\bar{v} = 2$.

Les paramètres intensifs sont par conséquent tous fixés si l'on en fixe deux (sans compter la pression) pour un état d'équilibre chimique.

4.a. La relation particulière précédente impose que $x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2)$. De plus,

$$x(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2) + x(\text{CO}) + x(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

En introduisant le rapport $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$, on arrive avec ce qui précède à

$$x(\text{CO}) = \frac{1 - 2x(\text{CO}_2)}{1+r}$$

Par conséquent, on obtient la constante

$$K_1^0 = \frac{x(\text{H}_2)x(\text{CO}_2)}{x(\text{H}_2\text{O})x(\text{CO})} = \frac{x(\text{CO}_2)^2(1+r)^2}{r(1-2x(\text{CO}_2))^2}$$

4.b. On veut $x(\text{CO}_2)$ maximal, ce qui correspond à $dx(\text{CO}_2) = 0$. On différencie logarithmiquement l'expression précédente de K_1^0 . Par conséquent,

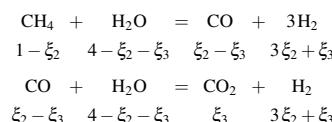
$$0 = \frac{2 dx(\text{CO}_2)}{x(\text{CO}_2)} + \frac{2 dr}{1+r} - \frac{dr}{r} + \frac{4 dx(\text{CO}_2)}{1-2x(\text{CO}_2)}$$

Finalement

$$r = 1$$

On vérifie un résultat connu : le rendement maximum est obtenu pour des réactifs en proportions stoechiométriques.

5. Les équilibres (2) et (3) sont simultanés. On raisonne alors par la méthode des avancements composés (qui permet d'écrire sans se fatiguer les lois de conservation de la matière) :



On note que $n_{\text{gaz}} = 5 + 2\xi_2$ et $\xi_3 = 0,5$ mol. Puisque

$$K_3^0 = \frac{\xi_3(3\xi_2+\xi_3)}{(\xi_2-\xi_3)(4-\xi_2-\xi_3)} = 2,20$$

on obtient

$$\xi_2 = 0,72$$

$$\text{Puis, } K_2^0 = \frac{(\xi_2-\xi_3)(3\xi_2+\xi_3)^3}{(1-\xi_2)(4-\xi_2-\xi_3)(5+2\xi_2)^2} \left(\frac{p}{p^0}\right)^2$$

donne

$$p = 3,18 \text{ bar}$$

On peut alors conclure sur la composition finale du système :

$$n(\text{CH}_4) = 0,28 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2,78 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}) = 0,22 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2) = 2,66 \text{ mol}$$

Corr. 8 Ammoniacates

Attention, cet exercice est très intéressant et le principe des raisonnements suivis doit être absolument compris !

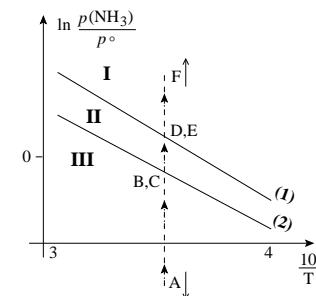
1. Chaque équilibre seul est monovariant (par bilan classique des paramètres intensifs...). Dans chaque cas, fixer un seul paramètre intensif détermine les autres à l'équilibre physico-chimique du système.

Il n'y a équilibres simultanés seulement que pour un jeu bien précis des facteurs d'équilibre ($T_{\text{éq}}, p_{\text{éq}}, \dots$) ! On l'obtient à partir de l'égalité des formules (1) et (2) de la question 3 de l'énoncé (elle vaut 231 K). En général, on ne sera pas à $T_{\text{éq}}$ et il n'y aura pas simultanéité des équilibres chimiques.

2.a. Si la pression d'ammoniac (égale à la pression totale) augmente, l'équilibre chimique est rompu (cf isotherme donc T fixée, et $v_i \leq 1$) et la rupture se fait dans le sens indirect (modération).

2.b. Puisque chaque équilibre correspond à une réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), si la température augmente, il y a rupture d'équilibre en sens direct (modération).

3.a. Le tracé est donné sur la figure suivante.



3.b. On détermine les domaines en remarquant que lorsque $p(\text{NH}_3)$ augmente, les équilibres sont rompus dans le sens indirect :



Les droites indiquent les coordonnées des points des équilibres chimiques (1) et (2).

3.c. Comme $\Delta_r G_i^0 = -RT \ln K_i^0 = -3RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0}$, on tire

$$\Delta_r G_1^0 = 129,2 \cdot 10^3 - 461,4T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

$$\text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = 112,5 \cdot 10^3 - 389,1T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

3.d. L'identification de ce qui précède avec $\Delta_r G_i^0 = \Delta_r H_i^0 - T\Delta_r S_i^0$ donne

$$\Delta_r H_1^0 = 129,2 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^0 = 461,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^0 = 112,5 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_2^0 = 389,1 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r H_2^0$ sont positifs comme il se doit pour des réactions endothermiques. De plus, $\Delta_r S_1^0$ et $\Delta_r S_2^0$ sont positifs, ce qui est cohérent avec le fait que $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 3 > 0$ pour les deux réactions.

4. À $T = 273 \text{ K} \neq T_{\text{éq}}$, les équilibres (1) et (2) ne peuvent être simultanés (voir question 1). Les pressions correspondant à chacun de ces équilibres sont

$$p(\text{NH}_3)_{\text{éq},1} = 0,62 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p(\text{NH}_3)_{\text{éq},2} = 0,40 \text{ bar}$$

Les équilibres sont par conséquent successifs. Le premier à se produire est celui correspondant à $p(\text{NH}_3)$ la plus faible, soit



Cet équilibre commence pour une quantité de matière en ammoniac introduit (on néglige le volume des phases condensées)

$$n_1 = \frac{p(\text{NH}_3)_{\text{éq},2} V}{RT} = 1,76 \text{ mol}$$

Une fois l'équilibre établi, la quantité de matière d'ammoniac en phase gazeuse reste la même. L'équilibre est rompu lorsque AgCl disparaît, ce qui consomme $n_0 = 1,5$ mol de NH₃. Ainsi, cet équilibre est rompu pour

$$n_2 = n_1 + n_0 = 3,26 \text{ mol}$$

Il y a alors 1/2 mole de (2 AgCl, 3 NH₃)_{cr} dans le réacteur. Ensuite, l'autre équilibre, (1) en sens indirect, s'établit pour $p(\text{NH}_3)_{\text{éq},1} = 0,62$ bar, soit une quantité de matière d'ammoniac en phase gazeuse égale à

$$n'_3 = \frac{p(\text{NH}_3)_{\text{éq},1} V}{RT} = 2,73 \text{ mol}$$

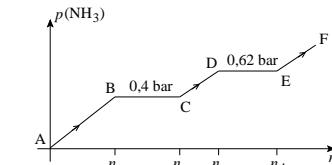
ce qui correspond à l'ajout depuis le début d'une quantité d'ammoniac

$$n_4 = n'_3 + n_0 = 4,23 \text{ mol}$$

Ce dernier équilibre est rompu lorsque la 1/2 mole du constituant (2 AgCl, 3 NH₃)_{cr} est consommée, ce qui nécessite $n_0 = 3/2$ moles de NH₃, soit pour

$$n_4 = n_3 + n_0 = 5,73 \text{ mol}$$

On en déduit le graphe suivant, où l'évolution de la pression en dehors des plateaux d'équilibre est donnée par la loi des gaz parfaits :



Les points A, B, C, D, E, F correspondent à ceux du graphe précédent de la question 3.a.