LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Chimie

MP-PT

Cours

Méthodes

Exercices résolus

J. MESPLÈDE

Nouveau programme

Bréal
L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Copyrighted material

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Chimie

MP-PT

JACQUES MESPLÈDE

Professeur en classes préparatoires scientifiques

1, rue de Rome - 93561 Rosny-sous-Bois cedex

Bréal éditions

Copyrighted material

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Mathématiques 2e année

- Algèbre et Géométrie MP
- Analyse MP

Physique 2e année

- Mécanique MP – PC
- Électromagnétisme MP
- Optique MP - PC - PSI - PT
- Thermodynamique MP
- Électronique MP
- Électronique PT

Chimie 2e année

- Chimie MP-PT

Exercices 2e année

- Physique MP
- Physique PT
- Mathématiques MP

Édition : Julien Barret
Maquette : Sophie Martinet
Couverture : Sophie Martinet
Réalisation : MCP

© Bréal 2004
Toute reproduction même partielle interdite.
ISBN 2 7495 0410 4

Copyrighted material

Avant-propos

Les Nouveaux Précis Bréal sont conçus pour apporter aux étudiants des classes préparatoires **une aide efficace dans leur travail**. Tout en conservant la rigueur des éditions précédentes, nous nous sommes efforcés d'aplanir au mieux toutes les difficultés inhérentes au discours scientifique. Strictement conforme au nouveau programme, cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants de deuxième année des filières MP et PT.

Chaque chapitre est divisé en trois parties complémentaires.

- Le **Cours**, qui comprend les définitions et les explications essentielles pour une compréhension rapide et une mémorisation facile, accompagnées de nombreux exemples et applications permettant de mieux assimiler les notions abordées.

- Les **pages Méthodes**, qui contiennent deux rubriques indispensables pour progresser : *L'essentiel*, qui résume les principales notions introduites dans le chapitre, et la *Mise en œuvre* qui propose un ou plusieurs exercices classiques permettant d'acquérir les méthodes et les bons « réflexes » à avoir.

- Les **Exercices**, classés par niveaux de difficulté : **80** exercices sont ainsi proposés, tous corrigés, avec une solution détaillée enrichie d'astuces et de conseils (précédés des logos ⚠ ou ⚠). Certains de ces exercices sont accompagnés d'indications regroupées à la fin des énoncés : un petit déclic suffit parfois à éclairer une question obscure !

Il nous est apparu nécessaire d'accorder à ces deux parties, **Méthodes** et **Exercices**, une place importante équivalente à celle du **Cours**, tout au long de cet ouvrage. En effet, l'apprentissage ne peut être efficace qu'en combinant étroitement ces trois dimensions : comprendre, savoir faire et s'entraîner. S'il organise intelligemment son travail et qu'il respecte une discipline, l'étudiant pourra alors progresser dans toutes les matières en gérant au mieux son temps et ses efforts, principale condition de la réussite.

Ainsi, les étudiants de MP et PT disposeront, en chimie, d'un outil de travail complet, adapté au rythme soutenu de cette seconde année de préparation aux concours.

Nous espérons que ce Nouveau Précis les aidera à passer avec réussite leurs épreuves et nous répondrons volontiers à toute suggestion, remarque ou critique par e-mail à l'adresse infos@editions-breal.fr.

J. Mesplède

Copyrighted material

Sommaire

Partie 1

Thermodynamique des systèmes chimiques

Chapitre 1 ■ Enthalpie libre et potentiel chimique 7

Chapitre 2 ■ Grandeurs standard 29

Chapitre 3 ■ Affinité chimique, évolution et équilibre chimique 51

Chapitre 4 ■ Équilibres liquide-vapeur 91

Chapitre 5 ■ Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie... 125

Partie 2

Réactions d'oxydoréduction

Chapitre 6 ■ Oxydoréduction en solution aqueuse 159

Chapitre 7 ■ Phénomènes de corrosion (⛑ MP)..... 197

Index 222

Copyrighted material

Partie 1

Thermodynamique des systèmes chimiques

Plan de la partie 1

Chapitre 1 : Enthalpie libre et potentiel chimique 7

Chapitre 2 : Grandeurs standard 29

Chapitre 3 : Affinité chimique, évolution et équilibre chimique 51

Chapitre 4 : Équilibres liquide-vapeur 91

Chapitre 5 : Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie 125

This One

FZ5X-LF6-PSFJ

Hidden page

CHAPITRE

1 Enthalpie libre et potentiel chimique

Introduction

Nous avons défini et utilisé en première année, trois fonctions thermodynamiques d'état : l'énergie interne U, l'enthalpie H et l'entropie S. Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelle que soit sa nature, qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

Nous allons dans ce chapitre définir une nouvelle fonction thermodynamique d'état : l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G.

L'influence de la composition du système sur la fonction G nous permettra d'introduire la notion de potentiel chimique dont nous préciserons les expressions pour les différents états du corps pur.

Plan du chapitre 1

A. L'enthalpie libre G 8
1. Définition 8
2. Variation élémentaire de la fonction G 8
3. L'équation de Gibbs-Helmholtz 10
B. Le potentiel chimique μ_B 11
1. Définition 11
2. Expressions du potentiel chimique 12
C. Les états du corps pur 14
1. Le diagramme d'état du corps pur 15
2. Condition d'équilibre du corps pur 15
3. La relation de Clapeyron 18
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 18
Énoncés des exercices 22
Indications 23
Solutions des exercices 24

Copyrighted material

1. **James Prescott Joule** : 1818-1889. Physicien anglais, il énonce la loi qui porte son nom sur le dégagement de chaleur dans une résistance, il interprète en 1851 la loi de Mariotte par la théorie cinétique des gaz et calcule la vitesse moyenne des molécules gazeuses.

2. **William Thomson** (lord **Kelvin**) : 1824-1907. Ses nombreux travaux en thermodynamique ont permis l'introduction de la température absolue : $T/K = T/°C + 273,15$.

Suite aux notions de Thermodynamique abordées dans le cours de Physique de première année, nous présentons dans ce chapitre une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G, le potentiel chimique d'un constituant B et les différentes expressions de ce potentiel chimique selon les différents états physiques de l'espèce B.

Notations utilisées en thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques extensives X associées à un système sont exprimées en joule[1] (J), à l'exception de l'entropie qui est exprimée en joule par kelvin[2] ($J \cdot K^{-1}$). La variation $\mathbf{\Delta X = X_{final} - X_{initial}}$ s'exprime en joule.

A. L'enthalpie libre G

Nous avons vu en première année que la quantité $U + pV = H$, enthalpie, apparaissait naturellement lors des mesures calorimétriques à pression constante. En ajoutant les variables température T et entropie S, on peut obtenir d'autres fonctions.

A.1. Définition

Définition 1

L'enthalpie libre d'un système ou **énergie de Gibbs, G,** est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

G enthalpie libre (J)
H enthalpie (J)
S entropie ($J \cdot K^{-1}$)
T température (K)

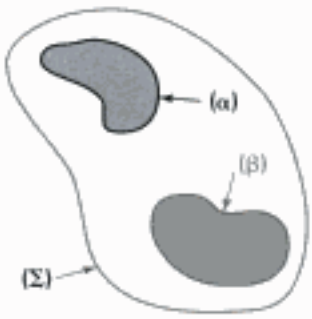


Fig. 1 – Schématisation d'un système et de sous-systèmes.

U, H et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en joule (J).

Si un système (Σ) contient plusieurs sous-systèmes (α), (β), etc. (fig. 1), alors :

$$G^{\Sigma} = G^{\alpha} + G^{\beta} + \ldots$$

de même :

$$\begin{cases} S^{\Sigma} = S^{\alpha} + S^{\beta} + \ldots \\ H^{\Sigma} = H^{\alpha} + H^{\beta} + \ldots \\ U^{\Sigma} = U^{\alpha} + U^{\beta} + \ldots \end{cases}$$

A.2. Variation élémentaire de la fonction G

A.2.1 – Étude d'un système fermé[3] de composition constante

3. **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, en revanche il peut y avoir des transferts thermiques et des échanges de travaux.

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent des quantités de matières n_B des différents constituants B.

Comme la composition de chaque sous-système reste constante dans le système fermé, $n_B^{\alpha} = \text{cte}$ quel que soit B, $dn_B^{\alpha} = 0$.

La température du système est T, sa pression est p.

- La variation infinitésimale[4] de l'énergie interne dU s'écrit $\mathbf{dU = \delta Q + dW}$.

4. Nous distinguons dans l'**écriture des infiniment petits**, les grandeurs associées à une différentielle totale exacte et relatives à une fonction d'état du système : dU, dH, dS, dG, dF et celles qui ne sont pas relatives à des fonctions d'état : δQ, δW.

S'il s'agit d'une **transformation réversible** $\delta Q = TdS$, et si le travail mis en jeu n'est qu'un **travail de refoulement de l'atmosphère,** alors $\delta W = -p_e dV = -pdV$, le système étant en équilibre hydrostatique avec le milieu extérieur (pression p_e). On obtient alors :

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

Copyrighted material

• Dans ce cas : $dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$

$$= TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$\boxed{dH = TdS + Vdp}$$

• Application à la fonction G : $dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$

$$= TdS + Vdp - TdS - SdT$$

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

Cette dernière équation montre que **la variation infinitésimale de l'enthalpie libre d'un système de volume V et d'entropie S dépend des variations des deux paramètres intensifs T et *p* qui caractérisent l'état du système dont la composition reste constante**.

Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes de compositions constantes (fig. 2), nous avons :

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^g \ ; \qquad dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^g = d(V^\alpha + V^\beta + V^g) \ ;$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^g \ ; \qquad dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^g = d(S^\alpha + S^\beta + S^g) \, .$$

Chaque sous-système peut être une phase homogène, non miscible aux autres, le système Σ $(\Sigma = \alpha \cup \beta \cup g)$ est soumis à la pression p et l'ensemble est à la température T.

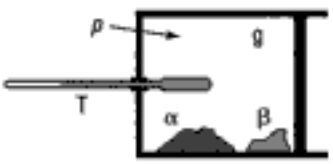


Fig. 2 – Le cylindre contient une phase gazeuse (g) et deux phases solides non miscibles (α) et (β).

L'ensemble est à l'équilibre ou en évolution sous la pression *p*, à la température T.

On peut appliquer l'équation de variation de G à chaque phase ; c'est-à-dire :

$$dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT$$

$$dG^\beta = V^\beta dp - S^\beta dT$$

$$dG^g = V^g dp - S^g dT$$

• G étant une fonction d'état des deux paramètres p et T, **dG est une différentielle totale exacte** qui s'écrit :

$$\boxed{dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT}$$

Par identification : $\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V}$ et $\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S}$

Cette formulation est valable pour n'importe quelle phase du système Σ, en particulier :

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T = V^\alpha \ ; \quad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p = -S^\alpha \, .$$

A.2.2 – Étude d'un système fermé en réaction chimique[1] ou siège d'une transformation physique

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent, comme dans le cas précédent, des quantités de matière n_B des différentes espèces B, mais en plus il est nécessaire de faire apparaître la variation dn_B de la quantité de matière de chaque espèce.

Si une fonction d'état X dépend des paramètres u, v[2], n_A, n_B, n_C ..., alors :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_{v,\, n_B} du + \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_{u,\, n_B} dv + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{u,\, v,\, n_{A \neq B}} dn_B \, .$$

1. Un système en réaction chimique peut être ouvert ou fermé, adiabatique ou non. Il peut contenir une ou plusieurs phases miscibles ou non, certaines pouvant être partiellement miscibles.

2. *u* et *v* peuvent être S, V, *p* ou T.

Copyrighted material

La dernière sommation est étendue à toutes les espèces B réagissantes.
On peut donc écrire pour les fonctions d'état U, H et G :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,\,V,\,n_{A\neq B}} dn_B \;;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,\,p,\,n_{A\neq B}} dn_B \;;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A\neq B}} dn_B \,.$$

La dernière relation, relative à G, montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par une variation des quantités de matière dn_B.
Dans la suite du cours, nous utilisons essentiellement les deux paramètres intensifs : pression p et température T ; ce sont ceux que l'opérateur peut contrôler le plus facilement et, par la même occasion, fixer.
Lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la température constante T, de telle manière que les transferts thermiques n'aient lieu qu'entre le réacteur et le thermostat, **la réaction est dite monotherme**.
Lorsque le système réactionnel est soumis à une pression extérieure constante, **la réaction est dite monobare**.

1. **Josiah Willard Gibbs** : 1839-1903. L'un des premiers grands physiciens américains. Ses travaux ont porté essentiellement sur la thermodynamique, la mécanique statistique et la physico-chimie.

A.3. L'équation de Gibbs[1]-Helmholtz[2]

À partir de l'équation de définition de G : $G = H - TS$, nous obtenons : $H = G + TS$; or $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$, d'où la relation : $H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$.

2. **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** : 1821-1894. Physicien et physiologiste allemand, véritable touche à tout de génie, il s'intéresse à la thermodynamique, à l'acoustique, à l'optique.

Propriété 1

L'équation de Gibbs-Helmholtz permet de calculer la variation de l'enthalpie H(T) d'un système à pression constante si l'on connaît son enthalpie libre G(T) :

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p .$$

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$H = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T}\right)_p \;; \quad H = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p \;; \quad H = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p .$$

Ces quatre expressions[3] de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont naturellement utilisables pour le sous-système α du système Σ :

$$H^\alpha = G^\alpha - T\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p \;; \quad H^\alpha = G^\alpha - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial \ln T}\right)_p \;;$$

$$H^\alpha = \left[\frac{\partial\left(\frac{G^\alpha}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p \;; \; H^\alpha = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{G^\alpha}{T}\right)}{\partial T}\right]_p .$$

Il est de même pour les phases β et g.

3. Ces quatre expressions de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont d'une grande utilité !
On peut en effet les employer avec :
– les grandeurs extensives : **H**, **S**, **G** ;
– leurs variations : **ΔH**, **ΔS**, **ΔG** ;
– les grandeurs intensives liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ (voir chapitre 2) ;
– les grandeurs standard liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0$ (voir chapitre 2).

B. Le potentiel chimique μ_B

B.1. Définition

• À partir des expressions différentielles de U, H et G (voir paragraphe A.2.2), nous pouvons écrire :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \ ;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \ ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B \ ;$$

avec : $\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,\,V,\,n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,\,p,\,n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}}$.

Les paramètres intensifs p et T pouvant être facilement fixés par l'opérateur, seule la relation $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}}$ est utilisée. Il est cependant nécessaire de l'appliquer à un système monophasé (la phase α, par exemple) qui contient le composé B : $\mu_B^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}^\alpha}$.

Définition 2

Le **potentiel chimique μ_B du constituant B** dans une phase déterminée est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B, grandeur intensive ($J \cdot mol^{-1}$)
G enthalpie libre du système (J)
n_B quantité de matière de l'espèce B (mol)

• La relation : $dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}} dn_B$

$$= Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B$$

montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par la modification de la composition du système et la variation des quantités de matière n_B.
Par suite, pour un système quelconque :

$$\boxed{G = \sum_B n_B \mu_B}$$

• Par analogie avec les expressions donnant l'influence de p et T sur G (voir paragraphe A.2.1), on peut écrire les expressions suivantes :

$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p = -S_B$: entropie molaire du corps pur B ;

$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = V_B$: volume molaire du corps pur B.

Copyrighted material

B.2. Expressions du potentiel chimique

Nous allons expliciter le potentiel chimique μ_B de l'espèce B selon son état physique en utilisant un potentiel chimique standard dont la définition dépend de l'état standard[1] de B.

1. **Rappel des conditions standard** :
Phase la plus stable de l'espèce sous la pression standard p^0, **quelle que soit la température** :
$p^0 = 0{,}1$ MPa = 1 bar .
Il y a un état standard pour chaque température.

B.2.1 – B est un gaz parfait

• ***B est seul dans la phase gazeuse***

Soit p la pression et T la température, à température constante :

$$\frac{d\mu_B}{dp} = V_B^* = \frac{RT}{p}\,^{2}.$$

2. V_B^* est le volume molaire **du corps pur** B gazeux sous la pression p à la température T.

On obtient donc l'équation différentielle : $d\mu_B = RT\,\dfrac{dp}{p}$.

Son intégration fournit la différence des potentiels chimiques :

$$\mu_B(T, p_2) - \mu_B(T, p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

L'état standard du gaz parfait correspond à l'état du gaz sous la pression standard $p^0 = 0{,}1$ MPa = 1 bar . Dans ces conditions (p^0), le potentiel chimique du gaz parfait est appelé **potentiel chimique standard** et noté $\mu^0(T, p^0)$.

Propriété 2

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait pur B** s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B $(J \cdot mol^{-1})$

μ_B^0 potentiel chimique standard de l'espèce B $(J \cdot mol^{-1})$

R constante des gaz parfaits $(8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$

T température en kelvin (K)

p, pression de la phase gazeuse, et

p_0, pression standard, sont de la même unité (bar)

• ***B appartient à un mélange gazeux***

Sa pression partielle est égale à p_B à la température T.

L'enthalpie libre G du mélange gazeux vaut : $G = \sum_B n_B \mu_B$;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \sum_B n_B \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T.$$

Pour l'espèce B : $\left(\dfrac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = V_B$, volume molaire partiel de B.

Or, un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait et le volume molaire partiel est égal au volume molaire : $V_B^* = \dfrac{V}{n_B}$.

D'où :

$$p_B V = n_B RT \text{ , soit } \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p_B}.$$

Dans l'intégration, seules les bornes de la pression vont changer entre p^0 et p_B, par suite :

Propriété 3

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait B** à la pression partielle p_B **dans un mélange gazeux** s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p_B}{p^0}.$$

Si y_B est la fraction molaire de B dans le mélange gazeux, alors :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{y_B p}{p^0} \ ;$$

p est la pression totale du mélange gazeux, p^0 est la pression standard ; p et p^0 sont exprimées avec la même unité.

Application 1 **État gazeux**

Un ballon fermé de 1 L contient, à la température de 300 K, 10^{-2} mole de monoxyde de carbone CO et $3 \cdot 10^{-2}$ mole de dioxyde de carbone CO_2.

a) Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.

b) Quelle est l'enthalpie libre de l'ensemble ?

Données : à 300 K sous p^0, $\mu^0(CO) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu^0(CO_2) = -458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

a) Pour pouvoir appliquer la formule $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0}$, il est nécessaire de calculer les pressions partielles de chaque gaz.

$p_{CO}V = n_{CO}RT$, d'où $p_{CO} = n_{CO} \frac{RT}{V} = 10^{-2} \times \frac{8{,}314 \times 300}{10^{-3}} = 2{,}49 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0{,}249 \text{ bar}$;

d'où : $p_{CO_2} = 3p_{CO} = 0{,}748 \text{ bar}$.

$$\boldsymbol{\mu_{CO}} = \mu_{CO}^0 + RT \ln \frac{p_{CO}}{p^0} = -169\ 000 + 8{,}314 \times 300 \ln\left(\frac{0{,}249}{1}\right) = \mathbf{-172{,}47\ kJ \cdot mol^{-1}} \ ;$$

$$\boldsymbol{\mu_{CO_2}} = \mu_{CO_2}^0 + RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p^0} = -458\ 000 + 8{,}314 \times 300 \ln\left(\frac{0{,}748}{1}\right) = \mathbf{-458{,}72\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

b) Par définition : $G = \sum_B n_B \mu_B = n_{CO}\mu_{CO} + n_{CO_2}\mu_{CO_2}$.

Application numérique : $\mathbf{G = -15{,}5\ kJ}$.

B.2.2 – B appartient à une phase condensée liquide ou solide

• ***B est seul dans sa phase***

Il s'agit alors du corps pur B dans l'état standard à la température T.

À T constante : $\mu_B(T, p) - \mu_B^*(T, p^0) = \int_p^{p^0} V_B^* dp$.

Pour une phase condensée, le volume molaire est faible, par exemple pour l'eau liquide, $V_{H_2O}^* \approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, l'influence de la pression est donc faible.

Copyrighted material

Une variation de pression de 100 bar, soit 10^7 Pa, modifie le potentiel chimique de $10^7 \times 18 \cdot 10^{-6} = 180\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$, valeur négligeable par rapport au potentiel chimique de l'eau pure $\mu^*_{H_2O} = -287\ 000\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ à 298 K sous p^0.

Propriété 4

Le potentiel chimique du **corps pur B, solide ou liquide**, est :

$$\mu_B(T, p) = \mu^*_B(T).$$

• ***B appartient à un mélange idéal***

Dans la solution liquide ou solide, la fraction molaire de B est :

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}.$$

On exprime le potentiel chimique de B dans une solution idéale solide ou liquide par analogie avec le mélange idéal gazeux.

Propriété 5

Le potentiel chimique d'un **constituant B, solide ou liquide, dans une solution idéale solide ou liquide**, s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T, x_B) = \mu^*_B(T) + RT \ln x_B$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$)

μ^*_B potentiel chimique de l'espèce B pure ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$)

x_B fraction molaire

B.2.3 – B est un soluté dans une solution diluée

Dans ce cas, l'état standard de B correspond à la solution de B à la concentration molaire de référence $c^0 = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ de B par litre de solution.

Propriété 6

Le potentiel chimique d'un **soluté ionique ou moléculaire B, en solution aqueuse diluée**, s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T, c_B) = \mu^0_B(T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}.$$

C. Les états du corps pur

C.1. Le diagramme d'état du corps pur

Il correspond aux courbes de fusion (équilibre solide-liquide), de vaporisation (équilibre liquide-vapeur) et de sublimation (équilibre solide-vapeur) dans un diagramme comportant en abscisse la température T et en ordonnée la pression p.

Pour un corps pur quelconque (autre que l'eau)[1], un diagramme d'état a l'allure suivante (fig. 3) :

1. Dans le cas de l'eau, la pente de la courbe de fusion est négative, par suite de la plus faible masse volumique de l'eau solide par rapport à l'eau liquide.

Copyrighted material

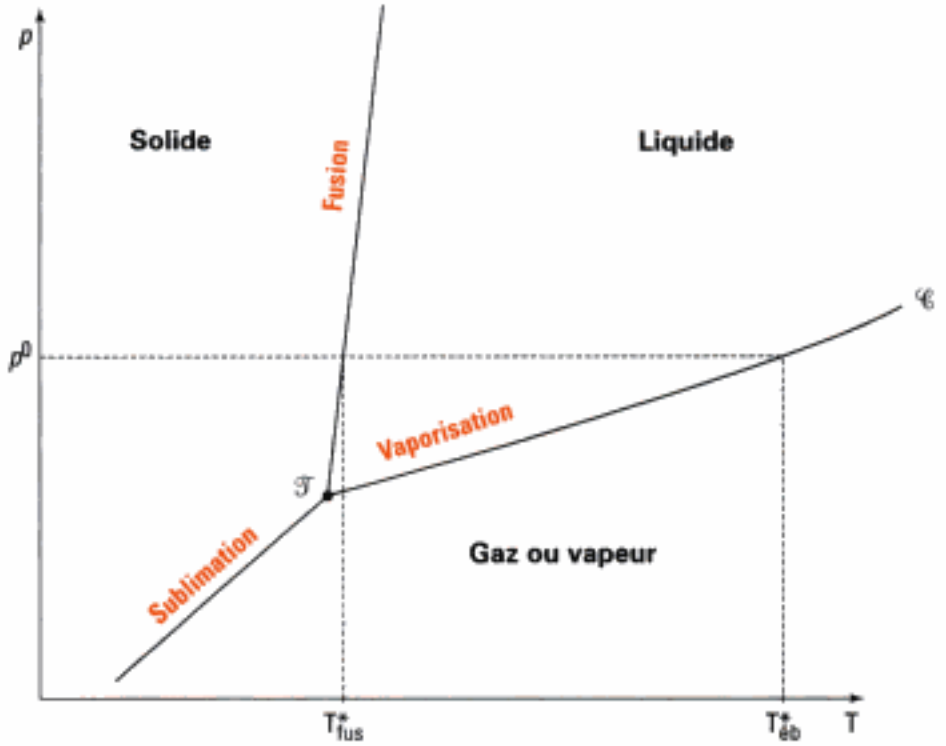


Fig. 3 – Diagramme $p = f(T)$ d'un corps pur.

$\mathscr{T}$ représente le point triple[1] où coexistent dans les conditions $(p_{\mathscr{T}}, T_{\mathscr{T}})$ les trois phases du corps pur.

$\mathscr{C}$ correspond au point critique[2] au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état liquide et l'état vapeur.

T^*_{fus} et $T^*_{éb}$ représentent les températures respectives de fusion et d'ébullition (vaporisation) du corps pur sous la pression standard $p^0 = 0{,}1$ MPa = 1 bar.

1. Pour le dioxyde de carbone : $T_{\mathscr{T}} = 216{,}55$ K ; $p_{\mathscr{T}} = 5{,}1$ bar. Pour l'eau : $T_{\mathscr{T}} = 273{,}16$ K ; $p_{\mathscr{T}} = 6{,}1 \cdot 10^{-3}$ bar.

2. Pour le dioxyde de carbone : $T_{\mathscr{C}} = 304{,}2$ K ; $p_{\mathscr{C}} = 218{,}3$ bar. Pour l'eau : $T_{\mathscr{C}} = 647{,}3$ K ; $p_{\mathscr{C}} = 218{,}3$ bar.

C.2. Condition d'équilibre du corps pur

Propriété 7

Lorsqu'**un corps pur est en équilibre** à la température T et à la pression p dans deux phases différentes, alors **son potentiel chimique est le même dans chaque phase**.

Par exemple lors d'un équilibre de fusion :

$$\text{B, solide} = \text{B, liquide}, \text{ on a : } \mu(\text{B, s}) = \mu(\text{B, }\ell).$$

De même pour un équilibre de vaporisation :

$$\text{B, liquide} = \text{B, gaz}, \text{ on a : } \mu(\text{B, }\ell) = \mu(\text{B, g}).$$

Lorsque le corps pur est présent sous trois phases dans les conditions expérimentales du point triple, alors :

sous $p_{\mathscr{T}}$, $T_{\mathscr{T}}$: $\mu(\text{B, s}) = \mu(\text{B, }\ell) = \mu(\text{B, g})$.

C.3. La relation de Clapeyron[3]

Il est possible de relier en un point donné (p, T) d'une courbe du diagramme d'état, la pente $\frac{dp}{dt}$ et le transfert thermique associé au changement d'état.

3. **Émile Clapeyron** : 1799-1864. Ingénieur et physicien français considéré comme l'un des fondateurs de la thermodynamique.

Copyrighted material

Exemples :

équilibre $S = V$: $\Delta_{sub}H$, enthalpie de sublimation ;
équilibre $S = L$: $\Delta_{fus}H$, enthalpie de fusion ;
équilibre $L = V$: $\Delta_{vap}H$, enthalpie de vaporisation.

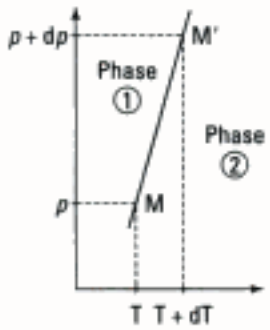


Fig. 4 – Détermination de la pente d'une courbe de changement d'état dans le diagramme (p, T) d'un corps pur.

Dans le diagramme (p, T) envisageons deux points très voisins $M(T, p)$ et $M'(T + dT, p + dp)$ (fig. 4).

Le potentiel chimique μ_B est l'enthalpie libre molaire du corps pur B, donc $\mu_B = \dfrac{G_B}{n}$, de même : $d\mu_B = V_m dp - S_m dT$.

V_m : volume molaire du corps pur B ;
S_m : entropie molaire du corps pur B.

En M : $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$.

En M' : $\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$.

En faisant la différence de ces deux égalités, on obtient : $d\mu_1 = d\mu_2$.

Or :
$$d\mu_1 = V_{m1} dp - S_{m1} dT$$
$$d\mu_2 = V_{m2} dp - S_{m2} dT \ ;$$

d'où :
$$V_{m1} dp - S_{m1} dT = V_{m2} dp - S_{m2} dT.$$

Soit :
$$dp(V_{m2} - V_{m1}) = dT(S_{m2} - S_{m1})$$

$V_{m2} - V_{m1}$ représente la différence des volumes molaires des deux phases 1 et 2 ;

$S_{m2} - S_{m1}$ correspond à la différence des entropies molaires des deux phases :
$$S_{m2} - S_{m1} = \Delta S_{1 \to 2} = \frac{\Delta H_{1 \to 2}}{T}.$$

D'où la **relation de Clapeyron**[1] :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \to 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}.$$

1. La relation de Clapeyron n'est pas une connaissance exigible aux concours.

Propriété 8

La **relation de Clapeyron** s'écrit :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \to 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

ΔH enthalpie molaire de changement d'état du corps pur B de la phase 1 à la phase 2 ($J \cdot mol^{-1}$)
V_m volume molaire du corps pur B ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
p pression (Pa)
T température (K)

Cette relation donne la pente de la courbe de changement d'état en fonction de la température, de l'enthalpie molaire de changement d'état et de la différence des volumes molaires des deux phases envisagées.

Copyrighted material

Application 2 **Pente de la courbe de fusion de l'eau**

a) Déterminer la pente de la courbe de fusion de l'eau au voisinage de 273 K, 1 bar.

b) Sous quelle pression, la glace fond-elle à -1 °C ?

Données :

$\Delta_{fus}H^0(H_2O, s) = 6\ 010\ J \cdot mol^{-1}$.

Masses volumiques : $\rho_{eau} = 1{,}00\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{glace} = 0{,}92\ g \cdot cm^{-3}$.

Masse molaire de l'eau : $M = 18{,}02\ g \cdot mol^{-1}$.

Solution

a) Il faut utiliser la relation de Clapeyron appliquée au changement d'état :

$$H_2O(s) = H_2O(\ell)\ ;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T(V_{m,\,eau} - V_{m,\,glace})}.$$

Le volume molaire est $V_m = \dfrac{M}{\rho}$.

Application numérique :

$$V_{m,\,eau} = \frac{18{,}02 \cdot 10^{-3}\ (kg \cdot mol^{-1})}{1\ 000\ (kg \cdot m^{-3})} = 18{,}02 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}\ ;$$

$$V_{m,\,glace} = \frac{18{,}02 \cdot 10^{-3}\ (kg \cdot mol^{-1})}{920\ (kg \cdot m^{-3})} = 19{,}60 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}.$$

Au voisinage de 273 K :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{6\ 010}{273(18{,}06 - 19{,}60) \cdot 10^{-6}}$$

$$\mathbf{\frac{dp}{dT} = -1{,}43 \cdot 10^7\ Pa \cdot K^{-1} \approx -143\ bar \cdot K^{-1}}.$$

b) Pour une variation de température de 1 °C, on peut assimiler $\dfrac{dp}{dT}$ et $\dfrac{\Delta p}{\Delta T}$.

D'où $\Delta P = 143$ bar si $\Delta T = -1$ °C.

La glace fond à -1 °C sous une pression de 144 bar.

Copyright Nathan

Méthodes

L'essentiel

✓ La fonction d'état G

- Nous avons défini une nouvelle fonction thermodynamique d'état très utilisée en chimie : **l'enthalpie libre de Gibbs** : $\mathbf{G = H - TS}$.
- **Expression différentielle de G** pour un système fermé de composition variable :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}} dn_B .$$

À cette relation on associe les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

V : volume du système étudié, d'entropie S.

- **L'équation de Gibbs-Helmholtz** relie H, G, T et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T}\right)_p = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p .$$

Les équations sont utilisables avec :

G, H, S ; $\Delta G, \Delta H, \Delta S$; $\Delta_r G, \Delta_r H, \Delta_r S$; $\Delta_r G^0, \Delta_r H^0, \Delta_r S^0$.

✓ Le potentiel chimique

- Le **potentiel chimique** μ_B d'un constituant B est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_{A \neq B}} .$$

Pour un système quelconque : $G = \sum_B n_B \mu_B$.

- **Expressions du potentiel chimique de l'espèce B :**

– B est un gaz à la pression p_B :

$$\mu_B(T, p) = \mu^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p_B}{p^0} ;$$

– B appartient à une solution liquide ou solide à la fraction molaire x_B :

$$\mu_B(T) = \mu^*(T) + RT \ln x_B ;$$

– B est dans une solution diluée à la concentration c_B :

$$\mu_B(T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0} .$$

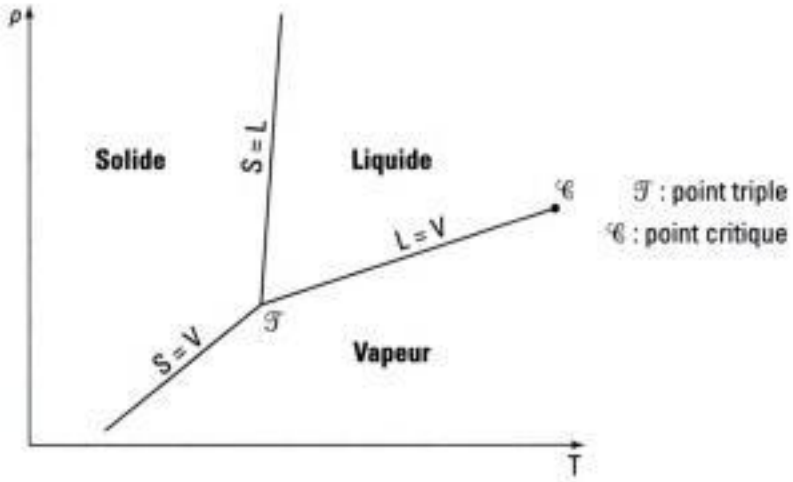
Lorsqu'une espèce pure est présente dans deux phases différentes et **en équilibre** dans ces phases, son potentiel chimique est le même quelle que soit la phase.

B est en équilibre dans les phases α et β : $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$.

Copyrighted material

✓ Diagramme d'état du corps pur

- Pour un corps pur quelconque, un diagramme d'état $p = f(T)$ a l'allure suivante :



équilibre $S = L$: courbe de fusion ;
équilibre $S = V$: courbe de sublimation ;
équilibre $L = V$: courbe de vaporisation.

- Chaque changement de phase met en jeu un transfert thermique mesuré par l'**enthalpie de changement d'état** :

équilibre $S = L$: $\Delta_{fus}H$, enthalpie de fusion ;
équilibre $S = V$: $\Delta_{sub}H$, enthalpie de sublimation ;
équilibre $L = V$: $\Delta_{vap}H$, enthalpie de vaporisation.

- Équation de Clapeyron relative au changement d'état d'un corps pur, sous deux phases 1 et 2 :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \to 2}}{T(V_{m,2} - V_{m,1})}.$$

Copyrighted Material

Mise en œuvre

Méthode

Comment relier le potentiel chimique aux équilibres de phases du corps pur ?

→ Savoir faire

❶ Exprimer le potentiel chimique du corps pur B sous ses différentes états.

- B est à l'état solide : $\mu_B(T, p) \approx \mu_B^*(T, p^0) \approx \mu_B^*(T)$.
- B est à l'état liquide : $\mu_B(T, p) \approx \mu_B^*(T, p^0) \approx \mu_B^*(T)$.

Pour ces deux états condensés, la pression a peu d'influence et le potentiel chimique standard ne dépend que de T :

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*(T)}{\partial T}\right)_p = -S_B^* \text{ : entropie molaire du corps pur B.}$$

- B est à l'état gazeux :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p_B}{p^0} \text{ ; } p_B \text{ pression de vapeur.}$$

❷ Étudier l'équilibre liquide-vapeur : $B(\ell) = B(g)$, on a $\mu_{B,\ell} = \mu_{B,g}$.

La pression de vapeur de B correspond à sa pression de vapeur saturante à la température de l'équilibre.

$$\mu_{B,\ell}^* = \mu_{B,g}^0 + RT \ln \frac{p_{B,sat}}{p^0}.$$

❸ Étudier l'équilibre solide-vapeur : $B(s) = B(g)$, on a $\mu_{B,s} = \mu_{B,g}$.

La pression de vapeur de B correspond à sa pression de sublimation à la température de l'équilibre.

$$\mu_{B,s}^* = \mu_{B,g}^0 + RT \ln \frac{p_{B,sub}}{p^0}.$$

→ Application

a) Pression de sublimation du diiode

Déterminer, à l'aide des données suivantes, la pression de sublimation du diiode à 298,15 K.

Données : $\mu^*(I_2, s) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu^0(I_2, g) = 19{,}38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

b) Pression de vapeur saturante de l'eau oxygénée

Déterminer la pression de vapeur saturante de l'eau oxygénée à l'aide des données suivantes, à 298,15 K.

Données : $\mu^*(H_2O_2, \ell) = -306{,}67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu^0(H_2O_2, g) = -298{,}05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Copyrighted material

Solution

a) Pression de sublimation du diiode

Un équilibre de sublimation correspond à la présence du corps pur solide et de sa vapeur.

$$I_2(s) = I_2(g).$$

L'état standard du diiode est le solide à 298,15 K.

❶ $\mu(I_2, s) = \mu^*(I_2, s)$.

Pour le diiode gazeux, l'état standard serait le gaz sous la pression standard de 1 bar.

❷ Sous la pression p_{sub} : $\mu(I_2, g) = \mu^0(I_2, g) + RT \ln \frac{p_{sub}}{p^0}$.

❸ Les deux phases du corps pur diiode sont en équilibre, d'où :

$$\mu^*(I_2, s) = \mu^0(I_2, g) + RT \ln \frac{p_{sub}}{p^0}.$$

Application numérique :

$0 = 19\ 380 + 8{,}314 \times 298{,}15 \ln \frac{p_{sub}}{p^0}$;

d'où : $\boldsymbol{p_{sub} = 4 \cdot 10^{-4}\ \text{bar}}$.

b) Pression de vapeur saturante de l'eau oxygénée

L'équilibre entre un liquide et sa vapeur donne naissance à un équilibre de vaporisation caractérisé par une pression de vapeur saturante.

$$H_2O_2(\ell) = H_2O_2(v).$$

À 298,15 K, l'état standard de l'eau oxygénée est l'état liquide.

❶ $\mu(H_2O_2, \ell) = \mu^*(H_2O_2, \ell)$.

Pour l'eau oxygénée vapeur, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu(H_2O_2, g) = \mu^0(H_2O_2, g) + RT \ln \frac{p_{H_2O_2, sat}}{p^0}.$$

❸ L'équilibre physique de vaporisation se traduit par :

$$\mu(H_2O_2, \ell) = \mu(H_2O_2, g) \ ;$$

soit :

$$\mu^*(H_2O_2, \ell) = \mu^0(H_2O_2, g) + RT \ln \frac{p_{H_2O_2, sat}}{p^0}.$$

Application numérique :

$-306\ 670 = -298\ 050 + 8{,}314 \times 298{,}15 \ln \frac{p_{H_2O_2, sat}}{p^0}$;

d'où : $\boldsymbol{p_{H_2O_2, sat} = 3{,}1 \cdot 10^{-2}\ \text{bar}}$.

Copyrighted material

Exercices

Q.C.M.

Ex. 1 Mélange de gaz

On mélange, à température T et pression p constantes, des volumes égaux V de gaz différents A_1 (n mole) et A_2 (n mole), le système étant isolé. La variation d'entropie ΔS entre l'état initial et l'état final vaut :

a) $2nR$;

b) $-2nR$;

c) 0 ;

d) $2nR \ln 2$;

e) ne peut pas être calculée.

Ex. 2 Grandeur constante

Dans la transformation décrite dans l'exercice 1, parmi les grandeurs ΔU, ΔH et ΔG, lesquelles sont nulles ?

a) Elles sont toutes nulles.

b) $\Delta U = 0$; ΔH et ΔG non nuls.

c) $\Delta U = \Delta H = 0$; ΔG non nul.

d) Aucune n'est nulle.

e) $\Delta G = 0$; ΔH et ΔU non nuls.

Niveau 1

Ex. 3 Surfusion de l'eau

Des gouttelettes d'eau (ℓ) peuvent être maintenues à l'état liquide à des températures voisines de -40 °C. Ces gouttelettes sont instables et par suite d'un phénomène de nucléation tendent à se transformer en glace (s). Envisageons 1 g d'eau (ℓ) à -40 °C dans une enceinte thermiquement isolée, soumise à la pression atmosphérique p^0 : cette eau se transforme spontanément en glace.

Calculer :

a) la température finale de la goutte ;

b) la variation d'entropie de la goutte.

Données :

$\Delta_{fus}H^0(H_2O, s) = 6\ 008\ J \cdot mol^{-1}$;

$C^0_{p,m}(H_2O, s) = 38\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$C^0_{p,m}(H_2O, \ell) = 76\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

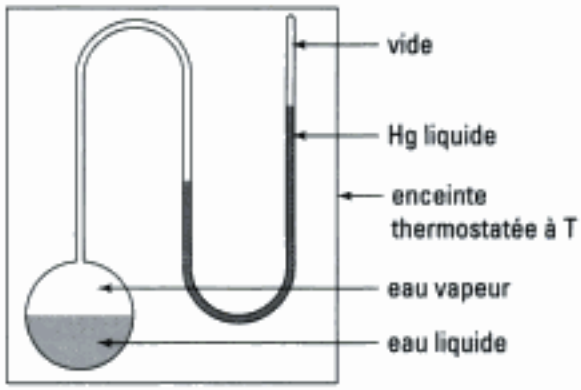
Ex. 4 Pression de vapeur saturante de l'eau

On peut mesurer avec précision la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. Naturellement à 373,15 K, $p_{H_2O} = 101\ 325$ Pa.

La valeur à 25 °C peut être déduite de la donnée des potentiels chimiques de l'eau sous ces deux états.

$\mu^*_\ell(298{,}15) = -237{,}178\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\mu^0_v(298{,}15) = -228{,}589\ kJ \cdot mol^{-1}$.



a) Déduire de ces données p_{H_2O} à 298,15 K.

b) La pression de vapeur saturante de l'eau est une fonction de la température du type :

$$\ln \frac{p_{H_2O}}{p^0} = A + \frac{B}{T}.$$

Déterminer A et B.

c) Quelle est la pression de vapeur saturante de l'eau à 50 °C ?

Ex. 5 Déterminations de grandeurs caractéristiques grâce aux potentiels chimiques

1) Solubilité du diiode en solution aqueuse

a) Quels sont les deux états de référence à considérer ?

b) On donne :

$\mu^*(I_2, s) = 0\ J \cdot mol^{-1}$;

$\mu^0(I_2, aq) = +16{,}43\ kJ \cdot mol^{-1}$.

En déduire la solubilité du diiode en solution aqueuse saturée à 25 °C.

2) Pression de vapeur du dibrome

Vous avez déjà remarqué les lourdes vapeurs de dibrome qui s'échappent du flacon lorsque vous ouvrez, sous la hotte, un flacon de dibrome liquide.

a) Quels sont les deux états de référence à envisager ?

b) On donne :

$\mu^*(Br_2, \ell) = 0\ J \cdot mol^{-1}$;

$\mu^0(Br_2, g, p^0) = +3\ 138\ J \cdot mol^{-1}$.

En déduire p_{Br_2} à 25 °C.

Copyrighted material

Niveau 2

Ex. 6 La transformation : $Fe_\alpha \rightleftharpoons Fe_\gamma$

Les masses volumiques du fer α et du fer γ valent respectivement 7,571 et 7,633 $g \cdot cm^{-3}$ à leur température de transformation (910 °C sous 1 bar).
L'enthalpie de changement d'état $Fe_\alpha = Fe_\gamma$ vaut 900 $J \cdot mol^{-1}$ à 910 °C et 1 665 $J \cdot mol^{-1}$ à 827 °C.

a) Exprimer $\Delta_{tr}H$ comme une fonction affine de T dans le domaine de température envisagé.

b) En supposant que $V_\alpha - V_\gamma$ reste constant, calculer la pression pour laquelle les deux formes du fer coexistent à 827 °C.

Données : $M(Fe) = 55{,}85\ g \cdot mol^{-1}$.

Ex. 7 Au sujet du benzène

Les pressions de vapeur au-dessus du benzène solide et liquide sont regroupées dans le tableau suivant.

T/K	260,93	269,26	278,68	305,37	333,15	349,82
p/bar	0,012 7	0,024 2	0,047 8	0,175	0,522	0,911

Le point triple du benzène est à 278,68 K.

Calculer :

a) l'enthalpie de vaporisation du benzène ;

b) l'enthalpie de sublimation du benzène ;

c) la température d'ébullition du benzène sous 1 bar.

On supposera que la vapeur de benzène se comporte comme un gaz parfait et que

$$V_{m,\,gaz} \gg V_{m,\,liquide} \text{ ou } V_{m,\,solide}.$$

Ex. 8 Étude de la vapeur de zinc

La pression de vapeur du zinc au-dessus du zinc liquide est donnée par la relation :

$$\ln p = -\frac{15\,375}{T} - 1{,}274 \ln T + 22{,}055$$

avec p en bar et T en Kelvin.
En déduire l'enthalpie de vaporisation molaire à 1 000 K.

Indications

Ex. 1 et **Ex. 2**

Donner l'expression de l'enthalpie libre du système $G = \sum n_B \mu_B$, avant et après mélange.

$\Delta_{mél} S = -\dfrac{d\Delta_{mél} G}{dT}$.

Rappel de la loi de Joule pour un gaz parfait : U et H ne dépendent que de T.

Ex. 3

Faire un bilan enthalpique : l'eau liquide à −40 °C donne l'eau liquide à 0 °C et une partie de cette eau se transforme en glace à 0 °C.
La variation d'enthalpie totale est nulle.

Pour l'entropie, il faut calculer l'entropie de chaque transformation et ensuite sommer.

Ex. 4

Exprimer les potentiels chimiques de l'eau liquide pure, puis celui de la vapeurs, les égaler : on en déduit p_{H_2O}.

Ex. 6

$V^*_\alpha = \dfrac{M(Fe)}{\rho^*_\alpha}$; M en $kg \cdot mol^{-1}$

et ρ^* en $kg \cdot m^{-3}$, d'où V^* en $m^3 \cdot mol^{-1}$.

Ex. 8

Utiliser la relation de Clapeyron ; négliger $V_{m,\,liquide}$ devant $V_{m,\,gaz}$; intégrer entre la pression $p^0(T^*_{éb})$ et $p(T)$.

On pose $\Delta H = A + BT$; A et B constantes.

Copyrighted material

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

Toutes les réponses étant différentes, une seule est exacte.

Avant mélange : $G_1 = n\left(\mu_1^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}\right) + n\left(\mu_2^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}\right)$.

Après mélange, la pression du mélange reste égale à p, mais la pression partielle de chaque gaz devient $\frac{p}{2}$:

$$G_2 = n\left(\mu_1^0 + RT \ln \frac{p}{2p^0}\right) + n\left(\mu_2^0 + RT \ln \frac{p}{2p^0}\right).$$

$\Delta_{mél}G = G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{1}{2} + nRT \ln \frac{1}{2} = -2nRT \ln 2 < 0$.

$\Delta_{mél}S = -\frac{d\Delta_{mél}G}{dT} = 2nR \ln 2 > 0$.

***Réponse exacte* : d).**

Exercice 2

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température absolue T, or au cours du mélange celle-ci n'a pas changé.
Donc U et H restent constantes avec comme conséquence : $\Delta U = \Delta H = 0$.
En revanche ΔG est négatif.
***Réponse exacte* : c).**

Exercices de niveau 1

Exercice 3

a) Il faut envisager deux transformations :

$$1 \text{ g d'eau}(\ell) \text{ à } -40\ ^\circ\text{C} \rightarrow 1 \text{ g d'eau}(\ell) \text{ à } 0\ ^\circ\text{C} \quad (\Delta H_1)$$
$$m \text{ g d'eau}(\ell) \text{ à } 0\ ^\circ\text{C} \rightarrow m \text{ g d'eau(s) à } 0\ ^\circ\text{C} \quad (\Delta H_2).$$

La transformation étant adiabatique : $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$.

$\Delta H_1 = C^0_{p,m}(H_2O, \ell) \times \frac{1}{18} \times (0 - (-40)) = 168{,}9$ J ;

$\Delta H_2 = \frac{m}{18} \times [-\Delta_{fus}H^0(H_2O, s)] = -333{,}8m$ J ;

d'où : $\boldsymbol{m = 0{,}5}$ **g**.

À la fin de la surfusion, la température est 0 °C ; il y a coexistence de 0,5 g de glace et de 0,5 g d'eau.

Copyrighted material

b) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC^0_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{18} \times \frac{-\Delta_{fus}H^0(H_2O, s)}{T_2}$

avec $T_2 = 273$ K et $T_1 = 233$ K.

$$\mathbf{\Delta S} = \frac{1}{18} \times 76 \times \ln \frac{273}{233} - \frac{0,5}{18} \times \frac{6\ 008}{273} = \mathbf{0,057\ J \cdot K^{-1}}.$$

Une transformation spontanée se traduit par une augmentation de l'entropie du système.

Exercice 4

Appliquer la *Méthode* de ce chapitre.

a) L'eau liquide à la température T et l'eau vapeur à la température T sous la pression p_{H_2O} sont en équilibre dans le ballon, donc leurs potentiels chimiques sont égaux.

Pour l'eau liquide, seule dans sa phase : $\mu_\ell = \mu^*_\ell$.

Pour l'eau vapeur, considérée comme un gaz parfait sous la pression p_{H_2O} :

$$\mu_v = \mu^0_v + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p^0}.$$

D'où, à la température T : $\mu_\ell = \mu_v \Rightarrow \mu^*_\ell = \mu^0_v + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p^0}$.

$$\mathbf{p_{H_2O} = p^0 \exp \frac{\mu^*_\ell - \mu^0_v}{RT}}.$$

Application numérique :

$\mu^*_\ell - \mu^0_v = -8\ 589\ J \cdot mol^{-1}$.

$p_{H_2O} = p^0 \exp \frac{-8\ 589}{8,314 \times 298,15} = 3,127 \cdot 10^{-2} p^0$,

or $p^0 = 1$ bar, donc : $\mathbf{p_{H_2O} = 3,127 \cdot 10^{-2}\ bar}$,

ou $p^0 = \frac{10^5 \times 760}{101\ 325} = 750$ mm de Hg, donc :

$$\mathbf{p_{H_2O} = 23,45\ mm\ de\ Hg}.$$

b) Nous disposons de deux valeurs numériques :

$$\begin{cases} T = 298,15\ K\ ;\ \frac{p_{H_2O}}{p^0} = 3,127 \cdot 10^{-2} \\ T = 373,15\ K\ ;\ \frac{p_{H_2O}}{p^0} = 1 \end{cases}$$

d'où : $A = 13,775$ et $B = -5\ 140,2$ K.

Pour la vapeur d'eau saturante : $\mathbf{\ln \frac{p_{H_2O}}{p^0} = 13,775 - \frac{5\ 140,2}{T}}$.

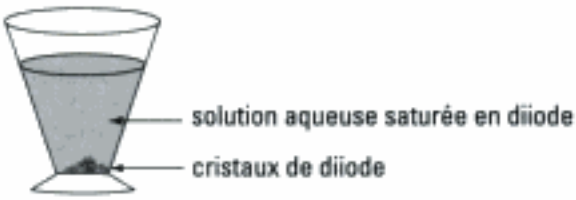
c) À 50 °C = 323,15 K : $\mathbf{p_{H_2O} = 0,119\ bar}$.

Copyrighted material

Exercice 5

Appliquer la *Méthode* de ce chapitre, pour répondre aux questions 1) et 2).

1)



a) Pour l'état solide, l'état de référence est le corps pur solide : le diiode.

Pour la solution, l'état de référence est une solution hypothétique de concentration $c^0 = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se comportant comme une solution idéale.

Pour I_2 solide : $\mu = \mu_S^*$.

Pour I_2 en solution aqueuse : $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{c_{I_2}}{c^0}$.

b) Si le système est à l'équilibre, le potentiel chimique du corps pur diiode est le même dans les deux phases :

$$\mu_S^* = \mu^0 + RT \ln \frac{c_{I_2}}{c^0}, \text{ d'où } \mathbf{c_{I_2} = c^0 \exp \frac{\mu_S^* - \mu^0}{RT}}.$$

Application numérique :

Dans une solution saturée en diiode :

$$\mathbf{c_{I_2}} = c^0 \exp \frac{-16\ 430}{8{,}314 \times 298{,}15} = \mathbf{1{,}32 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}.$$

2)

a) Pour le corps pur dibrome, l'état de référence correspond au liquide qui est un état standard sous p^0.

Pour les vapeurs de dibrome, l'état de référence serait le gaz parfait Br_2 sous la pression standard $p^0 = 0{,}1$ MPa.

b) Le dibrome est présent dans les deux phases donc son potentiel chimique est le même dans les deux phases :

$$\mu(Br_2, \ell, T) = \mu(Br_2, g, T, p_{Br_2})$$

$$\mu_\ell^* = \mu_v^0 + RT \ln \frac{p_{Br_2}}{p^0}, \text{ d'où } p_{Br_2} = p^0 \exp \frac{\mu_\ell^* - \mu_v^0}{RT}.$$

Application numérique :

$$\mathbf{p_{Br_2}} = p^0 \exp \frac{-3\ 138}{8{,}314 \times 298{,}15} = \mathbf{0{,}282\ bar}.$$

Copyrighted material

Exercices de niveau 2

Exercice 6

La phase (1) correspond au fer α ; la phase (2) correspond au fer γ.

a) $\Delta_{tr}H_{\alpha \to \gamma} = A + BT$.

À 1 100 K (827 °C), $\Delta_{tr}H = 1\ 665\ J \cdot mol^{-1}$.

À 1 183 K (910 °C), $\Delta_{tr}H = 900\ J \cdot mol^{-1}$.

D'où : $\mathbf{\Delta_{tr}H_{\alpha \to \gamma} = 11\ 803 - 9{,}217T}$ **en** $\mathbf{J \cdot mol^{-1}}$.

b) Volume molaire et masse volumique sont liés par la relation $V = \dfrac{M}{\rho}$.

D'où : $\Delta V_{\alpha \to \gamma} = M(Fe) \times \left(\dfrac{1}{\rho_\gamma} - \dfrac{1}{\rho_\alpha}\right) = 55{,}85 \cdot 10^{-3} \times \left(\dfrac{1}{7\ 633} - \dfrac{1}{7\ 571}\right)$.

$$\mathbf{\Delta V_{\alpha \to \gamma} = -6 \cdot 10^{-8}\ m^3 \cdot mol^{-1}}.$$

En utilisant la relation de Clapeyron, on obtient : $dp = \dfrac{11\ 803 - 9{,}217T}{-6 \cdot 10^{-8}T}\ dT$.

En intégrant entre $\begin{cases} p^0 = 10^5\ \text{Pa et } p \\ T = 1\ 183\ \text{K et } T = 1\ 100\ \text{K}, \end{cases}$

$$\int_{10^5}^{p} dp = -1{,}97 \cdot 10^{11} \int_{1\ 183}^{1\ 100} \frac{dT}{T} + 1{,}536 \cdot 10^8 \int_{1\ 183}^{1\ 100} dT.$$

D'où : $\mathbf{p = 1{,}581\ 6 \cdot 10^9\ Pa}$ **, soit 15 815 bar.**

Exercice 7

a) Soit l'équilibre physique de changement d'état :

benzène(liquide) = benzène(vapeur).

La relation de Clapeyron fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_{m,\,gaz} - V_{m,\,liquide})}.$$

Négligeons le volume molaire du liquide devant celui de la vapeur : $V_{m,\,gaz} = \dfrac{RT}{p}$, on obtient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H \cdot p}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Intégrons cette relation entre $p_{\mathcal{T}} = 0{,}047\ 8$ bar, $T_{\mathcal{T}} = 278{,}68$ K, et le point courant p, T, $(T > 278{,}68\ K)$.

Forme intégrée : $\ln \dfrac{p_{sat}}{p_{\mathcal{T}}} = \dfrac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\dfrac{1}{T_{\mathcal{T}}} - \dfrac{1}{T}\right)$;

D'où : $$\mathbf{\ln p_{sat} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln p_{\mathcal{T}} + \frac{\Delta_{vap}H}{RT_{\mathcal{T}}}}.$$

$\ln p$ est donc une fonction affine de $\dfrac{1}{T}$ de pente $-\dfrac{\Delta_{vap}H}{R}$.

Copyrighted material

$\frac{10^3}{T}$	3,588	3,275	3,002	2,859
$\ln p_{sat}$	−3,041	−1,743	−0,650	−0,093

Une analyse de régression linéaire fournit : $\ln p_{sat} = -\frac{4{,}046 \cdot 10^3}{T} + 11{,}49$.

$-\frac{\Delta_{vap}H}{R} = -4{,}046 \cdot 10^3$ (coefficient de corrélation $r = 0{,}999\ 92$)

d'où : $\mathbf{\Delta_{vap}H = +33{,}64\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

b) On peut reprendre le même calcul avec la sublimation ; ($T < 278{,}68$ K) :

$$\ln p_{sub} = -\frac{\Delta_{sub}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln p_{\mathcal{T}} + \frac{\Delta_{sub}H}{RT_{\mathcal{T}}},$$

$10^3/T$	3,832	3,714
$\ln p_{sub}$	−4,366	−3,721

D'où : $\ln p_{sub} = -\frac{5\ 466}{T} + 16{,}58$.

$\ln p_{sub}$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-5\ 466 = -\frac{\Delta_{sub}H}{R}$;

d'où : $\mathbf{\Delta_{sub}H = +45{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

c) Si $p_{sat} = 1$ bar, alors $T = T^*_{éb}$ (benzène, liquide).

D'où : $0 = -\frac{4\ 046}{T^*_{éb}} + 11{,}49$, soit $\mathbf{T^*_{éb} = 352{,}1\ K}$.

Exercice 8

Nous pouvons utiliser la relation de Clapeyron sous la forme $\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$ avec $\Delta_{vap}H = A + BT$; d'où :

$$\frac{dp}{p} = \frac{A}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} + \frac{B}{R} \cdot \frac{dT}{T}.$$

On peut intégrer cette relation entre le point courant p et T et $p = p^0 = 1$ bar avec $T = T^*_{éb}(Zn, \ell)$, soit :

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T^*_{éb}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{B}{R}(\ln T - \ln T^*_{éb})$$

d'où : $\ln p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R}\ln T + \frac{A}{RT^*_{éb}} - \frac{B}{R}\ln T^*_{éb}$.

En identifiant les coefficients avec la relation expérimentale, on obtient :

$-\frac{A}{R} = -15\ 375$, d'où $A = 127\ 827\ J \cdot mol^{-1}$;

$\frac{B}{R} = -1{,}274$, d'où $B = -10{,}59\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Soit : $\mathbf{\Delta_{vap}H(Zn, \ell) = 127\ 827 - 10{,}59T\ en\ J \cdot mol^{-1}}$.

À 1 000 K : $\mathbf{\Delta_{vap}H(Zn, \ell) = 117\ 237\ J \cdot mol^{-1}}$.

Copyrighted material

CHAPITRE

2 Grandeurs standard

Introduction

Après avoir défini dans le premier chapitre une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G, nous allons utiliser ses propriétés et ses relations avec les autres grandeurs thermodynamiques, en particulier l'enthalpie H et l'entropie S, pour étudier leurs variations au cours d'une transformation chimique. Nous mettrons ainsi en évidence les grandeurs de réaction $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$ ainsi que les grandeurs standard de réaction associées $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$.

Plan du chapitre 2

A. Grandeurs standard relatives à un constituant 30
1. Notion d'état standard 30
2. Enthalpie molaire standard H_B^0 30
3. Entropie molaire standard S_B^0 31
4. Potentiel chimique standard μ_B^0 34
B. Grandeurs standard de réaction 34
1. Grandeurs standard de formation $\Delta_f X^0$ 34
2. Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0$ 35
3. Relations entre les grandeurs standard de réaction 37
4. Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction 38
5. Discontinuités de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ lors d'un changement d'état physique d'un composé 38
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 42
Énoncés des exercices 44
Solutions des exercices 46

Copyrighted material

A. Grandeurs standard relatives à un constituant

A.1. Notion d'état standard

La notion d'état standard, déjà développée dans le cours de première année, précise l'état physique le plus stable d'un constituant. Nous résumons les différents états standard dans le tableau suivant :

État d'agrégation	État standard correspondant
Gaz	Gaz parfait sous la pression standard : $p^0 = 10^5$ Pa = 1 bar.
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous la pression standard : $p^0 = 1$ bar.
Solution liquide ou solide	
• cas du solvant	• Corps pur liquide ou solide correspondant sous $p^0 = 1$ bar.
• cas du soluté	• Solution infiniment diluée ayant les propriétés d'une solution hypothétique : – de molalité[1] $m^0 = 1$ mol par kg de solvant ; – de concentration volumique molaire $C^0 = 1$ mol par litre de solution.

1. **Molalité m_B de l'espèce B dans une solution :** quantité de matière B divisée par la masse de solvant S : $m_B = \frac{n_B}{m_S}$.

A.2. Enthalpie molaire standard H_B^0

À chaque corps pur simple (un seul type d'atomes) ou composé (plusieurs atomes différente) B, on associe une enthalpie molaire standard H_B^0 exprimée en $J \cdot mol^{-1}$. H_B^0 est une grandeur intensive[2].

2. Une grandeur intensive ne dépend pas, pour être définie, de la quantité de matière contenue dans une partie du système.

Définition 1

Par convention, **quelle que soit la température**, l'enthalpie molaire standard H_B^0 d'un corps pur simple B **dans son état standard** est prise égale à $0\ J \cdot mol^{-1}$.

Les tables de thermochimie fournissent ainsi les enthalpies molaires standard de nombreux corps purs simples ou composés, d'ions mono ou polyatomiques.

Exemples :

• Corps pur simple : à 298 K, l'état standard du dibrome est l'état liquide : $H^0(Br_2) = 0{,}00\ J \cdot mol^{-1}$. En revanche, à l'état gazeux sous p^0 : $H^0(Br_2, g) = +30{,}71\ kJ \cdot mol^{-1}$ et, en solution, pour $m^0 = 1\ mol \cdot kg^{-1}$: $H^0(Br_2, aq) = -0{,}92\ kJ \cdot mol^{-1}$.

• Corps pur composé : à 298 K, l'éthanol est un liquide :

$H^0(C_2H_5OH) = -227{,}63\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Pour (C_2H_5OH, g) sous p^0 : $H^0 = -235{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Copyrighted material

A.3. Entropie molaire standard S_B^0

L'entropie est une fonction d'état qui a été étudiée dans le cours de Physique de première année. Avant d'introduire l'entropie molaire standard, rappelons sa définition.

A.3.1 – Le Second Principe de la thermodynamique

Ce principe postule l'existence d'une fonction d'état appelée **entropie**, notée **S**, possédant les propriétés suivantes :

• L'entropie est une **grandeur extensive** : si un système (Σ) est divisé en deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2) d'entropies respectives S_1 et S_2, alors :

$$(\Sigma) = (\Sigma_1) \cup (\Sigma_2) \Leftrightarrow S = S_1 + S_2$$

• Au cours de toute transformation infinitésimale, la variation élémentaire d'entropie de S est la somme de deux termes :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$: variation élémentaire d'entropie due au transfert de chaleur avec l'extérieur ;
$\delta_i S$: variation élémentaire d'entropie créée à l'intérieur du système.

• Pour une transformation élémentaire $\delta_i S \geqslant 0$.

• Pour une transformation élémentaire réversible, le système restant en équilibre : $\delta_i S = 0$.

• Pour une transformation élémentaire irréversible, donc réelle, $\delta_i S > 0$.

• ***Définition de l'entropie à partir du transfert de chaleur***

Lors d'une transformation monotherme à la température T_e, température du milieu extérieur, la variation élémentaire d'entropie s'écrit :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_e}$$

δQ : transfert thermique élémentaire avec le milieu extérieur.

A.3.2 – Le principe de Nernst

Les mesures calorimétriques effectuées sur les corps purs simples ou composés permettent d'obtenir les valeurs de leurs capacités calorifiques molaires à pression constante $C_{p,m}^0$ dans les conditions standard.

Or $\delta Q_p = C_{p,m}^0 \, dT$ pour une mole de composé.

Si nous envisageons une transformation réversible, on obtient alors la relation :

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}^0}{T} \, dT$$

Pour les corps purs, il est nécessaire de fixer une origine à l'entropie : ceci est postulé dans le **Troisième Principe de la thermodynamique** ou **principe de Nernst**.

Au voisinage du zéro absolu, pratiquement tous les composés sont cristallisés selon des structures régulières et uniformes dans lesquelles l'absence de désordre et d'agitation thermique suggère une entropie nulle.

Copyrighted material

Définition 2

Principe de Nernst :
Au zéro absolu, 0 K, tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle :

$$S_B^0(0\ K) = 0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}.$$

Conséquences :

- **À 298,15 K, tous les composés ont une entropie positive.**
- L'entropie, mesurant le degré d'ordre d'un système, croît lorsque l'on passe de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux.

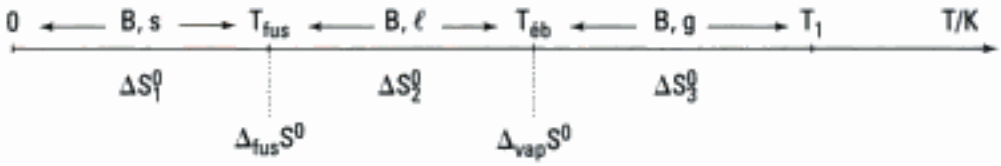
Exemples :

Corps pur	État d'agrégation	$S_B^0(298{,}15\ K)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
diamant	solide	2,439
argent	solide	42,7
eau	liquide	69,9
argon	gaz	154,7
dioxyde de carbone	gaz	213,6

A.3.3 – Calcul de l'entropie molaire standard d'un corps pur

D'après le principe de Nernst, on peut déterminer l'entropie molaire standard d'un corps pur en prenant comme origine l'entropie nulle à 0 K. Pour la calculer, on envisage une suite de transformations réversibles faisant passer ce corps pur de la température 0 K à la température T_1.

Par exemple pour un corps pur gazeux à T_1 :



$$\boxed{S_B^0(T_1) - S_B^0(0) = \Delta S_1^0 + \Delta_{fus}S^0 + \Delta S_2^0 + \Delta_{vap}S^0 + \Delta S_3^0}$$

$\Delta S_1^0 = \int_0^{T_1} \frac{C_{p,m}^0(B, s)}{T}\, dT$; $C_{p,m}^0(B, s)$ est la capacité thermique molaire à pression constante de B solide.

$\Delta_{fus}S^0 = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T_{fus}}$; la fusion s'effectue à T_{fus} et met en jeu l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{fus}H^0$.

$\Delta S_2^0 = \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{C_{p,m}^0(B, \ell)}{T}\, dT$; $C_{p,m}^0(B, \ell)$, capacité thermique molaire à pression constante de B liquide.

$\Delta_{vap}S^0 = \frac{\Delta_{vap}H^0}{T_{éb}}$; la vaporisation du corps pur B liquide sous p^0 le transforme en un gaz parfait sous p^0 et met en jeu l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{vap}H^0$ à $T_{éb}$.

Copyrighted material

$\Delta S_3^0 = \int_{T_{éb}}^{T_1} \frac{C_{p,m}^0(B, g)}{T} dT$; $C_{p,m}^0(B, g)$ capacité thermique molaire à pression constante (p^0) de B gazeux.

La seule difficulté expérimentale, mais non la moindre, est d'obtenir la variation de $C_{p,m}^0$ avec la température. Nous présentons sur la figure 1 l'allure de la courbe donnant le $C_{p,m}^0$ du butane en fonction de la température.

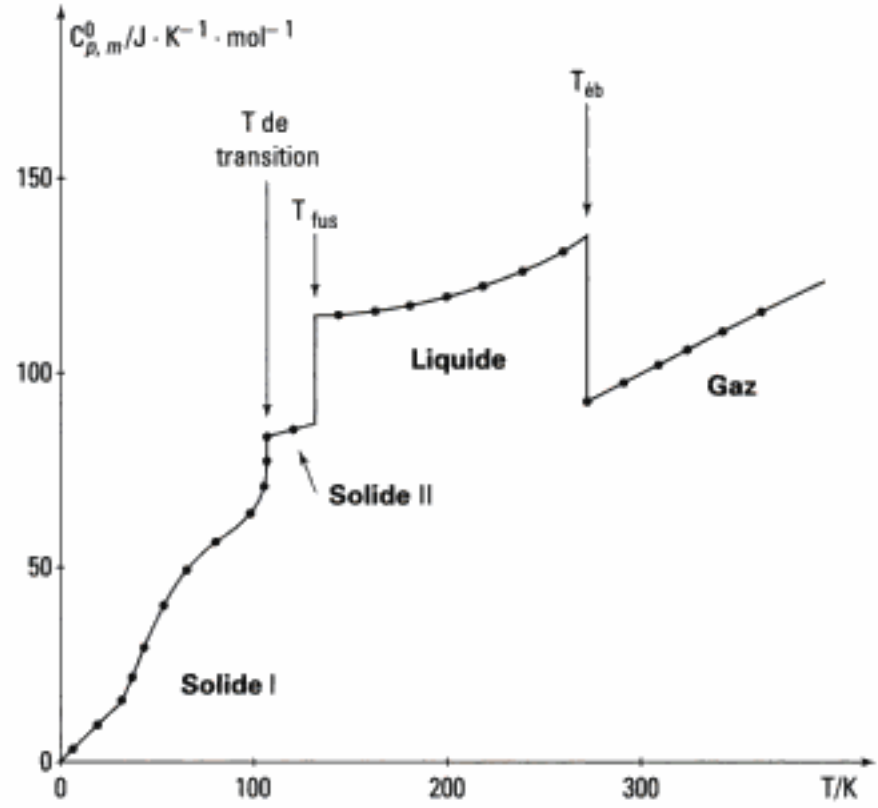


Fig. 1 – Capacité thermique molaire du butane sous la pression standard p^0 en fonction de la température.

Le butane existe à l'état solide sous deux formes cristallines en équilibre à la température de transition.

Des discontinuités sur la courbe apparaissent lors des changements d'état physique.

Les calculs montrent que $\mathbf{S^0(C_4H_{10}, g, 298, 15\ K) = 309{,}90\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

A.3.4 – Signification statistique de l'entropie

On introduit, en thermodynamique statistique, l'entropie par la propriété suivante :

Propriété 1

L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système. Plus l'entropie du système augmente et plus le désordre augmente.

Cette caractéristique est naturellement vérifiée par les corps purs.

Exemple :

On trouve dans les tables de thermochimie :

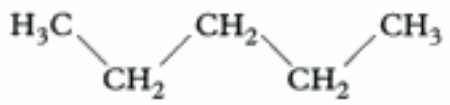
$S^0(C_5H_{12}, \ell, 298\ K) = 348{,}4\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; C_5H_{12} : pentane.

$S^0(C_5H_{10}, \ell, 298\ K) = 292{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; C_5H_{10} : cyclopentane.

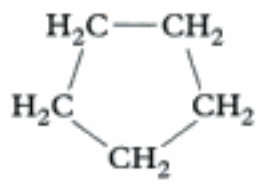
Copyrighted material

Cette différence d'entropie entre deux hydrocarbures est liée à la géométrie des deux molécules considérées.

Alors qu'une infinité de conformations sont possibles pour le pentane, le cyclopentane forme un cycle légèrement tendu dans lequel les atomes gardent des positions bien définies les unes par rapport aux autres.



Une conformation du pentane



Une conformation du cyclopentane

Le cyclopentane possède moins de degrés de liberté que le pentane, son entropie est ainsi plus faible que celle du pentane.

A.4. Potentiel chimique standard μ_B^0

Définition 3

Le potentiel chimique standard μ_B^0 d'un corps pur B à l'état standard est défini par la relation :

$$\mu_B^0 = H_B^0 - TS_B^0$$

μ_B^0 potentiel chimique standard de l'espèce B ($J \cdot mol^{-1}$)
H_B^0 enthalpie molaire standard de l'espèce B ($J \cdot mol^{-1}$)
S_B^0 entropie molaire standard de l'espèce B ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Cette définition est cohérente pour un corps pur composé (plusieurs types d'atomes). En revanche, elle devient incohérente pour un corps pur simple dans l'état standard pour lequel on a, par convention, $\mu_B^0 = 0\ J \cdot mol^{-1}$. Il faudrait alors prendre pour tout corps pur simple une entropie de formation $S_B^0 = 0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ pour que μ_B^0 soit nul quelle que soit T.

B. Grandeurs standard de réaction

B.1. Grandeurs standard de formation $\Delta_f X^0$

B.1.1 – Réaction de formation

Il s'agit de l'équation bilan correspondant à la formation d'une mole d'un corps pur composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard.

Exemples[1] :

- Formation de l'acide sulfurique :

$$H_2(g) + S(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow H_2SO_4(\ell) \qquad (1)$$

- Formation de l'hydrazine :

$$2\,H_2(g) + N_2(g) \rightarrow N_2H_4(\ell) \qquad (2)$$

- Formation de l'oxyde de chrome (III) :

$$2\,Cr(s) + \frac{3}{2}\,O_2(g) \rightarrow Cr_2O_3(s) \qquad (3)$$

1. $H_2(g)$, $S(s)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$, $Cr(s)$ correspondent à l'état standard respectif des éléments H, S, O, N et Cr.

Copyrighted material

B.1.2 – Grandeurs standard de formation

• ***Enthalpie standard de formation*** $\Delta_f H^0$

Définition 4

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T)$ d'un corps pur correspond au **transfert thermique**, à pression constante, **associé à la réaction de formation d'une mole de ce corps pur composé** à partir de ses éléments pris dans leur état standard.

Par suite, l'enthalpie standard de formation d'un **corps simple B** est nulle, à toute température.

Exemples :

$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(H_2SO_4, \ell) = -814{,}0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(N_2H_4, \ell) = +50{,}63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r H_3^0 = \Delta_f H^0(Cr_2O_3, s) = -1\ 130{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

• ***Enthalpie libre standard de formation*** $\Delta_f G^0$

Définition 5

Déterminée par le calcul ou par l'expérience, l'enthalpie libre standard de formation d'un corps pur composé B est l'enthalpie libre standard associée à la réaction de formation d'une mole de corps pur composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard.

Exemples :

$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(H_2SO_4, \ell) = -690{,}1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r G_2^0 = \Delta_f G^0(N_2H_4, \ell) = +149{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r G_3^0 = \Delta_f G^0(Cr_2O_3, s) = -1\ 058 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Propriété 2

Par convention, pour tous les **corps purs simples** pris dans leur état standard :

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f G^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

B.2. Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0$

À toute réaction chimique, explicitée par une équation bilan et traduisant la transformation de réactifs en produits, on associe un certain nombre de grandeurs thermodynamiques standard de réaction $\Delta_r X^0$.

Exemples :

• Réaction (1) :

Combustion du méthanol :

$$2\,CH_3OH(\ell) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

• Réaction (2) :

$$CaO(s) + SO_3(g) \rightarrow CaSO_4(s)$$

Copyrighted material

B.2.1 – Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

Définition 6

L'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$$

$\Delta_r H^0$ enthalpie standard de réaction ($kJ \cdot mol^{-1}$)

ν_B nombre stœchiométrique algébrique de chaque composé B : $\nu_B > 0$ si B est un produit ; $\nu_B < 0$ si B est un réactif.

$\Delta_f H_B^0$ enthalpie standard de formation de chaque composé B ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Exemples :

• Réaction (1) :

$$\Delta_r H_1^0 = 2 \times \Delta_f H^0(CO_2, g) + 4 \times \Delta_f H^0(H_2O, g) - 2 \times \Delta_f H^0(CH_3OH, \ell) - 3 \times \Delta_f H^0(O_2, g)$$

$$\Delta_r H_1^0 = 2 \times (-393{,}51) + 4 \times (-241{,}82) - 2 \times (-238{,}7) - 3 \times (0)$$

$$\mathbf{\Delta_r H_1^0 = -1\ 276{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}}$$ **(réaction exothermique).**

• Réaction (2) :

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(CaSO_4, s) - \Delta_f H^0(CaO, s) - \Delta_f H^0(SO_3, g)$$

$$\Delta_r H_2^0 = -1\ 432{,}7 - (-635{,}5) - (-395{,}7)$$

$$\mathbf{\Delta_r H_2^0 = -401{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}}$$ **(réaction exothermique).**

B.2.2 – Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$

Définition 7

L'enthalpie libre standard d'une réaction $\Delta_r G^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r G^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^0$$

$\Delta_r G^0$ enthalpie libre standard de réaction ($kJ \cdot mol^{-1}$)

ν_B nombre stœchiométrique algébrique de chaque composé B

$\Delta_f G_B^0$ enthalpie libre standard de formation de chaque composé B ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Exemples :

• Réaction (1) :

$$\Delta_r G_1^0 = 2 \times \Delta_f G^0(CO_2, g) + 4 \times \Delta_f G^0(H_2O, g) - 2 \times \Delta_f G^0(CH_3OH, \ell) - 3 \times \Delta_f G^0(O_2, g)$$

$$\Delta_r G_1^0 = 2 \times (-394{,}36) + 4 \times (-228{,}59) - 2 \times (-166{,}4) - 3 \times (0)$$

$$\mathbf{\Delta_r G_1^0 = -1\ 370{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

• Réaction (2) :

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_f G^0(CaSO_4, s) - \Delta_f G^0(CaO, s) - \Delta_f G^0(SO_3, s)$$

$$\Delta_r G_2^0 = -1\ 320{,}3 - (-604{,}2) - (-371{,}1)$$

$$\mathbf{\Delta_r G_2^0 = -345\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

Copyrighted material

B.2.3 – Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$

Définition 8

L'entropie standard d'une réaction $\Delta_r S^0$ est définie par la relation :

$$\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$$

$\Delta_r S^0$ entropie standard de réaction ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

ν_B nombre stœchiométrique algébrique de chaque composé B

S_B^0 entropie molaire standard de chaque composé B ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Exemples :

• Réaction (1) :

$\Delta_r S_1^0 = 2 \times S^0(CO_2, g) + 4 \times S^0(H_2O, g) - 2 \times S^0(CH_3OH, \ell) - 3 \times S^0(O_2, g)$

$\Delta_r S_1^0 = 2 \times 213{,}6 + 4 \times 188{,}7 - 2 \times 127 - 3 \times 205{,}0$

$$\mathbf{\Delta_r S_1^0 = +313\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}.}$$

• Réaction (2) :

$\Delta_r S_2^0 = S^0(CaSO_4, s) - S^0(CaO, s) - S^0(SO_3, s)$

$\Delta_r S_2^0 = 107 - 40 - 256{,}6$

$$\mathbf{\Delta_r S_2^0 = -189{,}6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}.}$$

Le signe positif [1] ou négatif de $\Delta_r S^0$ est relié à la somme des nombres stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses : $\sum_B \nu_{B,\,gaz}$.

1. Le signe de $\Delta_r S^0$ est une conséquence des valeurs des entropies standard des corps purs : $S^0(g) > S^0(\ell) > S^0(s)$.

Propriété 3

• $\sum_B \nu_{B,\,gaz} > 0$ donc $\Delta_r S^0 > 0$.

• $\sum_B \nu_{B,\,gaz} < 0$ donc $\Delta_r S^0 < 0$.

Réaction (1) : $\sum \nu_{B,\,gaz} = 4 + 2 - 3 = +3$; $\Delta_r S_1^0 = +313\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Réaction (2) : $\sum \nu_{B,\,gaz} = -1$; $\Delta_r S_2^0 = -189{,}6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

B.3. Relations entre les grandeurs standard de réaction

L'équation de Gibbs-Helmholtz liant H, S et G est applicable aux grandeurs standard de réaction.

$$G = H - TS\ ;\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\ ;\ \frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} = -\frac{H}{T^2}.$$

D'où :

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

$$\Delta_r S^0 = -\frac{d\Delta_r G^0}{dT}\ ;\ \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

Dans les exemples pris au paragraphe B.2., les grandeurs utilisées pour calculer $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ des réactions (1) et (2) sont tabulées à $T = 298\ K$ [2].

2. Il faut exprimer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ avec des unités correctes ; $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ en $J \cdot mol^{-1}$ et $\Delta_r S^0$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Copyrighted material

On peut remarquer que :

$$\Delta_r H_1^0 - 298\Delta_r S_1^0 = -1\ 276{,}9 - 298 \times 313 \cdot 10^{-3} = -1\ 370{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= \Delta_r G_1^0(298).$$

$$\Delta_r H_2^0 - 298\Delta_r S_2^0 = -401{,}5 - 298 \times (-189{,}6 \cdot 10^{-3}) = -345\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= \Delta_r G_2^0(298).$$

B.4. Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction

• Pour tout corps pur simple ou composé, la capacité thermique molaire standard à pression constante est définie par :

$$C_p^0(B) = \left(\frac{\partial H_B^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta_f H_B^0}{\partial T}\right)_p.$$

En tenant compte des nombres stœchiométriques algébriques associés aux réactifs et aux produits, on obtient :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d\sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0}{dT} = \sum_B \nu_B \frac{d\Delta_f H_B^0}{dT} = \sum_B \nu_B C_p^0(B) = \Delta_r C_p^0.$$

D'où les **relations de Kirchhoff** :

$$\boxed{\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T)}$$

• L'entropie standard de réaction varie avec la température selon l'équation :

$$\boxed{\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}}$$

• On peut intégrer ces deux relations entre $T = 298\ K$ et la température T, on obtient :

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta_r H^0(T)^1 &= \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T)\, dT \\ \Delta_r S^0(T)^1 &= \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}\, dT \end{aligned}}$$

1. Ces relations de Kirchhoff sont valables dans l'intervalle de température 298 -T, en l'absence de changement d'état physique des réactifs et des produits.

• On en déduit : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$

et $$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

B.5. Discontinuités de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ lors d'un changement d'état physique d'un composé

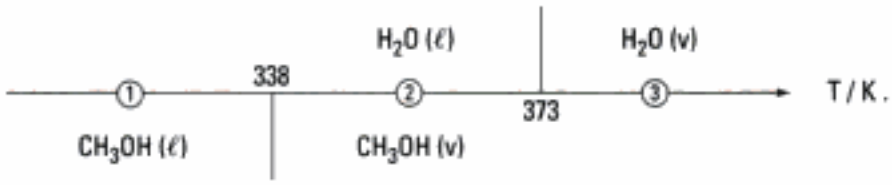
Étudions l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ en fonction de la température. Plutôt que de manipuler des relations, nous allons considérer un cas concret.

Copyrighted material

Considérons la réaction suivante :

$$2\,CH_3OH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O\,.$$

Selon la température, l'état physique du méthanol et de l'eau varie. Étudions donc la réaction dans les conditions ①, ② et ③ ci-dessous :



Réaction ① : $298 < T < 338$ K

$$2\,CH_3OH(\ell) + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O(\ell)\,.$$

Réaction ② : $338 < T < 373$ K

$$2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O(\ell)\,.$$

Réaction ③ : $T > 373$ K

$$2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O(g)\,.$$

Données numériques à 298 K :

Composés	$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}	C_p^0/J · K^{-1} · mol^{-1}
$CH_3OH(\ell)$	– 238,7	127,0	79,5
$CH_3OH(g)$	– 200,7	239,7	42,4
$O_2(g)$	0	205,0	29,0
$H_2O(\ell)$	– 285,8	69,9	75,2
$H_2O(g)$	– 241,8	188,7	31,0
$CO_2(g)$	– 393,5	213,6	44,1

B.5.1 – Expressions de $\Delta_r H_i^0(T)$ et de $\Delta_r S_i^0(T)$ selon la valeur de T

Utilisons les relations exprimant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ en fonction de la température :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T)\,dT\ ;$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298\text{ K}) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}\,dT\,.$$

• $i = 1$: $298 < T < 338$ K

$\Delta_r H_1^0(298) = -1\ 452{,}8$ kJ · mol^{-1} ;

$\Delta_r S_1^0(298) = -162{,}2$ J · K^{-1} · mol^{-1} ;

$\Delta_r C_p^0 = +143$ J · K^{-1} · mol^{-1}.

$$\Delta_r H_1^0(T) = -1\ 452{,}8 + \int_{298}^{T} 0{,}143\,dT = -1\ 452{,}8 + 0{,}143(T - 298)$$

$$= -1\ 495{,}4 + 0{,}143T\,(\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

$$\Delta_r S_1^0(T) = -162{,}2 + \int_{298}^{T} \frac{143}{T}\,dT = -162{,}2 + 143 \ln \frac{T}{298}$$

$$= -977 + 143 \ln T\ (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Copyrighted material

• $i = 2$: $338 < T < 373$ K

$\Delta_r H_2^0(298) = -1\ 528{,}8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_2^0(298) = -387{,}6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0 = 217{,}2\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H_2^0(T) = -1\ 528{,}8 + \int_{298}^{T} 0{,}217\ 2\ dT$$
$$= -1\ 528{,}8 + 0{,}217\ 2(T - 298)$$
$$= -1\ 593{,}5 + 0{,}217\ 2T\ (\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

$$\Delta_r S_2^0(T) = -387{,}6 + \int_{298}^{T} \frac{217{,}2}{T}\ dT$$
$$= -387{,}6 + 217{,}2 \ln \frac{T}{298}$$
$$= -1\ 625 + 217{,}2 \ln T\ (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

• $i = 3$: $T > 373$ K

$\Delta_r H_3^0(298) = -1\ 352{,}8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S_3^0(298) = +87{,}6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0 = 40{,}4\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H_3^0(T) = -1\ 352{,}8 + \int_{298}^{T} 40{,}4 \cdot 10^{-3}\ dT$$
$$= -1\ 352{,}8 + 0{,}040\ 4(T - 298)$$
$$= -1\ 364{,}8 + 0{,}040\ 4T\ (\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

$$\Delta_r S_3^0(T) = 87{,}6 + \int_{298}^{T} \frac{40{,}4}{T}\ dT$$
$$= 87{,}6 + 40{,}4 \ln \frac{T}{298}$$
$$= -142{,}5 + 40{,}4 \ln T\ (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

B.5.2 – Représentation graphique

T	298	338	338	373	373	500
$\Delta_r H_1^0$	−1 452,8	−1 447				
$\Delta_r H_2^0$			−1 520	−1 512,5		
$\Delta_r H_3^0$					−1 349,7	−1 344,6
$\Delta_r S_1^0$	−162,3	−144				
$\Delta_r S_2^0$			−360,2	−338,8		
$\Delta_r S_3^0$					96,7	108,6

Les graphes $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ obtenus à partir de ces résultats sont donnés aux figures 2 et 3, page suivante.

Copyrighted material

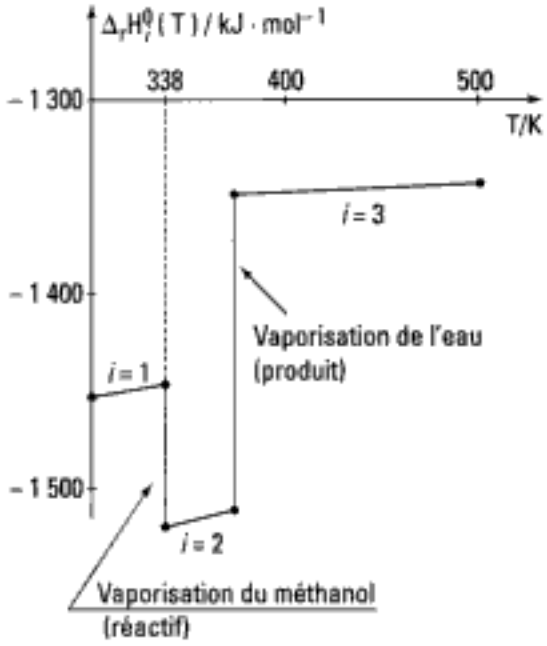


Fig. 2 – Enthalpie standard de la réaction $2\,CH_3OH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O$ en fonction de la température.

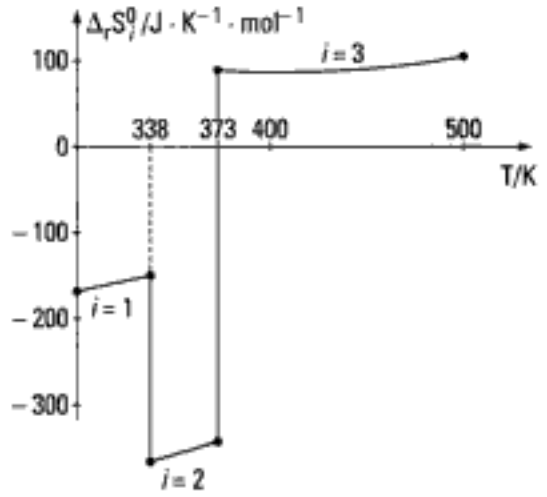


Fig. 3 – Entropie standard de la réaction $2\,CH_3OH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O$ en fonction de la température.

* pour $i = 1$ et $i = 2$:

$$\sum \nu_{B,\,gaz} < 0 \;;\; \Delta_r S^0(T) < 0\,.$$

* pour $i = 3$:

$$\sum \nu_{B,\,gaz} > 0 \;;\; \Delta_r S_3^0(T) > 0\,.$$

Les graphes $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ comprennent des discontinuités dues au changement d'état physique des composés.

Copyrighted material

Méthodes

L'essentiel

✓ État standard d'un corps pur

L'état standard d'un corps pur correspond à sa forme physique (solide, liquide ou gaz) la plus stable sous la pression standard $p^0 = 0{,}1$ MPa = 1 bar, et ce quelle que soit la température.

✓ Grandeurs standard relatives à un corps pur

Tout corps pur est caractérisé par une enthalpie molaire standard H_B^0, une entropie molaire standard S_B^0 et un potentiel chimique standard μ_B^0 tels que :

$$\mu_B^0 = H_B^0 - TS_B^0 .$$

✓ Grandeurs standard de formation $\Delta_f X^0$

À la réaction de formation d'un corps pur composé B à partir de ses éléments pris dans leur état standard, on associe :

$\Delta_f H^0(B)$: enthalpie standard de formation de B

et $\Delta_f G^0(B)$: enthalpie libre standard de formation de B.

✓ Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0$

- À toute réaction, on associe :
  - une enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$;
  - une entropie standard de réaction : $\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$.
- $\Delta_r S^0 > 0$ si $\sum \nu_{B,\,gaz} > 0$; $\Delta_r S^0 < 0$ si $\sum \nu_{B,\,gaz} < 0$.

✓ Relations entre les grandeurs standard de réaction

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

Relation de Kirchhoff : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0 \, dT$;

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} \, dT ,$$

et $\Delta_r C_p^0 = \sum_B \nu_B C_p^0(B)$;

d'où :
$$\frac{d\,\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} .$$

Copyrighted material

Mise en œuvre

Méthode

Comment obtenir $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r C_p^0(T)$ connaissant l'expression $\Delta_r G^0(T) = f(T)$?

➜ Savoir faire

Utiliser les relations de Gibbs-Helmholtz.

❶ Pour obtenir l'expression de $\Delta_r S^0(T)$, dériver $\Delta_r G^0(T)$ par rapport à T, puis changer le signe de l'expression obtenue : $\Delta_r S^0(T) = -\dfrac{d\Delta_r G^0(T)}{dT}$.

Pour obtenir l'expression de $\Delta_r H^0(T)$, on peut opérer de deux manières différentes.

❷ Connaissant $\Delta_r G^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$, on obtient $\Delta_r H^0(T)$ grâce à l'expression :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T).$$

❸ Former $\Delta_r G^0(T)/T$, dériver cette expression par rapport à T.
Le résultat obtenu est égal à $-\Delta_r H^0(T)/T^2$, d'où l'on extrait $\Delta_r H^0(T)$.

❹ Par définition : $\Delta_r C_p^0(T) = d\Delta_r H^0(T)/dT$.

➜ Application

Soit la réaction : $CaO(s) + SiO_2(s) = CaSiO_3(s)$.

$\Delta_r G^0(T) = -811\ 673 - 11{,}63T \ln T + 27{,}18T + 11{,}17 \cdot 10^{-3}T^2$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

En déduire $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r C_p^0(T)$.

Solution

❶ $\Delta_r S^0(T) = -\dfrac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -15{,}55 + 11{,}63 \ln T - 22{,}34 \cdot 10^{-3}\ T$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

❷ $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T) = -811\ 673 + 11{,}63T - 11{,}17 \cdot 10^{-3}\ T^2$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

❸ $\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \dfrac{-811\ 673}{T} - 11{,}63 \ln T + 27{,}18 + 11{,}17 \cdot 10^{-3}\ T$.

$$\frac{d\,\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{T}}{dT} = \frac{811\ 673}{T^2} - \frac{11{,}63}{T} + 11{,}17 \cdot 10^{-3} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2},$$

d'où $\Delta_r H^0(T) = -811\ 673 + 11{,}63T - 11{,}17 \cdot 10^{-3}T^2$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

❹ $\Delta_r C_p^0(T) = \dfrac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = 11{,}63 - 11{,}17 \cdot 10^{-3}T$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

Copyrighted material

Exercices

Vrai ou faux ?

Ex. 1

Si pour l'équation d'une réaction, $\Delta_r C_p^0$ est une constante, alors $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de T.

Ex. 2

Lors de la fusion d'un composé solide B, l'enthalpie varie de $\Delta_{fus}H^0(B, s)$ et l'entropie varie de $\dfrac{\Delta_{fus}H^0(B, s)}{T^*_{fus}}$.

Ex. 3

Pour la réaction

$TiCl_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightarrow TiO_2(s) + 4\,HCl(g)$.

$\Delta_r C_p^0 = 0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r H^0(298\ K) = -67{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0(298\ K) = 65{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,

alors $\Delta_r G^0(800\ K) = +119{,}34\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Niveau 1

Ex. 4 Réaction

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) = 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

a) Peut-on prévoir a priori le signe de $\Delta_r S^0$?

b) Calculer à l'aide des données : $\Delta_r H^0(298)$; $\Delta_r S^0(298)$.

c) En déduire $\Delta_r G^0(298)$.

d) Sachant que pour cette réaction $\Delta_r C_p^0 = +36\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, en déduire $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r G^0(T)$.

e) Faire l'application numérique à $T = 1\ 000\ K$.

Données :

Composé	$Fe_2O_3(s)$	$CO(g)$	$Fe(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	−824,2	−110,5	0	−393,5
$S^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	87,4	197,6	27,3	213,6

Ex. 5 Réaction $H_2O(\ell) = H_2O(g)$

a) À quel phénomène physique correspond cette équation ?

b) Quelles sont les valeurs respectives de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction à 298 K.

c) Exprimer $\Delta_r H^0(T)$ en fonction de T.

d) Exprimer $\Delta_r S^0(T)$ en fonction de T.

e) En déduire $\Delta_r G^0(T) = f(T)$.

f) Pour quelle valeur de T obtient-on $\Delta_r G^0(T) = 0\ J \cdot mol^{-1}$?

À quoi correspond cette température ?

Données :

Composé	$H_2O(\ell)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	−285,83	−241,82
$S^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	69,91	188,71
$C_p^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	75,3	32,7

Ex. 6 Entropie standard et entropie standard de formation

a) Expliquer la différence entre l'entropie standard de l'acide phosphorique $H_3PO_4(s)$ et l'entropie standard de formation de l'acide phosphorique associée à la réaction :

$$\frac{3}{2}\,H_2(g) + 2\,O_2(g) + \frac{1}{4}\,P_4(s) \rightarrow H_3PO_4(s).$$

b) En déduire l'entropie standard de formation de H_3PO_4.

Données :

Composé	H_2	O_2	P_4	H_3PO_4
$S^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	130,6	205,0	164	110,5

Copyrighted material

Ex. 7 Réaction

$$SnO_2(s) + 2\,C(s) = Sn + 2\,CO(g)$$

a) Déterminer à 298 K, les valeurs des grandeurs standard $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ associées à la réaction.

b) Sachant que l'étain fond à 232 °C, déterminer les valeurs des grandeurs standard de réaction à 600 K.

Données :

Composés	SnO_2	C	Sn	CO
$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	– 580,7	0	0	– 110,5
S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}	52,3	5,7	51,5	197,6

Enthalpie de fusion de l'étain à 232 °C : $\Delta_{fus}H^0(Sn, s) = 7{,}1$ kJ · mol^{-1}.

Toutes les grandeurs thermodynamiques sont supposées indépendantes de la température.

Ex. 8 Enthalpie libre de formation de $H_3PO_4(s)$

a) Écrire l'équation bilan de la réaction correspondant à la formation de $H_3PO_4(s)$.

b) Montrer que l'enthalpie libre standard de formation de $H_3PO_4(s)$ peut être évaluée aussi bien par le processus A que par le processus B.

Processus A

$$\begin{cases} P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s) & (1) \\ O_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g) & (2) \\ 6\,H_2O(s) + P_4O_{10}(s) \rightarrow 4\,H_3PO_4(s) & (3) \end{cases}$$

Processus B

$$\begin{cases} P_4(s) + 6\,H_2(g) \rightarrow 4\,PH_3(g) & (4) \\ PH_3(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow H_3PO_4(s) & (5) \end{cases}$$

Données :

$\Delta_r G_3^0(298) = -406{,}4$ kJ · mol^{-1} ;

$\Delta_r G_5^0(298) = -1\ 132$ kJ · mol^{-1}.

Composé	$P_4O_{10}(s)$	$H_2O(g)$	$PH_3(g)$
$\Delta_f G^0$/kJ · mol^{-1}	– 2 698	– 228,6	13

Niveau 2

Ex. 9 Réaction

$$PbCO_3(s) = PbO(s) + CO_2(g)$$

Pour cette réaction l'enthalpie libre standard a pour expression :

$$\Delta_r G^0(T) = 88\ 500 + 30{,}9T \ln T - 1{,}48 \cdot 10^{-2}T^2 + 1{,}3 \cdot 10^{-6}T^3 - 342T \text{ (en J · mol}^{-1}\text{)}.$$

a) En déduire les expressions de $\Delta_r S^0(T)$; $\Delta_r H^0(T)$.

b) Calculer $\Delta_r H^0(298)$ et $\Delta_r S^0(298)$.

Ex. 10 Transformation $Sn_\alpha = Sn_\beta$ (1)

Ces deux formes solides de l'étain sont en équilibre à $T_0 = 286$ K sous $p^0 = 1$ bar.

a) Exprimer $\Delta_r H_1^0(T)$ en fonction de T.

b) $\Delta_r S_1^0(T) = 5{,}04 + 0{,}4 \ln T$; en déduire $\Delta_r G_1^0(T)$ en fonction de T.

Données :

$C_{p,m}^0(Sn_\alpha) = 25{,}7$ J · K^{-1} · mol^{-1} ;

$C_{p,m}^0(Sn_\beta) = 26{,}1$ J · K^{-1} · mol^{-1}

à $T_0 = 286$ K : $\Delta_r H_1^0 = 2\ 090$ J · mol^{-1}.

Ex. 11 Dissociation de $CaCO_3(s)$

Le carbonate de calcium se dissocie selon la réaction d'équation bilan : $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$.

a) Déterminer l'expression de $\Delta_r H^0(T)$ en fonction de T, connaissant $\Delta_r H^0(298) = +178{,}2$ kJ · mol^{-1} et $\Delta_r C_p^0 = -16{,}5$ J · K^{-1} · mol^{-1}.

b) En déduire l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ sachant qu'à 298 K, $\Delta_r G^0(298) = 130{,}2$ kJ · mol^{-1}.

c) Donner l'expression de $\Delta_r S^0(T)$.

Copyrighted material

Solutions des exercices

Vrai ou faux ?

Exercice 1

$\Delta_r C_p^0(T) = A$ (constante), donc $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + A(T - 298)$;

$\Delta_r H^0(T) = B + CT$, B et C étant des constantes ;

or $\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + A \ln \dfrac{T}{298} = D + E \ln T$;

d'où : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$ (D et E : constantes)

$= B + CT - T(D + E \ln T) = B + CT - TD - ET \ln T$.

Faux : $\Delta_r G^0(T)$ n'est pas une fonction affine de T.

Exercice 2

Écrivons la réaction correspondant à la fusion : $B(s) = B(\ell)$.

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(B, \ell) - \Delta_f H^0(B, s)$

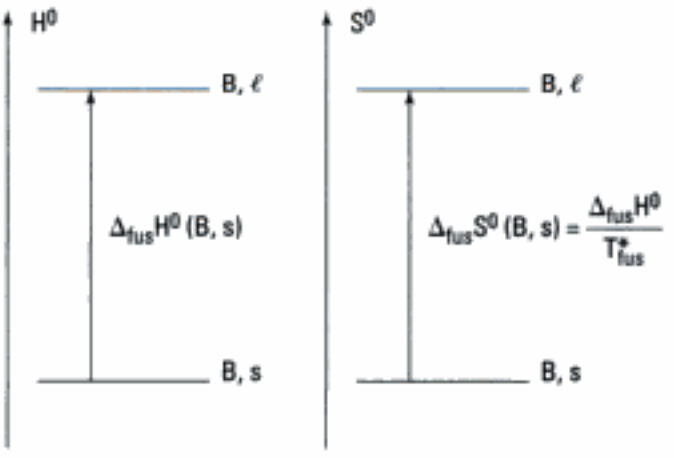
$= \Delta_{fus} H^0(B, s)$.

L'enthalpie de la réaction correspond bien à l'enthalpie standard de fusion.

L'entropie de la réaction :

$\Delta_r S^0 = S^0(B, \ell) - S^0(B, s) = \Delta_{fus} S^0(B, s)$.

Vrai : lors de la fusion, l'enthalpie standard de réaction varie de $\Delta_{fus} H^0(B, s)$ et l'entropie standard de réaction varie de $\Delta_{fus} S^0(B, s) = \dfrac{\Delta_{fus} H^0(B, s)}{T^*_{fus}(B, s)}$.



Exercice 3

Si $\Delta_r C_p^0 = 0$, alors $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298)$ et $\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298)$.

Donc $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298) - T \cdot \Delta_r S^0(298)$.

Application numérique :

$\Delta_r G^0(800) = -67\ 100 - 800 \times 65{,}3 = -119{,}34\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Proposition fausse.

Copyrighted material

Exercices de niveau 1

Exercice 4

a) Dans cette équation, $\sum \nu_{B,\,gaz} = 3 - 3 = 0$, on ne peut donc conclure sur le signe de $\Delta_r S^0$.

b) $\Delta_r H^0(298) = 3\Delta_f H^0(CO_2, g) - \Delta_f H^0(Fe_2O_3, s) - 3\Delta_f H^0(CO, g)$

$= -24{,}8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r S^0(298) = 3S^0(CO_2, g) + 2S^0(Fe, s) - S^0(Fe_2O_3, s) - 3S^0(CO, g)$

$= 15{,}2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) $\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - 298 \cdot \Delta_r S^0(298)$

$= -24\ 800 - 298 \times 15{,}2 = -29{,}33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d) $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0 \, dT = -24\ 800 + 36(T - 298)$

$= -35\ 530 + 36T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0 \, dT}{T} = 15{,}2 + 36 \ln \frac{T}{298}$

$= -189{,}9 + 36 \ln T$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) = -35\ 530 + 36T - T(-189{,}9 + 36 \ln T)$

$\mathbf{\Delta_r G^0(T) = -35\ 530 + 225{,}9T - 36T \ln T}$ **(en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).**

e) *Application numérique :*

$\Delta_r H^0(1\ 000) = 470 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^0(1\ 000) = 58{,}8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r G^0(1\ 000) = -58{,}33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 5

a) Il s'agit de la vaporisation de l'eau liquide.

b) $\Delta_r H^0(298) = \Delta_f H^0(H_2O, g) - \Delta_f H^0(H_2O, \ell) = -241{,}82 - (-285{,}83)$

$= +44{,}01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r S^0(298) = S^0(H_2O, g) - S^0(H_2O, \ell) = 188{,}71 - 69{,}91$

$= 118{,}8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0 \, dT$ avec $\Delta_r C_p^0 = C_p^0(H_2O, g) - C_p^0(H_2O, \ell)$.

$\Delta_r C_p^0 = 32{,}7 - 75{,}3 = -42{,}6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r H^0(T) = 44\ 010 - 42{,}6(T - 298) = 56\ 700 - 42{,}6T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

d) $\mathbf{\Delta_r S^0(T)} = 118{,}8 - 42{,}6 \ln \frac{T}{298} = \mathbf{361{,}5 - 42{,}6 \ln T}$ **(en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).**

Copyrighted material

Hidden page

$$\mathbf{\Delta_r G^0(600)} = \Delta_r H^0(600) - 600\Delta_r S^0(600)$$
$$= 366\ 800 - 600 \times 397{,}1 = \mathbf{128{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

Exercice 8

a) $\frac{3}{2}\ H_2(g) + 2\ O_2(g) + \frac{1}{4}\ P_4(s) = H_3PO_4(s)$.

b) Dans le processus A, les réactions (1) et (2) correspondent aux réactions de formation de $P_4O_{10}(s)$ et $H_2O(g)$ à partir de leurs éléments dans l'état standard.

Donc $\Delta_r G_3^0 = 4\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) - 6\Delta_f G^0(H_2O, g) - \Delta_f G^0(P_4O_{10}, s)$.

D'où $\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) = \frac{1}{4}\ [\Delta_r G_3^0 + 6\Delta_f G^0(H_2O, g) + \Delta_f G^0(P_4O_{10}, s)]$

$$\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) = \frac{1}{4}\ (-406{,}4 + 6 \times (-228{,}6) - 2\ 698)$$
$$\mathbf{\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) = -1\ 118{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

Dans le processus B, la réaction (4) correspond à quatre fois la formation de PH_3.

$$\Delta_r G_5^0 = \Delta_f G^0(H_3PO_4, s) - \Delta_f G^0(PH_3, g)$$
$$\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) = \Delta_r G_5^0 + \Delta_f G^0(PH_3, g)$$
$$\mathbf{\Delta_f G^0(H_3PO_4, s) = -1\ 132 + 13 = -1\ 119\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

Exercices de niveau 2

Exercice 9

a) Appliquer la *Méthode* de ce chapitre.

$$\Delta_r S^0(T) = -\frac{d}{dT}\Delta_r G^0(T) = -(30{,}9 \ln T + 30{,}9 - 2{,}96 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 342).$$

$$\mathbf{\Delta_r S^0(T) = 311{,}1 + 2{,}96 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 30{,}9 \cdot \ln T\ (en\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})}.$$

Pour obtenir $\Delta_r H^0(T)$, on a toujours deux méthodes :

- $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T)$.
- $\dfrac{d\left(\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\dfrac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$.

Choisissons la première méthode, la seconde méthode étant utilisée dans l'exercice 11.

$$\Delta_r H^0(T) = 88\ 500 + 30{,}9T \cdot \ln T - 1{,}48 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 1{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 342T$$
$$+ 311{,}1T + 2{,}96 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 3{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 30{,}9T \cdot \ln T.$$

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T) = 88\ 500 - 30{,}9T + 1{,}48 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 2{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot T^3\ (en\ J \cdot mol^{-1})}.$$

Copyrighted material

b) *Application numérique :*

$\Delta_r S^0(298) = +143{,}5\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ (en accord avec $\sum \nu_{B,\,gaz} = +1$).

$\Delta_r H^0(298) = +80{,}54\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

Exercice 10

a) Pour obtenir $\Delta_r H_1^0(T)$, nous prenons comme température de référence $T_0 = 286\ \mathrm{K}$, avec :

$\Delta_r C_p^0 = C_{p,\,m}^0(\mathrm{Sn}, \beta) - C_{p,\,m}^0(\mathrm{Sn}, \alpha) = 26{,}1 - 25{,}7 = 0{,}4\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

$$\Delta_r H_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^0\, dT = 2\ 090 + 0{,}4(T - 286)$$

$$\mathbf{\Delta_r H_1^0(T) = 1\ 975{,}6 + 0{,}4T\ \ (en\ J \cdot mol^{-1}).}$$

b) Par définition $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T) - T\Delta_r S_1^0(T)$.

Application numérique :

$$\Delta_r G_1^0(T) = 1\ 975{,}6 + 0{,}4T - T(5{,}04 + 0{,}4 \ln T)$$

$$\mathbf{\Delta_r G_1^0(T) = 1\ 975{,}6 - 4{,}64T - 0{,}4T \cdot \ln T\ \ (en\ J \cdot mol^{-1}).}$$

Remarquons que $\Delta_r G_1^0(286) \approx 0\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

Exercice 11

a) Relation de Kirchhoff sous forme intégrée :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0\, dT.$$

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T) = 178\ 200 - 16{,}5(T - 298) = 183\ 120 - 16{,}5T\ \ (en\ J \cdot mol^{-1}).}$$

b) Utilisons la relation de Gibbs-Helmholtz.

$$\frac{d\,\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}, \text{ soit } \quad d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0(T)\, dT}{T^2}.$$

Nous allons intégrer cette relation entre $T = 298\ \mathrm{K}$ et T :

$$\int_{298}^{T} d\,\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} - \frac{\Delta_r G^0(298)}{298}$$

$$-\int_{298}^{T} \frac{183\ 120 - 16{,}5T}{T^2}\, dT = +\left[\frac{183\ 120}{T}\right]_{298}^{T} + 16{,}5[\ln T]_{298}^{T}$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} - \frac{130\ 200}{298} = \frac{183\ 120}{T} - \frac{183\ 120}{298} + 16{,}5 \ln T - 16{,}5 \ln 298.$$

$$\mathbf{\Delta_r G^0(T) = 183\ 120 - 271{,}6T + 16{,}5T \cdot \ln T\ \ (en\ J \cdot mol^{-1}).}$$

Copyrighted material

CHAPITRE

3 Affinité chimique, évolution et équilibre chimique

Introduction

La thermodynamique nous permet d'appréhender les propriétés physiques du corps pur sous ses différentes phases. On peut ensuite calculer les grandeurs thermodynamiques standard associées à une réaction chimique. Mais nous ne pouvons nous décider pour l'instant sur le sens d'évolution spontanée d'un système en réaction chimique.
Le but de ce chapitre est double : il doit nous permettre de prévoir le sens d'évolution d'un système en réaction chimique et d'étudier l'état d'équilibre lorsque celui-ci est atteint.

Plan du chapitre 3

A. Sens de l'évolution d'un système en réaction chimique 52
1. Étude d'une réaction chimique monotherme et isobare 52
2. Exemple d'application : une réaction de dimérisation 54
3. Affinité d'une réaction chimique 56
4. Critère d'évolution d'un système en réaction chimique 56
5. Calcul de l'affinité d'un système en réaction chimique 57
B. Étude quantitative des équilibres chimiques 58
1. La relation de Guldberg et Waage : la constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$ 58
2. Les différents types d'équilibres chimiques 61
C. Lois de déplacement des équilibres 64
1. Aspect qualitatif du déplacement des équilibres 64
2. Influence de la température 64
3. Influence de la pression 65
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 66
Énoncés des exercices 70
Indications 74
Solutions des exercices 75

Copyrighted material

A. Sens de l'évolution d'un système en réaction chimique

Considérons un système fermé, maintenu à p et T constantes, contenant une solution concentrée de chlorure de sodium ; peut-on obtenir une solution d'acide chlorhydrique et des cristaux d'hydroxyde de sodium en attendant suffisamment longtemps ?

Nous savons, par l'expérience, que cette transformation n'est pas possible. Mais peut-on le prévoir grâce à des données thermodynamiques ?

A.1. Étude d'une réaction chimique monotherme et isobare

Envisageons un réacteur fermé, placé dans un thermostat à la température T, en liaison avec l'atmosphère par un piston se déplaçant sans frottement. Le système dans lequel se produit la réaction chimique est alors monotherme et isobare.

Évaluons la variation élémentaire de l'énergie interne :

$$\mathbf{dU = \delta W + \delta Q}.$$

Le travail élémentaire $\delta W = -p\mathrm{d}V$ s'écrit : $\delta W = -\mathrm{d}(pV)_p$.

Le deuxième principe prévoit que, pour toute transformation naturelle, la variation élémentaire d'entropie s'écrit :

$$\mathbf{dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{irr}}.$$

Cette création d'entropie $\mathrm{d}S_{irr}$ [1] est en fait le moteur de la réaction chimique car $\mathbf{dS_{irr} > 0}$.

1. $\mathbf{dS_{irr}}$ correspond à l'entropie élémentaire créée au cours de la réaction : elle est aussi notée $\mathrm{d}S_C$.
Cette croissance obligatoire de l'entropie traduit le fait que les réactions chimiques se déroulent dans un sens bien déterminé. Ces transformations sont **irréversibles**.

On peut donc écrire $\delta Q = T\mathrm{d}S - T\mathrm{d}S_{irr}$, d'où :

$$\mathrm{d}U = \delta W + T\mathrm{d}S - T\mathrm{d}S_{irr}.$$

Soit : $T\mathrm{d}S_{irr} = \delta W + T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U > 0$;

or : $\delta W = -\mathrm{d}(pV)_p$ et $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(TS)_T$;

donc : $\delta W + T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U = -\mathrm{d}(U + pV - TS)_{T,p}$.

Cette différentielle représente en fait la différentielle de la fonction d'état enthalpie libre $G = U + pV - TS$.

Donc : $\boxed{T\mathrm{d}S_{irr} = -\mathrm{d}G}$

Le **sens d'évolution d'une réaction chimique** est donc **fixé par la condition $\mathbf{dG < 0}$**, ce qui correspond à une diminution de l'enthalpie libre du système.

Propriété 1

Un système en réaction chimique monotherme et isobare évolue tant que $\mathrm{d}G < 0$.

Copyrighted material

Nous avons montré dans le chapitre 1 que l'enthalpie libre d'un système était une fonction des grandeurs intensives p et T et des grandeurs extensives n_B, quantités de matière des espèces B :

$$G = G(p, T, n_B).$$

À T et p constantes : $dG = \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,T} dn_B = \sum_B \mu_B dn_B$.

L'avancement de réaction[1] ξ est lié à la quantité de matière de l'espèce B par : $dn_B = \nu_B d\xi$; ν_B : nombre stœchiométrique de l'espèce B.

Ainsi, G apparaît comme une fonction de p, T et ξ.

$$G = G(T, p, \xi).$$

À T et p constantes : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi$.

$\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ correspond à l'opérateur de Lewis Δ_r, d'où :

$$\boxed{dG = \Delta_r G \, d\xi}$$

$\Delta_r G$, enthalpie libre de réaction[2], est une grandeur instantanée, elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.

Propriété 2

L'évolution spontanée d'un système monotherme et isobare en réaction chimique est telle que :

$\Delta_r G \, d\xi < 0$ | $\Delta_r G$ enthalpie libre de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ξ avancement de la réaction (mol)

On peut calculer entre deux avancements ξ_1 et ξ_2, la variation d'enthalpie libre du système :

$$G(\xi_2) - G(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r G \, d\xi.$$

Par analogie entre les deux expressions de dG, on obtient, à p et T fixées :

$dG = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \mu_B \nu_B d\xi = \Delta_r G \, d\xi$, d'où :

Définition 1

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est définie par la relation :

$\Delta_r G = \sum_B \nu_B \mu_B$ | $\Delta_r G$ enthalpie libre de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ν_B nombre stœchiométrique de l'espèce B
μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($J \cdot mol^{-1}$)

1. **Rappel** : Par définition, l'**avancement ξ de la réaction** est tel que :
$n_B(\xi) = n_B(\xi = 0) + \nu_B \xi$

$n_B(\xi = 0)$, $n_B(\xi)$: quantités de matière (mol) de l'espèce B pour les avancements $\xi = 0$ et ξ ;
ν_B : nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce B ;
$\nu_B > 0$ quand B est un produit ;
$\nu_B < 0$ quand B est un réactif ;
ξ s'exprime en mole (mol).

Soit sous forme différentielle :
$dn_B(\xi) = \nu_B d\xi$

2. Soit la définition de l'enthalpie libre G :

$$G = H - TS.$$

En différentiant cette relation par rapport à l'avancement de la réaction, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

soit :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S}$$

$\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ en $J \cdot mol^{-1}$;
$\Delta_r S$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Copyright Material

A.2. Exemple d'application : une réaction de dimérisation

Un réacteur fermé, maintenu sous une pression $p = p^0 = 1$ bar, contient initialement une mole de $NO_2(g)$.

Ce composé peut se dimériser selon l'équation bilan :

$$2\,NO_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} N_2O_4(g).$$

Nous allons étudier les fonctions $G(\xi)$ et $\Delta_r G(\xi)$ pour vérifier le bien fondé des propositions du premier paragraphe.
La température est maintenue à 373 K.

Données : $\mu^0_{NO_2} = 51{,}31$ kJ · mol^{-1} ; $\mu^0_{N_2O_4} = 97{,}89$ kJ · mol^{-1}.

A.2.1 – Expression de G(ξ)

	$2\,NO_2$	$\rightleftharpoons$ N_2O_4	$(n_T)_g$	
Avancement $\xi = 0$:	1	0	1	mol
Avancement ξ :	$1 - 2\xi$	ξ	$1 - \xi$	mol

Calculs[1] de μ_{NO_2} et de $\mu_{N_2O_4}$:

$$\mu_{NO_2} = \mu^0_{NO_2} + RT \ln \frac{p_{NO_2}}{p^0} \text{ avec } p_{NO_2} = \frac{1-2\xi}{1-\xi}\,p,$$

$$\mu_{N_2O_4} = \mu^0_{N_2O_4} + RT \ln \frac{p_{N_2O_4}}{p^0} \text{ avec } p_{N_2O_4} = \frac{\xi}{1-\xi}\,p.$$

$$G(\xi) = n_{NO_2}\mu_{NO_2} + n_{N_2O_4}\mu_{N_2O_4} \;;$$

$$G(\xi) = (1-2\xi)\left[\mu^0_{NO_2} + RT \ln\left(\frac{1-2\xi}{1-\xi}\,\frac{p}{p^0}\right)\right] + \xi\left[\mu^0_{N_2O_4} + RT \ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\,\frac{p}{p^0}\right)\right].$$

Application numérique[2] :

$$G(\xi) = 51\ 310 - 4\ 730\xi + 3\ 100\left[(1-2\xi)\ln\left(\frac{1-2\xi}{1-\xi}\right) + \xi \ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right)\right]^{3}.$$

A.2.2 – Expression de $\Delta_r G(\xi)$

Elle peut être obtenue, soit en dérivant l'expression précédente par rapport à ξ, soit en utilisant la relation de définition[4] :

$$\Delta_r G = \sum_B \mu_B \nu_B = \mu_{N_2O_4}(\xi) - 2\mu_{NO_2}(\xi).$$

$$\Delta_r G(\xi) = \mu^0_{N_2O_4} + RT \ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\,\frac{p}{p^0}\right) - 2\mu^0_{NO_2} - 2RT \ln\left(\frac{1-2\xi}{1-\xi}\,\frac{p}{p^0}\right).$$

Application numérique :

$$\Delta_r G(\xi) = -4\ 730 + 3\ 100\left[\ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) - \ln\left(\frac{1-2\xi}{1-\xi}\right)^2\right].$$

1. En chimie, tous les gaz sont supposés parfaits. Le potentiel chimique du gaz parfait B à la pression partielle p_B est donné par la relation :

$$\mu_B(p, T) = \mu^0_B(p^0, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^0}$$

avec :

$$p_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}\,p = x_B p.$$

p : pression totale.
$x_B = \frac{n_B}{n_T}$: fraction molaire.

2. *Données* : RT = 3 100 J · mol^{-1} ; $p = p^0 = 1$ bar.

3. $G(\xi)$ est une expression complexe de ξ.

4. Nombres stœchiométriques : $\nu_{NO_2} = -2$; $\nu_{N_2O_4} = +1$.

Copyrighted material

A.2.3 – Représentations graphiques de $G(\xi)$ et $\Delta_r G(\xi)$

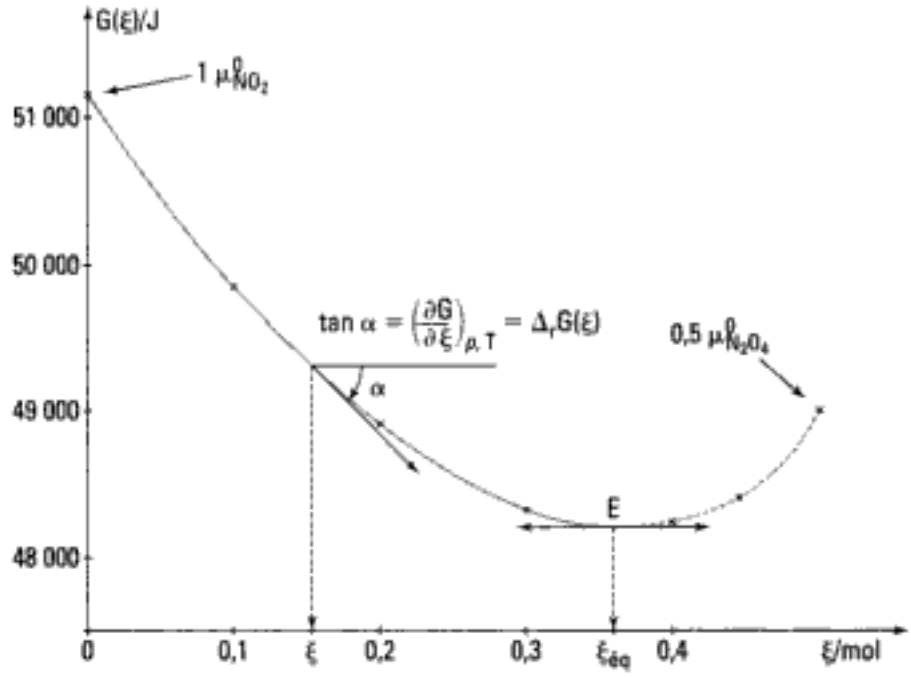


Fig. 1 – $G(\xi)$ en fonction de ξ[1].

1. $G(\xi)$ en fonction de ξ. La courbe commence par décroître ($\Delta_r G < 0$) puis elle passe par un minimum stable. Ce minimum correspond à la valeur de ξ à l'équilibre : $\xi_{éq} = 0{,}386$ mol.

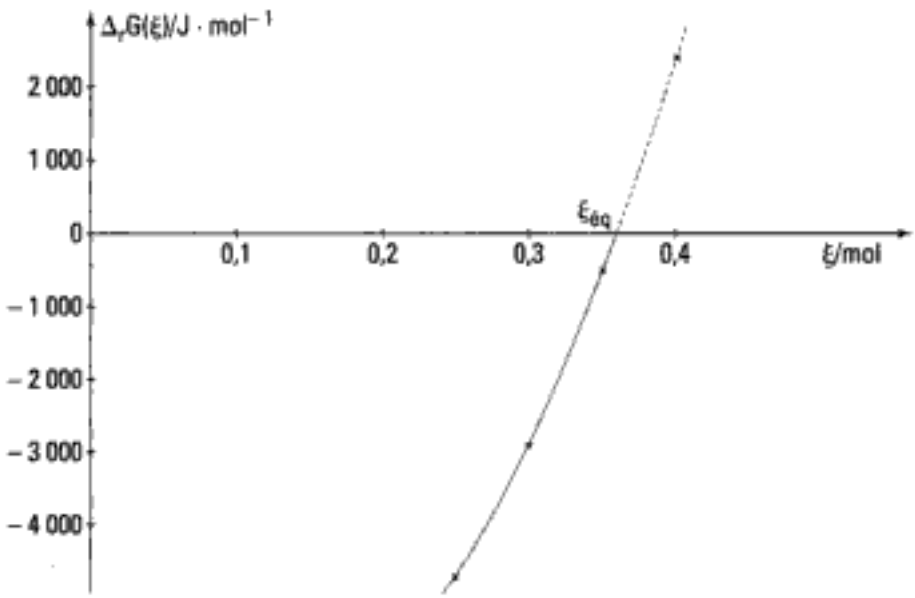


Fig. 2 – $\Delta_r G(\xi)$ en fonction de ξ[2].

2. $\Delta_r G(\xi)$ en fonction de ξ.
Il s'agit des valeurs prises par la dérivée de la fonction précédente pour différentes valeurs de ξ.
D'abord fortement négative, $\Delta_r G(\xi)$ augmente jusqu'à 0, qui correspond à $\xi = \xi_{éq} = 0{,}386$ mol.

A.2.4 – Conclusion

NO_2 se dimérise, ce qui correspond à la partie décroissante de $G(\xi)$; nous avons dans le domaine $0 < \xi < 0{,}386$: $\Delta_r G \, d\xi < 0$.

Puis $G(\xi)$ passe par un minimum pour $\xi_{éq} = 0{,}386$ mol, le système a atteint un état d'équilibre.

La valeur $\xi = 0{,}386$ ne peut pas être spontanément dépassée, car on aurait alors $\Delta_r G \, d\xi > 0$. Les parties des courbes de $G(\xi)$ et de $\Delta_r G(\xi)$ pour $\xi > 0{,}386$ mol ne sont pas atteintes dans ces conditions expérimentales et sont tracées en pointillés.

Le système $(1 - 2\xi)NO_2 + \xi N_2O_4$ évolue spontanément vers un **état d'équilibre stable**.

Copyrighted material

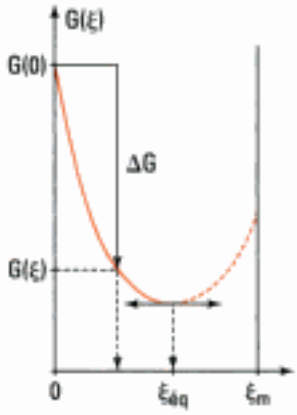


Fig. 3 – $\Delta G = G(\xi) - G(0)$.
Le système évolue spontanément vers un état plus stable : $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \int_0^{\xi} \Delta_r G(\xi) d\xi .$$

ΔG est une grandeur extensive.

D'une façon générale, on obtient bien un minimum pour l'enthalpie libre du système à $\xi = \xi_{éq}$ (fig. 3) :

G passe par un minimum :

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{\xi=\xi_{éq}} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d^2G}{d\xi^2}\right)_{\xi=\xi_{éq}} > 0 .$$

A.3. Affinité d'une réaction chimique

Définition 2

Par définition, l'affinité $\mathcal{A}(T, p, \xi)$ d'une réaction chimique, exprimée en $J \cdot mol^{-1}$, correspond à l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T}$$

donc :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = T\left(\frac{dS_{irr}}{d\xi}\right)_{p,T} = -\sum_B \nu_B \mu_B .$$

$\mathcal{A}(T, p, \xi)$ apparaît comme une grandeur instantanée (elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$) ; elle correspond à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe $G(\xi)$ pour une valeur ξ de l'avancement.

On peut donner d'autres définitions de $\mathcal{A}$ à partir des autres fonctions d'état d'un système en réaction chimique.

À partir de la relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B = TdS - pdV + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi ,$$

on obtient :

$$dU = TdS - pdV - \mathcal{A}d\xi \ ;$$
$$dH = TdS + Vdp - \mathcal{A}d\xi \ ;$$
$$dG = Vdp - SdT - \mathcal{A}d\xi .$$

$$\boxed{\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}}$$

A.4. Critère d'évolution d'un système en réaction chimique

La condition d'évolution d'un système en réaction se traduit par $(dG)_{p,T} < 0$ (voir Propriété 1) ou $TdS_{irr} > 0$. En faisant intervenir l'affinité chimique $\mathcal{A} = \mathbf{T}\,\dfrac{\mathbf{dS_{irr}}}{\mathbf{d\xi}}$, le sens d'évolution d'une réaction chimique est donc fixé par l'inégalité : $\mathcal{A}\,\mathbf{d\xi > 0}$.

Propriété 3

Pour la réaction : Réactifs $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ Produits, sachant que $\mathcal{A}d\xi > 0$:

- si $\mathcal{A} > 0$ alors $d\xi > 0$: évolution de la réaction dans le sens 1 ;
- si $\mathcal{A} < 0$ alors $d\xi < 0$: évolution de la réaction dans le sens 2 ;
- si $\mathcal{A} = 0$: état d'équilibre.

Copyrighted material

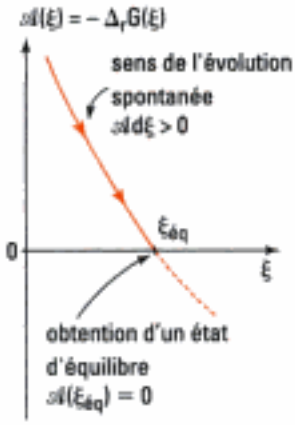


Fig. 4 – Évolution de l'affinité chimique d'un système en réaction.

L'évolution de l'affinité chimique d'un système en réaction est représentée graphiquement sur la figure 4.

A.5. Calcul de l'affinité d'un système en réaction

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\sum_B \nu_B \mu_B .$$

On peut exprimer d'une manière générale le potentiel chimique de l'espèce B sous la forme d'une constante ne dépendant que de la température et d'un terme logarithmique de la forme $RT \ln a_B$:

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(T) + RT \ln a_B .$$

La grandeur a_B, activité de l'espèce B, dépend de l'état physique et de la nature de la phase qui contient B.

Les différentes expressions de l'activité a_B (nombre sans dimension) :

– si B est un corps pur, solide ou liquide, seul dans sa phase, alors $a_B = 1$ et $\mu_B(p, T) = \mu_B^*(T)$;

– si B est un soluté dans une solution idéale solide ou liquide, alors $a_B = x_B$, fraction molaire de B, et $\mu_B(p, T) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$;

– si B est un gaz parfait, à la pression partielle p_B, alors :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(p^0, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^0} ;$$

– si B est un soluté dans une solution aqueuse diluée, alors :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(T, c^0) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}.$$

Pour le solvant eau, on prend $a_{H_2O} \approx 1$.

Nous avons donc :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\sum_B \nu_B[\mu_B^0(T) + RT \ln a_B] = -\sum_B \nu_B \mu_B^0(T) - RT \sum_B \nu_B \ln a_B ;$$

d'où :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B}\right)$$

$$= \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q(T, p, \xi).$$

Définition 3

On définit le quotient de réaction Q[1] par :

$$Q(T, p, \xi) = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$Q(T, p, \xi)$ quotient de réaction (sans unité)

a_B activité de l'espèce B (sans unité)

ν_B nombre stœchiométrique de l'espèce B (sans unité)

C'est une grandeur calculable d'après les quantités de matière des différentes espèces en cours de réaction.

1. Le quotient de réaction $Q(T, p, \xi)$ peut être calculé quel que soit l'avancement de la réaction chimique se produisant dans le système étudié.

Copyrighted material

1. L'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0(T)$ est une grandeur calculable grâce aux données des tables de thermochimie.

$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$
$= -(\Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T))$.

Définition 4

L'affinité d'un système en réaction chimique $\mathcal{A}$ se détermine par la relation :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q(T, p, \xi)$$

$\mathcal{A}^0(T)$[1] affinité chimique standard ($J \cdot mol^{-1}$)
$Q(T, p, \xi)$ quotient de réaction (sans unité)

Application 1 **Synthèse de l'ammoniac**

Soit l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac : $N_2(g) + 3\,H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3(g)$.

a) Quelle est l'expression générale de l'affinité chimique de la réaction en fonction des μ_B^0 et des p_B ?

b) Dans un réacteur maintenu à 300 bar, on mélange à 450 °C, 2 moles d'ammoniac, 1 mole de diazote et 5 moles de dihydrogène.

Quelle est l'affinité chimique du système sachant que $\mathcal{A}^0(723\ K) = -65\ kJ \cdot mol^{-1}$?

c) Dans quel sens va se produire la réaction chimique ?

Solution

a) Il faut revenir à la définition de l'affinité.

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\sum_B \nu_B \mu_B = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} - 2\mu_{NH_3}$$

$$= \mu_{N_2}^0 + 3\mu_{H_2}^0 - 2\mu_{NH_3}^0 + RT \ln \frac{p_{N_2}}{p^0} + 3RT \ln \frac{p_{H_2}}{p^0} - 2RT \ln \frac{p_{NH_3}}{p^0}.$$

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \frac{p_{NH_3}^2 \times (p^0)^2}{p_{N_2} \times p_{H_2}^3}, \text{ avec } \mathcal{A}^0(T) = \mu_{N_2}^0 + 3\mu_{H_2}^0 - 2\mu_{NH_3}^0.$$

b) $p_{N_2} = \dfrac{1}{1+2+5} \times 300 = 37{,}5$ bar ; $p_{H_2} = \dfrac{5}{1+2+5} \times 300 = 187{,}5$ bar ;

$p_{NH_3} = \dfrac{2}{1+2+5} \times 300 = 75$ bar.

Toutes ces pressions partielles sont calculées dans **l'état initial** du système.

$$\mathcal{A}(\mathbf{T}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{\xi}) = -65\ 000 - 8{,}314 \times 723 \ln \frac{75^2 \times 1^2}{37{,}5 \times 187{,}5^3} = \mathbf{-738\ J \cdot mol^{-1}}.$$

c) La réaction chimique évolue dans le sens où $\mathcal{A}\,d\xi > 0$, or $\mathcal{A} < 0$ **: la réaction va donc se produire dans le sens 2,** avec dissociation de l'ammoniac.

B. Étude quantitative des équilibres chimiques

B.1. La relation de Guldberg et Waage : la constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$

L'étude de la fonction enthalpie libre $G(\xi)$ d'un système en réaction chimique montre les résultats suivants.

Copyrighted material

– La réaction chimique spontanée se produit dans le sens provoquant une diminution de $G(\xi)$.

– La fonction $G(\xi)$ passe par un minimum pour une valeur particulière de l'avancement : l'avancement à l'équilibre, noté $\xi_{éq}$, l'affinité chimique de la réaction $\mathcal{A}(T, p, \xi_{éq})$ étant alors égale à zéro.

B.1.1 – Expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$

Le quotient de réaction $Q(T, p, \xi_{éq})$ est noté $K^0(T)$; il s'agit de la constante thermodynamique de l'équilibre[1].

1. Le **quotient de réaction Q** fait intervenir les activités des espèces B **hors équilibre**.

La **constante d'équilibre $K^0(T)$** fait intervenir les activités des espèces B **à l'équilibre**.

Q et K^0 sont sans dimension.

Propriété 4

À l'équilibre :

$\mathcal{A}(T) = 0$, donc $\mathcal{A}^0(T) - RT \ln K^0(T) = 0$, soit $\ln K^0(T) = \dfrac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}$

et : $$Q(T, p, \xi_{éq}) = K^0(T) = \prod_B (a_B)_{éq}^{\nu_B}$$

(**relation de Guldberg et Waage**)

$(a_B)_{éq}$ activité de l'espèce B à l'équilibre (sans unité).

On peut donc écrire l'affinité sous la forme :

$$\boxed{\mathcal{A}(T) = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q(T, p, \xi)}}$$

Application numérique : dans la synthèse de l'ammoniac,

$\mathcal{A}^0(723\ K) = -65\ kJ \cdot mol^{-1}$ et $K^0(723\ K) = \exp \dfrac{-65\ 000}{8{,}314 \times 723} = 2 \cdot 10^{-5}$.

B.1.2 – Variation de $K^0(T)$ avec la température

• ***Expression de*** $K^0(T)$

$$\ln K^0(T) = \frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT} = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

or $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$;

donc : $$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^0(T)}{R}.$$

Les grandeurs thermodynamiques standard[2] liées à une réaction chimique dépendent de la température.

2. Les valeurs des tables de thermochimie sont données à $T = 25\ °C = 298{,}15\ K$ sous la pression standard $p^0 = 0{,}1\ MPa = 1\ bar$.

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T), \text{ avec } \Delta_r C_p^0(T) = \sum_B \nu_B C_{p,B}^0(T) \ ;$$

d'où : $$\boxed{\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T)\, dT}$$

En l'absence de changement d'état : $\dfrac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \dfrac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}$, soit :

$$\boxed{\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}\, dT}$$

On peut ainsi déterminer $\ln K^0(T)$.

Copyrighted material

• ***Influence de la température sur*** $\mathbf{K^0(T)}$

Par définition : $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_f G_B^0$;

soit : $$\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} = -\sum_B \nu_B \frac{\Delta_f G_B^0}{T}.$$

En dérivant les deux termes de cette égalité par rapport à la température, on obtient à p constante[1] :

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\sum_B \nu_B \frac{\partial\left(\frac{\Delta_f G_B^0}{T}\right)}{\partial T} = \sum_B \nu_B \frac{\Delta_f H_B^0}{T^2} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

Or : $\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T} = R \ln K^0(T)$,

d'où : $$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}}$$

Cette relation est dite la relation de l'**isobare de Van't Hoff**.

Pour simplifier les calculs, on considère dans de nombreux problèmes que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température[2] :

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\ K) = \Delta_r H^0}.$$

À p constante : $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

ou : $$\boxed{\ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

1. ***Rappel de la relation de Gibbs-Helmholtz :***

$$\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} = -\frac{H}{T^2};$$

cette relation est applicable en particulier aux grandeurs standard de réaction soit :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

2. Lorsque $\Delta_r H^0(T)$ dépend de T, alors :

$$\Delta_r H^0(T) = a + bT + cT^2.$$

Il faut alors intégrer la relation :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{RT^2}\, dT$$

pour montrer l'influence de T sur $K^0(T)$.

Application 2 **Synthèse de la propanone**

La propanone est obtenue par déshydrogénation du propan-2-ol sur un catalyseur à base de cuivre selon l'équation bilan :

$$CH_3CH(OH)CH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COCH_3 + H_2.$$

Les constantes d'équilibre $K^0(T)$ suivantes ont été déterminées :

T/K	416,7	455,7	491,6
$\mathbf{K^0(T)}$	0,124	0,525	1,57

a) Déterminer les grandeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ pour cette réaction.

b) En déduire $K^0(440\ K)$.

c) On mélange à 440 K, 1 mole de propanone, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de propan-2-ol sous la pression constante de 3 bar.
Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ?

Solution

a) Relions $\ln K^0(T)$ aux grandeurs standard de réaction :

$$\ln K^0(T) = \frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT} = -\frac{(\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}.$$

...

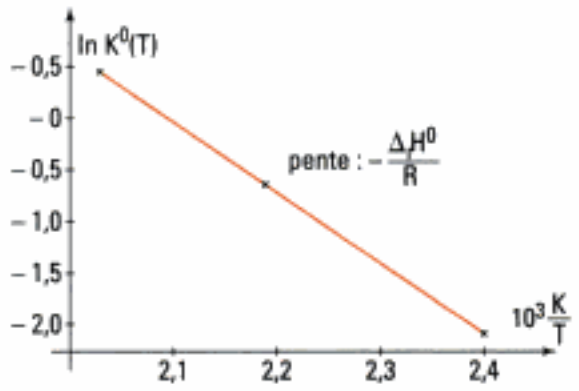
Copyrighted material

$\ln K^0(T)$ est donc une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^0}{R}$.

T/K	416,7	455,7	491,6
10^3 K/T	2,40	2,19	2,03
$K^0(T)$	0,124	0,525	1,57
$\ln K^0(T)$	−2,087	−0,644	0,451

Pente : $-\frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{0{,}451-(-2{,}087)}{(2{,}03-2{,}40)\cdot 10^{-3}}$.

$\mathbf{\Delta_r H^0 \approx 57{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}}$.



À 491,6 K :

$\ln K^0(491{,}6\ K) = -\frac{(\Delta_r H^0 - 491{,}6\Delta_r S^0)}{8{,}314\times 491{,}6}$

d'où : $\mathbf{\Delta_r S^0 \approx 120\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

b) $\ln K^0(T) = \frac{-\Delta_r H^0 + T\Delta_r S^0}{RT}$.

À 440 K :

$K^0(440\ K) = \exp\left(\frac{-57\ 000 + 440\times 120}{8{,}314\times 440}\right) = 0{,}317$.

c) Par définition : $Q(440\ K) = \frac{p_{H_2}p_{CH_3COCH_3}}{p_{CH_3CH(OH)CH_3}p^0}$, ces pressions étant calculées dans l'état initial.

Or : $p_{H_2} = p_{CH_3COCH_3} = p_{CH_3CH(OH)CH_3} = 1$ bar, d'où $\mathbf{Q(440\ K) = 1}$.

$$\mathcal{A}(\mathbf{440\ K}) = RT\ln\frac{K^0(440\ K)}{Q(440\ K)} = 8{,}314\times 440\ln\frac{0{,}317}{1} = \mathbf{-4\ 200\ J\cdot mol^{-1}}.$$

L'affinité du système initial étant négative, son évolution spontanée se fait dans le **sens 2**.

B.2. Les différents types d'équilibres chimiques

B.2.1 – Équilibre homogène en phase gazeuse

Le potentiel chimique du gaz B s'exprime par la relation :

$$\mu_B(p, T) = \mu_B^0(p^0, T) + RT\ln\frac{p_B}{p^0}.$$

p_B, p^0 : respectivement pression partielle du gaz B et pression standard égale à 0,1 MPa = 1 bar.

La constante de l'équilibre[1] s'écrit alors : $\boxed{K^0(T) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B}}$

À partir de la définition de $K^0(T)$, on peut définir :

– un quotient des fractions molaires à l'équilibre :

$$Q(x_{éq}) = \prod_B (x_B)_{éq}^{\nu_B} \quad \text{avec} \quad K^0(T) = Q(x_{éq})\left(\frac{p}{p^0}\right)^{\Sigma\nu_B} ;$$

1. ***Exemples*** :

• Synthèse de l'ammoniac :

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$K^0(T) = \frac{p_{NH_3}^2(p^0)^2}{p_{N_2}p_{H_2}^3}$.

• Synthèse de SO_3 :

$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

$K^0(T) = \frac{p_{SO_3}(p^0)^{1/2}}{p_{SO_2}p_{O_2}^{1/2}}$.

Copyrighted material

– un quotient des quantités de matière à l'équilibre :
pour un gaz parfait, $p_B V = n_B RT$.

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B} = \prod_B [(n_B)_{éq}^{\nu_B}]\left(\frac{RT}{Vp^0}\right)^{\Sigma\nu_B}$$

$$= Q(n_{éq})\left(\frac{RT}{Vp^0}\right)^{\Sigma\nu_B} = Q(n_{B,\,éq})\left(\frac{p}{\sum_B n_{B,\,éq}p^0}\right)^{\Sigma\nu_B}.$$

Par exemple pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \text{ avec } \sum_B \nu_B = 2 - 1 - 3 = -2.$$

$$Q(x_{éq}) = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}x_{H_2}^3}\ ;\ K^0(T) = \frac{p_{NH_3}^2(p^0)^2}{p_{N_2}p_{H_2}^3} = Q(x_{éq})\left(\frac{p^0}{p}\right)^2.$$

$$K^0(T) = \frac{n_{NH_3}^2\left(\sum_B n_{B,\,éq}\right)^2}{n_{N_2}n_{H_2}^3} \times \left(\frac{p^0}{p}\right)^2 = Q(n_{éq})\left(\frac{p}{\sum_B n_{B,\,éq}p^0}\right)^{-2}.$$

Application 3 **Synthèse du méthanol**

Équation bilan : $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$.

Dans un mélange à l'équilibre à 593 K, les pressions partielles des différents gaz valent :
$p_{CO} = 0{,}33$ bar ; $p_{H_2} = 0{,}66$ bar ; $p_{CH_3OH} = 9{,}924 \cdot 10^{-4}$ bar.

a) Calculer la valeur de la constante $K^0(593\text{ K})$.

b) Industriellement, le mélange initial correspondant aux proportions stœchiométriques en réactants passe sur un catalyseur (ZnO) à 593 K. Quelle doit être la pression totale du mélange à l'équilibre pour que la fraction molaire $(x_{CH_3OH})_{éq}$ soit égale à 0,19 ?

Solution

a) Expression de $K^0(T)$: $K^0(T) = \dfrac{p_{CH_3OH}\,(p^0)^2}{p_{CO}\,p_{H_2}^2}$.

$$\mathbf{K^0(593\text{ K}) = \frac{9{,}924 \cdot 10^{-4} \times 1}{0{,}33 \times 0{,}66^2} = 6{,}9 \cdot 10^{-3}}.$$

b)

	$CO(g)$	+ $2\,H_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $CH_3OH(g)$	$(n_T)_{gaz}$	
Bilan initial	1	2	0	3	mol
Bilan à l'avancement $\xi_{éq}$	$1 - \xi_{éq}$	$2 - 2\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$3 - 2\xi_{éq}$	mol

Pressions partielles des différents gaz :

$$p_{CO} = x_{CO}p = \frac{1 - \xi_{éq}}{3 - 2\xi_{éq}}\,p\ ;\ p_{H_2} = x_{H_2}p = \frac{2(1 - \xi_{éq})}{3 - 2\xi_{éq}}\,p\ ;\ p_{CH_3OH} = x_{CH_3OH}p = \frac{\xi_{éq}}{3 - 2\xi_{éq}}\,p.$$

Or, $x_{CH_3OH} = 0{,}19 = \dfrac{\xi_{éq}}{3 - 2\xi_{éq}}$, d'où $\xi_{éq} = 0{,}413$ mol

et en reportant dans $K^0(T) = \dfrac{\xi_{éq}(3 - 2\xi_{éq})^2}{4(1 - \xi_{éq})^3} \times \left(\dfrac{p^0}{p}\right)^2 = 6{,}9 \cdot 10^{-3}$; d'où $\boldsymbol{p = 18{,}7}$ **bar**.

Copyrighted material

1. ***Exemple*** :
réaction d'estérification
Alcool (A) + Acide (Ac)

$\rightleftharpoons$ Ester (E) + Eau (H_2O)

$K^0(T) = \frac{x_{H_2O} x_E}{x_A x_{Ac}}$

B.2.2 – Équilibre homogène en phase liquide[1]

Les réactants et les produits de la réaction sont totalement miscibles à l'état liquide ; le potentiel chimique de l'espèce B s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B .$$

x_B : fraction molaire de l'espèce B dans la solution idéale.

$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$; d'où : $\boxed{K^0(T) = \prod_B (x_B)_{éq}^{\nu_B}}$

2. ***Exemple*** :
dissociation d'un acide faible
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$K^0(T) = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} a_{H_2O}}$

H_2O solvant donc : $a_{H_2O} = 1$.

$K^0(T) = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA] c^0}$.

B.2.3 – Équilibre en solution aqueuse diluée[2]

On exprime le potentiel chimique d'une espèce en solution aqueuse sous la forme :

$$\mu_B(m_B, T) = \mu_B^0(m^0, T) + RT \ln \frac{m_B}{m^0} .$$

m_B : molalité de l'espèce B égale à la quantité de matière de l'espèce B par kilogramme d'eau ;

m^0 : molalité standard égale à 1 mol par kilogramme d'eau.

Pour des solutions diluées $m_B \leqslant 10^{-2}$ mol · kg^{-1}, on assimile concentration molaire c_B en mol · L^{-1} et molalité m_B ; d'où :

$$\boldsymbol{\mu_B(c_B, T) = \mu_B^0(c^0, T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

d'où : $\boxed{K^0(T) = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^0}\right)^{\nu_B}}$

Les tables de thermochimie (*JANAF* 85 ; *BARIN* 89) fournissent les valeurs des potentiels chimiques standard des espèces dissoutes pour $m^0 = 1$ mol · kg^{-1} à 298,15 K.

B.2.4 – Équilibre chimique hétérogène[3]

3. ***Exemple*** :
dissociation thermique de la calcite
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

$K^0(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^0}$;

$\mathscr{A}^0(T) = \mu_{CaCO_3}^* - \mu_{CaO}^* - \mu_{CO_2}^0$.

Il comporte plusieurs phases. Il est encore possible d'écrire la relation de Guldberg et Waage. Supposons que le système possède m substances gazeuses et q substances pures condensées.

La condition d'équilibre $\mathscr{A}(T, p, \xi_{éq}) = -\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ s'écrit en séparant les contributions des gaz de celles des autres substances :

$$\sum_1^m \nu_B \mu_B(g, T, p_B) + \sum_1^q \nu_B \mu_B^*(T) = 0 ,$$

soit, en développant :

$$\sum_1^m \nu_B \mu_B^0(g, T, p^0) + RT \sum_1^m \nu_B \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) + \sum_1^q \nu_B \mu_B^*(T) = 0 ;$$

Copyrighted material

or : $\sum_{1}^{m} \nu_B \mu_B^0(g, T, p^0) + \sum_{1}^{q} \nu_B \mu_B^*(T) = -\mathcal{A}^0(T)$.

$$\mathcal{A}^0(T) - RT \ln \prod_{1}^{m} \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B} = 0 .$$

D'où : $$\boxed{K^0(T) = \prod_{1}^{m} \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B}}$$

$\mathcal{A}^0(T)$ ne dépend que de T ; on fait donc apparaître une constante thermodynamique $\mathbf{K^0(T)}$ qui **ne fait intervenir que les espèces gazeuses**.

C. Lois de déplacement des équilibres

C.1. Aspect qualitatif du déplacement des équilibres

$$\text{Réactifs} \underset{\text{sens inverse}}{\overset{\text{sens direct}}{\rightleftharpoons}} \text{Produits}$$

Cette réaction met en jeu dans le sens direct une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et une somme algébrique des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses $\sum \nu_{B,\,gaz}$.

L'opérateur peut modifier un état d'équilibre en jouant sur la température, la pression, en ajoutant réactif et produit.

- Lorsque l'affinité finale, après modification de l'état d'équilibre est encore égale à zéro, cela signifie que le système a atteint **un nouvel état d'équilibre**.
- Lorsque l'affinité finale, après modification de l'un des paramètres du système à l'équilibre n'est pas nulle, cela signifie que l'état final n'est pas un état d'équilibre.

Dans ce cas, on assiste à **une rupture d'équilibre**, ce qui se traduit, dans la plupart des cas, par la disparition d'une phase solide.

- La modification d'un état d'équilibre obéit au **principe de modération ou principe de Le Chatelier**[1].

1. **Henry Le Chatelier** (1850-1936). Chimiste et métallurgiste français. Il étudia les équilibres physico-chimiques, et énonça le principe qui régit leur stabilité.

Propriété 5

Principe de Le Chatelier : « Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un facteur d'équilibre provoque une réaction qui tend à s'opposer à cette modification. »

C.2. Influence de la température

Propriété 6

Règle de Van't Hoff[2] **:** L'élévation de température d'un mélange à l'équilibre provoque, à pression ou volume constants, un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction chimique est endothermique $(\Delta_r H^0 > 0)$.

2. **Jacobus Henricus Van't Hoff** (1852-1911). Chimiste hollandais, créateur avec Le Bel de la stéréochimie, il posa les fondements de la cinétique chimique et donna une théorie de la pression osmotique. Prix Nobel de chimie en 1901.

Copyrighted material

Exemple :

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} SO_3(g) \quad ; \Delta_r H^0 = -98{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

À partir d'un système à l'équilibre maintenu à p constante :
– si T augmente, évolution dans le sens 2 ;
– si T diminue, évolution dans le sens 1.

C.3. Influence de la pression

Propriété 7

Règle de Le Chatelier : Pour un système chimique comportant une phase gazeuse et maintenu à température constante, une augmentation de pression provoque une réaction correspondant à la diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens où $\sum \nu_{B,\,gaz}$ est négatif.

Exemple :

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} SO_3(g) \quad ; \sum \nu_{B,\,gaz} = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}.$$

À partir d'un système à l'équilibre, maintenu à T constante :
– si p augmente, évolution dans le sens 1 ;
– si p diminue, évolution dans le sens 2.

Remarque : si $\sum \nu_{B,\,gaz} = 0$, la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

Copyrighted material

L'essentiel

✓ Affinité chimique et évolution d'un système en réaction chimique

- **L'affinité d'une réaction chimique** est définie par :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

- Critère d'évolution d'un système en réaction chimique dans des conditions isotherme et isobare :

$$dG < 0 \text{ ou } \mathbf{\Delta_r G\, d\xi < 0}.$$

Sachant que toute transformation naturelle s'accompagne d'une variation élémentaire d'entropie $dS_{irr} = \frac{\mathcal{A}\, d\xi}{T}$ avec $dS_{irr} > 0$, le critère d'évolution s'écrit $\mathcal{A}\, \mathbf{d\xi > 0}$.

$$\text{Reactifs} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{Produits}$$

$\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: évolution de la réaction dans le sens 1.
$\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: évolution de la réaction dans le sens 2.
$\mathcal{A} = 0$: état d'équilibre.

- Calcul de l'affinité d'un système en réaction chimique

L'affinité se calcule grâce à la relation :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q(T, p, \xi).$$

– Affinité chimique standard :

$$\mathcal{A}^0(T) = -[\Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)].$$

– Quotient de réaction :

$$Q = \prod_B a_B^{\nu_B} \text{ avec } a_B \text{ : activité des espèces hors équilibre.}$$

✓ Équilibre chimique

- À l'équilibre : $\mathcal{A}(T, p, \xi_{éq}) = 0$ et $Q(T, p, \xi_{éq}) = K^0(T) = \prod_B a_B^{\nu_B}$.

a_B : activité à l'équilibre de l'espèce de nombre stœchiométrique ν_B.

– D'où l'expression de $K^0(T)$:

$$K^0(T) = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$

– Autre calcul de l'affinité :

$$\mathcal{A}(T) = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{Q(T, p, \xi)}\right)$$

Copyrighted material

- Influence de la température T sur la constante d'équilibre $K^0(T)$:

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

- Les expressions de $K^0(T)$ font intervenir les **activités a_B des espèces** :
  - gaz parfait : $a_B = \frac{p_B}{p^0}$;
  - solution aqueuse diluée : $a_{H_2O} = 1$; $a_B = \frac{c_B}{c^0}$;
  - mélange idéal de liquide ou de solide : $a_B = x_B$;
  - corps pur seul dans sa phase : $a_B = 1$.

✓ **Lois de déplacement des équilibres**

$$\text{Réactifs} \underset{\text{sens inverse}}{\overset{\text{sens direct}}{\rightleftharpoons}} \text{Produits}.$$

Cette réaction met en jeu dans le sens direct une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et une somme algébrique des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses $\sum \nu_{B,\,gaz}$.

- Influence de la température : **règle de Van't Hoff**

  À pression constante, une augmentation de température d'un système à l'équilibre provoque une évolution dans le sens de la réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$).

- Influence de la pression : **règle de Le Chatelier**

  À température constante, une augmentation de pression d'un système à l'équilibre provoque une évolution dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse (sens où $\sum \nu_{B,\,gaz}$ est négatif).

Copyrighted Material

Mise en œuvre

Méthode

Comment déterminer le sens d'évolution d'un système en réaction chimique, maintenu à pression et température constantes ?

→ Savoir faire

❶ Donner l'expression du quotient de réaction :

$$Q = \prod_B (a_B)^{\nu_B}_{\text{hors équilibre}}.$$

- B est un gaz : $a_B = \dfrac{p_B}{p^0}$;
- B est un solide $a_B = 1$;
- B est un liquide ou un solide dans une solution liquide ou solide $a_B = x_B$.

❷ Rappeler l'expression de la constante d'équilibre $K^0(T) = \prod_B (a_B)^{\nu_B}_{\text{équilibre}}$.

❸ Calculer $K^0(T)$ grâce à une donnée de l'énoncé.

- $\Delta_r G^0(T) = -\mathcal{A}^0(T) = -RT \ln K^0(T)$;
- les quantités de matière à l'équilibre.

❹ Calculer la valeur numérique du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$.

❺ Déterminer le signe de l'affinité chimique initiale du système :

$$\mathcal{A}_i = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q_{r,i}}.$$

- $\mathcal{A}_i > 0$: évolution du système dans le sens direct $\rightarrow$.
- $\mathcal{A}_i < 0$: évolution du système dans le sens inverse $\leftarrow$.

→ Application

Soit la réaction : $SbCl_5(g) = SbCl_3(g) + Cl_2(g)$.

On mélange, dans un ballon de 1 L initialement vide, à 448 °C, 1 g de dichlore, 1 g de chlorure d'antimoine (III) et 1 g de chlorure d'antimoine (V).

Un mélange à l'équilibre, dans 1 ballon de 5 L, à 448 °C contient 3,85 g de $SbCl_5$, 9,14 g de $SbCl_3$ et 2,84 g de Cl_2.

Déterminer le sens d'évolution du système initial.

Données :

$M(SbCl_5) = 299\ g \cdot mol^{-1}$; $M(SbCl_3) = 228{,}1\ g \cdot mol^{-1}$; $M(Cl_2) = 70{,}9\ g \cdot mol^{-1}$.

Copyrighted material

Solution

❶ Toutes les espèces intervenant dans cette réaction sont à l'état gazeux, donc $a_B = \frac{p_B}{p^0}$.

Expression de $Q = \frac{p_{Cl_2} p_{SbCl_3}}{p_{SbCl_5} p^0}$, ces pressions étant prises dans l'état initial.

❷ Expression de $K^0(T) = \frac{(p_{Cl_2})_{éq} (p_{SbCl_3})_{éq}}{(p_{SbCl_5})_{éq} p^0}$.

❸ Calcul de $K^0(721)$: $p_B V = n_B RT$, d'où $p_B = \frac{n_B RT}{V}$ avec $n_B = \frac{m_B}{M_B}$.

Pressions des constituants à l'équilibre :

$$p_{SbCl_5} = \frac{3{,}85}{299} \times \frac{8{,}314 \times (448 + 273)}{5 \cdot 10^{-3}} = 15\ 440 \text{ Pa} = 0{,}154 \text{ bar}.$$

$$p_{SbCl_3} = \frac{9{,}14}{228{,}1} \times \frac{8{,}314 \times 721}{5 \cdot 10^{-3}} = 48\ 040 \text{ Pa} = 0{,}480 \text{ bar}.$$

$$p_{Cl_2} = \frac{2{,}84}{70{,}9} \times \frac{8{,}314 \times 721}{5 \cdot 10^{-3}} = 48\ 022 \text{ Pa} = 0{,}480 \text{ bar}.$$

$$K^0(721) = \frac{0{,}48 \times 0{,}48}{0{,}154 \times 1} = 1{,}5.$$

❹ Calcul de $Q_{r,i}(721)$.

$$p_{SbCl_5} = \frac{1}{299} \times \frac{8{,}314 \times 721}{1 \cdot 10^{-3}} = 20\ 050 \text{ Pa} = 0{,}2 \text{ bar} ;$$

$$p_{SbCl_3} = \frac{1}{228{,}1} \times \frac{8{,}314 \times 721}{1 \cdot 10^{-3}} = 26\ 280 \text{ Pa} = 0{,}263 \text{ bar}.$$

$$p_{Cl_2} = \frac{1}{70{,}9} \times \frac{8{,}314 \times 721}{1 \cdot 10^{-3}} = 84\ 550 \text{ Pa} = 0{,}846 \text{ bar}.$$

$$Q_{r,i} = \frac{0{,}846 \times 0{,}263}{0{,}2 \times 1} = 1{,}1.$$

❺ $\mathcal{A}_i = RT \ln \frac{K^0(721)}{Q_{r,i}(721)} = RT \ln \frac{1{,}5}{1{,}1}$

$\mathcal{A}_i > 0$: évolution du système dans le sens direct $\rightarrow$.

Copyrighted material

Exercices

Q.C.M.

Ex. 1 Synthèse du phosgène

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g).$$

À 298 K :

$\Delta_r H^0 = -112{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = -131{,}6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

La constante d'équilibre $K^0(298\ K)$ vaut alors ;

a) $1{,}41 \cdot 10^{-7}$;

b) $3{,}72 \cdot 10^{-1}$;

c) $7{,}30 \cdot 10^{12}$;

d) $7{,}44 \cdot 10^{15}$.

Ex. 2 Dissociation du méthane

$$CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2\,H_2(g).$$

$\Delta_r H^0 = 74{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$; $K^0(773\ K) = 0{,}41$.

En supposant $\Delta_r H^0$ indépendant de la température, à 850 °C, K^0 vaut :

a) 1 729 ;

b) 3,625 ;

c) 15,4 ;

d) $9{,}73 \cdot 10^{-5}$;

e) $2{,}7 \cdot 10^{-2}$.

Ex. 3 Affinité chimique

Pour la réaction : $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$,

$K^0(323\ K) = 0{,}30$.

On dispose d'un mélange initial des trois gaz à 50 °C sous les pressions partielles :

$p_A = 1{,}5$ bar ; $p_B = 2{,}5$ bar ; $p_C = 0{,}5$ bar.

Quelle est l'affirmation correcte dans cette situation ?

a) $\mathcal{A}^0 > 0$ et $\mathcal{A} > 0$;

b) $\mathcal{A}^0 < 0$ et $\mathcal{A} < 0$;

c) $\mathcal{A}^0 > 0$ et $\mathcal{A} < 0$;

d) $\mathcal{A}^0 < 0$ et $\mathcal{A} > 0$;

e) $\mathcal{A}^0 < 0$ et $\mathcal{A} = 0$.

Vrai ou faux ?

Ex. 4 Équilibre d'estérification

$$\text{Acide} + \text{alcool} \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} \text{ester} + \text{eau}.$$

En partant d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, on obtient à l'équilibre $\frac{2}{3}$ mole d'eau.

a) La constante d'équilibre vaut $\frac{1}{4}$.

b) La constante d'équilibre vaut 4.

c) On mélange les quatre corps en quantités égales, le mélange obtenu est à l'équilibre.

d) Le mélange obtenu évolue dans le sens 2.

Ex. 5 Synthèse de l'ammoniac

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3.$$

$\mathcal{A}^0(723\ K) = -65\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Dans un réacteur fermé maintenu sous 500 bar à 450 °C, on mélange 1 mole de chaque constituant.

a) Le système n'évolue pas.

b) Le système évolue dans le sens 2.

c) À l'équilibre : $n_{NH_3} = 0{,}952$ mol.

Ex. 6 Préparation du silicium

$$2\,C(s) + SiO_2(s) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} Si(s) + 2\,CO(g)$$

$$\Delta_r H^0 = +344\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

a) Une augmentation de température provoque une évolution dans le sens 1.

b) Une augmentation de la pression de CO à T constante provoque une rupture d'équilibre.

c) Il existe une relation entre la pression d'équilibre de CO(g) et la température.

Niveau 1

Équilibres du corps pur

Ex. 7 Vaporisation du zinc

La pression de vapeur du zinc au-dessus du liquide est donnée par la relation :

$$\ln \frac{p_{Zn}}{p^0} = -\frac{15\ 375}{T} - 1{,}274 \ln T + 22{,}055.$$

a) En déduire l'enthalpie de vaporisation du zinc à 1 000 K.

b) Quelle est alors la valeur de la pression de vapeur du zinc ?

Copyrighted material

Ex. 8 Étude de la transition $V_2O_4(\alpha) \rightleftharpoons V_2O_4(\beta)$

Sous la pression standard, on passe, à $T_i = 72\ °C$, de la variété cristalline (α) à la variété cristalline (β).

a) Que représente la température T_i ?

b) Calculer l'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0(\alpha \to \beta)$ ainsi que $S^0(V_2O_4, \beta)$ à 298 K.
Commenter les signes, à 298 K :

– de $\mathcal{A}^0$;

– de $S^0(V_2O_4, \alpha) - S^0(V_2O_4, \beta)$.

Données :

$S^0(V_2O_4, \alpha) = 10{,}50\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

À 72 °C : $\Delta_{tr}H^0 = 8\ 610\ J \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0 = 1{,}25\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Équilibres chimiques homogènes

Ex. 9 Équilibre de Deacon

$$4\,HCl(g) + O_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g).$$

Le système, à l'équilibre, à la température T et sous la pression totale de 4 bar contient :
$n_1 = 0{,}3$ mol de HCl ; $n_2 = 0{,}012$ mol de O_2 ;
$n_3 = 0{,}45$ mol de H_2O ; $n_4 = 0{,}72$ mol de Cl_2.

a) Dans quel sens évoluerait un système obtenu en mélangeant les quatre gaz avec une pression partielle de 1 bar ?

b) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur un système à l'équilibre ?

Ex. 10 Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol est partiellement obtenu par hydratation de l'éthylène à 300 °C sous 70 bar :

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(g).$$

1) L'équilibre

a) Calculer à 298 K : $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$.

b) En déduire $K^0(573)$.

2) L'évolution

a) Le mélange initial contient à 300 °C sous 70 bar, 2 moles d'eau et 2 moles d'éthylène. Définir et calculer l'avancement à l'équilibre.

b) Dans le mélange précédent, on ajoute 1 mole d'eau, calculer la valeur de l'affinité chimique du système. Dans quel sens évolue-t-il ?

3) Le rendement

a) Définir le rendement de cette synthèse.

b) Le calculer dans le cadre de la question **2) a)**.

c) On part d'un mélange initial de 1 mole d'éthylène et de n moles d'eau, à 300 °C sous 70 bar.
Quel rendement peut-on espérer pour $n \gg 1$?
Commenter.

Données supposées indépendantes de T :

Composé	$\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$CH_3CH_2OH(g)$	– 235,1	282,7
$H_2O(g)$	– 241,8	188,7
$C_2H_4(g)$	52,3	219,5

Ex. 11 Étude du thiophène C_4H_4S

Données thermodynamiques à 298 K, supposées indépendantes de T :

Composé	$\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta_f G^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$C_4H_4S(g)$	117	123	
$C_4H_4S(\ell)$	80	120	180
$C_4H_{10}(g)$	– 127	– 14	310
$H_2(g)$	0	0	130
$H_2S(g)$	– 21	– 32	210

a) Calculer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ pour la vaporisation d'une mole de thiophène à 298 K.

b) Calculer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K.

c) Calculer $S^0(C_4H_4S, g, 298\ K)$.

d) Une coupe pétrolière contient 0,5 % en masse de thiophène.
Quelle est la masse de dioxyde de soufre libérée par la combustion d'une tonne de cette coupe ?

e) On envisage l'élimination du thiophène grâce à la réaction :

$$C_4H_4S(g) + 4\,H_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} C_4H_{10}(g) + H_2S(g).$$

Calculer $\Delta_r H_1^0(298\ K)$ et $\Delta_r G_1^0(298\ K)$; en déduire $K_1^0(298\ K)$.

f) Calculer $K_1^0(700\ K)$.

g) On se place à T_2 tel que $K_1^0(T_2) = 12$.
On introduit dans le réacteur un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène.
Le réacteur est maintenu à pression totale constante et contient initialement 6 moles de H_2 par mole de thiophène.
Quelle pression totale faut-il imposer pour qu'à l'équilibre, il ne reste plus que 0,1 % de la quantité initiale de thiophène ?
Quelles sont alors les valeurs des pressions partielles ?

Copyrighted material

Niveau 2

Ex. 12 Dissociation de CuO(s)

a) Écrire l'équation bilan de cette réaction ramenée à $\nu_{O_2} = +1$. Exprimer $K^0(T)$.

b) On mesure $p(O_2, g)$ à différentes températures pour l'équilibre précédent.

T/K	1 200	1 300
p_{O_2}/bar	0,029 9	0,220 6

Donner l'expression de $\Delta_r G^0(T) = f(T)$.

c) Calculer $p(O_2, g)$ à 1 150 K et à 1 250 K.

d) Les tables de thermochimie fournissent :

$$\Delta_f G^0(CuO, s, 1\ 200) = -49{,}73\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

En déduire $\Delta_f G^0(Cu_2O, s, 1\ 200)$.

Comparer avec la valeur tabulée :

$$-81{,}21\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Ex. 13 Équilibre de Boudouard

Dans un réacteur de 1 L, initialement vide, on introduit du carbone solide en excès et 0,1 mole de dioxyde de carbone gazeux. On porte l'ensemble à 1 000 °C. L'équilibre, dit de Boudouard, s'établit :

$$CO_2(g) + C(s) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2\,CO(g).$$

La densité, par rapport à l'air, des gaz à l'équilibre est égale à 1,24.

a) Calculer p ainsi que $K^0(1\ 273\ K)$.

b) Si l'on a introduit initialement 0,1 mole de $C(s)$, quelle quantité de $CO_2(g)$ doit-on introduire pour qu'il ne reste à l'équilibre que des traces de carbone à 1 273 K ?

Ex. 14 La synthèse de l'eau

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse parfaite :

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g).$$

L'affinité standard de cette réaction est donnée par la relation :

$$\mathcal{A}^0(T)/J \cdot mol^{-1} = 495\ 000 - 7{,}8T \ln T - 33T - 0{,}01T^2.$$

1) Exprimer $\Delta_r H^0(T)$; $\Delta_r S^0(T)$; $\Delta_r C_p^0(T)$ et $\mu^0_{H_2O}(T)$.

On rappelle que quelle que soit T :

$$\mu^0_{O_2} = \mu^0_{H_2} = 0\ J \cdot mol^{-1}.$$

2) Faire les applications numériques à 1 500 K et à 3 000 K.

3) Calculer $K^0(1\ 500\ K)$ et $K^0(3\ 000\ K)$. Commenter les résultats obtenus.

4) On mélange à la température T, sous la pression totale de 1 bar : n_1 mole de H_2, n_2 mole de O_2 et n_3 mole de H_2O.

Calculer l'affinité chimique de ce mélange dans les cas suivants :

a) $T = 1\ 500\ K$, $n_1 = n_2 = n_3 = \frac{1}{3}$ mol ;

b) $T = 1\ 500\ K$, $n_1 = n_2 = \frac{1}{20}$ mol, $n_3 = \frac{9}{10}$ mol ;

c) $T = 3\ 000\ K$, $n_1 = \frac{2}{30}$ mol, $n_2 = \frac{1}{30}$ mol, $n_3 = \frac{9}{10}$ mol.

En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.

5) Donner les compositions du système lorsque l'équilibre est atteint.

Ex. 15 Autour des chlorures de cuivre

L'action du dichlore sur le cuivre conduit à étudier les deux réactions équilibrées suivantes :

$$(1)\quad Cu(s) + \frac{1}{2}\,Cl_2(g) = CuCl(s)$$

$$(2)\quad CuCl(s) + \frac{1}{2}\,Cl_2(g) = CuCl_2(s)$$

a) Établir, en fonction de la température, la variation de l'enthalpie libre standard de ces deux réactions.

b) Reporter sur un même graphique les relations précédentes en fonction de la température (on se limitera à l'intervalle de 0 à 400 °C).

c) Préciser la nature des domaines d'équilibres et déterminer la zone d'existence de chaque espèce. Justifier votre réponse.

d) Montrer que CuCl solide ne se dismute pas en $Cu(s) + CuCl_2(s)$ quelle que soit la température.

e) Du dichlore, sous la pression constante de 1,5 bar, circule dans un tube en cuivre à la température de 300 °C.

Le métal est-il attaqué ?

Si oui, quels sont les produits formés ?

Obtient-on le même résultat à 0 °C ?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard considérées comme constantes sur l'intervalle 0-400 °C.

	$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}
Cu(s)	0	33,2
CuCl(s)	−137	87,6
$CuCl_2$(s)	−218,3	108,2
Cl_2(g)	0	223

Copyrighted material

Ex. 16 Dissociation du carbonate de calcium

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \quad (1).$$

1) Donner les expressions de $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.
2) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.
3) Calculer p_{CO_2} à l'équilibre à 1 100 K.
4) Dans un récipient de volume V = 10 L, préalablement vidé d'air, on introduit n mol de $CaCO_3(s)$ à T = 1 100 K.

a) $n = 0{,}01$ mol ; déterminer la composition et calculer l'affinité du système dans son état final.

b) $n = 0{,}1$ mol ; même question.

c) Au système final précédent, on ajoute 0,1 mol de CO_2.
Quelle est la nouvelle affinité du système avant réaction ? Que peut-on en déduire ?
Quelle est l'affinité dans l'état final ?
5) Nouvelle expérience à T = 1 100 K avec un récipient de volume V variable. On introduit dans le récipient initialement vide $n = 0{,}1$ mol de $CaCO_3(s)$. Donner l'allure de la courbe $p = f(V)$.
6) V = 10 L, T = 1 100 K ; on introduit n mol de $CaCO_3(s)$ et 0,2 mol de carbone solide. Il se produit alors les deux équilibres :

$$\begin{cases} CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) & (1) \\ C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) & (2) \end{cases}$$

La pression totale est égale à $p = 2{,}25$ bar.
En déduire $K_2^0(1\ 100\ K)$. Quelle quantité minimale de $CaCO_3(s)$ a-t-il fallu introduire pour que les deux équilibres coexistent ?

Données thermodynamiques à 298 K (on considère C_p^0 indépendant de T) :

Composé	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$C_p^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	111	48	37,1
$\Delta_f H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	−1 207	−635,09	−393,51
$S^0/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	92,8	38,1	213,68

Niveau 3

Ex. 17 Étude d'un équilibre chimique hétérogène

Soit l'équilibre hétérogène :

$$4\,CuO(s) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,Cu_2O(s) + O_2(g)$$

pour lequel on suppose que l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température.

a) Aux deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre p_1 et p_2 suivantes :

$T_1 = 1\ 223$ K ; $p_1 = 4\ 660$ Pa ;
$T_2 = 1\ 323$ K ; $p_2 = 29\ 610$ Pa.

En déduire $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.

b) Dans un récipient de volume V = 10 L, maintenu à la température $T_3 = 1\ 273$ K, on place :
– 0,1 mole d'oxyde cuivrique CuO solide ;
– 0,01 mole d'oxyde cuivreux Cu_2O solide ;
– n moles de dioxygène.
Calculer numériquement l'affinité initiale $\mathcal{A}_{E.I.}$ du système dans les deux cas suivants :

$$(\alpha)\ \ n = 0{,}01\ ;\ (\beta)\ \ n = 0{,}02.$$

Prévoir, dans chacun des deux cas (α) et (β), le sens de l'évolution du système.

c) Calculer, dans les deux cas (α) et (β), les quantités (exprimées en moles) des trois constituants à l'équilibre.

Ex. 18 Décomposition de $CuSO_4, nNH_3$

Le sulfate de cuivre donne trois ammoniacates solides $CuSO_4, nNH_3$ donnant lieu entre eux, et avec le sel solide $CuSO_4$, à des équilibres de dissociation :

$$CuSO_4, nNH_3(s) \rightarrow CuSO_4, n'NH_3(s) + (n - n')NH_3(g).$$

n peut prendre trois valeurs : 5, 4 ou 2.

a) Les trois équilibres peuvent-ils être simultanés ?

b) On sait que :

– pour l'équilibre (1) pour lequel $n = 5$ et $n' = 4$,

$$\ln p = \frac{-7\ 187}{T} + 19{,}8\ ;$$

– pour l'équilibre (2) pour lequel $n = 4$ et $n' = 2$, la pression p d'ammoniac est égale à 0,243 bar pour une température égale à 401 K.
D'autre part, $\Delta_r H^0 = 125\ kJ \cdot mol^{-1}$ et ne dépend pas de la température dans l'intervalle de température considéré ;
– pour l'équilibre (3) ($n = 2$ et $n' = 0$), pour lequel $\Delta_r H^0$ ne dépend pas de la température dans l'intervalle de température considéré, on a pu établir le tableau suivant :

T/K	492,5	533,8
p/bar	0,072 2	0,355

Établir la relation $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les équilibres (2) et (3).

c) Tracer les courbes $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les trois équilibres. On se limitera aux températures comprises entre 300 K et 550 K et aux valeurs de $\ln p$ comprises entre −1 et −3,5.

d) Comparer les valeurs de $\Delta_r H^0$ par mole de NH_3 libérée pour ces trois équilibres.

Copyrighted material

Indications

Ex. 4

Mélange homogène de corps purs liquides, donc :

$$a_B = x_B .$$

Ex. 5

Calculer le quotient de réaction, puis la valeur de l'affinité chimique du système et conclure.

Ex. 6

Utiliser les règles qualitatives de Van't Hoff et de Le Chatelier.

Ex. 8

À 345 K, il y a équilibre entre les deux formes cristallines de V_2O_4, donc :

$$\mathcal{A}(345\ \text{K}) = \mathcal{A}^0(345\ \text{K}) = 0\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Cela permet de calculer $\Delta_{tr}H^0(345\ \text{K})$ puis $\Delta_{tr}S^0(345\ \text{K})$.

Pour obtenir ces valeurs à 298 K, utiliser les relations de Van't Hoff.

Ex. 10

2) b) Pour calculer l'affinité, il faut tenir compte des quantités de matière initiales, avant réaction éventuelle.

Ex. 12

Naturellement, CuO(s) se dissocie en Cu_2O(s) et dioxygène gazeux. À l'aide des constantes d'équilibre calculées à deux températures, trouver l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de T.

Ex. 13

La densité d'un gaz est égale à la masse d'une mole de ce gaz divisée par 29.

e) L'équilibre de Boudouard est toujours réalisé.

Ex. 14

Par le calcul, vous devez trouver qu'à 3 000 K il s'agit d'un équilibre chimique, alors qu'à 1 500 K la réaction est totale et se poursuit jusqu'à disparition du réactif limitant.

Ex. 15

d) Utiliser les lois qualitatives du déplacement d'équilibre pour trouver les bons domaines : l'influence de la température permet de conclure.

La grandeur portée en ordonnée est une mesure de p_{Cl_2}. Placer alors le point correspondant à la température T = 573 K et $p_{Cl_2} = 1{,}5$ bar, et voir dans quel domaine d'existence il se situe.

Ex. 16

6) Chaque constante doit être vérifiée, donc la pression partielle en CO_2 est imposée par K_1^0.

Faire un bilan matière à l'équilibre en utilisant deux avancements de réaction distincts et en commençant par la réaction la plus avancée.

Ex. 17

c) Vous connaissez $(p_{O_2})_{éq}$, il est donc facile de déterminer $\mathcal{A}$ puis de conclure sur le sens d'évolution du système.

d) Tenir compte des conclusions de la question précédente.

e) Prendre l'expression littérale de $d\mathcal{A}$ en fonction de dT.

Copyrighted material

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

Par définition : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$.
À 298 K : $\Delta_r G^0 = -112\ 600 - 298 \times (-131{,}6) = -73\ 383\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
De plus : $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$; d'où :

$$K^0(T) = \exp \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}.$$

Application numérique : $K^0(298) = \exp \dfrac{73\ 383}{8{,}314 \times 298} = 7{,}3 \cdot 10^{12}$.
***Réponse exacte* : c).**

La réaction est totalement déplacée dans le sens (1) et se produit jusqu'à disparition du réactif limitant.

Exercice 2

Pour calculer la valeur d'une constante thermodynamique $K^0(T_2)$ connaissant $K^0(T_1)$ et $\Delta_r H^0$ (supposée indépendante de la température), on utilise la relation dite de l'isobare de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Application numérique : $T_1 = 773$ K ; $T_2 = 850 + 273 = 1\ 123$ K.
$\Delta_r H^0 = 74\ 800\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8{,}314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K^0(773\ \text{K}) = 0{,}41$.
D'où : $K^0(1\ 123\ \text{K}) = 15{,}4$.
***Réponse exacte* : c).**

Exercice 3

Il faut déterminer les valeurs de $\mathcal{A}^0(323\ \text{K})$ et $\mathcal{A}(323\ \text{K})$.
La donnée de $K^0(323\ \text{K})$ permet d'obtenir la valeur numérique de l'affinité chimique standard de la réaction à 323 K à partir de la relation $\mathcal{A}^0(T) = RT \ln K^0(T)$;
d'où : $\mathcal{A}^0(\mathbf{323\ K}) = 8{,}314 \times 323 \times \ln 0{,}3 = \mathbf{-3\ 233\ J \cdot mol^{-1}}$.
Les données des pressions initiales permettent de calculer le quotient initial de réaction :

$$Q(323\ \text{K}) = \frac{p_C p^0}{p_A p_B},$$

les pressions des différents gaz étant prises au début de la réaction.

$$Q(323\ \text{K}) = \frac{0{,}5 \times 1}{1{,}5 \times 2{,}5} = 0{,}133.$$

On en déduit ensuite la valeur de l'affinité chimique initiale grâce à la relation :

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

Application numérique : $\mathcal{A}(323\ \text{K}) = 8{,}314 \times 323 \times \ln \dfrac{0{,}3}{0{,}133} = 2\ 178\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Donc : $\mathcal{A}^0(323\ \text{K}) < 0$ et $\mathcal{A}(323\ \text{K}) > 0$.
***Réponse exacte* : d).**

Copyrighted material

Vrai ou faux ?

Exercice 4

a) ***Faux***.

b) ***Vrai***.

	acide	+	alcool	$\frac{1}{2}$	ester	+	eau	
État initial	1		1		0		0	mol
État d'équilibre	$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		$\frac{2}{3}$	mol

Il s'agit d'un mélange homogène de liquides purs pour lequel la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{x_{ester}\, x_{eau}}{x_{alcool}\, x_{acide}}$$

$n_T = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = 2$ moles, d'où $x_{ester} = x_{eau} = \frac{\frac{2}{3}}{2} = \frac{1}{3}$ et $x_{alcool} = x_{acide} = \frac{\frac{1}{3}}{2} = \frac{1}{6}$.

D'où $K^0 = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \times 6^2 = 4$.

c) ***Faux***. On considère le mélange équimolaire, donc $Q = 1$.

Par définition : $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0}{Q}$. Donc $\mathcal{A} = RT \ln \frac{4}{1} > 0$. Le système évolue.

d) ***Faux***. L'affinité chimique étant positive, le système évolue dans le sens 1.

Exercice 5

a) ***Faux***. $\mathcal{A}^0(723\ K) = -65\ 000\ J \cdot mol^{-1}$, d'où $\mathbf{K^0(723\ K)} = \exp \frac{-65\ 000}{8{,}314 \times 723} = \mathbf{2 \cdot 10^{-5}}$.

$Q(p, T) = \frac{p^2_{NH_3}(p^0)^2}{p_{N_2} p^3_{H_2}}$, ces pressions étant envisagées dans l'état initial.

$x_{NH_3} = x_{H_2} = x_{N_2} = \frac{1}{3}$, donc $p_{NH_3} = p_{H_2} = p_{N_2} = \frac{1}{3} \times 500$ bar.

D'où : $\mathbf{Q(723\ K) = 3{,}6 \cdot 10^{-5} \neq K^0(723\ K)}$.

Le système n'est pas à l'équilibre.

b) ***Vrai***. Calculons la valeur numérique de l'affinité chimique initiale :

$$\mathcal{A}(\mathbf{723\ K}) = RT \ln \frac{K^0}{Q} = 8{,}314 \times 723 \ln \frac{2}{3{,}6} = \mathbf{-3\ 533\ J \cdot mol^{-1}}.$$

L'affinité étant négative, le système évolue dans le sens 2.

Copyrighted material

c) ***Faux***.

	N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftharpoons$	$2\,NH_3$	$(n_T)_g$	
État initial	1		1		1	3	mol
État d'équilibre	$1+\xi$		$1+3\xi$		$1-2\xi$	$3+2\xi$	mol

Nous savons, grâce au calcul précédent, que le système évolue par disparition d'ammoniac (sens 2), donc par apparition de N_2 et de H_2.

$$K^0(723\text{ K}) = 2\cdot 10^{-5} = \frac{\left(\frac{1-2\xi}{3+2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1+\xi}{3+2\xi}\right)\left(\frac{1+3\xi}{3+2\xi}\right)^3}\left(\frac{p^0}{p}\right)^2 = \frac{(1-2\xi)^2(3+2\xi)^2}{(1+\xi)(1+3\xi)^3}\times\frac{1}{500^2}\ ;$$

d'où $\xi = 0{,}047\ 9$ mol ; n_{NH_3} à l'équilibre $= 1-2\xi = 1-2\times 0{,}047\ 9 = 0{,}904$ mol.

Exercice 6

a) ***Vrai***. Appliquons la règle de Van't Hoff : une augmentation de température provoque une évolution d'un système dans le sens de la réaction endothermique.

Ici, $\Delta_r H^0(\text{sens } 1) = +344\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Donc, si T augmente, on a une évolution dans le sens direct.

b) ***Vrai***. Si la température reste constante, l'équilibre ne peut exister que pour une pression de CO inférieure à la pression imposée. Donc l'ajout de CO consomme du silicium jusqu'à le faire disparaître : rupture d'équilibre dans le sens 2.

c) ***Vrai***. Il s'agit de la relation de définition de la constante d'équilibre $K^0(T)$.

$$K^0(T) = \frac{p_{CO}^2}{(p^0)^2} = \exp\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\ ;\ \text{soit } \ln\frac{p_{CO}}{p^0} = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{2RT}.$$

Exercices de niveau 1

Exercice 7

a) Équilibre $Zn(\ell) \rightleftharpoons Zn(g)$: $K^0(T) = \frac{p_{Zn}}{p^0}\,\frac{1}{a_{Zn,\ell}}$.

Le zinc liquide est un corps pur seul dans sa phase, donc $a_{Zn,\ell} = 1$.

$\ln\frac{p_{Zn}}{p^0}$ représente donc $\ln K^0(T)$.

Or : $\mathcal{A}^0(T) = RT\ln K^0(T)$ et $\frac{d}{dT}\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T}\right) = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} = R\,\frac{d\ln K^0(T)}{dT}$.

$$\frac{d}{dT}\left(\ln\frac{p_{Zn}}{p^0}\right) = \frac{15\ 375}{T^2} - \frac{1{,}274}{T} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} = \frac{\Delta_{vap}H^0(T)}{RT^2}.$$

D'où : $\mathbf{\Delta_{vap}H^0(T) = 15\ 375R - 1{,}274RT = 127\ 828 - 10{,}592T}$;

à 1 000 K : $\mathbf{\Delta_{vap}H^0 = 117{,}23\ kJ\cdot mol^{-1}}$.

b) Il suffit de faire l'application numérique : $p_{Zn}(1\ 000\text{ K}) = 0{,}12$ bar.

Copyrighted material

Exercice 8

$T_i = 72\ °C = 345\ K$.

a) La température T_i correspond à la température de la transition : $V_2O_4(\alpha) \rightleftharpoons V_2O_4(\beta)$.

C'est la seule température, sous p^0, pour laquelle il y a coexistence des deux phases solides :

à 345 K : $\mathcal{A}^0(345\ K) = \mu^*(V_2O_4, \alpha) - \mu^*(V_2O_4, \beta) = 0$;

$$\mathcal{A}^0(345\ K) = -\Delta_{tr}G^0 = -\Delta_{tr}H^0(345\ K) + 345\Delta_{tr}S^0 \ ;$$

d'où : $\Delta_{tr}S^0 = S^*(V_2O_4, \beta) - S^*(V_2O_4, \alpha) = 24{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

b) Par définition de $\mathcal{A} = -\sum_B \nu_B \mu_B$, on obtient : $\mathcal{A} = \mu(V_2O_4, \alpha) - \mu(V_2O_4, \beta)$.

Or les deux solides sont non miscibles, donc le potentiel chimique μ de chaque solide est égal à son potentiel chimique standard et l'affinité chimique de la réaction est égale à son affinité chimique standard :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) = \mu^*(V_2O_4, \alpha) - \mu^*(V_2O_4, \beta).$$

À 298 K : $\Delta_{tr}H^0(345\ K) = \Delta_{tr}H^0(298\ K) + \int_{298}^{345} \Delta_r C_p^0\, dT$;

$$\Delta_{tr}S^0(345\ K) = \Delta_{tr}S^0(298\ K) + \int_{298}^{345} \frac{\Delta_r C_p^0}{T}\, dT.$$

$\Delta_{tr}H^0(298\ K) = 8\ 551\ J \cdot mol^{-1}$; $\Delta_{tr}S^0(298\ K) = 24{,}72\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

d'où :

$\mathcal{A}(298\ K) = \mathcal{A}^0(298\ K) = -[\Delta_{tr}H^0(298\ K) - 298\Delta_{tr}S^0(298\ K)] = -1\ 184\ J \cdot mol^{-1}$.

L'affinité de la réaction est négative, à 298 K, **la forme stable de V_2O_4 est la forme α.**

À 298 K, $S^0(V_2O_4, \beta) - S^0(V_2O_4, \alpha) = 24{,}72\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$$\mathbf{S^0(V_2O_4, \beta) = 35{,}22\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}.$$

L'entropie de la forme β est supérieure à l'entropie de la forme α, ceci traduit une différence dans les réseaux cristallins des deux oxydes.

Exercice 9

a) Calcul de $K^0(T) = \dfrac{p_{H_2O}^2\, p_{Cl_2}^2\, p^0}{p_{HCl}^4\, p_{O_2}}$.

$(n_T)_{gaz} = 1{,}482\ mol$; $p_{H_2O} = x_{H_2O}\, p = \dfrac{0{,}45}{1{,}482} \times 4 = 1{,}21\ bar$;

$p_{Cl_2} = x_{Cl_2}\, p = \dfrac{0{,}72}{1{,}482} \times 4 = 1{,}94\ bar$; $p_{O_2} = \dfrac{0{,}012}{1{,}482} \times 4 = 0{,}032\ bar$;

$p_{HCl} = x_{HCl}\, p = \dfrac{0{,}3}{1{,}482} \times 4 = 0{,}81\ bar$; $K^0(T) = \dfrac{1{,}21^2 \times 1{,}94^2 \times 1}{0{,}81^4 \times 0{,}032}$;

d'où : $\mathbf{K^0(T) = 400}$.

$Q(T, p, \xi) = \prod_B a_B^{\nu_B}$, les activités étant prises hors équilibre.

$$Q(T, p, \xi) = \frac{(p_{H_2O}^2)_{hé}\, (p_{Cl_2}^2)_{hé}\, p^0}{(p_{HCl}^4)_{hé}\, (p_{O_2})_{hé}},$$

Copyrighted material

or : $(p_{H_2O})_{hé} = (p_{Cl_2})_{hé} = (p_{HCl})_{hé} = (p_{O_2})_{hé} = 1$ bar

d'où : $\mathbf{Q(T, p, \xi) = 1}$.

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q(T, p, \xi)} = RT \ln 400 > 0 .$$

Le système évolue donc dans le **sens direct (sens 1)**, fabrication de dichlore.

b) Pour cet équilibre, $\sum \nu_{B,\,gaz} = 2 + 2 - 4 - 1 = -1$.

D'après la règle de Le Chatelier, une augmentation de pression provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens où $\sum \nu_{B,\,gaz}$ est négatif, c'est-à-dire dans le cas étudié, dans le sens 1.

Exercice 10

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(g).$$

1) a) $\mathbf{\Delta_r H^0} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0 = -52{,}3 + 241{,}8 - 235{,}1 = \mathbf{-45{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}}$;

$\mathbf{\Delta_r S^0} = \sum_B \nu_B S_B^0 = -219{,}5 - 188{,}7 + 282{,}7 = \mathbf{-125{,}5\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

$$\mathbf{\Delta_r G^0(298\ K)} = \Delta_r H^0(298\ K) - T\Delta_r S^0(298\ K)$$
$$= -45\ 600 - 298 \times (-125{,}5) = \mathbf{-8\ 201\ J \cdot mol^{-1}}.$$

b) $K^0(298\ K) = \exp \dfrac{-\Delta_r G^0(298\ K)}{8{,}314 \times 298} = 27{,}39$.

Pour obtenir $K^0(573\ K)$, utilisons la relation de Van't Hoff sous sa forme intégrée :

$$\ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Application numérique : $T_1 = 298$ K ; $T_2 = 573$ K ; $K^0(T_1) = 27{,}39$.

$$\mathbf{K^0(573\ K) = 4 \cdot 10^{-3}}.$$

On peut aussi utiliser $\Delta_r G^0(573\ K) = \Delta_r H^0 - 573\Delta_r S^0$, puis $K^0(573\ K) = \exp \dfrac{-\Delta_r G^0(573\ K)}{8{,}314 \times 573}$.

2) a)

	$CH_2{=}CH_2$	+ H_2O	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ C_2H_6O	$(n_T)_g$	
État initial	2	2	0	4	mol
État d'équilibre	$2 - \xi_{éq}$	$2 - \xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$4 - \xi_{éq}$	mol

$$K^0(T) = \frac{p_{C_2H_6O}\, p^0}{p_{C_2H_4}\, p_{H_2O}} = \frac{\xi_{éq}(4 - \xi_{éq})}{(2 - \xi_{éq})^2} \cdot \frac{p^0}{p}.$$

Application numérique : $p = 70$ bar ; $K^0(573\ K) = 4 \cdot 10^{-3}$, d'où $\mathbf{\xi_{éq} = 0{,}232\ mol}$.

b) $\mathcal{A} = RT \ln \dfrac{K^0}{Q}$. Déterminons $Q(573\ K)$.

Quantités de matière après ajout de 1 mol d'eau :

$n(C_2H_4) = 2 - 0{,}232 = 1{,}768$ mol ;

Copyrighted material

$n(H_2O) = 1{,}768 + 1 = 2{,}768$ mol ;
$n(C_2H_6O) = 0{,}232$ mol ;
$(n_T)_g = 4{,}768$ mol.

$$Q(573\ K) = \frac{0{,}232 \times 4{,}768}{1{,}768 \times 2{,}768} \times \frac{1}{70} = 3{,}23 \cdot 10^{-3}.$$

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0}{Q} = 8{,}314 \times 573 \ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{3{,}23 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1\ 018\ J \cdot mol^{-1}}.$$

Après addition d'eau, **le système évolue dans le sens 1.**

3) a) Rendement en éthanol : $r = \dfrac{\text{quantité d'éthanol obtenu}}{\text{quantité initiale d'éthylène}}$.

b) $r = \dfrac{\xi_{éq}}{2} = 0{,}116$ soit 11,6 %.

c)

	$CH_2{=}CH_2$	+ H_2O	$\rightleftharpoons$ C_2H_6O	$(n_T)_g$	
État initial	1	n	0	$1+n$	mol
État d'équilibre	$1-\xi$	$n-\xi$	ξ	$1+n-\xi$	mol

$$K^0(573\ K) = 4 \cdot 10^{-3} = \frac{\xi(n+1-\xi)}{(1-\xi)(n-\xi)} \times \frac{1}{70}.$$

Quand n est très grand devant 1, les deux termes $n+1-\xi$ et $n-\xi$ sont équivalents, donc leur rapport tend vers 1.

D'où : $4 \cdot 10^{-3} \times 70 = \dfrac{\xi_{lim}}{1-\xi_{lim}}$, soit $\xi_{lim} = 0{,}219$ mol.

Rendement limite : $\mathbf{r_{lim}} = \dfrac{\xi_{lim}}{1} = 0{,}219 = \mathbf{21{,}9\ \%}$.

Exercice 11

a) $C_4H_4S(\ell) \rightleftharpoons C_4H_4S(g)$

$\mathbf{\Delta_r H^0} = \Delta_f H^0(C_4H_4S, g) - \Delta_f H^0(C_4H_4S, \ell) = \mathbf{+37\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$\mathbf{\Delta_r G^0} = \Delta_f G^0(C_4H_4S, g) - \Delta_f G^0(C_4H_4S, \ell) = \mathbf{3\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

b) Le thiophène liquide est un corps pur, son activité est égale à 1.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \text{ avec } K^0 = \frac{p_{C_4H_4S,\,g}}{p^0}.$$

D'où : $p_{C_4H_4S,\,g} = p^0 \exp\dfrac{-\Delta_r G^0}{RT} = p^0 \exp\dfrac{-3\ 000}{8{,}314 \times 298}$.

Pression de vapeur saturante du thiophène liquide à 298 K : $p = 0{,}298$ bar.

c) $\Delta_r S^0 = S^0(C_4H_4S, g) - S^0(C_4H_4S, \ell) = \dfrac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = \dfrac{37\ 000 - 3\ 000}{298}$

$= 114{,}1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

D'où : $\mathbf{S^0(C_4H_4S, g) = 294{,}1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Copyrighted material

d) $1\ C_4H_4S \rightarrow 1\ SO_2$ par combustion.

$$n(C_4H_4S) = 10^6 \times \frac{0{,}5}{100} \times \frac{1}{84} = 59{,}52 \text{ mol}.$$

D'où : $\boldsymbol{m(SO_2) = 59{,}52 \times 64 = 3\ 810 \text{ g}}$.

e) $\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(H_2S) + \Delta_f H^0(C_4H_{10}) - \Delta_f H^0(C_4H_4S, g) = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f G^0(H_2S) + \Delta_f G^0(C_4H_{10}) - \Delta_f G^0(C_4H_4S, g) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\mathbf{K_1^0(298\ K) = \exp -\frac{\Delta_r G_1^0}{298R} = 4{,}2 \cdot 10^{29}}.$$

f) Si l'on suppose que $\Delta_r H_1^0$ est indépendant de la température, on peut utiliser la relation :

$$\ln \frac{K_1^0(700\text{ K})}{K_1^0(298\text{ K})} = \frac{\Delta_r H_1^0}{R}\left(-\frac{1}{700} + \frac{1}{298}\right), \text{ d'où } \mathbf{K_1^0(700\ K) = 886}.$$

g) On se place à $T_2 > 700$ K car $K_1^0(T_2) < K_1^0(700\text{ K})$.

Par définition, le taux de transformation τ est égal à $\frac{\xi_{éq}}{n_0}$.

	C_4H_4S	+ $4\,H_2$	$\rightleftharpoons$ C_4H_{10}	+ H_2S	$(n_T)_g$
Bilan initial	n_0	$6n_0$	0	0	$7n_0$
Bilan pour $\xi_{éq}$	$n_0 - \xi_{éq}$	$6n_0 - 4\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$7n_0 - 3\xi_{éq}$
En fonction de τ	$n_0(1-\tau)$	$n_0(6-4\tau)$	$n_0\tau$	$n_0\tau$	$n_0(7-3\tau)$

Il reste 0,1 % de la quantité initiale de thiophène :

$$1 - \tau = \frac{0{,}1}{100}, \text{ donc } \boldsymbol{\tau = 0{,}999}.$$

Expression de K_1^0 en fonction de τ :

$$K_1^0 = \frac{p_{C_4H_{10}} p_{H_2S}}{p_{C_4H_4S}\, p_{H_2}^4} = \frac{n_T^3 (n_0\tau)^2}{n_0(1-\tau)[n_0(6-4\tau)]^4} \cdot \frac{(p^0)^3}{p^3}.$$

$$K_1^0 = \frac{(p^0)^3}{p^3} \times \frac{(7-3\tau)^3\tau^2}{(1-\tau)(6-4\tau)^4} = 12, \text{ d'où } \boldsymbol{p = 6{,}92 \text{ bar}}.$$

Exercices de niveau 2

Exercice 12

a) Ramenée à une mole de dioxygène, la dissociation de $CuO(s)$ est traduite par l'équation bilan :

$$4\,CuO(s) \rightleftharpoons 2\,Cu_2O(s) + O_2(g).$$

$$K^0(T) = \frac{a_{Cu_2O}\, a_{O_2}}{a_{CuO}^4};$$

or CuO et Cu_2O sont deux solides non miscibles, donc $a_{CuO} = a_{Cu_2O} = 1$.

D'où : $\boldsymbol{K^0(T) = \frac{p_{O_2}}{p^0}}$.

Copyrighted material

b) Grâce aux deux valeurs de p_{O_2} à l'équilibre pour les deux températures données, nous accédons à $\Delta_r G^0(1\ 200\ K)$ et $\Delta_r G^0(1\ 300\ K)$.

On peut supposer que $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de T de la forme : $\Delta_r G^0(T) = A + BT$.

À 1 200 K, $p_{O_2} = 0{,}029\ 9$ bar :

$$\Delta_r G^0(1\ 200\ K) = -RT \ln p_{O_2} = -8{,}314 \times 1\ 200 \times \ln 0{,}029\ 9$$
$$= +35\ 017\ J \cdot mol^{-1}.$$

À 1 300 K, $p_{O_2} = 0{,}220\ 6$ bar : $\Delta_r G^0(1\ 300\ K) = +16\ 336\ J \cdot mol^{-1}$.

Calcul des coefficients A et B : $\begin{cases} 35\ 017 = A + 1\ 200B \\ 16\ 336 = A + 1\ 300B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} A = 259\ 190\ J \cdot mol^{-1} \\ B = -186{,}81\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}. \end{cases}$

D'où : $\mathbf{\Delta_r G^0(T) = 259\ 190 - 186{,}81T\ (en\ J \cdot mol^{-1})}$.

c) $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln p_{O_2}$ avec p_{O_2} en bar.

Application numérique : **à 1 150 K, $p_{O_2} = 9{,}66 \cdot 10^{-3}$ bar ;**
à 1 250 K, $p_{O_2} = 8{,}45 \cdot 10^{-2}$ bar.

d) $\Delta_r G^0(T) = \Delta_f G^0(O_2, T) + 2\Delta_f G^0(Cu_2O, T) - 4\Delta_f G^0(CuO, T)$.

⚠ On a toujours $\Delta_f G^0(O_2, T) = 0\ J \cdot mol^{-1}$ (convention corps pur simple dans l'état standard).

À 1 200 K, $\Delta_r G^0(1\ 200\ K) = 35\ 017\ J \cdot mol^{-1}$, d'où :

$$\mathbf{\Delta_f G^0(Cu_2O, 1\ 200\ K) = -81{,}95\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

On obtient ainsi une valeur approchée à 0,9 % près.

Exercice 13

a)

	$CO_2(g)$	+	$C(s)$	$\frac{1}{2}$ $2\,CO(g)$	$n_{T,g}$	
État initial	0,1		excès	0	0,1	mol
État final	$0{,}1 - \xi_{éq}$		excès	$2\xi_{éq}$	$0{,}1 + \xi_{éq}$	mol

Par définition, la densité d'un gaz par rapport à l'air correspond au rapport de la masse d'un certain volume de gaz à la masse du même volume d'air (de masse molaire moyenne $29\ g \cdot mol^{-1}$).

$$d = \frac{(0{,}1 - \xi_{éq}) \times 44 + 2\xi_{éq} \times 28}{(0{,}1 + \xi_{éq}) \times 29} = 1{,}24\ ;\ \text{d'où : } \xi_{éq} = 3{,}36 \cdot 10^{-2}\ mol.$$

$$p = \frac{(0{,}1 + \xi_{éq})RT}{V} = \frac{0{,}133\ 6 \times 8{,}314 \times 1\ 273}{10^{-3}} = 1{,}41 \cdot 10^6\ Pa = 14{,}14\ bar.$$

$$p_{CO} = x_{CO}\, p = \frac{2\xi_{éq}}{0{,}1 + \xi_{éq}} \cdot p = 7{,}11\ bar\ ;\ p_{CO_2} = x_{CO_2}\, p = \frac{0{,}1 - \xi_{éq}}{0{,}1 + \xi_{éq}} \cdot p = 7{,}03\ bar.$$

Soit : $$\mathbf{K^0(1\ 273\ K) = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} p^0} = 7{,}19}.$$

Copyrighted material

b)

	$C(s)$	$+$	$CO_2(g)$	$\overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}}$ $2\,CO(g)$	$n_{T,g}$	
Bilan initial	0,1		n	0	n	mol
Bilan final	$0{,}1-\xi'_{éq}$		$n-\xi'_{éq}$	$2\xi'_{éq}$	$n+\xi'_{éq}$	mol

Il reste une trace de carbone à 1 273 K, on peut donc prendre $\xi'_{éq} = 0{,}1$ mol.

Les pressions partielles en CO et CO_2 vérifient toujours $K^0(1\ 273\ K)$, soit :

$$K^0(T) = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}p^0} = \frac{n_{CO}^2 p}{n_{CO_2} n_{T,g} p^0} = \frac{n_{CO}^2 n_{T,g}\,RT}{n_{CO_2} n_{T,g}\,p^0\,V} = \frac{n_{CO}^2 RT}{n_{CO_2}\,p^0\,V}.$$

Application numérique : $p^0 = 1$ bar $= 10^5$ Pa ; $V = 1$ L $= 10^{-3}$ m^3 ; $n_{CO} = 0{,}2$ mol ; $n_{CO_2} = n - 0{,}1$ mol ; $K^0(1\ 273\ K) = 7{,}19$.

D'où : $\boldsymbol{n = 0{,}689}$ **mol**.

Exercice 14

1) Par définition : $\mathcal{A}^0(T) = -\sum_B \nu_B \mu_B^0(T)$.

$\mathcal{A}^0(T) = 2\mu_{H_2}^0 + \mu_{O_2}^0 - 2\mu_{H_2O}^0(T)$;

d'où : $$\boldsymbol{\mu_{H_2O}^0(T) = -\frac{\mathcal{A}^0(T)}{2}}.$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mathcal{A}^0(T)}{T}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{T^2} = \frac{-495\ 000}{T^2} - \frac{7{,}8}{T} - 0{,}01\ ;$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r H^0 = -495\ 000 - 7{,}8T - 0{,}01T^2}$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

$$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = -7{,}8 - 0{,}02T\ ;$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r C_p^0(T) = -7{,}8 - 0{,}02T}$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

$$\Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(T) + \mathcal{A}^0(T)}{T} = -7{,}8(1 + \ln T) - 33 - 0{,}02T\ ;$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r S^0(T) = -40{,}8 - 7{,}8 \ln T - 0{,}02T}$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

2) *Applications numériques* :

à 1 500 K : $\begin{cases} \mathcal{A}^0 = 337\ 435\ J \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r H^0 = -529\ 200\ J \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -127{,}84\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r C_p^0 = -37{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \end{cases}$; à 3 000 K : $\begin{cases} \mathcal{A}^0 = 118\ 651\ J \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r H^0 = -608\ 400\ J \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -163{,}25\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ \Delta_r C_p^0 = -67{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}. \end{cases}$

3) $K^0(T) = \exp \dfrac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}$; $\boldsymbol{K^0(1\ 500\ K) = 5{,}6 \cdot 10^{11}}$; $\boldsymbol{K^0(3\ 000\ K) = 116{,}4}$.

La synthèse de l'eau à partir de ses éléments est une réaction totale à 1 500 K et conduit à un équilibre à 3 000 K.

4) $\mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q$.

$$Q = \prod_B a_{B,hé}^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_{B,hé}}{p^0}\right)^{\nu_B}.$$

Copyrighted material

$p_{B,\,hé}$: pression partielle de l'espèce gazeuse B hors équilibre.
$p = p^0 = 1$ bar.

$$Q = \frac{p_{H_2O}^2\, p^0}{p_{H_2}^2\, p_{O_2}} = \frac{n_3^2\, n_T}{n_1^2\, n_2}.$$

Dans les trois cas envisagés, $n_T = 1$ mole, donc :

$$\mathbf{Q = \frac{n_3^2}{n_1^2\, n_2}}.$$

a) $\mathcal{A}_1 = 323\ 734\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 1.

b) $\mathcal{A}_2 = 227\ 983\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 1.

c) $\mathcal{A}_3 = -96\ 014\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution du système dans le sens 2.

5) Détermination des états d'équilibre

a)

	$2\,H_2$	+	O_2	$\overset{1}{\rightarrow}$	$2\,H_2O$	
Avancement $\xi = 0$	$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{3}$	mol
Avancement $\xi_{éq}$	$\frac{1}{3} - 2\xi_{éq}$		$\frac{1}{3} - \xi_{éq}$		$\frac{1}{3} + 2\xi_{éq}$	mol

La réaction est totale dans le sens 1 ; le réactif limitant est ici le dihydrogène qui est complètement consommé : $\xi_{éq} = \frac{1}{6}$ mol.

$$\mathbf{n_{H_2,\,éq} \approx 0\ mol\ ;\ n_{O_2,\,éq} = \frac{1}{6}\ mol\ ;\ n_{H_2O,\,éq} = \frac{2}{3}\ mol}.$$

b)

	$2\,H_2$	+	O_2	$\overset{1}{\rightarrow}$	$2\,H_2O$	
Avancement $\xi' = 0$	$\frac{1}{20}$		$\frac{1}{20}$		$\frac{9}{10}$	mol
Avancement $\xi'_{éq}$	$\frac{1}{20} - 2\xi'_{éq}$		$\frac{1}{20} - \xi'_{éq}$		$\frac{9}{10} + 2\xi'_{éq}$	mol

Le dihydrogène est encore le réactif limitant : $\xi'_{éq} = \frac{1}{40}$ mol.

$$\mathbf{n'_{H_2,\,éq} \approx 0\ mol\ ;\ n'_{O_2,\,éq} = \frac{1}{40}\ mol\ ;\ n'_{H_2O,\,éq} = 0{,}95\ mol}.$$

c)

	$2\,H_2$	+	O_2	$\overset{2}{\leftarrow}$	$2\,H_2O$	$(n_T)_g$	
Avancement $\xi'' = 0$	$\frac{2}{30}$		$\frac{1}{30}$		$\frac{9}{10}$	1	mol
Avancement $\xi''_{éq}$	$\frac{2}{30} + 2\xi''_{éq}$		$\frac{1}{30} + \xi''_{éq}$		$\frac{9}{10} - 2\xi''_{éq}$	$1 + \xi''_{éq}$	mol

Copyrighted material

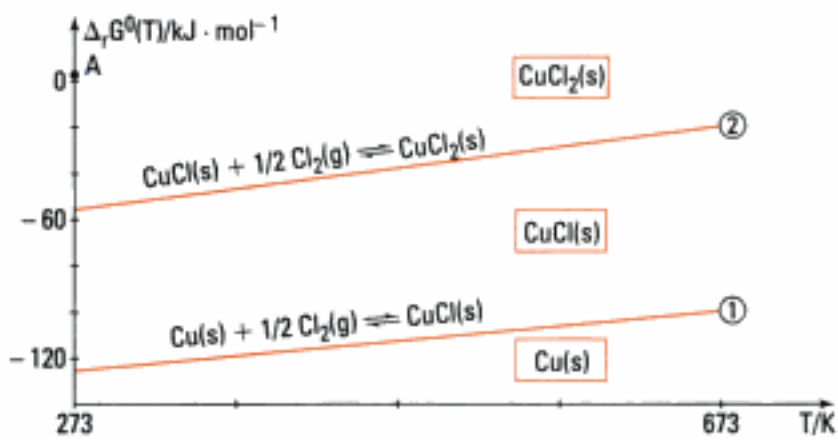
$$K^0 = 116{,}4 = \frac{(0{,}9 - 2\xi''_{éq})^2(1 + \xi''_{éq})}{\left(\frac{2}{30} + 2\xi''_{éq}\right)^2\left(\frac{1}{30} + \xi''_{éq}\right)} \text{ ; d'où : } \xi''_{éq} = 0{,}075\ 6 \text{ mol}.$$

$$\boldsymbol{n''_{H_2,\,éq} \approx 0{,}218 \text{ mol}\ ;\ n''_{O_2,\,éq} = 0{,}109 \text{ mol}\ ;\ n''_{H_2O,\,éq} = 0{,}749 \text{ mol}}.$$

Exercice 15

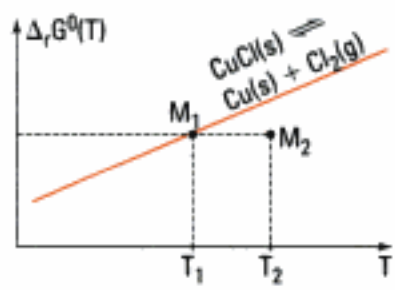
a) $\boldsymbol{\Delta_r G_1^0(T) = -137\ 000 + 57{,}1T}$ (en $J \cdot mol^{-1}$).
$\boldsymbol{\Delta_r G_2^0(T) = -81\ 300 + 90{,}9T}$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

b)



c) Si à partir d'un état d'équilibre, l'opérateur impose :
– soit p_{Cl_2} différente de $(p_{Cl_2})_{éq}$,
– soit T différente de $T_{éq}$ en maintenant $(p_{Cl_2})_{éq}$;
il y a rupture d'équilibre avec disparition d'une phase solide.

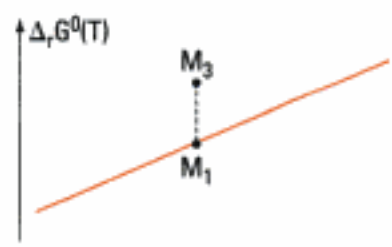
En M_1 : équilibre, coexistence de **CuCl(s)**, **Cl_2(g)**, **Cu(s)**.



L'opérateur amène le système à M_2, $T_2 > T_1$ en maintenant $(p_{Cl_2})_{éq}$, $\boldsymbol{\Delta_r H_1^0 < 0}$, donc **évolution dans le sens 2**, CuCl(s) se dissocie entièrement pour maintenir p_{Cl_2} constant.

En M_2, le système contient uniquement **Cu(s) et Cl_2(g)**.

$$\Delta_r G_1^0(T) = -RT \ln K^0(T) = \frac{1}{2}\ RT \ln \frac{(p_{Cl_2})_{éq}}{p^0}\ ;$$



en M_3 : $$\Delta_r G = \frac{RT}{2} \ln \frac{(p_{Cl_2})_{éq}}{(p_{Cl_2})_{hé}} < 0.$$

L'opérateur impose, à T constante, $(p_{Cl_2})_{hé} > (p_{Cl_2})_{éq}$, le cuivre est totalement transformé en CuCl(s).

En M_3, le système contient uniquement **CuCl(s) et Cl_2(g)**.
Le même raisonnement, appliqué à l'équilibre (2) permet de placer le domaine d'existence de $CuCl_2$(s) en présence de Cl_2(g) au-dessus de la droite (2) et celui de CuCl(s) en présence de Cl_2(g) en dessous de la droite (2).

Copyrighted material

d) On constate que pour tout T, CuCl(s) ne se dismute pas.

e) $p_{Cl_2} = 1{,}5$ bar ; à 573 K : $(p_{Cl_2})_{éq(1)} = \exp \dfrac{2 \times \Delta_r G_1^0(573\ K)}{573R}$.

$(p_{Cl_2})_{éq(1)} = 9{,}7 \cdot 10^{-20}$ bar, la pression imposée étant très grande devant la pression d'équilibre, le cuivre (s) est entièrement oxydé en CuCl(s).

Pour l'équilibre (2) à 573 K : $(p_{Cl_2})_{éq(2)} = \exp \dfrac{2 \times \Delta_r G_2^0(573\ K)}{573R} = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ bar.

Or $p_{Cl_2} \gg (p_{Cl_2})_{éq(1)}$ donc CuCl(s) est transformé en $CuCl_2(s)$.

Nous avons placé le point $\left(273\ K, \frac{1}{2}\ R \times 273 \ln 1{,}5\right)$ sur le graphe, il s'agit du point A :

il appartient au domaine d'existence de $CuCl_2(s)$.

Pour tout T, le dichlore gazeux, sous $p = 1{,}5$ bar, transforme le cuivre en chlorure de cuivre II.

Exercice 16

1) $\Delta_r H^0(298\ K) = 178{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S^0(298\ K) = 158{,}98\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ et

$\Delta_r C_p^0(298\ K) = -25{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T)} = \Delta_r H^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0\, dT = 178\ 400 - 25{,}9(T - 298)$$

$$= \mathbf{186\ 118 - 25{,}9T}\ (\text{en } J \cdot mol^{-1}) \approx 186{,}1 - 0{,}025\ 9T\ (\text{en } kJ \cdot mol^{-1})$$

$$\mathbf{\Delta_r S^0(T)} = \Delta_r S^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0}{T}\, dT = 158{,}98 - 25{,}9 \ln \frac{T}{298}$$

$$= \mathbf{306{,}5 - 25{,}9 \ln T}\ (\text{en } J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$\mathbf{\Delta_r G^0(T)} = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) = \mathbf{186\ 100 - 332T + 25{,}9T \ln T}\ (\text{en } J \cdot mol^{-1}).$$

2) La température d'inversion T_i d'un équilibre correspond à $\Delta_r G^0(T_i) = 0 \Leftrightarrow K^0(T_i) = 1$.

Pour cet équilibre : $\mathbf{T_i = 1\ 266\ K = 993\ °C}$, solution de l'équation :

$$186\ 100 - 332T + 25{,}9T \ln T = 0.$$

3) $CaCO_3$ et CaO sont deux solides non miscibles, donc $a_{CaCO_3} = a_{CaO} = 1$.

$$K_1^0 = \frac{p_{CO_2}}{p^0} = \exp \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}.$$

D'où : $\mathbf{p_{CO_2}(1\ 100\ K) = 0{,}107\ bar}$.

4) V = 10 L ; T = 1 100 K ; s'il y a **équilibre**, c'est-à-dire coexistence de $CaCO_3(s)$, CaO(s) et $CO_2(g)$ alors $\mathbf{p_{CO_2} = 0{,}107\ bar}$, c'est-à-dire : $\mathbf{n_{CO_2} = 1{,}17 \cdot 10^{-2}\ mol}$.

a)

	$CaCO_3$	$\rightleftharpoons$ CaO	+ CO_2	
État initial	0,01	0	0	mol
État d'équilibre	$0{,}01 - \xi$	ξ	ξ	mol

Copyrighted material

La valeur maximale de ξ est égale à 0,01 mol, donc le système ne peut pas atteindre un état d'équilibre : tout $CaCO_3$ se dissocie.

État final : $\boldsymbol{n_{CaCO_3} = 0\ mol}$; $\boldsymbol{n_{CaO} = 0{,}01\ mol}$; $\boldsymbol{n_{CO_2} = 0{,}01\ mol}$.

$$\mathcal{A}_1 = RT \ln \frac{K^0}{Q} = RT \ln \frac{p_{CO_2,\,éq}}{p_{CO_2,\,hé}} = RT \ln \frac{n_{CO_2,\,éq}}{n_{CO_2,\,hé}}.$$

D'où : $\mathcal{A}_1 = \mathbf{1\ 435\ J \cdot mol^{-1}}$.

b)

	$CaCO_3$	$\rightleftharpoons$ CaO	+ CO_2	
État initial	0,1	0	0	mol
État final	$0{,}1 - \xi'$	ξ'	ξ'	mol

L'équilibre s'établit avec $\xi' = \xi_{éq} = 1{,}17 \cdot 10^{-2}$ mol.

État final : $\boldsymbol{n_{CaCO_3} = 8{,}83 \cdot 10^{-2}\ mol}$; $\boldsymbol{n_{CaO} = n_{CO_2} = 1{,}17 \cdot 10^{-2}\ mol}$.

D'où à l'état d'équilibre :

$$\mathcal{A}_2 = \mathbf{0\ J \cdot mol^{-1}}.$$

c) $(n_{CO_2})_i = 0{,}111\ 7$ mol.

$$\mathcal{A}_3 = 8{,}314 \times 1\ 100 \times \ln \frac{1{,}17 \cdot 10^{-2}}{0{,}111\ 7} = \mathbf{-20\ 634\ J \cdot mol^{-1}}.$$

L'affinité chimique du système étant négative, il va évoluer dans le sens 2 : formation de $CaCO_3$. CO_2 réagit avec CaO ; comme il n'y a que $1{,}17 \cdot 10^{-2}$ mol de CaO, ce dernier est entièrement consommé.

État final : $\boldsymbol{n_{CaCO_3} = 0{,}1\ mol}$; $\boldsymbol{n_{CaO} = 0\ mol}$; $\boldsymbol{n_{CO_2} = 0{,}1\ mol}$.

D'où : $\mathcal{A}_4 = \mathbf{-19\ 620\ J \cdot mol^{-1}}$.

Seule la réaction dans le sens 2 peut se produire, mais il n'y a plus de CaO.

5) $T = 1\ 100$ K ; $(p_{CO_2})_{éq} = 0{,}107$ bar.

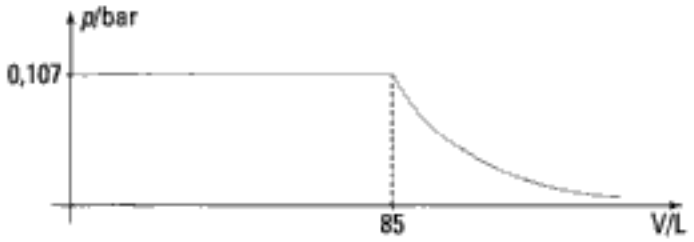
Dès que l'on met $CaCO_3$, celui-ci se décompose en CaO et CO_2 tel que $p_{CO_2} = 0{,}107$ bar.

Cette situation perdure jusqu'à la disparition exacte de 0,1 mol de $CaCO_3$, ce qui donne 0,1 mol de CO_2, soit :

$$V = \frac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 1\ 100}{0{,}107 \cdot 10^5}.$$

$$\mathbf{V = 8{,}5 \cdot 10^{-2}\ m^3}.$$

Allure de la courbe $p = f(V)$:



6) À 1 100 K, $(p_{CO_2})_{éq}$ est fixée par l'équilibre (1), d'où $p_{CO_2} = 0{,}107$ bar.

$p = p_{CO} + p_{CO_2} = 2{,}25$ bar, d'où $p_{CO} = 2{,}143$ bar.

$K_2^0 = \dfrac{p_{CO}^2}{p^0 p_{CO_2}}$, on obtient : $\mathbf{K_2^0(1\ 100\ K) = 42{,}9}$.

Copyrighted material

Les deux équilibres sont simultanés :

	$CaCO_3$	$\rightleftharpoons$	CaO	$+$	CO_2	
État initial	n		0		0	mol
État final	$n-\xi$		ξ		ξ	mol

	C	$+$	CO_2	$\rightleftharpoons$	$2CO$	
État initial	0,2		ξ		0	mol
État final	$0{,}2-\xi'$		$\xi-\xi'$		$2\xi'$	mol

$n_{CO_2}=\xi-\xi'$; $n_{CO}=2\xi'$; $n_T=\xi+\xi'$.

$$n_{CO}=2\xi'=\frac{p_{CO}V}{RT}=\frac{2{,}143\cdot 10^5\times 10^{-2}}{8{,}314\times 1\ 100}=0{,}234\ \text{mol}\text{, soit : }\xi'=0{,}117\ \text{mol}.$$

$$n_{CO_2}=\xi-\xi'=\frac{p_{CO_2}V}{RT}=\frac{0{,}107\cdot 10^5\times 10^{-2}}{8{,}314\times 1\ 100}=1{,}17\cdot 10^{-2}\ \text{mol, soit : }\xi=0{,}129\ \text{mol}.$$

⚠ Dans l'équation des gaz parfaits $pV = nRT$, V est en m^3 et p en Pa.

L'équilibre persiste tant que $n>\xi$, soit $\boldsymbol{n>0{,}129\ \text{mol}}$.

Exercices de niveau 3

Exercice 17

a) $K^0(T)=\dfrac{p_{O_2}}{p^0}$.

À $T_1=1\ 223$ K, $(p_{O_2})_{éq}=4{,}66\cdot 10^{-2}$ bar, donc : $K^0(T_1)=4{,}66\cdot 10^{-2}$;

$\Delta_rG^0(1\ 223\ \text{K})=-RT\ln K^0(1\ 223\ \text{K})=-R\times 1\ 223\times\ln(4{,}66\cdot 10^{-2})=31\ 177\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

alors à $T_2=1\ 323$ K : $K^0(T_2)=0{,}296\ 1$.

Utilisation de la relation de Van't Hoff : $\ln\dfrac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}=\dfrac{\Delta_rH^0}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$.

D'où : $\boldsymbol{\Delta_rH^0=248{,}7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

$\Delta_rG^0(1\ 223\ \text{K})=\Delta_rH^0-1\ 223\Delta_rS^0$, donc $\boldsymbol{\Delta_rS^0=178\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

b) Par définition, $\mathcal{A}=RT\ln\dfrac{K^0(T)}{Q(T,p,\xi)}$ et se réduit ici en $\mathcal{A}=RT\ln\dfrac{(n_{O_2})_{éq}}{(n_{O_2})_{hé}}$.

Il faut donc comparer n à la quantité de dioxygène nécessaire pour assurer l'équilibre à 1 273 K.

Grâce à la relation de Van't Hoff, on calcule $K^0(1\ 273\ \text{K})=0{,}122$; puis $(n_{O_2})_{éq}=(p_{O_2})_{éq}\times\dfrac{V}{RT}$, soit $\boldsymbol{(n_{O_2})_{éq}=1{,}15\cdot 10^{-2}\ \text{mol}}$.

Copyrighted material

• **Cas (α)** : $n = 0{,}01$ mol : $\mathcal{A} = RT \ln \dfrac{1{,}15 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = \mathbf{1\ 479\ J \cdot mol^{-1}}$.

La réaction se produit dans le **sens 1**.

• **Cas (β)** : $n = 0{,}02$ mol : $\mathcal{A} = RT \ln \dfrac{1{,}15 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{-5\ 857\ J \cdot mol^{-1}}$.

La réaction se produit dans le **sens 2**.

c) • **Cas (α)** :

$$4\,CuO(s) \overset{1}{\rightleftharpoons} 2\,Cu_2O(s) + O_2(g)$$

Bilan initial	0,1	0,01	0,01	mol
Bilan final	$0{,}1 - 4\xi$	$0{,}01 + 2\xi$	$0{,}01 + \xi$	mol

Si l'état final est un état d'équilibre, alors $n_{O_2} = 0{,}01 + \xi = 1{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol, soit : $\xi = \xi_{éq} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol.

Composition du système dans l'état final :

$$\mathbf{n_{CuO(s)} = 0{,}094\ mol\ ;\ n_{Cu_2O(s)} = 0{,}013\ mol\ ;\ n_{O_2(g)} = 1{,}15 \cdot 10^{-2}\ mol}.$$

• **Cas (β)** : la réaction se produit dans le sens 2.

$$4\,CuO(s) \underset{2}{\rightleftharpoons} 2\,Cu_2O(s) + O_2(g)$$

Bilan initial	0,1	0,01	0,02	mol
Bilan final	$0{,}1 + 4\xi'$	$0{,}01 - 2\xi'$	$0{,}02 - \xi'$	mol

Si l'état final est un état d'équilibre à trois espèces, alors :
$n_{O_2} = 0{,}02 - \xi' = 1{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol, soit $\xi' = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol.
On obtiendrait alors $n_{Cu_2O} = 0{,}01 - 2 \times 8{,}5 \cdot 10^{-3} < 0$.
Dans l'état final, il y a disparition de Cu_2O, d'où : $\xi'_{lim} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.

Composition du système dans l'état final :

$$\mathbf{n_{CuO(s)} = 0{,}012\ mol\ ;\ n_{Cu_2O(s)} = 0\ mol\ ;\ n_{O_2(g)} = 0{,}015\ mol}.$$

Exercice 18

a) $CuSO_4, 5\,NH_3(s) \rightleftharpoons CuSO_4, 4\,NH_3(s) + NH_3(g)$ (1)
$CuSO_4, 4\,NH_3(s) \rightleftharpoons CuSO_4, 2\,NH_3(s) + 2\,NH_3(g)$ (2)
$CuSO_4, 2\,NH_3(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 2\,NH_3(g)$ (3)

Chaque équilibre est défini par une constante $K^0(T)$:

$$K_1^0(T) = \frac{p_{NH_3}}{p^0} \quad ; \quad K_2^0(T) = \left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2 \quad ; \quad K_3^0(T) = \left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2.$$

Dire que les équilibres sont simultanés implique que : $K_2^0(T) = K_3^0(T) = [K_1^0(T)]^2$.
Or, il n'y a aucune raison que les constantes d'équilibre vérifient cette relation. **Les équilibres sont successifs.**

b) • **Étude de l'équilibre (2)**

$$K_2^0(401\ K) = \left(\frac{0{,}243}{1}\right)^2 = 0{,}059.$$

Copyrighted material

Utilisation de l'isobare de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K_2^0(T)}{K_2^0(401\ K)} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{401} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow \ln K_2^0(T) = 2 \ln \frac{p_{NH_3}}{p^0}.$$

$$\mathbf{\ln \left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)_2 = 17{,}39 - \frac{7\ 542}{T}}.$$

- **Étude de l'équilibre** (3)

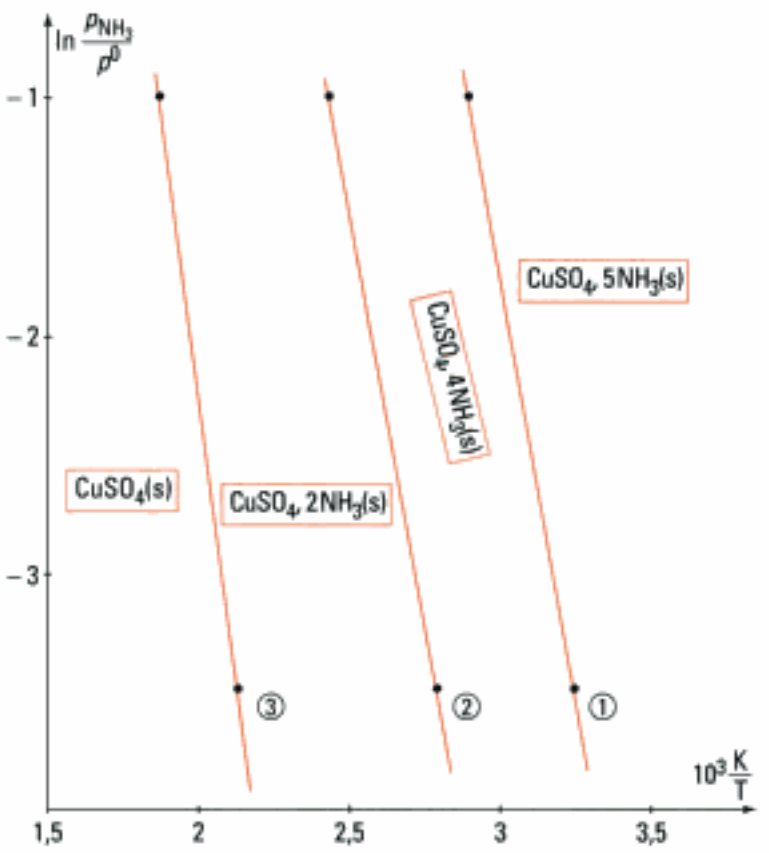
$K_3^0(492{,}5\ K) = 5{,}21 \cdot 10^{-3}$; $K_3^0(533{,}8\ K) = 0{,}126$.

$$\ln \frac{0{,}126}{5{,}12 \cdot 10^{-3}} = \frac{\Delta_r H_3^0}{R}\left(\frac{1}{492{,}5} - \frac{1}{533{,}8}\right) \Rightarrow \Delta_r H_3^0 = +168{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

$$2 \ln \left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)_3 = \frac{168\ 600}{8{,}314}\left(\frac{1}{533{,}8} - \frac{1}{T}\right) + \ln 0{,}126.$$

$$\mathbf{\ln \left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)_3 = 17{,}96 - \frac{10\ 140}{T}}.$$

c)



d) $\mathbf{\Delta_r H_1^0 = 59{,}7\ kJ} \cdot (\text{mol de } NH_3)^{-1}$;

$\mathbf{\Delta_r H_2^0 = 62{,}7\ kJ} \cdot (\text{mol de } NH_3)^{-1}$;

$\mathbf{\Delta_r H_3^0 = 84{,}3\ kJ} \cdot (\text{mol de } NH_3)^{-1}$.

Copyrighted material

CHAPITRE

4 Équilibres liquide-vapeur

Introduction

Nous allons examiner dans ce chapitre le comportement des mélanges binaires liquides contenant deux corps purs A et B, ne réagissant pas de manière chimique l'un sur l'autre et formant une solution liquide homogène surmontée d'une phase gazeuse ayant toujours les propriétés d'un gaz parfait. Nous distinguerons différents comportements au sein de la solution liquide : miscibilité totale et miscibilité nulle à l'état liquide avec comme applications pratiques, la distillation fractionnée et l'hydrodistillation.

Plan du chapitre 4

A. Miscibilité totale à l'état liquide : solution idéale 92
1. Diagramme isotherme 92
2. Diagramme isobare 94
3. Chauffage isobare d'un système binaire fermé 94
4. La règle des moments 95
B. Solution liquide réelle 97
1. Allure des diagrammes isotherme et isobare 97
2. Azéotropie : le théorème de Gibbs-Konovalov 101
C. Miscibilité nulle à l'état liquide 101
1. Courbes de vapeurs saturantes 101
2. Construction point par point du diagramme isobare du binaire CCl_4 — H_2O . 102
D. Utilisations pratiques 103
1. Distillation fractionnée 103
2. Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation 105
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 106
Énoncés des exercices 112
Indications 115
Solutions des exercices 116

Copyrighted material

A. Miscibilité totale à l'état liquide : solution idéale[1]

1. Une solution liquide idéale est obtenue lorsque l'on mélange deux liquides dont les formules sont très voisines.

Exemples : hexane C_6H_{14} – heptane C_7H_{16}, benzène C_6H_6 toluène – $C_6H_5CH_3$.

Définition 1

Une **solution idéale** correspond à un melange de deux liquides s'effectuant sans variation de volume et sans effet thermique.

Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

Lorsque le corps pur $A(\ell)$ est seul dans sa phase, à l'équilibre liquide-vapeur la pression de vapeur p_A correspond alors à la **pression de vapeur saturante notée p_A^*** (fig. 1).

A.1. Diagramme isotherme

Dans l'étude des mélanges binaires liquides donnant lieu aux équilibres liquide-vapeur, l'opérateur peut imposer la température, il mesure la pression totale p (fig. 2).

Par une méthode physique d'analyse (chromatographie en phase vapeur, mesure de l'indice de réfraction), il détermine ensuite les compositions de la phase vapeur en composé B, notée y_B et de la phase liquide, notée x_B.

On note :
x_B : fractions molaires du composé B **dans le liquide**,
y_B : fractions molaires du composé B **dans la vapeur**.

Il peut ensuite tracer les courbes (fig. 3) :

$$\begin{cases} p = f_1(x_B) : \text{courbe d'ébullition} \\ p = f_2(y_B) : \text{courbe de rosée.} \end{cases}$$

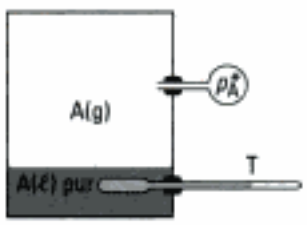


Fig. 1 – p_A^* = pression de vapeur saturante du corps pur liquide A, à la température T.

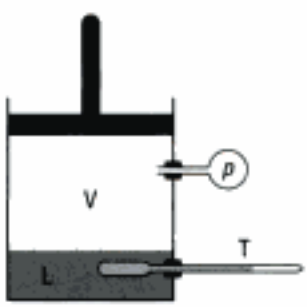


Fig. 2 – Mélange binaire en équilibre liquide-vapeur.

L : liquide homogène contenant $A(\ell)$ et $B(\ell)$ avec les fractions molaires x_A et x_B ($x_A = 1 - x_B$).

V : phase gazeuse contenant A(g) et B(g) avec les fractions molaires y_A et y_B ($y_A = 1 - y_B$).

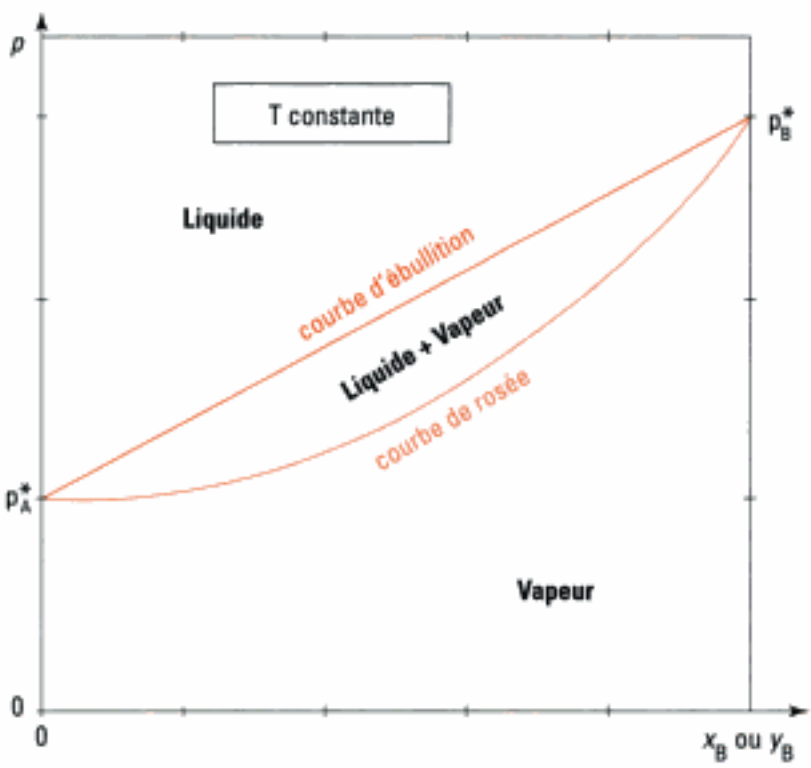


Fig. 3 – Allure du diagramme isotherme relatif à une solution liquide idéale.

Copyrighted material

A.1.1 – Équation de la courbe d'ébullition $p = f_1(x_B)$

Propriété 1

Dans un mélange liquide idéal des constituants A et B, on a :

$$p_A = p_A^* x_A \text{ et } p_B = p_B^* x_B$$

p_A et p_B pressions partielles respectivement des composés A et B dans la phase vapeur

x_A et x_B fractions molaires respectivement des composés A et B dans la phase liquide

p_A^* et p_B^* pressions de vapeur saturante respectivement des composés A et B à la température considérée

Pour ce type de solution, on peut donc écrire : $p_A = p_A^* x_A$ et $p_B = p_B^* x_B$,

de plus : $x_A + x_B = 1$ et $p = p_A + p_B$.

La pression totale de la phase vapeur en équilibre avec un mélange liquide s'exprime alors en fonction de x_B suivant la relation :

$$\boxed{p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B}$$

Il s'agit d'une droite.

A.1.2 – Équation de la courbe de rosée $p = f_2(y_B)$

Dans la phase vapeur, $p_B = y_B p = p_B^* x_B$ et $p_A = y_A p = p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_B)$,

d'où : $\dfrac{p_B}{p_A} = \dfrac{y_B}{(1 - y_B)} = \dfrac{p_B^* x_B}{p_A^*(1 - x_B)}$;

or : $x_B = \dfrac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*}$,

d'où :

$$\boxed{p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* + y_B(p_A^* - p_B^*)}}$$

Il s'agit d'une partie d'hyperbole.

On a : $y_B = 0 \Rightarrow p = p_A^*$; $y_B = 1 \Rightarrow p = p_B^*$ [1].

1 • Sur la figure 3, on constate que $p_A^* < p_B^*$.
• Ayant la pression de vapeur la plus élevée à une température donnée, **B est plus volatil que A.**
• **Conséquence immédiate** : à une pression donnée, B aura une température d'ébullition plus faible que celle de A :
$T_{éb}^*(A, \ell) > T_{éb}^*(B, \ell)$.

A.1.3 – Les phases en présence

• Aux pressions élevées, on obtient seulement un liquide (voir figure 4).

• Lorsque la pression diminue, le liquide donne naissance à la première bulle de vapeur : point M_1 (fig. 4). Cette vapeur est plus riche en composé le plus volatil, ici B, que le liquide initial.

Dans le fuseau compris entre les deux courbes d'ébullition et de rosée, le liquide est en équilibre avec la vapeur.

Copyrighted material

• Pour $p < p_{M_2}$, tout le système est à l'état de vapeur.

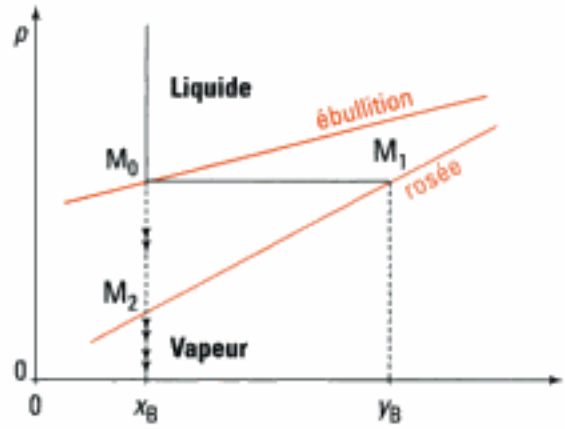


Fig. 4 – État du système fermé en fonction de la pression[1].

1. En résumé, pour un liquide de fraction molaire x_B en B, donc $(1 - x_B)$ en A, on obtient les phases suivantes selon la pression :
• $p > p_{M_0}$: liquide ;
• $p_{M_2} \leq p \leq p_{M_0}$: liquide + vapeur en équilibre ;
• $p < p_{M_2}$: vapeur.

A.2. Diagramme isobare

L'opérateur réalise différentes solutions liquides dont il détermine les températures d'ébullition ainsi que les compositions des phases liquide et vapeur en équilibre.

Un diagramme isobare, réalisé en général sous p^0, comprend deux courbes, la courbe d'ébullition : $T = f_3(x_B)$, et la courbe de rosée : $T = f_4(y_B)$.

Tous ces diagrammes sont expérimentaux, les équations des courbes obtenues ne sont pas simples. On remarque le changement de position des courbes de rosée et d'ébullition entre le diagramme isotherme (fig. 3) et le diagramme isobare (fig. 5), dans les deux cas, le composé B est plus volatil que le composé A.

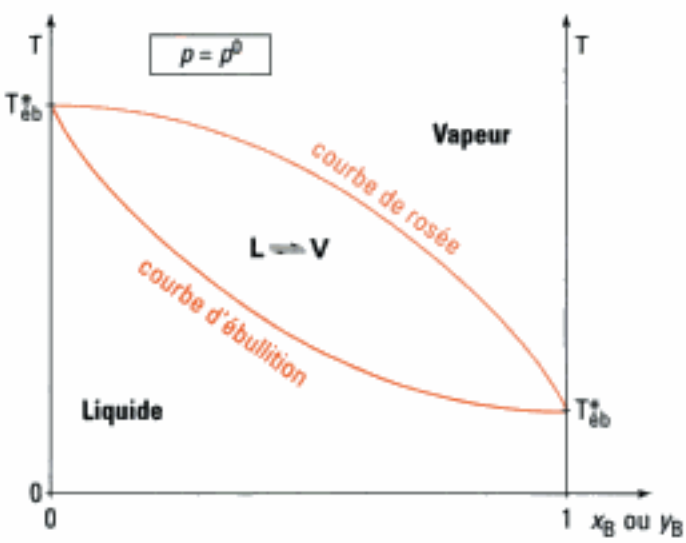


Fig. 5 – Allure du diagramme isobare du binaire, établi sous p^0.
Le composé B est plus volatil que le composé A.

2. ***Remarque :***
Toutes les valeurs numériques fournies dans ce chapitre sont extraites du *CRC Handbook of Thermochemical and Thermophysical Data* édité en 1994.

A.3. Chauffage isobare d'un système binaire fermé

Envisageons un mélange binaire toluène (A) – benzène (B) ayant un comportement idéal à l'état liquide et à l'état vapeur.

Sous $p = 1{,}013$ bar[2] : $T^*_{éb}(A) = 110{,}6$ °C[3], $T^*_{éb}(B) = 80{,}1$ °C.

3. Dire que sous $p = 1{,}013$ bar, la température d'ébullition du toluène liquide est égale à 110,6 °C signifie que la pression de vapeur saturante du toluène est égale à 1,013 bar à la température de 110,6 °C.

Copyrighted material

Le diagramme isobare correspondant est fourni sur la figure 6.

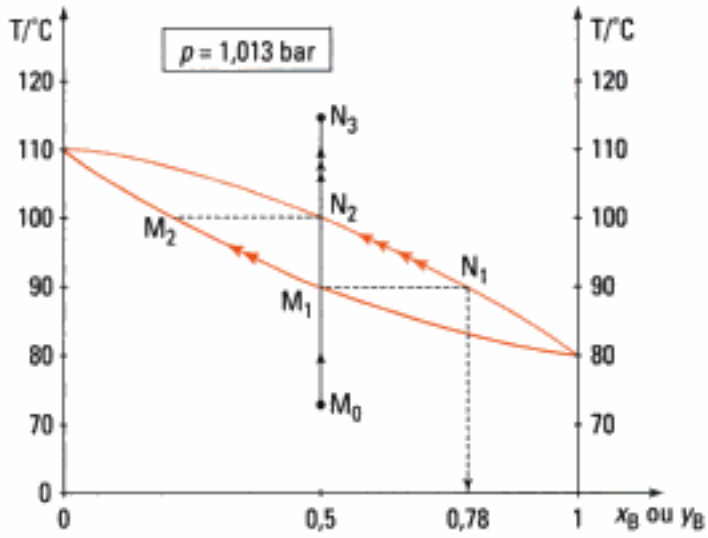


Fig. 6 – Diagramme isobare du binaire benzène – toluène.

Un mélange équimolaire liquide du binaire à 70 °C est représenté par le point M_0. L'opérateur chauffe ce mélange maintenu à pression constante.

En M_1 (90 °C), le mélange liquide émet sa première bulle de vapeur dont la composition est fournie par l'abscisse du point N_1. Cette vapeur est plus riche en benzène ($y_B = 0{,}78$) que le mélange liquide qui l'a émise.

Au fur et à mesure que la température augmente, le mélange liquide est de moins en moins riche en benzène, sa composition évolue entre les abscisses des points M_1 et M_2, alors que la composition de la vapeur en équilibre avec le mélange liquide voit sa composition évoluer entre les abscisses des points N_1 et N_2.

En N_2 ($y_B = 0{,}5$; $T = 100$ °C), tout le système est à l'état gazeux.

De N_2 en N_3, on chauffe la vapeur de 100 à 115 °C.

A.4. La règle des moments

Nous savons qu'au point M_1, le système est entièrement à l'état liquide et qu'au point N_2, il est entièrement à l'état gazeux. Qu'en est-il au point P ? (fig. 7).

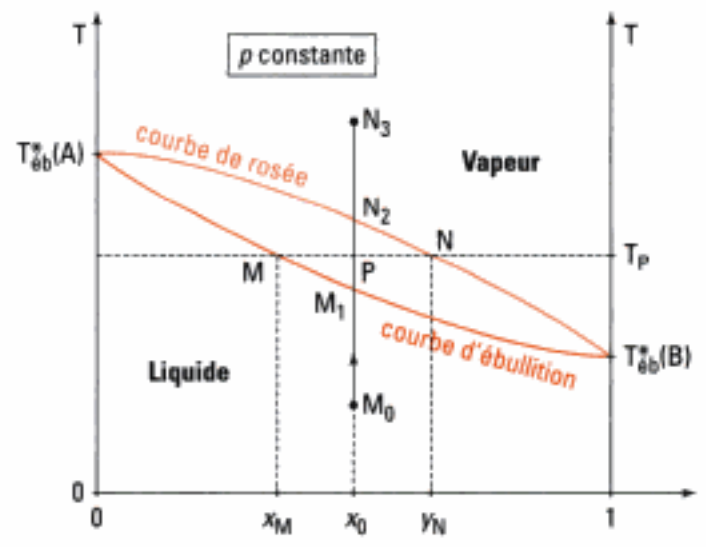


Fig. 7 – Étude de l'équilibre liquide-vapeur.

Copyrighted material

En P, nous avons affaire à un équilibre diphasé.

En M_0, nous avons mis, dans le récipient, N moles d'un mélange liquide de fraction molaire initiale x_0 en B.

À la température T_P, il y a dans le système fermé n_L moles de liquide et n_V moles de vapeur :

$$N = n_L + n_V .$$

La composition du système diphasé est parfaitement déterminée, en effet :

$$n_{B,L} = x_M n_L \ ;$$
$$n_{A,L} = (1 - x_M) n_L .$$
$$n_{B,V} = y_N n_V \ ;$$
$$n_{A,V} = (1 - y_N) n_V .$$

Écrivons la conservation de l'espèce B à la température T_P :

$$N x_0 = n_{B,L} + n_{B,V} = x_M n_L + y_N n_V$$

soit :

$$(n_L + n_V) x_0 = x_M n_L + y_N n_V$$

d'où :

$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{x_0 - x_M}{y_N - x_0} .$$

1. Certains diagrammes comportent en abscisse les fractions massiques :

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \ ;$$

m_A et m_B étant les masses des deux composés A et B dans la phase considérée.

On peut évidemment utiliser la règle des moments en remplaçant les quantités de matière par les masses des phases en équilibre :

$$m_0 = m_L + m_V ;$$

$$\frac{m_V}{m_L} = \frac{w_0 - w_{M,L}}{w_{N,V} - w_0} .$$

Propriété 2

La **règle des moments** permet, à toute température intermédiaire, de déterminer les quantités respectives de liquide et de vapeur en équilibre[1] :

$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{x_0 - x_M}{y_N - x_0}$$

n_L et n_V quantités de matières respectives dans la phase liquide et la phase vapeur d'un mélange liquide-vapeur
x_0 fraction molaire initiale du composé B
x_M fraction molaire du composé B dans le liquide
y_N fraction molaire du composé B dans la vapeur

Application 1 **L'air liquide**

On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. L'air est un mélange binaire de dioxygène et de diazote tel que $y_{O_2} = 0{,}21$.

En s'aidant du diagramme isobare, répondre aux questions suivantes.

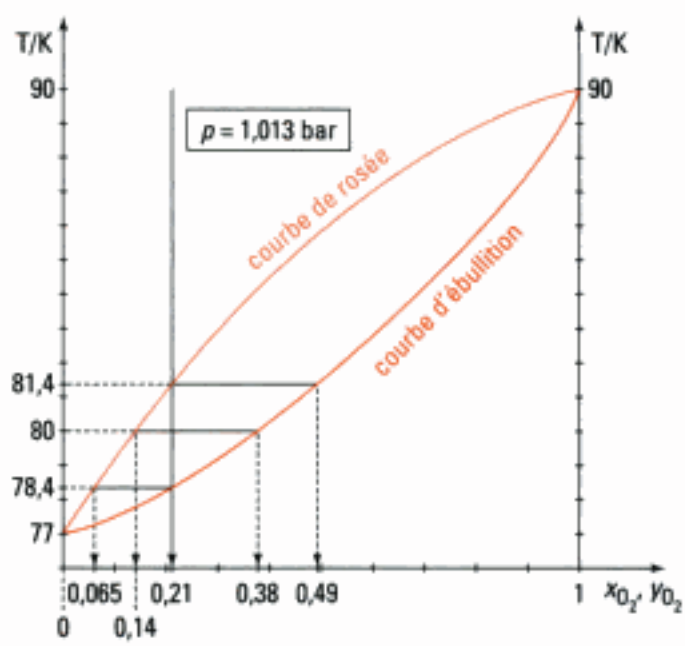
a) Quelle sera la température de liquéfaction commençante de l'air ?

b) Quelle sera la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?

c) À quelle température l'air est-il totalement liquéfié ?

Quelles sont alors les compositions du liquide et de la vapeur ?

d) On part de 1 000 moles d'air. Quelle est la composition du système à 80 K ?



Copyrighted material

Solution

On commence par tracer la verticale correspondant à l'isotitre $x_{O_2} = y_{O_2} = 0{,}21$.

a) On part de l'air gazeux que l'on refroidit. La première goutte de liquide apparaît lorsque l'isotitre $y = 0{,}21$ coupe la courbe de rosée, ceci s'effectue à la température de liquéfaction commençante 81,4 K.

b) L'isotherme $T = 81{,}4$ K coupe la courbe d'ébullition en un point dont l'abscisse correspond à la fraction molaire x_{O_2} de la première goutte de liquide, soit : $x_{O_2} = 0{,}49$.

c) Lorsque la température diminue encore, le point représentatif se déplace sur l'isotitre, l'air est totalement liquéfié quand l'isotitre $x = 0{,}21$ coupe la courbe d'ébullition, soit : $T = 78{,}4$ K.

Le liquide a évidemment la composition du gaz qui lui a donné naissance, soit : $x_{O_2} = 0{,}21$; il est en équilibre avec une vapeur de composition $y_{O_2} = 0{,}065$.

d) Application de la règle des moments :

$$n_L + n_V = 1\ 000\ ;\ \frac{n_L}{n_V} = \frac{(0{,}21 - 0{,}14)}{(0{,}38 - 0{,}21)}\ ;$$

soit :
$$\begin{cases} n_L = 291{,}7 \text{ mol, dont } 291{,}7 \times 0{,}38 = 110{,}8 \text{ mol de } O_2(\ell) \\ n_V = 708{,}3 \text{ mol, dont } 708{,}3 \times 0{,}14 = 99{,}2 \text{ mol de } O_2(g). \end{cases}$$

B. Solution liquide réelle

Pour que le mélange de deux liquides donne une solution liquide idéale, il faut que les deux liquides aient des formules moléculaires voisines, présentant des groupes fonctionnels identiques, des longueurs de chaîne carbonée voisines et des interactions moléculaires semblables. Ces conditions diminuent considérablement le nombre des solutions liquides idéales.

La plupart des solutions liquides binaires sont des solutions réelles.

1. Par mélange de 50 mL d'éthanol et de 50 mL d'eau, on obtient 96,2 mL de solution : le mélange éthanol-eau est une solution liquide réelle.

Définition 2

Une solution liquide réelle correspond à un melange de deux liquides suivi d'une variation de volume[1] $V_f \neq V_{1,i} + V_{2,i}$ et d'un transfert thermique.

B.1. Allure des diagrammes isotherme et isobare

Les diagrammes isobare et isotherme d'une solution liquide idéale présentent un seul fuseau.
En revanche, dans le cas d'une solution liquide réelle, les diagrammes isotherme et isobare présentent deux fuseaux. De plus :

Propriété 3

Quel que soit le type de diagramme, isobare ou isotherme, les courbes d'ébullition et de rosée sont tangentes au **point azéotrope**, noté **Az**.

Exemple :

Prenons l'exemple du binaire $CH_3COCH_3(A) - CS_2(B)$.
Le diagramme isotherme de ce binaire (fig. 8) présente un point maximum.
Le diagramme isobare de ce même binaire (fig. 9) présente un point minimum.
Il s'agit du cas où le composé B est plus volatil que le composé A.

Copyrighted material

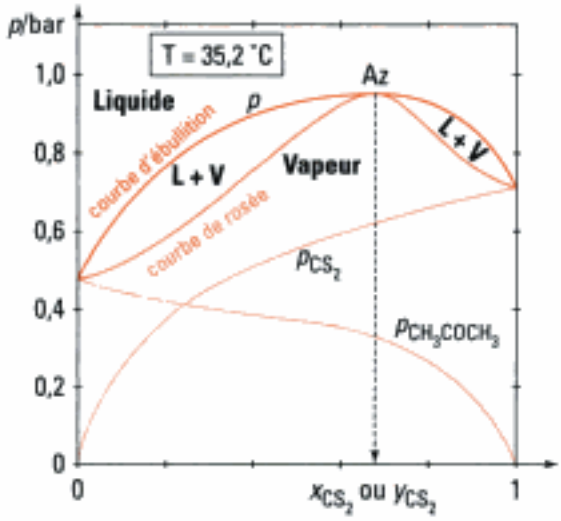


Fig. 8 – Diagramme isotherme du binaire $CH_3COCH_3(A) - CS_2(B)$ comportant les courbes des pressions partielles et de la pression totale $p = p_{CH_3COCH_3} + p_{CS_2}$.

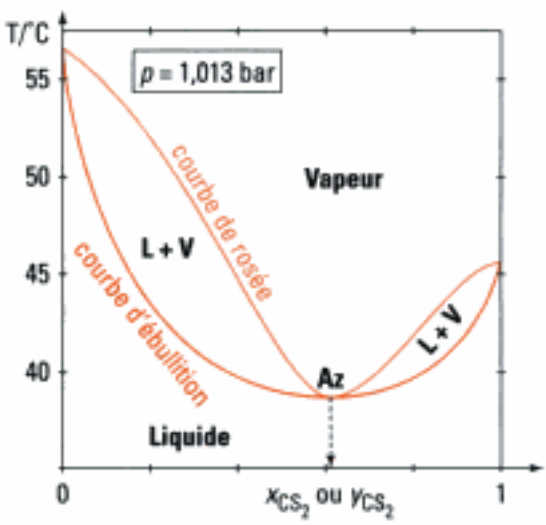


Fig. 9 – Diagramme isobare du même binaire[1]. Les deux courbes d'ébullition (inférieure) et de rosée (supérieure) sont tangentes au point azéotrope Az.

1. Pour le système : $CH_3COCH_3(A) - CS_2(B)$ sous 1,013 bar : $T_A^* = 56{,}1$ °C ; $T_B^* = 46{,}2$ °C ; $T_{Az} = 39{,}3$ °C.

L'azéotrope issu du système $CH_3COCH_3 - CS_2$ est caractérisé par : $x_{CS_2} = y_{CS_2} = 0{,}608$ sous 1,013 bar (fig. 9).

Dans le cas d'une solution réelle, le liquide ayant la composition de l'azéotrope est le seul **liquide pour lequel la vapeur émise a la même composition que le liquide lui ayant donné naissance**. Cette composition varie pour le diagramme isotherme avec la température et pour le diagramme isobare avec la pression.

Exemple :

Prenons l'exemple du binaire $CH_3COCH_3(A) - CHCl_3(B)$.

Les courbes $p = f(x_B)$ et $p = g(y_B)$ sont tangentes au point azéotrope (fig. 10).

Les deux courbes d'ébullition (inférieure) et de rosée (supérieure) sont tangentes au point azéotrope Az (fig. 11).

Dans ce cas, le diagramme isotherme du binaire présente un minimum et le diagramme isobare un maximum. Le composé A est plus volatil que le composé B.

Copyrighted material

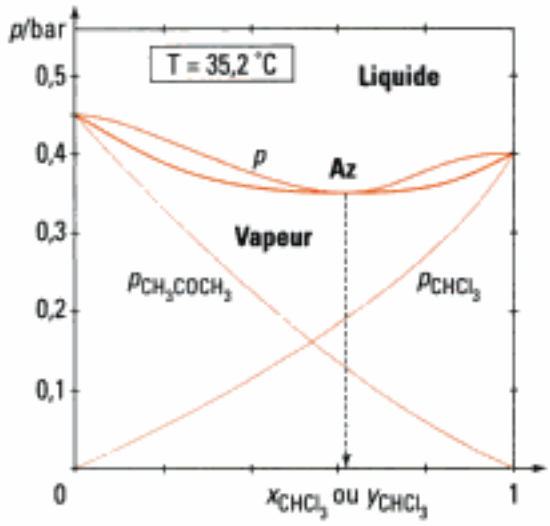


Fig. 10 – Diagramme isotherme du binaire $CH_3COCH_3(A) - CHCl_3(B)$ comportant les courbes des pressions partielles et de la pression totale $p = p_{CH_3COCH_3} + p_{CHCl_3}$.

1. Pour le système $CH_3COCH_3(A) - CHCl_3(B)$ sous 1,013 bar :
$T_A^* = 56,1$ °C ; $T_B^* = 61,2$ °C ;
$T_{Az} = 64,6$ °C.

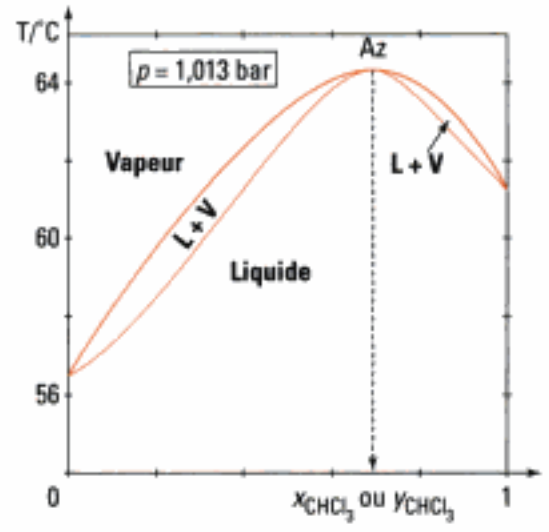


Fig. 11 – Diagramme isobare du même binaire[1]. Les deux courbes d'ébullition (inférieure) et de rosée (supérieure) sont tangentes au point azéotrope Az.

Application 2 **Le binaire acétone (A) – chloroforme (B)**

Différentes mesures de pression de vapeur effectuées sur ce binaire à $T = 308,3$ K ont fourni les résultats suivants :

x_B	0	0,12	0,18	0,30	0,42	0,50	0,58	0,66	0,80	0,92	1
p_B/mm de Hg	0	20	32	55	89	112	140	170	224	267	293
p_A/mm de Hg	344	300	275	230	174	144	108	79	37	13	0

a) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante du chloroforme et de la propanone à 308,3 K ?

b) Tracer sur un graphe $p_B = f_1(x_B)$ et $p_A = f_2(x_B)$.

c) Compléter le diagramme en traçant : $p_{totale} = f_3(x_B)$ et $p_{totale} = f_4(y_B)$.

d) Que remarque-t-on ?

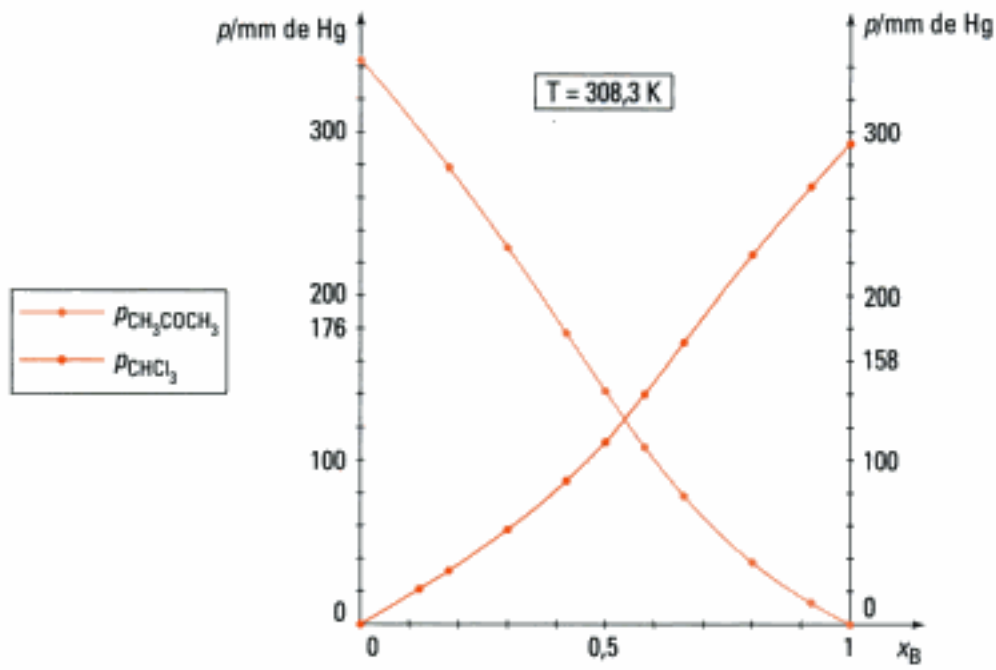
Donner les coordonnées du point azéotrope. Préciser les phases en présence.

Copyrighted material

Solution

a) À 308,3 K : $p_A^* = 344$ mm de Hg $= 0{,}459$ bar ; $p_B^* = 293$ mm de Hg $= 0{,}391$ bar.

b)

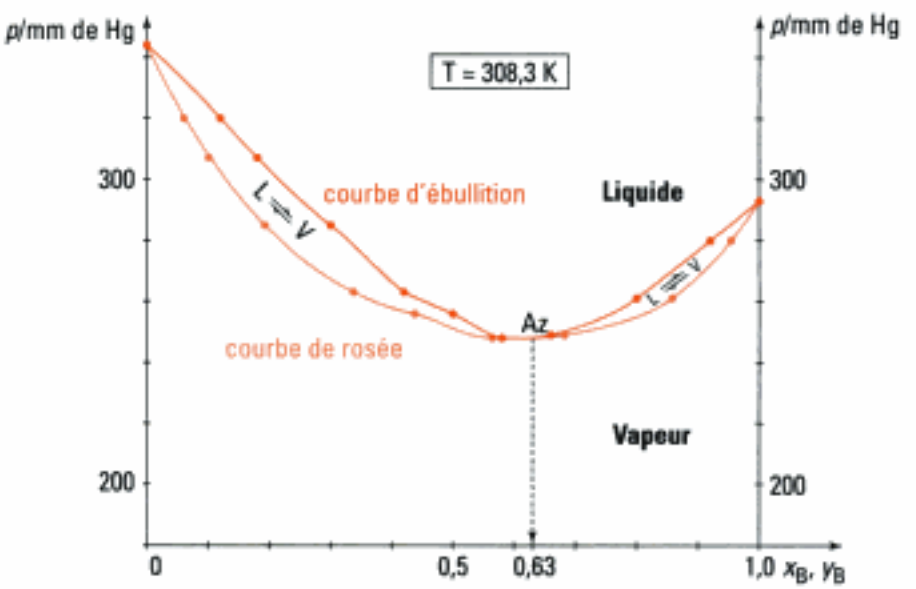


c) Pour chaque valeur de x_B, nous connaissons p_A et p_B, d'où $p = p_A + p_B$.

La fraction molaire y_B est égale, par définition, à $\frac{p_B}{p}$, d'où le tableau de valeurs :

x_B	0	0,12	0,18	0,30	0,42	0,50	0,58	0,66	0,80	0,92	1
p/mm de Hg	344	320	307	285	263	256	248	249	261	280	293
$y_B = \frac{p_B}{p}$	0	0,062 5	0,104	0,193	0,338	0,438	0,565	0,683	0,858	0,954	1

On obtient ainsi les courbes d'ébullition, p en fonction de x_B, et de rosée, p en fonction de y_B.



d) Ces deux courbes sont tangentes pour une valeur particulière de la composition, $x_B = y_B = 0{,}63$, correspondant à la composition du mélange azéotropique, seul mélange binaire dont l'ébullition (ou la condensation à l'état liquide) fournit une vapeur (ou un liquide) ayant la même composition que la phase qui lui a donné naissance.

Copyrighted material

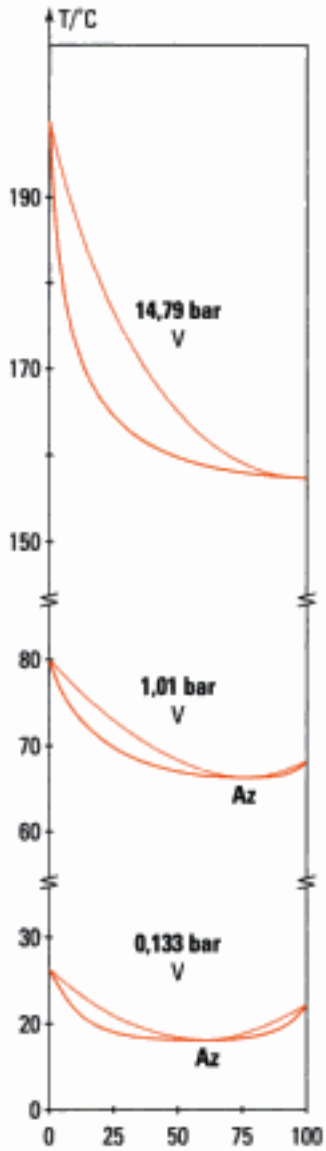


Fig. 12 – Diagrammes isobares du système binaire butanone-méthanol à différentes pressions. L'azéotrope se déplace vers la droite puis disparaît.

B.2. Azéotropie : le théorème de Gibbs-Konovalov

Les courbes d'ébullition et de rosée des mélanges binaires ayant un comportement non idéal à l'état liquide sont tangentes pour une composition, une pression et une température données.

Ces valeurs constituent les caractéristiques de l'**azéotrope**, solution ayant les apparences d'un corps pur, mais dont la composition varie pour le diagramme isotherme avec la température et pour le diagramme isobare avec la pression (fig. 12).

Propriété 4

Théorème de Gibbs-Konovalov (1881)
Aux points d'extremum de la pression de vapeur ou de la température d'ébullition, les compositions de la vapeur et du liquide sont identiques.

Plus de 3 500 mélanges binaires formant des azéotropes sont répertoriés dans la littérature. Nous donnons ci-dessous quelques azéotropes classiques (les températures d'ébullition sont prises sous $p = 1{,}013$ bar).

Composés A – B	Composition massique de l'azéotrope $w_A - w_B$	$T_{éb,\,Az}$/°C	$T^*_{éb,\,A}$	$T^*_{éb,\,B}$
$CH_3COCH_3 - H_2O$	88-12	56	56	100
$C_6H_6 - C_2H_5OH$	68-32	68	80	78,5
$CHCl_3 - C_2H_5OH$	93-7	59	61	78,5
$C_2H_5OH - C_6H_5CH_3$	68-32	77	78,5	111
$C_2H_5OH - H_2O$	96-4	78	78,5	100

C. Miscibilité nulle à l'état liquide

Bien que la notion de non miscibilité soit toute relative, on peut supposer que deux corps purs liquides A et B sont non miscibles.

Pour étudier ce cas particulier, on peut imaginer une enceinte thermostatée à la température T, variable, et munie d'un piston mobile de telle sorte que la pression à l'intérieur de l'enceinte soit constante et égale à la pression atmosphérique.

C.1. Courbes de vapeurs saturantes

Considérons les deux liquides eau (H_2O) et tétrachlorométhane (CCl_4). Leurs pressions de vapeur saturante sont parfaitement déterminées en fonction de la température (fig. 13).

La somme des pressions de vapeur saturante des deux liquides est égale à 760 mm de mercure (1,013 bar) lorsque la température est égale à 67 °C[1].

$$p^*_{H_2O} = 205 \text{ mm de Hg} \; ; \; p^*_{CCl_4} = 555 \text{ mm de Hg.}$$

La composition de la phase vapeur en équilibre avec les deux liquides correspond à :

$$y_{H_2O} = \frac{p^*_{H_2O}}{p} = \frac{205}{760} = 0{,}27 \; ; \; y_{CCl_4} = \frac{p^*_{CCl_4}}{p} = \frac{555}{760} = 0{,}73 .$$

1. Les pressions de vapeur saturante des deux corps purs H_2O et CCl_4 sont calculées à partir de l'équation d'Antoine :

$$p/\text{mm Hg} = \frac{760}{101\,325}\left(A_1 - \frac{A_2}{T/K + A_3}\right).$$

Pour $H_2O(\ell)$: $A_1 = 23{,}19$; $A_2 = 3{,}814 \cdot 10^3$; $A_3 = -46{,}29$.

Pour $CCl_4(\ell)$: $A_1 = 20{,}738$; $A_2 = 2{,}792 \cdot 10^3$; $A_3 = -46{,}67$.

Copyrighted material

Il existe donc une seule température pour laquelle la somme des pressions partielles (ici des pressions de vapeurs saturantes) soit égale à la pression fixée ($p = 1{,}013$ bar).

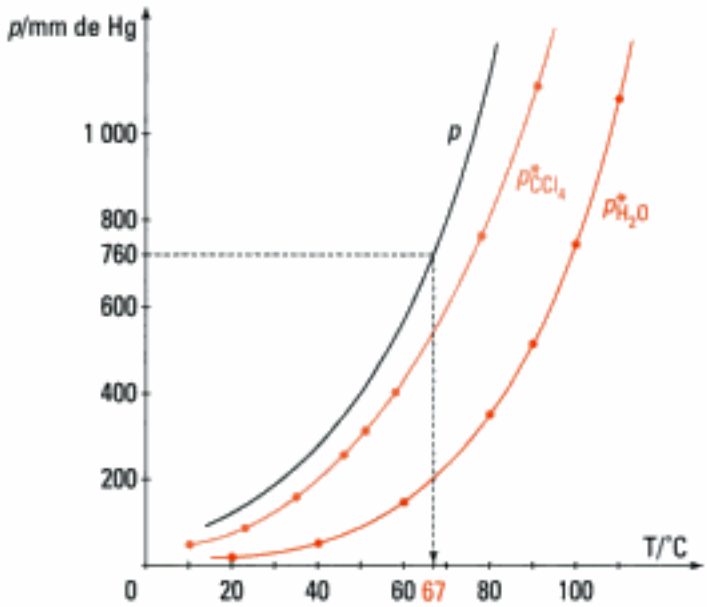


Fig. 13 – $p^*_{H_2O}$, $p^*_{CCl_4}$ et $p = p^*_{H_2O} + p^*_{CCl_4}$ en fonction de la température.

C.2. Construction point par point du diagramme isobare du binaire $CCl_4 - H_2O$

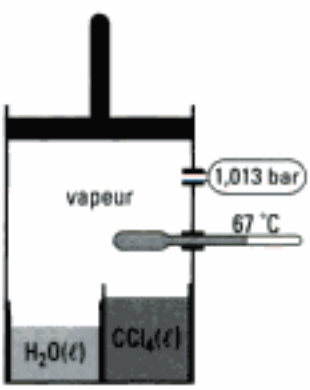


Fig. 14 – À 67 °C, les deux liquides non miscibles H_2O et CCl_4 coexistent en présence de leurs vapeurs saturantes respectives.

• Envisageons le système représenté à la figure 14.

Il contient de l'eau liquide, de l'eau vapeur, du $CCl_4(\ell)$ et du CCl_4 vapeur : ceci n'est possible que si $T = 67$ °C.

L'expérience montre que la température de ce système ne peut varier que si l'un des deux liquides disparaît.

C.2.1 – La fraction molaire initiale en $CCl_4(\ell)$ est inférieure à la fraction molaire de $CCl_4(v)$ à 67 °C ($y_{CCl_4} = 0{,}73$)

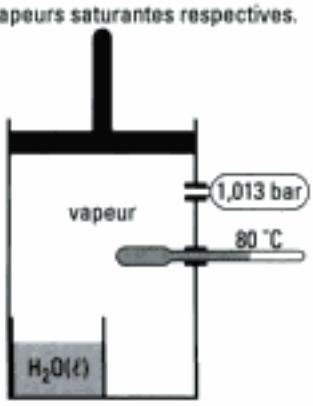


Fig. 15 – À 80 °C, à partir d'un mélange équimolaire $H_2O(\ell) - CCl_4(\ell)$, on observe la disparition totale de $CCl_4(\ell)$.

Tout $CCl_4(\ell)$ doit se vaporiser avant que la température ne puisse augmenter, la vapeur émise ayant la composition $y_{CCl_4} = 0{,}73$.

Il reste alors dans le récipient (à $T = 67 + \varepsilon$) (fig. 15) :

• de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur ;

• du $CCl_4(v)$.

$p = p^*_{H_2O}(T) + p_{CCl_4}$; or $p^*_{H_2O}(T)$ est calculable en fonction de T.

D'où l'équation de la courbe de rosée pour $y_{CCl_4} < 0{,}73$:

$$y_{CCl_4} = \frac{p_{CCl_4}}{p} = \frac{p - p^*_{H_2O}(T)}{p}.$$

Copyrighted material

C.2.2 – La fraction molaire initiale en $CCl_4(\ell)$ est supérieure à la fraction molaire de $CCl_4(v)$ à 67 °C ($y_{CCl_4} = 0{,}73$)

Tout $H_2O(\ell)$ doit se vaporiser avant que la température du système puisse dépasser 67 °C, la vapeur émise ayant à cette température une composition $y_{CCl_4} = 0{,}73$.

Il reste dans le récipient (à $T = 67 + \varepsilon$) :

- du $CCl_4(\ell)$ en équilibre avec sa vapeur ;
- de l'eau vapeur.

$p = p^*_{CCl_4}(T) + p_{H_2O}$; or $p^*_{CCl_4}(T)$ est calculable en fonction de T.

D'où l'équation de la courbe de rosée pour $y_{CCl_4} > 0{,}73$.

$$y_{CCl_4} = \frac{p^*_{CCl_4}(T)}{p}.$$

- Le diagramme isobare complet $H_2O(A) - CCl_4(B)$ comprend deux portions de branches de courbes de rosée se rejoignant en un point $x_B = y_B = 0{,}73$ et $T = 67$ °C.

Les deux courbes de rosée se coupent au point H appelé l'**hétéroazéotrope**.

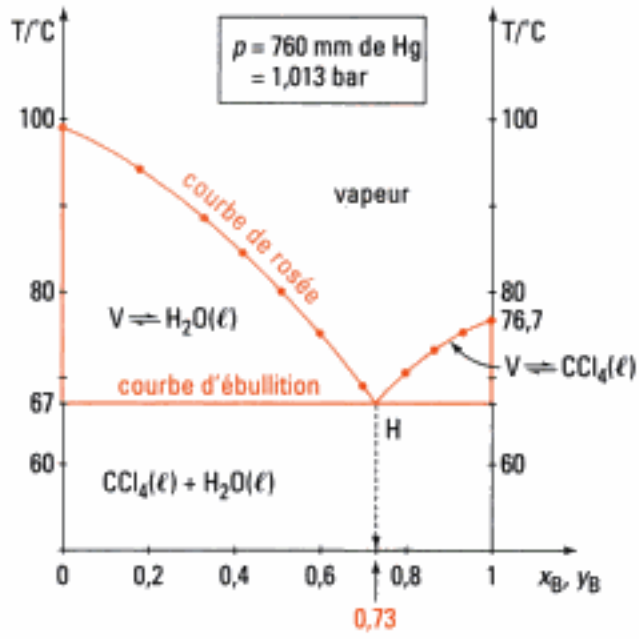


Fig. 16 – Diagramme isobare de deux liquides non miscibles[1].

Le principe d'étude d'un diagramme isobare d'un binaire dans lequel les deux liquides sont non miscibles est présenté dans la *Méthode* 2.

D. Utilisations pratiques

D.1. Distillation fractionnée

L'obtention à partir d'un mélange A + B d'un des composants purs A ou B, peut être réalisée lors d'une opération appelée **distillation fractionnée**[2].

1. Nous étudierons à l'exercice 8 le tracé point par point du binaire des deux liquides non miscibles eau-toluène utilisé pour extraire l'eau d'un mélange réactif d'estérification.

2. La distillation fractionnée permet de séparer sans trop de problème des liquides dont les températures d'ébullition sont différentes d'au moins 30 °C.

La séparation des deux composants A et B n'est totale que si :

– le liquide A + B est une solution idéale;

– A + B ne forment pas d'azéotrope.

Copyrighted material

D.1.1 – Principe

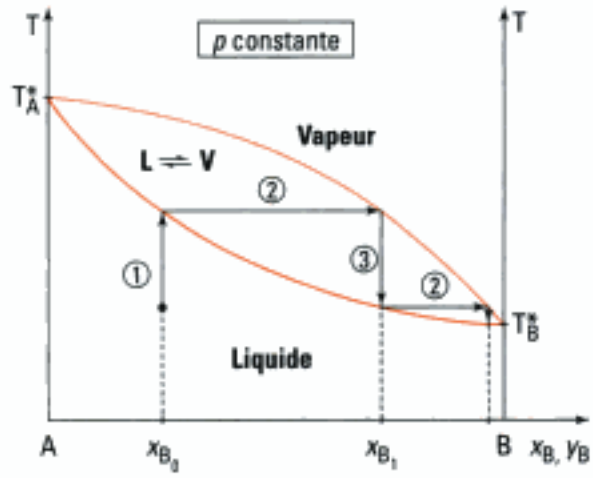


Fig. 17 – Principe d'une distillation fractionnée : ① chauffage du liquide jusqu'à l'ébullition ; ② récupération de la vapeur formée ; ③ condensation de la vapeur.

Considérons un mélange A + B liquide, de fraction molaire x_{B0} que l'on porte à ébullition. Les premières bulles de vapeur ont la composition y_{B0} (fig. 17). Nous extrayons cette vapeur, la condensons (titre $x_{B1} = y_{B0}$) et la portons de nouveau à ébullition. La vapeur formée a le titre y_{B1} plus riche que la solution initiale en constituant le plus volatil. Il est donc possible théoriquement d'obtenir une vapeur telle que $y_B \approx 1$; c'est-à-dire d'obtenir le corps B presque pur à sa température d'ébullition T_B^*.

D.1.2 – Réalisation pratique

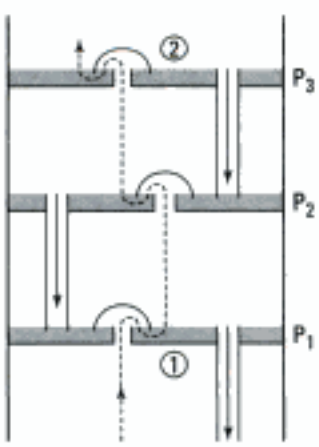


Fig. 18 – Vue partielle schématisée d'une colonne à plateaux.

On utilise des colonnes à plateaux (fig. 18).

La vapeur venant du bouilleur 1 se condense sur le plateau P_1, le liquide obtenu émet à son tour une vapeur plus riche en composé volatil qui va se condenser sur le plateau P_2 et ainsi de suite. Le liquide quittant P_3, P_2 et P_1 est plus riche en composé le moins volatil que le liquide initial.

Un tel fonctionnement, avec la récupération en haut de la colonne ② du composant le plus volatil et en bas de la colonne ① du composant le moins volatil suppose que, au niveau de chaque plateau, les conditions d'équilibre liquide-vapeur soient réalisées (même température) ; or il existe un flux constant de vapeur montante et de liquide descendant, la composition du liquide sur chaque plateau n'est donc pas homogène.

Tous ces facteurs pratiques rendent la séparation totale de A et de B quasi irréalisable ; pour y parvenir, il serait nécessaire d'avoir un nombre infiniment grand de plateaux.

À la place de ces colonnes industrielles comportant des plateaux réels, on utilise au laboratoire des colonnes à remplissage de billes de verre ou d'anneaux dits de Raschig. Dans ces colonnes, la composition du liquide et de la vapeur varie de façon continue. Leur efficacité est plus faible, mais leur mise en œuvre est plus aisée.

Remarque : l'alimentation du bouilleur en un mélange pouvant donner un azéotrope est un cas particulier de distillation fractionnée.
Pour un azéotrope positif, il est possible d'obtenir, par condensation de la vapeur, le mélange azéotropique et dans le bouilleur, le constituant en excès par rapport à l'azéotrope presque pur.

Copyrighted material

Pour un azéotrope négatif (*exemple* : $HNO_3 - H_2O$), l'étude du diagramme isobare montre que pour des compositions initiales telles que $x_{HNO_3} > 0{,}35$, le distillat sera composé de HNO_3 pratiquement pur, alors que le bouilleur va se concentrer en eau jusqu'à atteindre la composition de l'azéotrope.

D.2. Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation

Pour séparer d'un mélange complexe, un ou plusieurs composés insolubles dans l'eau, on ajoute de l'eau dans ce mélange et on porte l'ensemble à ébullition, **ou** on fait arriver dans le mélange de la vapeur d'eau (fig. 19).

Cette technique est utilisée lorsque B risque de se dégrader par distillation fractionnée, même sous pression réduite.[1]

La pression dans le système est égale à la pression atmosphérique, somme des pressions des vapeurs saturantes de l'eau et du composé B que l'on veut extraire :

$$p = p^*_{H_2O} + p^*_B .$$

1. L'entraînement à la vapeur d'eau se fait à partir des coordonnées de l'hétéroazéotrope H. $T_H < 100$ °C : ce qui empêche toute dégradation thermique du composé extrait en même temps que l'eau.

Quelle que soit la composition du mélange initial, la vapeur émise a une composition correspondant à l'abscisse de H.

Il est donc possible d'épuiser le contenu du ballon en composé B si l'on ajoute suffisamment d'eau lors de l'hydrodistillation.

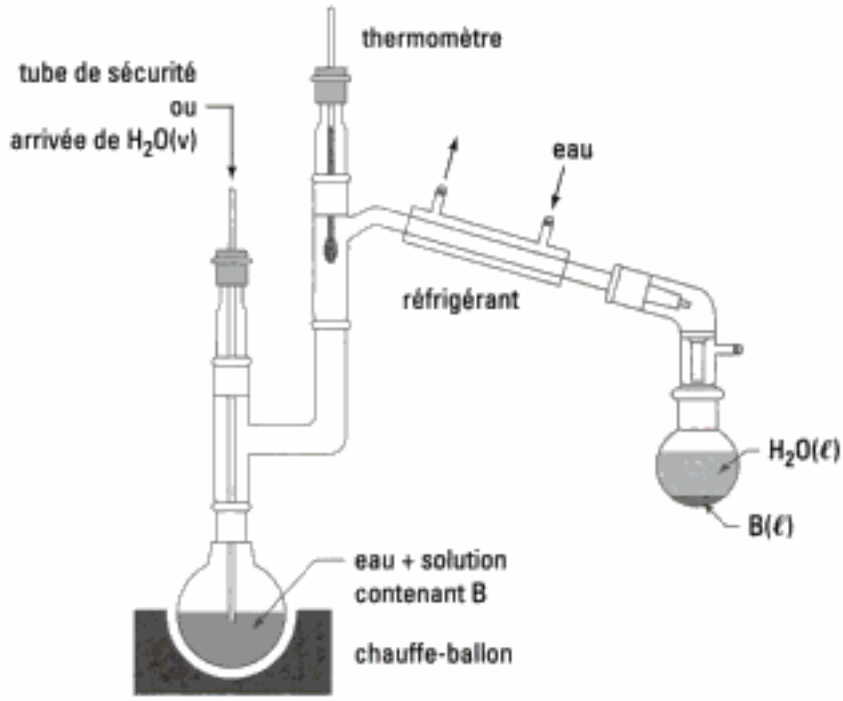


Fig. 19 – Dispositif pour une hydrodistillation.

Dans la vapeur sortant du bouilleur : $y_{H_2O} = \dfrac{p^*_{H_2O}}{p}$ et $y_B = \dfrac{p^*_B}{p}$,

d'où :

$$\boxed{\frac{y_{H_2O}}{y_B} = \frac{p^*_{H_2O}}{p^*_B}}$$

Ce rapport est indépendant des quantités respectives d'eau et de B dans le bouilleur.

Copyrighted material

L'essentiel

✓ Solution liquide idéale

y_A, y_B : fractions molaires de A et de B dans la vapeur ;

x_A, x_B : fractions molaires de A et de B dans le liquide ;

p_A^*, p_B^* : pressions de vapeur saturante des corps purs A et B liquides.

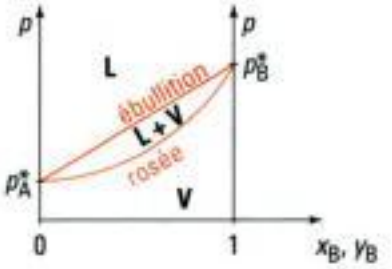


Diagramme isotherme

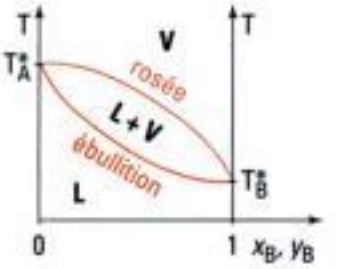


Diagramme isobare

Le liquide B est plus volatil que le liquide A : $p_B^* > p_A^*$ et $T_B^* < T_A^*$.

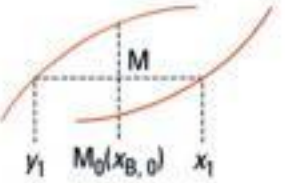
Bien remarquer le changement de position des deux courbes entre les deux types de diagramme.

✓ Règle des moments

En M_0, n_0 moles de liquide $(x_{B,0})$.

En M, n_L moles de liquide ;

n_V moles de vapeur.



$$n_V(x_{B,0} - y_1) = n_L(x_1 - x_{B,0})$$

✓ Solution liquide réelle

C'est la majorité des solutions binaires.

B est plus volatil que A

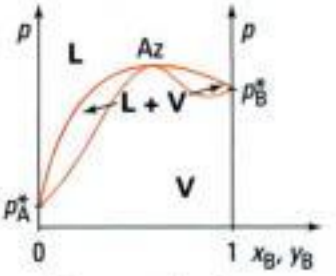


Diagramme isotherme

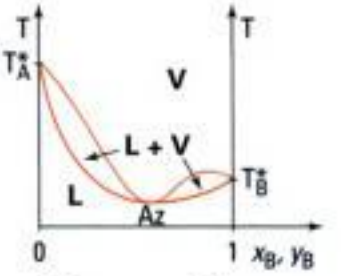


Diagramme isobare

A est plus volatil que B

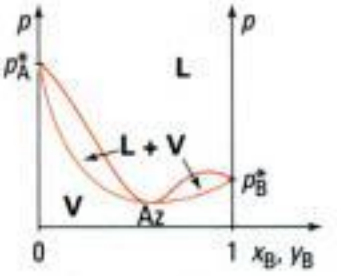


Diagramme isotherme

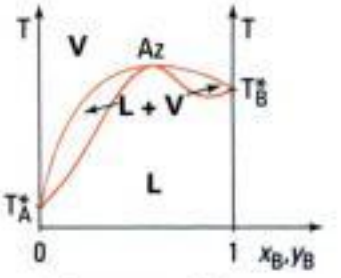


Diagramme isobare

Noter la présence d'un **azéotrope** : courbes de rosée et d'ébullition tangentes.

La composition de l'azéotrope dépend de la pression.

Copyrighted material

✓ **Miscibilité nulle à l'état liquide**

H : **hétéroazéotrope** dont la température T_H est solution de $p_A^*(T_H) + p_B^*(T_H) = p(\text{fixée})$.

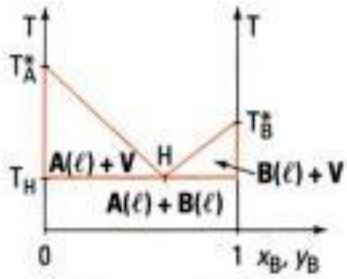


Diagramme isobare

Mise en œuvre

Méthode 1

Comment utiliser un diagramme isobare d'un système binaire liquide-vapeur ?

→ Savoir faire

❶ Reconnaître la nature de la phase liquide.

Le diagramme présente :

– un seul fuseau : le mélange liquide est idéal ;

– deux fuseaux : le mélange liquide est réel.

❷ Repérer :

– la courbe supérieure : courbe de rosée ;

– la courbe inférieure : courbe d'ébullition.

❸ Placer les différentes phases :

– au-dessus de la courbe de rosée : la phase vapeur ;

– entre les deux courbes : le mélange liquide-vapeur ;

– en dessous de la courbe d'ébullition : la phase liquide.

❹ Noter les coordonnées du point Z, azéotrope, point de contact éventuel des courbes d'ébullition et de rosée.

❺ Décrire les phénomènes qui se produisent lors du chauffage isobare d'un liquide dans un système fermé :

– chauffage du liquide jusqu'à ce que l'isotitre coupe la courbe d'ébullition ;

– chauffage d'un mélange liquide-vapeur lorsque la température augmente le long de l'isotitre contenue dans le fuseau ;

– chauffage de la vapeur lorsque la température dépasse celle de l'intersection de l'isotitre et de la courbe de rosée.

❻ Savoir appliquer la règle des moments pour déterminer la composition d'un mélange liquide-vapeur.

Copyrighted material

→ Application

Le diagramme isobare ($p = 1{,}013$ bar) des deux liquides L_1 et L_2 est proposé sur la figure ci-dessous.

a) Quelle est la nature de la phase liquide ?

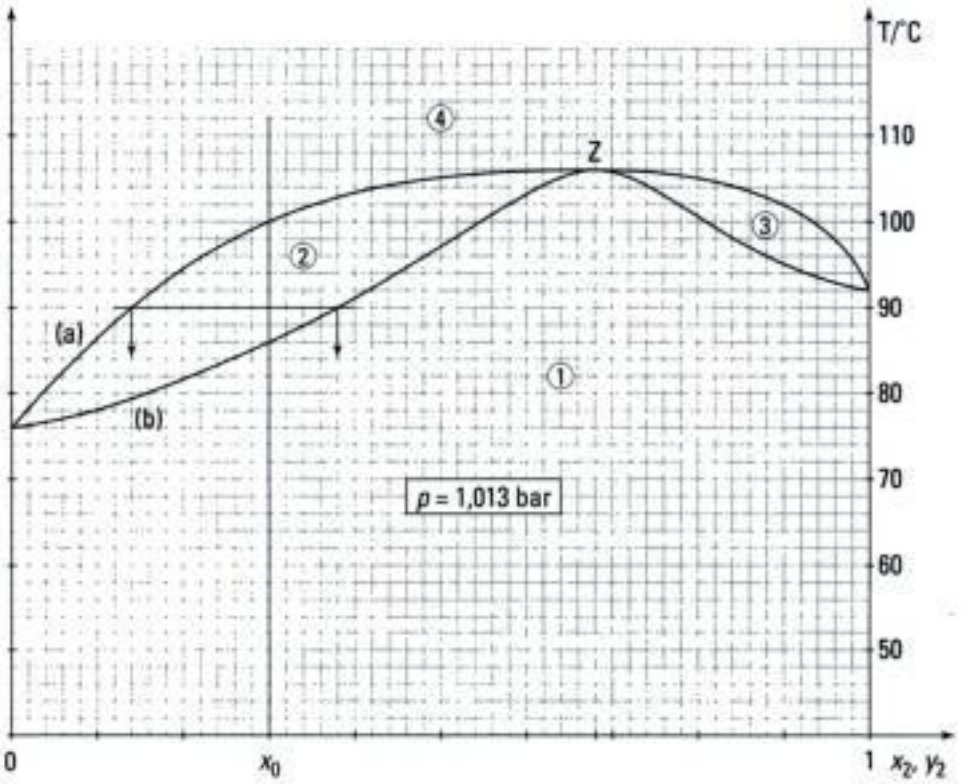
b) Préciser le nom des courbes (a), (b), et la nature des phases contenues dans les domaines ①, ②, ③, ④.

c) Quel est le nom donné au mélange liquide de composition égale à celle du maximum Z ?

Quelles sont les propriétés de ce mélange ?

d) Quels sont les phénomènes observés lors du chauffage isobare en système fermé d'un liquide contenant initialement 7 moles de L_1 et 3 moles de L_2 ?

e) Quelle est la composition de ce système à la température de 90 °C ?



Solution

a) ❶ Le diagramme présente deux fuseaux, le mélange liquide est réel.

b) ❷ Courbe (a) : courbe de rosée ; courbe (b) : courbe d'ébullition ;

❸ Domaine ① : liquide ; ② et ③ : liquide et vapeur ; ④ : vapeur.

c) ❹ Le point azéotrope Z a comme coordonnées :

$$x_{2,Z} = y_{2,Z} = 0{,}68 \ ; \ T_Z = 106 \ °C.$$

d) Dans le liquide initial, $x_{2,0} = x_0 = \dfrac{n_{L_2}}{n_{L_1} + n_{L_2}} = \dfrac{3}{3+7} = 0{,}3$.

Copyrighted material

❷ L'isotitre $x_0 = 0{,}3$ coupe la courbe d'ébullition à $T = 86\ °C$ et la courbe de rosée à $T = 100\ °C$.

- $40 < T < 86\ °C$: chauffage du liquide ;
- $T = 86\ °C$: premières vapeurs de composition $y_2 = 0{,}09$;
- $86 < T < 100\ °C$: chauffage du mélange liquide-vapeur ;
- $T = 100\ °C$: dernière goutte de liquide ;
- $T > 100\ °C$: chauffage de la vapeur de composition $y_2 = x_0 = 0{,}3$;

e) ❶ L'isotherme $T = 90\ °C$ coupe la courbe d'ébullition en $x_2 = 0{,}38$ et la courbe de rosée en $y_2 = 0{,}14$.

Application de la règle des moments :

$$\begin{cases} n_L + n_V = 10 \\ n_L \times (0{,}38 - 0{,}30) = n_V \times (0{,}30 - 0{,}14) \end{cases}$$

soit :

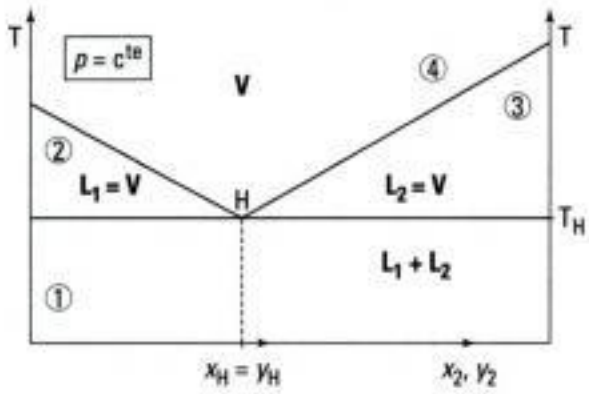
$$\begin{cases} n_L = 6{,}67 \text{ mol, dont } (6{,}67 \times 0{,}38 = 2{,}53 \text{ mol}) \text{ de } L_2 \\ n_V = 3{,}33 \text{ mol, dont } (3{,}33 \times 0{,}14 = 0{,}47 \text{ mol}) \text{ de } L_2. \end{cases}$$

Méthode 2

Comment utiliser le diagramme isobare d'un binaire liquide-vapeur dans lequel les deux liquides sont non miscibles ?

→ Savoir faire

❶ Reconnaître son allure caractéristique : présence d'un isotherme à T_H : température de l'hétéroazéotrope telle que : $p_1^*(T_H) + p_2^*(T_H) = p$.



❷ Placer les différentes phases :
- domaine ① : liquide L_1 et liquide L_2 (non miscibles) ;
- domaine ② : L_1 (liquide) en équilibre avec la vapeur ;
- domaine ③ : L_2 (liquide) en équilibre avec la vapeur ;
- domaine ④ : vapeur.

❸ Repérer les coordonnées de l'hétéroazéotrope H : $x_H = y_H$ et T_H.

❹ Savoir décrire les phénomènes se produisant par chauffage des deux liquides selon la valeur de la fraction molaire $x_{2,0}$.

❺ Savoir appliquer la règle des moments pour les systèmes diphasés.

Copyrighted Material

→ Application

Le diagramme isobare ($p = 1{,}013$ bar) des deux liquides non miscibles L_1 et L_2 est proposé sur la figure ci-dessous.

a) Quelle est sa caractéristique principale ?

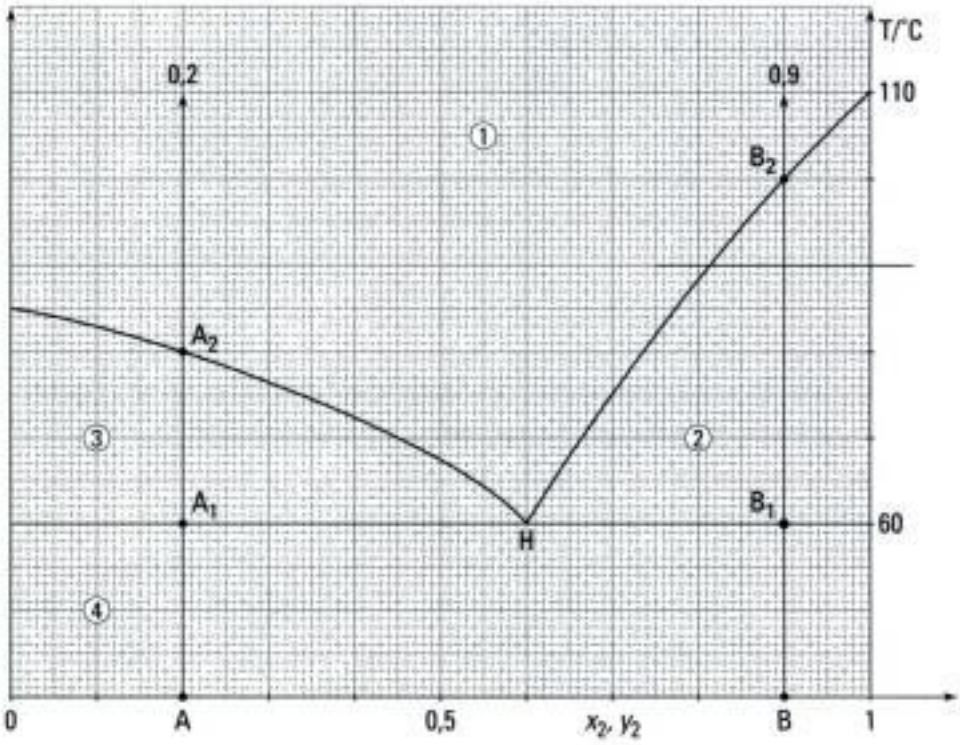
b) Placer les différentes phases.

c) Quels sont les phénomènes se produisant lors du chauffage :

α) de 2 moles de L_2 et de 8 moles de L_1 ;

β) de 9 moles de L_2 et de 1 mole de L_1.

d) Quel est l'état du système à 90 °C dans le cas **β)** ?



Solution

a) ❶ L'existence d'un isotherme à $T_H = 60$ °C montre que les deux liquides L_1 et L_2 ne sont pas miscibles.

b) ❷ Domaine ① : vapeur ; domaine ② : L_2 (liquide) en équilibre avec la vapeur ; domaine ③ : L_1 (liquide) en équilibre avec la vapeur ; domaine ④ : L_1 (liquide) et L_2 (liquide) non miscibles.

c) ❸ **α)** $x_{2,0} = \dfrac{2}{8+2} = 0{,}2$; point A.

Le chauffage des deux liquides de A en A_1 provoque en A_1 à 60 °C l'émission d'une vapeur dont le titre correspond à l'abscisse du point H, c'est-à-dire $x_H = y_H = 0{,}6$.

L'ébullition se maintient à 60 °C avec émission de la même vapeur jusqu'à vaporisation complète de L_2 (liquide).

Puis la température peut augmenter de A_1 en A_2 ($T = 80$ °C) avec chauffage du liquide L_1 et de la vapeur.

En A_2 : disparition de la dernière goutte de liquide et pour $T > 80$ °C, on chauffe une vapeur de titre $y_2 = x_{2,0} = 0{,}2$.

β) $x_{2,0} = \dfrac{9}{1+9} = 0{,}9$ (point B).

Copyrighted material

Le chauffage des deux liquides se poursuit jusqu'en B_1 $(T = 60\ °C)$ où apparaissent les premières vapeurs émises de composition $y_H = 0{,}6$.

Cette évaporation se poursuit à 60 °C jusqu'à ce que tout le liquide L_1 se soit vaporisé.

Ensuite, seulement, la température augmente de 60 °C à 100 °C, segment $]B_1B_2[$ où le système contient L_2 (liquide) et de la vapeur.

En B_2, disparition de la dernière goutte de L_2 : tout est à l'état de vapeur.

d) À 90 °C, le système contient n_2 moles de liquide L_2 et de la vapeur (n_V mol).

❸ Application de la règle des moments :

$$\begin{cases} n_V(0{,}9 - 0{,}8) = n_2(1 - 0{,}9) \\ n_V + n_2 = 10 \end{cases}$$

soit $n_2 = n_V = 5$ mol.

Dans n_V, il y a $0{,}8 \times n_V = 0{,}8 \times 5 = 4$ mol de L_2 vapeur et 1 mol de L_1 vapeur.

Le liquide contient 5 mol de L_2 liquide.

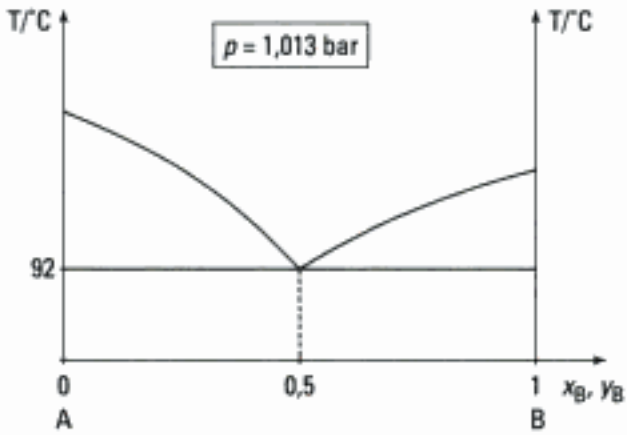
Copyrighted material

Exercices

Vrai ou faux ?

Ex. 1

On donne le diagramme binaire isobare d'un système liquide-vapeur.



a) Les deux liquides sont totalement miscibles.

b) Un mélange liquide ($x_B = 0,3$) porté à 92 °C commence par émettre une vapeur équimolaire en A et B.

c) L'ébullition cesse lorsque tout A est sous forme de vapeur.

d) À la température de 92,1 °C, le titre molaire de la vapeur est $x_A \approx 0,5$.

Ex. 2 Hydrodistillation du bromobenzène

Le bromobenzène et l'eau sont deux liquides non miscibles. La température du point hétéroazéotrope H est $T_H = 368,1$ K.

Les pressions de vapeur saturante des deux liquides exprimées en mm de Hg valent :

$$p_{H_2O} = 760 \exp\left(13,899 - \frac{5\,176,4}{T}\right) ;$$

$$p_{Ph\text{-}Br} = 760 \exp\left(11,898 - \frac{5\,076,8}{T}\right).$$

$M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(C_6H_5Br) = 157 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle masse de bromobenzène peut-on extraire par gramme d'eau ?

a) 2,83 g ; **b)** 8,72 g ; **c)** 2,06 g ;

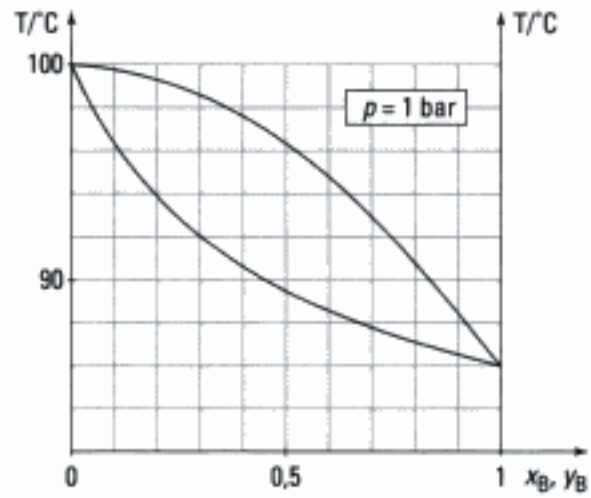
d) 1,55 g ; **e)** 5,15 g.

Niveau 1

Solution liquide idéale

Ex. 3 Ébullition d'un mélange binaire

En utilisant le diagramme isobare ci-dessous, répondre aux questions suivantes.



a) Quelle est la température d'ébullition du liquide B pur dans les conditions standard ? Quel est le liquide le plus volatil, A pur ou B pur ? Est-ce que les deux liquides sont miscibles ?

b) À quelle température commence l'ébullition d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0,3$? Quelle est la composition de la vapeur émise ?

c) Pour le liquide précédent contenant initialement 1 000 moles, quelle est la composition du mélange L, V lorsque le liquide est porté à 96 °C ?

Préciser la composition des deux phases.

d) Sous quel état physique se trouve le mélange binaire de fraction molaire $x_B = 0,5$ porté à 92 °C ? À quelle température se termine l'ébullition sans extraction de ce liquide ?

e) 1 000 moles de vapeur de fraction molaire $y_B = 0,8$ sont refroidies. À quelle température apparaît la première goutte de liquide ? Quelle est sa composition ? À quelle température s'arrête la condensation ?

f) On distille un liquide de fraction molaire $x_B = 0,1$. Quel nombre de plateaux théoriques doit contenir la colonne pour obtenir une vapeur telle que $x_B = 1$?

Où est obtenue cette vapeur ?

Copyrighted material

Ex. 4 Distillation

On considère les mélanges parfaits de deux corps A et B de températures d'ébullition, sous p^0, égales à $T^*_{éb}(A) = 80$ °C et $T^*_{éb}(B) = 120$ °C.

a) Représenter l'allure du diagramme isobare :

$$(p = p^0),\ T = f(x_B).$$

On introduit un mélange équimolaire A–B à 20 °C dans le ballon d'un dispositif de distillation dont on suppose que le pouvoir séparateur est infini. On note T_1 la température dans le bouilleur, et T_2 la température en tête de colonne.

b) À quoi correspond la supposition « pouvoir séparateur infini » ?

c) Représenter le dispositif expérimental utilisé.

d) Représenter l'allure des variations de T_1 et T_2 en fonction du temps au cours de la distillation. On distinguera en particulier clairement :
– la période précédant le début de l'ébullition ;
– la période séparant le début de l'ébullition de la fin de la séparation des deux corps A et B.

Solution binaire réelle

Ex. 5 Le binaire éthanol-eau

Le mélange binaire eau-éthanol n'est pas un mélange idéal. On donne les densités des mélanges eau-éthanol à 20 °C.

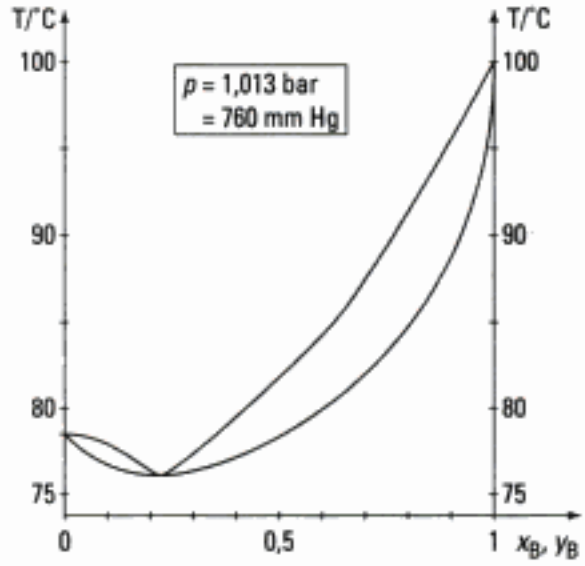
% en masse d'éthanol	Densité
0	1
10	0,98
25	0,96
35	0,95
45	0,93
55	0,90
65	0,88
75	0,86
85	0,83
90	0,82
100	0,79

Le diagramme isobare est donné ci-après.

a) Comment s'appelle le mélange correspondant au minimum du diagramme binaire ?
Qu'obtient-on si on distille ce mélange ?

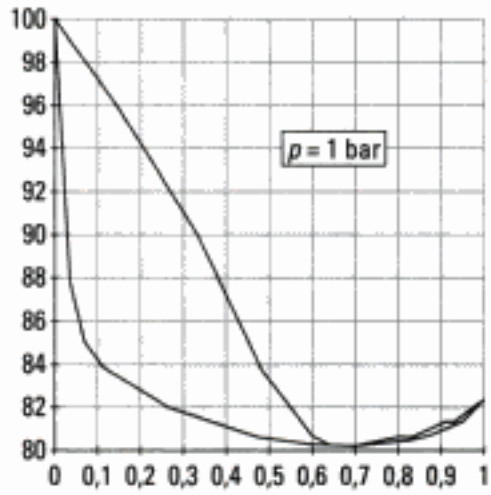
b) La préparation industrielle de l'éthanol met en jeu la distillation d'une solution aqueuse diluée d'éthanol. Quelle est la nature du distillat ? Peut-on obtenir de l'éthanol anhydre par cette méthode ?

c) Le caractère non idéal du mélange eau-éthanol a une autre conséquence sur le comportement du mélange. On mélange 50 cm³ d'éthanol pur et 50 cm³ d'eau. Quel est le volume de la solution obtenue ?



Ex. 6 Le binaire eau-propan-2-ol

Son diagramme isobare ($p = p^0 = 1$ bar) est proposé ci-dessous.



a) Quel est le nom donné au point de tangence des courbes d'équilibre ?
Ses coordonnées sont : $x_B = 0{,}68$; $T = 80{,}3$ °C.

b) Convertir cette fraction molaire en fraction massique. $M(H_2O) = 18$ g · mol⁻¹ ; $M(B) = 60$ g · mol⁻¹.

c) On chauffe un mélange $x_B = 0{,}3$ de 80 °C à 86 °C. Préciser les phénomènes observés. Le mélange initial contenait 10 moles de liquide.
Quelles sont les quantités de propan-2-ol(B) dans le liquide et la vapeur en équilibre à 86 °C ?

d) On distille un mélange $x_B = 0{,}3$. Quelle est la nature du distillat ? du contenu du bouilleur ?

Copyrighted material

Liquides non miscibles

Ex. 7 L'eau et l'octane(B)

Ces deux liquides ne sont pas miscibles.
Le tableau ci-après donne leurs pressions de vapeur saturante à différentes températures.

T/°C	p_A^*/mm Hg	p_B^*/mm Hg
0	4,6	2,9
20	17,5	10,4
40	55,3	30,8
60	149	77,5
80	355	175
100	760	354

a) Tracer les courbes p_A^*, p_B^* et $p = p_A^* + p_B^*$ en fonction de T.

b) À quelle température ce binaire distille-t-il sous 1,013 bar ?

c) Quelle est la fraction massique de l'octane dans le distillat ?

Ex. 8 Le binaire eau(A)-toluène(B)

À l'état liquide, ces deux corps purs ne sont pas miscibles.
Leurs pressions de vapeur saturante sont données par les relations :

$$\begin{cases} \ln\left(\dfrac{p_A^*}{760}\right) = 13{,}899 - \dfrac{5\ 176{,}4}{T} \\ \ln\left(\dfrac{p_B^*}{760}\right) = 11{,}962 - \dfrac{4\ 562{,}7}{T} \end{cases}$$

(p_A^* et p_B^* en mm de Hg ; T en K).
À l'aide de ces données, déterminer l'allure du diagramme isobare ($p = 760$ mm de Hg) du système eau-toluène.

Ex. 9 Utilisation du diagramme eau-toluène

1) On introduit, à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression de 1,013 bar, 9 g d'eau et 11,5 g de toluène liquide. On chauffe ensuite progressivement ce mélange liquide hétérogène en maintenant une agitation suffisante.

a) À quelle température T_1 la première bulle de vapeur apparaît-elle ?
Quelle en est la composition y_1 ?

b) Quel est le liquide qui disparaît le premier ?
À quelle température T_2 la dernière goutte de ce liquide disparaît-elle ?
Quelle est alors la composition y_2 de la vapeur ?

c) À quelle température T_3 la dernière goutte de liquide disparaît-elle ?
Quelle est alors la composition y_3 de la vapeur ?

2) On dispose d'un récipient maintenu à 95 °C sous une pression constante de 1,013 bar.
On y introduit 9,2 g de toluène liquide puis progressivement de l'eau liquide.
Utiliser de nouveau le diagramme pour étudier cette expérience.

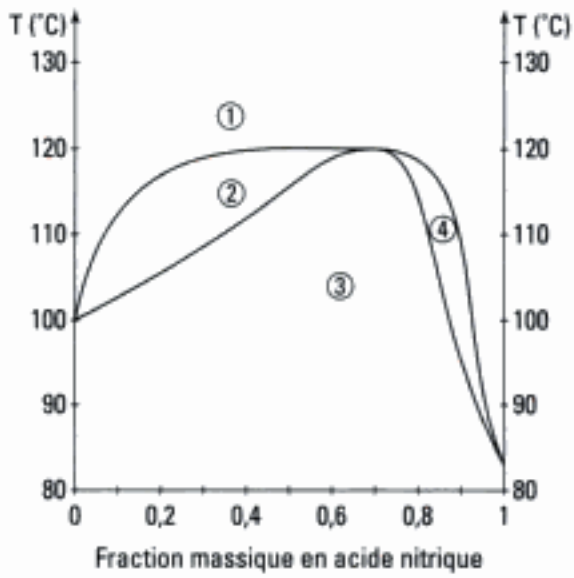
a) Quelle masse m_1 d'eau liquide faut-il ajouter pour observer la disparition totale de toute phase liquide ?

b) Quelle masse m_2 d'eau liquide faut-il ajouter au total pour qu'il reste une petite goutte d'eau liquide à l'équilibre avec la phase vapeur ?

Niveau 2

Ex. 10 Étude du binaire H_2O–HNO_3

Le diagramme T = *f* (fraction massique) est représenté ci-dessous.



a) De quel type de diagramme s'agit-il ?

b) Quelle est la nature des solutions eau-acide nitrique ?
Peut-on expliquer simplement ce comportement ?

c) Quelles sont les phases en présence dans les domaines ① à ④ ?
On prépare une solution de concentration molaire égale à 5,63 mol · L^{-1} en acide nitrique. Cette solution a une densité égale à 1,182 2.

d) On chauffe un litre de cette solution à 115 °C. Préciser les compositions des phases en présence.
Cette solution est soumise à une distillation fractionnée.

e) Quel nombre de plateaux théoriques doit comporter la colonne ?

f) Quels sont les produits obtenus dans le bouilleur et en haut de la colonne ?

Copyrighted material

g) Quelle est la composition massique de l'azéotrope ?
Quelle est sa fraction molaire en acide nitrique ?
Données : $M(HNO_3) = 63{,}02\ g \cdot mol^{-1}$.

Ex. 11 Diagramme isotherme d'un mélange d'α-pinène et de β-pinène

À 115 °C, on désigne par $p_{1\ sat} = 0{,}40$ bar la pression de vapeur saturante de l'α-pinène et par $p_{2\ sat} = 0{,}32$ bar la pression de vapeur saturante du β-pinène.
On étudie l'équilibre entre une phase liquide et une phase gazeuse, contenant chacune les deux constituants.
Les deux substances constituent un mélange idéal à l'état liquide et à l'état gazeux. On désigne par $x_{i\,g}$ les fractions molaires des constituants dans la phase gazeuse et $x_{i\,\ell}$ les fractions molaires des constituants dans la phase liquide ; l'indice 1 est réservé à l'α-pinène. Soit p_1 et p_2 les pressions partielles et p la pression totale.

a) Établir les deux expressions $p = f(x_{2\ell})$ et $p = g(x_{2g})$ pour le mélange idéal à 115 °C. Montrer en particulier que $g(x_{2g}) = \dfrac{1{,}6}{4 + x_{2g}}$.

b) Tracer sur papier millimétré le diagramme isotherme à 115 °C. (On se contentera de placer correctement quatre points judicieusement choisis).

c) Indiquer sur le diagramme le nom donné aux deux courbes et préciser la nature des phases dans les trois zones du plan.

Indications

Ex. 2

Lors de l'hydrodistillation, les deux vapeurs correspondent à la pression de vapeur saturante. On obtient ainsi les fractions molaires de l'eau et du bromobenzène dans la vapeur qui se retrouvent dans le distillat.

Donc : $$\frac{p^*_{H_2O}}{p^*_{C_6H_5Br}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{C_6H_5Br}}$$

Ex. 5

c) Déterminer la fraction massique en éthanol ; on obtient ainsi la densité du liquide, d'où son volume et la conclusion.

Ex. 7

b) Une simple interpolation graphique est suffisante pour déterminer T.

Copyrighted material

Solutions des exercices

Vrai ou faux ?

Exercice 1

a) ***Faux***. Le diagramme proposé a l'allure caractéristique de celui obtenu lorsque les deux liquides A et B sont non miscibles ; il y a formation d'un hétéroazéotrope ($x_B = y_B = 0{,}5$; $T_H = 92$ °C).

b) ***Vrai***. Pour ce type de binaire, l'ébullition commence à la température $T_H = 92$ °C et se poursuit tant qu'il reste du liquide B dans la phase liquide ; la vapeur émise par les liquides a la composition $y_H = 0{,}5$.

c) ***Faux***. Initialement, $x_{B,0} = 0{,}3$, donc l'ébullition ne cesse que lorsque la dernière goutte de liquide B est passée à l'état de vapeur.

d) ***Vrai***. La vapeur émise avait la composition du point H. Comme T est très légèrement supérieure à T_H, on peut considérer que la composition de la vapeur n'a pas changé.

Exercice 2

L'entraînement à la vapeur d'eau s'effectue selon les conditions de température de l'hétéroazéotrope.

$$p(\text{travail}) = p_A^*(T_H) + p_B^*(T_H).$$

$$p_{H_2O}^*(T_H) = 645{,}4 \text{ mm de Hg ;}$$

$$p_B^*(T_H) = 114{,}4 \text{ mm de Hg.}$$

La vapeur émise a donc comme composition :

$$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^*}{p} = \frac{645{,}4}{645{,}4 + 114{,}4} = 0{,}849\ 4$$

$$\text{et } y_B = 1 - y_{H_2O} = 0{,}150\ 6.$$

Par définition :

$$y_B = \frac{n_B}{n_B + n_{H_2O}} = \frac{\dfrac{m_B}{M_B}}{\dfrac{m_B}{M_B} + \dfrac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}.$$

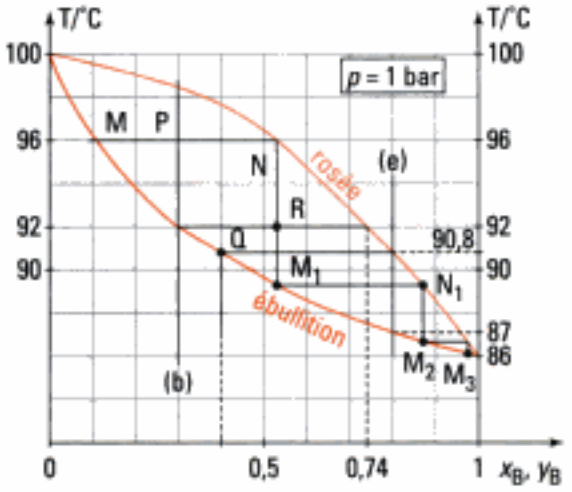
Avec $m_{H_2O} = 1$ g, on obtient : $m_B = 1{,}546$ g $\approx 1{,}55$ g.

On extrait après condensation des vapeurs 1,55 g de bromobenzène par gramme d'eau.
Réponse exacte **: d).**

Copyrighted material

Exercices de niveau 1

Exercice 3



a) $\mathbf{T^*_{éb,\,B} = 86\ °C}$ sous 1 bar.

B a une température d'ébullition plus faible que A ; donc **B est plus volatil que A**. L'allure du diagramme, en un seul fuseau, montre que le mélange liquide est une **solution idéale**.

b) On commence par tracer l'isotitre $x_B = 0{,}3$. Cette verticale coupe la courbe d'ébullition à $\mathbf{T = 92\ °C}$. La composition de la vapeur est obtenue par l'abscisse du point d'intersection de l'isotherme $T = 92\ °C$ avec la courbe de rosée, on lit : $\mathbf{y_B = 0{,}74}$.

c) L'isotherme $T = 96\ °C$ coupe les courbes d'ébullition et de rosée aux deux points M et N d'abscisses respectives : $x_M = 0{,}1$ et $y_N = 0{,}51$.

Les quantités de liquide n_L et de vapeur n_V satisfont à la règle des moments :

$$n_L \times MP = n_V \times PN \text{ ; soit : } \begin{cases} n_L(0{,}3 - 0{,}1) = n_V(0{,}51 - 0{,}3) \\ n_L + n_V = 1\ 000 \end{cases}$$

d'où : $n_L = 512{,}2$ mol ; $n_V = 487{,}8$ mol.

Dans le liquide : $\mathbf{n_{B,\,L} = n_L \times x_M = 51{,}2\ mol}$ et $\mathbf{n_{A,\,L} = 461\ mol}$.

Dans la vapeur : $\mathbf{n_{B,\,V} = n_V \times y_N = 248{,}8\ mol}$ et $\mathbf{n_{A,\,V} = 239\ mol}$.

d) Il s'agit du point R qui se trouve dans le fuseau correspondant à l'équilibre $L \rightleftharpoons V$.

Le mélange se présente sous la forme d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0{,}3$ en équilibre avec une vapeur de fraction molaire $y_B = 0{,}74$.

L'ébullition de ce mélange se termine à $\mathbf{T = 96\ °C}$.

e) L'isotitre $y_B = 0{,}8$ coupe la courbe de rosée à $\mathbf{T = 90{,}8\ °C}$, température de liquéfaction commençante.

La composition de la première goutte de liquide en équilibre avec la vapeur est donnée par l'abscisse du point Q : $\mathbf{x_Q = 0{,}39}$.

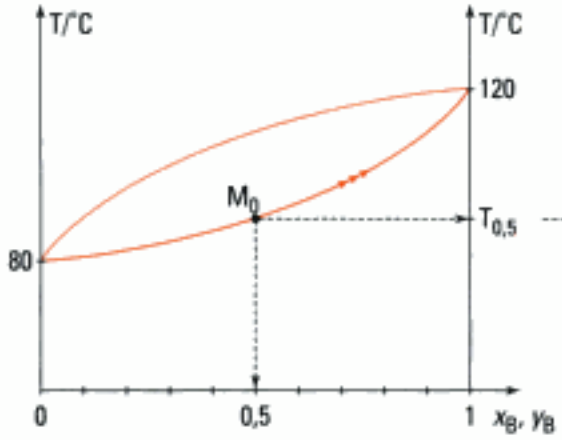
La condensation s'arrête à une température correspondant à l'intersection de l'isotitre $y_B = 0{,}8$ avec la courbe d'ébullition, soit : $\mathbf{T = 87\ °C}$.

f) Comme le montre le tracé $MNM_1N_1M_2N_2M_3N_3$, il suffit pratiquement de **quatre plateaux** théoriques **pour obtenir B pur en haut de la colonne**.

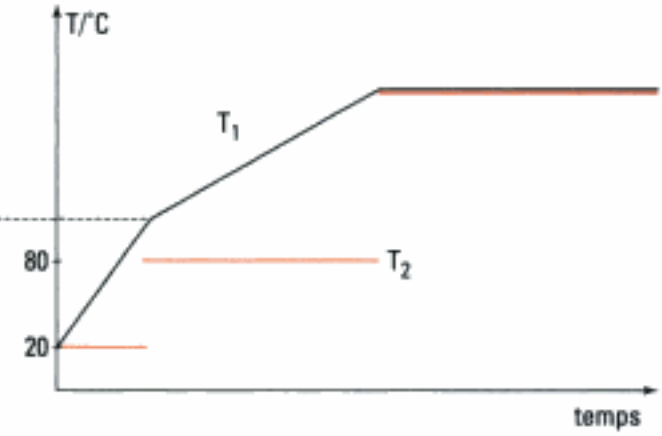
Copyrighted material

Exercice 4

a) Allure du diagramme isobare :



d) Schéma de la question



b) Une distillation simple ne peut permettre de séparer totalement deux liquides que si la colonne à distiller contient un très grand nombre de plateaux théoriques :

pouvoir séparateur infini $\Leftrightarrow$ nombre de plateaux infini .

c) Il comprend un ballon placé dans un chauffe-ballon, une colonne à distiller surmontant verticalement le ballon et ensuite un réfrigérant descendant pour condenser les valeurs émises en haut de la colonne.

d) Lors du chauffage, la température dans le bouilleur passe progressivement de 20 °C jusqu'à la température d'ébullition commençante du mélange liquide, notée $T_{0,5}$.

$T_{0,5}$ est à l'intersection de la courbe d'ébullition et de l'isotitre $x_B = 0,5$.

Puis la température dans le bouilleur augmente ($\longrightarrow\longrightarrow\longrightarrow$) et le liquide émet une vapeur qui passe en tête de colonne à 80 °C.

Pendant toute la durée de l'élimination de A vapeur, T_2 reste égal à 80 °C, puis passe à 120 °C quand les vapeurs de B arrivent en haut de la colonne.

Évolution de T_1 : trait **noir** ; évolution de T_2 : trait **orange**.

Exercice 5

Comme le montre le diagramme, le binaire éthanol-eau donne une solution liquide réelle.

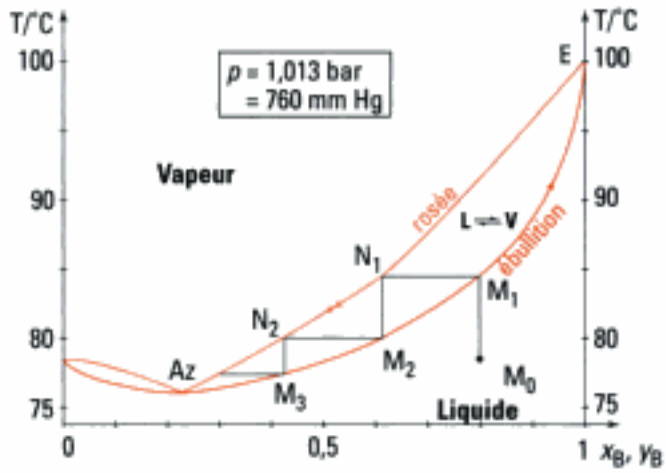
a) Le mélange correspondant au minimum du diagramme binaire est l'**azéotrope** dont la distillation fournit une vapeur ayant la même composition que le liquide dont elle est issue.

b) Nous allons utiliser les courbes d'ébullition et de rosée du diagramme isobare.

Une solution aqueuse diluée d'éthanol (point M_0) est chauffée.

À la température T_1 du point M_1, cette solution émet une vapeur (point N_1) qui est plus riche en éthanol que la solution initiale.

Puis en montant le long de la colonne à distiller, la vapeur se condense (point M_2), le liquide obtenu émet une vapeur encore plus riche que la précédente en éthanol (point N_2), etc. Mais **en haut de la colonne, on obtient l'azéotrope**.



Copyrighted material

Donc au cours de la distillation, le bouilleur s'appauvrit en éthanol, la composition de la phase liquide suit les abscisses des points de la courbe d'ébullition M_1E, alors que la composition de la phase vapeur émise correspond aux abscisses des points de la courbe de rosée N_1Az.

Par cette simple distillation, il est **impossible** d'obtenir de l'éthanol anhydre.

c) Éthanol(A), eau(B).

$m_A = 50 \times 0{,}79 = 39{,}5$ g ; $m_B = 50 \times 1 = 50$ g.

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{39{,}5}{89{,}5} = 0{,}441 .$$

Le tableau fournit une densité voisine de 0,93 pour ce mélange, d'où :

$$\mathbf{V} = \frac{89{,}5}{0{,}93} = \mathbf{96{,}2\ mL} .$$

Il y a contraction de volume : il s'agit bien d'un liquide réel.

Exercice 6

a) Il s'agit de l'**azéotrope**, où les courbes d'ébullition et de rosée présentent une tangente commune de pente nulle.

b) Passage de la fraction molaire à la fraction massique :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\dfrac{m_B}{M_B}}{\dfrac{m_A}{M_A} + \dfrac{m_B}{M_B}} = \frac{1}{1 + \dfrac{m_A M_B}{m_B M_A}} \Rightarrow \frac{m_A}{m_B} = (1 - x_B)\ \frac{M_A}{x_B M_B} .$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \text{ d'où : } \qquad \frac{m_A}{m_B} + 1 = (1 - x_B)\ \frac{M_A}{x_B M_B} + 1 .$$

$$\boldsymbol{w_B = \frac{x_B M_B}{(1 - x_B) M_A + x_B M_B}} .$$

Application numérique : $x_B = 0{,}68$; $M_A = 18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_B = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; d'où :

$$\boldsymbol{w_B = 0{,}876} .$$

c) L'isotitre $x_B = 0{,}3$ coupe la courbe d'ébullition pour $T = 82$ °C, apparition des premières bulles de vapeur ; puis pour T comprise entre 82 et 86 °C, le système est diphasé.

L'isotherme $T = 86$ °C coupe la courbe d'ébullition pour $x_{B,L} = 0{,}06$ et la courbe de rosée pour $y_{B,V} = 0{,}44$.

Application de la règle des moments : $\begin{cases} n_L + n_V = 10 \\ n_L(x_B - x_{B,L}) = n_V(y_{B,V} - x_B) \end{cases}$

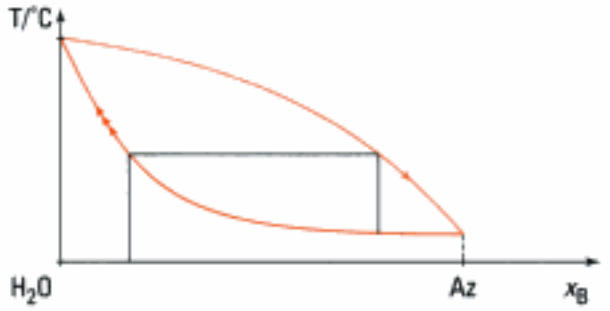
soit : $\begin{cases} n_L + n_V = 10 \\ n_L(0{,}3 - 0{,}06) = n_V(0{,}44 - 0{,}3) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} n_L = 3{,}684 \text{ mol} \\ n_V = 6{,}316 \text{ mol.} \end{cases}$

$$\boldsymbol{n_{B,L}} = n_L x_{B,L} = \mathbf{0{,}221\ mol} \ ;\ \boldsymbol{n_{B,V}} = n_V y_{B,L} = \mathbf{2{,}779\ mol} .$$

Copyrighted material

d) La vapeur émise à 82 °C est plus riche en B que le liquide initial. La vapeur s'enrichit en B et le liquide s'appauvrit en eau.

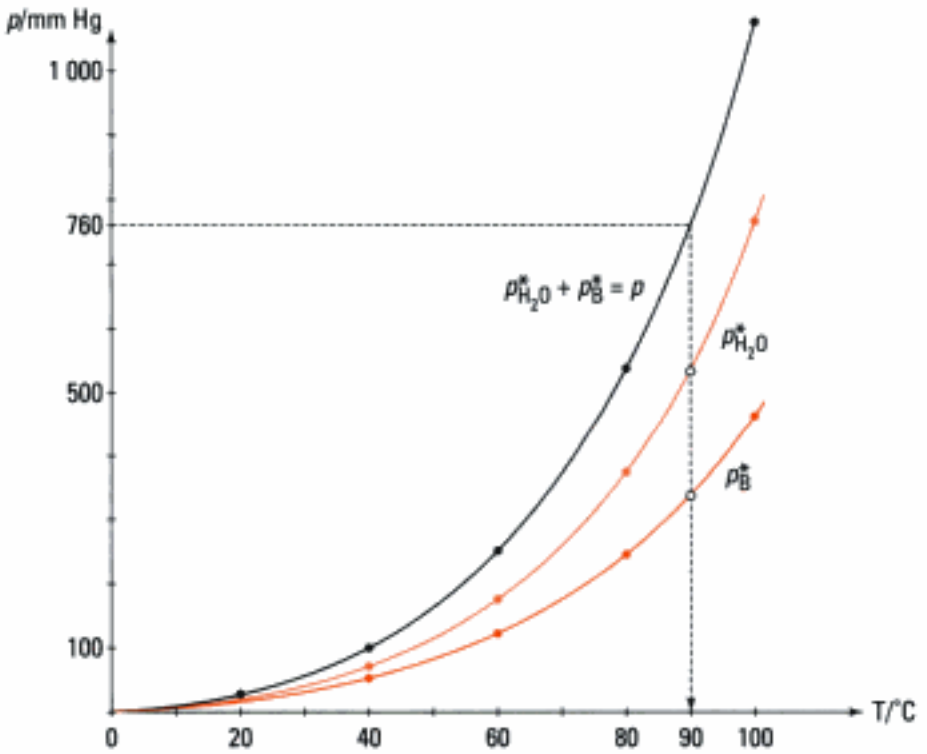
On peut représenter l'évolution du contenu du bouilleur (en orange foncé) ; évolution du distillat (en orange clair) :



On obtient, dans le ballon, de l'eau pure, et dans le distillat, l'azéotrope.

Exercice 7

a)



b) La somme des pressions de vapeur saturante est égale à 760 mm Hg quand T = 90 °C (voir schéma).

À 90 °C : $p^*_{H_2O} = 510$ mm Hg ; $p^*_B = 250$ mm Hg.

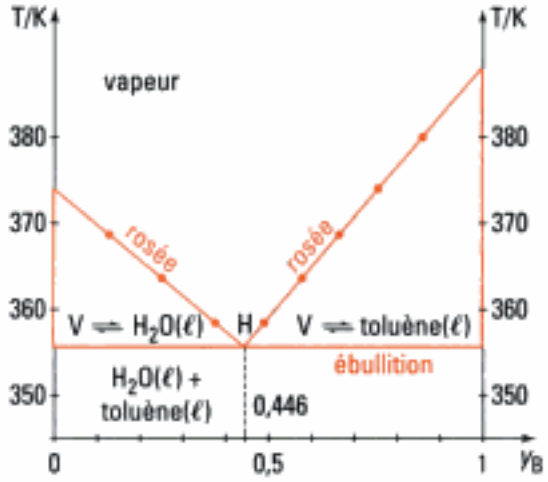
c) Dans le mélange qui distille à 90 °C :

$$y_{H_2O} = \frac{p^*_{H_2O}}{p} = \frac{510}{760} = 0{,}671 \ ; \ y_B = \frac{p^*_B}{p} = \frac{250}{760} = 0{,}329 .$$

$$\frac{y_{H_2O}}{y_B} = \frac{p^*_{H_2O}}{p^*_B} = \frac{\dfrac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\dfrac{m_B}{M_B}} \ ;$$

Copyrighted material

Hidden page



Allure du diagramme binaire eau (A) – toluène (B) sous $p = 760$ mm Hg = 1,013 bar .

Exercice 9

$M(H_2O) = 18\ g \cdot mol^{-1}$; $M(C_6H_5 — CH_3) = 92\ g \cdot mol^{-1}$.

$n_{H_2O} = \frac{9}{18} = 0{,}5$ mol ; $n_{toluène} = \frac{11{,}5}{92} = 0{,}125$ mol ;

soit : $$x_{toluène} = \frac{0{,}125}{0{,}625} = 0{,}2 .$$

1) Le chauffage de ce liquide hétérogène produit de la vapeur lorsque la courbe isotitre $x = 0{,}2$ atteint l'horizontale $T = 357{,}3$ K qui est aussi la courbe d'ébullition.

La vapeur émise a la composition correspondant à l'abscisse de E, soit :

$$\boldsymbol{y_{toluène} = 0{,}446} \text{ et } \boldsymbol{y_{H_2O} = 0{,}554} .$$

a) Le toluène disparaît le premier, l'ébullition précédente est maintenue tant qu'il reste du toluène liquide dans le ballon, c'est-à-dire à la température de 357,3 K.

À la disparition de la dernière goutte de toluène dans le liquide, $y_{toluène} = 0{,}446$.

La vapeur contient de la vapeur sèche de toluène et de la vapeur saturante d'eau.

b) La dernière goutte de liquide disparaît à la température correspondant à l'intersection de l'isotitre 0,2 et de la courbe de rosée, soit : $T_3 = 366$ K . Alors :

$$\boldsymbol{y_{toluène} = 0{,}2} .$$

2) L'isotherme 368 K coupe la courbe de rosée à $y_{toluène} = 0{,}65$; pour que tout le système soit à l'état de vapeur, il faut que cette composition corresponde à celle du liquide hétérogène.

$y_{toluène} = 0{,}65 = \frac{n_T}{n_E + n_T}$ or $n_T = \frac{9{,}2}{92} = 0{,}1$ mol , soit :

$$n_E = 5{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ mol ou } \boldsymbol{m_E = 0{,}97\ g} \text{ d'eau.}$$

c) Pour qu'il reste une petite goutte d'eau liquide en équilibre avec la phase vapeur, il faut s'intéresser à l'autre système hétérogène caractérisé par $y_T = 0{,}15$ à 368 K.

Alors : $0{,}15 = \frac{n_T}{n'_E + n_T}$, d'où $n'_E = 0{,}517$ mol , soit :

$$\boldsymbol{m'_E = 9{,}3\ g \text{ d'eau}}.$$

Copyrighted material

Exercices de niveau 2

Exercice 10

Appliquer la *Méthode* 1 de ce chapitre.

a) Il s'agit d'un diagramme isobare établi sous $p = 1{,}013$ bar, en effet $T^*_{éb}(H_2O, \ell) = 100$ °C. De même $T^*_{éb}(HNO_3, \ell) = 83$ °C.

b) Le diagramme présente deux fuseaux de part et d'autre du point azéotrope. Le mélange liquide $H_2O - HNO_3$ est un mélange réel.

L'eau et l'acide nitrique sont deux molécules polaires, de plus il y a de fortes liaisons par pont hydrogène entre ces deux molécules.

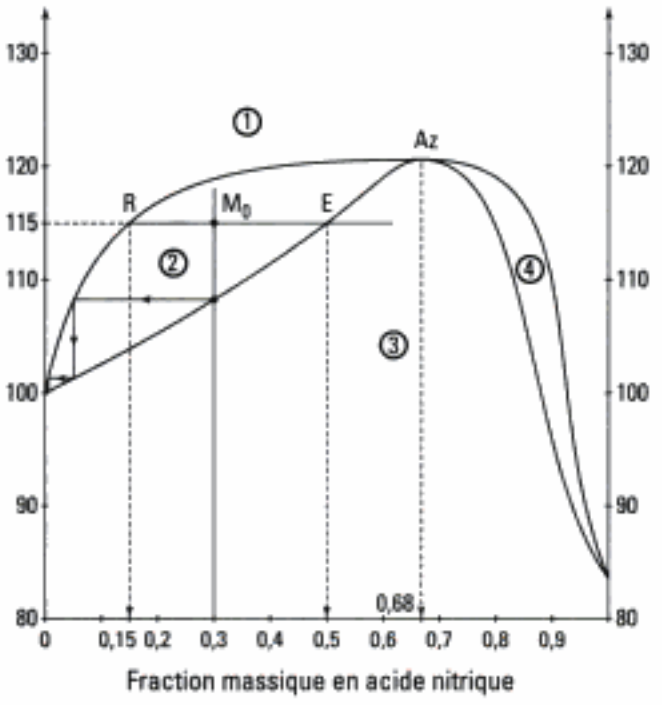
c) Domaine ① : phase vapeur ; domaines ② et ③ : liquide en équilibre avec la vapeur ; domaine ④ : solution liquide.

d) Un litre de la solution a une masse de 1 182,2 g. Elle contient $5{,}63 \times 63{,}02 = 354{,}8$ g de HNO_3.

$$\boldsymbol{w(HNO_3)_{initial} = \frac{354{,}8}{1\ 182{,}2} = 0{,}300}.$$

Application de la règle des moments (voir le schéma ci-dessous).

$$\begin{cases} m_L + m_V = 1\ 182{,}2 \\ m_L \times (0{,}5 - 0{,}3) = m_V \times (0{,}3 - 0{,}15). \end{cases}$$



d'où:
$$\begin{cases} \boldsymbol{m_L} = 507{,}7 \text{ g, dont } m(HNO_3) = 507{,}7 \times 0{,}5 = \mathbf{253{,}85\ g} \\ \boldsymbol{m_V} = 675{,}5 \text{ g, dont } m(HNO_3) = 675{,}5 \times 0{,}15 = \mathbf{101{,}33\ g} \end{cases}$$

e) Le nombre de plateaux théoriques est le nombre d'étapes évaporation + condensation pour passer de l'état initial au produit obtenu en haut de colonne. Un minimum de trois plateaux théoriques est nécessaire.

f) La vapeur émise par le liquide de fraction massique $w_0 = 0{,}300$ a une composition plus riche en eau. Donc on obtient en **haut de la colonne** de l'**eau pure**.

Copyrighted material

Le **bouilleur**, s'appauvrissant en eau s'enrichit en acide nitrique jusqu'à ce que sa composition atteigne celle de l'**azéotrope**.

g) Azéotrope : $w(HNO_3) = 0{,}68$.

Soit 68 g de HNO_3 ou $\frac{68}{63{,}02} = 1{,}079$ mol et 32 g de H_2O ou $\frac{32}{18} = 1{,}778$ mol ;

$$\mathbf{x(HNO_3)} = \frac{1{,}079}{1{,}079 + 1{,}778} = \mathbf{0{,}378}.$$

Exercice 11

a) • Expression de p en fonction de $x_{2,\ell}$

Pour le composé (1) : $p_1 = p_{1,\text{sat}}\, x_{1,\ell}$; pour le composé (2) : $p_2 = p_{2,\text{sat}}\, x_{2,\ell}$.

D'où $p = p_1 + p_2 = p_{1,\text{sat}}\, x_{1,\ell} + p_{2,\text{sat}}\, x_{2,\ell}$, or $x_{1,\ell} + x_{2,\ell} = 1$.

D'où : $\boldsymbol{p = p_{1,\text{sat}} + x_{2,\ell}(p_{2,\text{sat}} - p_{1,\text{sat}})}$.

Application numérique : $\boldsymbol{p = 0{,}4 - 0{,}08 x_{2,\ell}}$ (en bar).

• Expression de p en fonction de $x_{2,g}$

Par définition : $p_2 = p_{2,\text{sat}}\, x_{2,\ell} = p\, x_{2,g}$, soit $x_{2,\ell} = \frac{p}{p_{2,\text{sat}}}\, x_{2,g}$.

D'où $p = 0{,}4 - 0{,}08\, \frac{p}{p_{2,\text{sat}}}\, x_{2,g} = 0{,}4 - 0{,}08\, \frac{p}{0{,}32}\, x_{2,g} = 0{,}4 - \frac{x_{2,g}}{4} p$;

On a donc : $p\left(1 + \frac{x_{2,g}}{4}\right) = 0{,}4$

soit :

$$\boldsymbol{p = \frac{1{,}6}{x_{2,g} + 4}} \text{ (en bar).}$$

b) Tracé du diagramme isotherme à 115 °C (voir ci-contre).

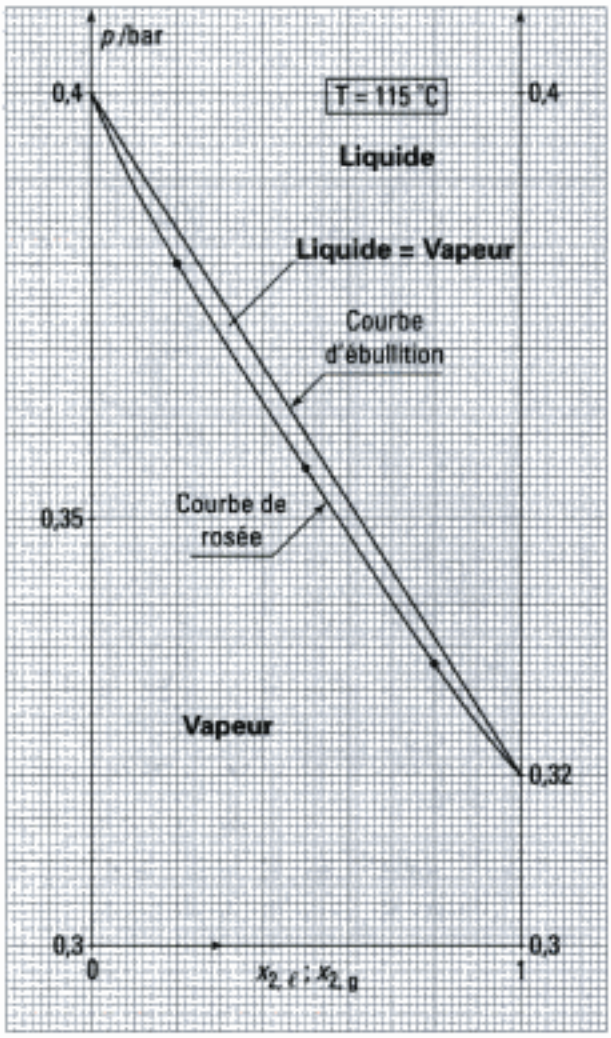
c) La droite supérieure correspond à la courbe d'ébullition.

L'hyperbole inférieure correspond à la courbe de rosée.

Entre les deux, coexistent les deux phases liquide et vapeur en équilibre.

Au-dessus de la courbe d'ébullition, c'est le domaine du liquide ; au-dessous de la courbe de rosée, c'est le domaine de la vapeur.

Bien remarquer qu'il s'agit d'un diagramme isotherme.



Copyrighted material

CHAPITRE

5 Diagrammes d'Ellingham : pyrométallurgie

Introduction

Nous allons utiliser nos connaissances sur les équilibres chimiques et sur leur évolution pour envisager l'étude de la réduction de différents oxydes à hautes températures dans le but de préparer le métal correspondant. Cette technique d'élaboration des métaux est appelée la **pyrométallurgie**.

Les résultats théoriques de ces réductions peuvent être obtenus grâce à la construction et à l'étude des **diagrammes d'Ellingham** qui comportent en ordonnée l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde et en abscisse la température : $\Delta_r G^0(T) = f(T)$.

Plan du chapitre 5

A. Les minerais 126
1. Nature des minerais 126
2. Extraction du métal brut 126
B. Diagrammes d'Ellingham 127
1. Définition 127
2. Tracé du diagramme 127
3. Les domaines d'existence du métal et de son oxyde 131
4. L'équilibre de Boudouard 132
5. Prévision des réactions de pyrométallurgie 133
C. Pyrométallurgie 134
1. Élaboration du zinc 134
2. Élaboration de la fonte 136
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 138
Énoncés des exercices 141
Indications 144
Solutions des exercices 145

Copyrighted material

A. Les minerais

À part quelques métaux, que l'on trouve à l'**état natif** dans la nature, comme l'or, le platine, l'argent et le cuivre, les autres se trouvent combinés dans des **minerais**, combinaisons chimiques complexes, mélangés avec des roches stériles constituant la **gangue**.

A.1. Nature des minerais

Compte tenu de l'abondance naturelle des éléments oxygène et silicium, les combinaisons des métaux avec des anions seront essentiellement[1] :

- des **oxydes** : magnétite Fe_3O_4, hématite Fe_2O_3, anatase et rutile TiO_2, bunsenite NiO, cassitérite SnO_2, alumine Al_2O_3, ...
- des **carbonates** : aragonite et calcite $CaCO_3$, cérusite $PbCO_3$, rhodocrosite $MnCO_3$, smithsonite $ZnCO_3$, ...
- des **sulfures** : würtzite et blende ZnS, stibine Sb_2S_3, pyrite FeS_2, cinabre HgS, covellite CuS, bismuthinite Bi_2S_3, ...
- des **silicates** : de fer, de calcium, d'aluminium, ...
- des **halogénures** : sel gemme NaCl, sylvite KCl, miersite AgI, ...

1. Il existe de nombreux autres minerais, comme les sulfates, les hydroxohalogénures, ...

A.2. Extraction du métal brut

L'élément métallique étant le plus souvent engagé dans un minerai sous la forme d'un cation, il est nécessaire d'opérer une réaction de réduction. Cette réduction peut être chimique et s'effectuer en présence d'un réducteur solide ou gazeux à haute température : on parle alors de **pyrométallurgie**.

On peut aussi opérer par voie électrochimique, essentiellement par électrolyse des solutions aqueuses concentrées contenant le cation hydraté : il s'agit alors d'**hydrométallurgie**. Citons enfin des électrolyses en milieu fondu, permettant d'obtenir, par exemple, de l'aluminium liquide vers 950 °C.

A.2.1. – Pyrométallurgie des métaux nobles

Dans le cas du cuivre, on chauffe simplement le cuivre contenu dans sa gangue, relativement fusible, $T^*_{fus}(Cu, s) = 1\ 083\ °C$; le cuivre liquide se sépare de la gangue restant à l'état solide.

A.2.2 – Pyrométallurgie des oxydes et des carbonates

La décomposition thermique des carbonates conduit aux oxydes. La récupération du métal correspondant est possible par réduction de l'oxyde par le carbone à haute température[2].

Le carbone est un réducteur de choix, il est peu coûteux, ses oxydes sont gazeux (CO, CO_2) ; $CO(g)$ est aussi un bon réducteur.

Selon la température à laquelle l'opération est effectuée, le métal est récupéré :

– à l'état solide : il faut alors traiter un oxyde très pur (c'est le cas du nickel) ;

– à l'état liquide : il peut alors dissoudre un certain nombre d'impuretés qu'il faudra ultérieurement éliminer (c'est le cas dans la métallurgie du fer, du plomb, de l'étain) ;

– à l'état gazeux : il suffit alors de le condenser pour obtenir un produit pur (c'est le cas du zinc).

2. Introduit avec le minerai solide, le carbone est oxydé à haute température en $CO_2(g)$ et $CO(g)$.

Présent en excès dans le haut fourneau, il donne lieu à l'équilibre dit « de Boudouard » : $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$ que nous étudierons plus particulièrement dans le paragraphe B.4.

A.2.3 – Pyrométallurgie des sulfures

Un traitement oxydant les transforme en oxyde dont la réduction par une méthode appropriée fournit le métal ; c'est le cas du plomb, du zinc.

Copyrighted material

B. Diagrammes d'Ellingham

B.1. Définition

Définition 1

Les diagrammes d'Ellingham représentent les enthalpies libres standard de formation d'un oxyde à partir d'un métal ou d'un oxyde inférieur dont l'équation bilan est ramenée à la consommation d'une mole de dioxygène[1] : le nombre stœchiométrique du dioxygène est toujours $\nu_{O_2} = -1$.

$$\frac{2a}{b}\,M + O_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{b}\,M_aO_b \qquad \Delta_rG^0(T).$$

1. ***Exemples*** :

$\frac{4}{3}\,Al + O_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3}\,Al_2O_3$

$4\,Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6\,Fe_2O_3$

La formation de l'oxyde M_aO_b est caractérisée par les grandeurs thermodynamiques standard :

$$\Delta_rG^0(T) = \Delta_rH^0(T) - T\Delta_rS^0(T)$$

avec[2] : $\Delta_rH^0(T) = \Delta_rH^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \Delta_rC_p^0\,dT$

et $\Delta_rS^0(T) = \Delta_rS^0(298\ K) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_rC_p^0}{T}\,dT$;

$$\Delta_rC_p^0(T) = \frac{2}{b}\,C_p^0(M_aO_b) - C_p^0(O_2) - \frac{2a}{b}\,C_p^0(M).$$

2. Ces relations sont valables en l'absence de changement d'état physique du métal ou de l'oxyde.

Propriété 1

Approximation d'Ellingham : on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.
Cela revient à poser $\Delta_rC_p^0(T) = 0$, d'où :

$$\Delta_rH^0(T) \approx \Delta_rH^0(298\ K) = \Delta_rH^0 = \text{constante} ;$$
$$\Delta_rS^0(T) \approx \Delta_rS^0(298\ K) = \Delta_rS^0 = \text{constante}.$$

Δ_rH^0 et Δ_rS^0 sont calculables à partir des valeurs tabulées à 298 K[3] :

$\Delta_rH^0 = \sum_B \nu_B \Delta_fH_B^0$ et $\Delta_rS^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$.

$$\boxed{\Delta_rG^0(T) = \Delta_rH^0 - T\Delta_rS^0}$$

3. Ces données thermodynamiques sont tabulées dans les *JANAF Thermochemical Tables* pour des valeurs de la température variant de 0 à 4 000 K. Mais il y a toujours une ligne pour T = 298,15 K : c'est celle qui nous intéresse.

B.2. Tracé du diagramme

La fonction enthalpie libre standard $\Delta_rG^0(T)$ est une fonction affine de la température, d'ordonnée à l'origine Δ_rH^0 et de pente $-\Delta_rS^0$.

Or : $$\Delta_rS^0 = \frac{2}{b}\,S^0(M_aO_b) - S^0(O_2, g) - \frac{2a}{b}\,S^0(M).$$

Les entropies molaires standard des solides M et M_aO_b sont négligeables devant $S^0(O_2, g)$; par conséquent $\Delta_rS^0 < 0$ et $-\Delta_rS^0 > 0$. La plupart des droites $\Delta_rG^0(T) = f(T)$ auront donc des **pentes croissantes** avec la température.

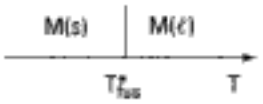
Copyrighted material

B.2.1 – Continuité des droites lors des changements d'état du métal ou de l'oxyde

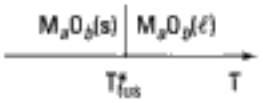
Lorsque la température augmente, le métal ou l'oxyde peuvent changer d'état d'agrégation : fusion puis ébullition correspondant aux passages successifs à l'état liquide[1] et à l'état gazeux[2]. On prend alors en compte, dans le calcul de $\Delta_r G^0(T)$, les enthalpies et les entropies de changement d'état.

Le plus simple est d'utiliser un cycle enthalpique.

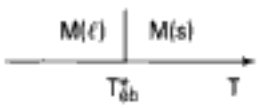
1. Fusion du métal :



Fusion de l'oxyde :



2. Vaporisation du métal :



$T^*_{éb}$ est donnée comme sous la pression $p = p^0 = 1$ bar

• ***Cas de la fusion de l'oxyde***

$$\begin{array}{ccc} \frac{2a}{b}\,M(s) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H_1^0,\ \Delta_r S_1^0} & \frac{2}{b}\,M_aO_b(s) \\ \Big\downarrow & & \Big\downarrow \begin{array}{l} \Delta_r H_2^0 = \frac{2}{b}\,\Delta_{fus}H^0(M_aO_b, s) \\ \Delta_r S_3^0 = \frac{2}{b}\,\frac{\Delta_{fus}H^0(M_aO_b, s)}{T^*_{fus}(M_aO_b, s)} \end{array} \\ \frac{2a}{b}\,M(s) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H_2^0,\ \Delta_r S_2^0} & \frac{2}{b}\,M_aO_b(\ell) \end{array}$$

d'où : $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 + \frac{2}{b}\,\Delta_{fus}H^0(M_aO_b, s)$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 + \frac{2}{b}\,\frac{\Delta_{fus}H^0(M_aO_b, s)}{T^*_{fus}(M_aO_b, s)}.$$

À $T = T^*_{fus}$, on vérifie sans problème que : $\Delta_r G_1^0(T^*_{fus}) = \Delta_r G_2^0(T^*_{fus})$.

• ***Cas de la fusion du métal***

$$\begin{array}{ccc} \frac{2a}{b}\,M(s) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H_1^0,\ \Delta_r S_1^0} & \frac{2}{b}\,M_aO_b(s) \\ \Big\downarrow \begin{array}{l} \Delta_r H_2^0 = \frac{2a}{b}\,\Delta_{fus}H^0(M, s) \\ \Delta_r S_2^0 = \frac{2a}{b}\,\frac{\Delta_{fus}H^0(M, s)}{T^*_{fus}(M, s)} \end{array} & & \Big\downarrow \\ \frac{2a}{b}\,M(\ell) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H_3^0,\ \Delta_r S_3^0} & \frac{2}{b}\,M_aO_b(s) \end{array}$$

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - \frac{2a}{b}\Delta_{fus}H^0(M, s)$$

$$\Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_1^0 - \Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \frac{2a}{b}\,\frac{\Delta_{fus}H^0(M, s)}{T_{fus}(M, s)^*}$$

On vérifie qu'à $T = T^*_{fus}(M, s)$:

$$\Delta_r G_1^0(T^*_{fus}(M, s)) = \Delta_r G_3^0(T^*_{fus}(M, s))$$

• ***Conclusion***

Les droites d'Ellingham sont continues aux températures de changement d'état (fusion et vaporisation) du métal et de l'oxyde.

Copyrighted material

B.2.2 – Les droites d'Ellingham

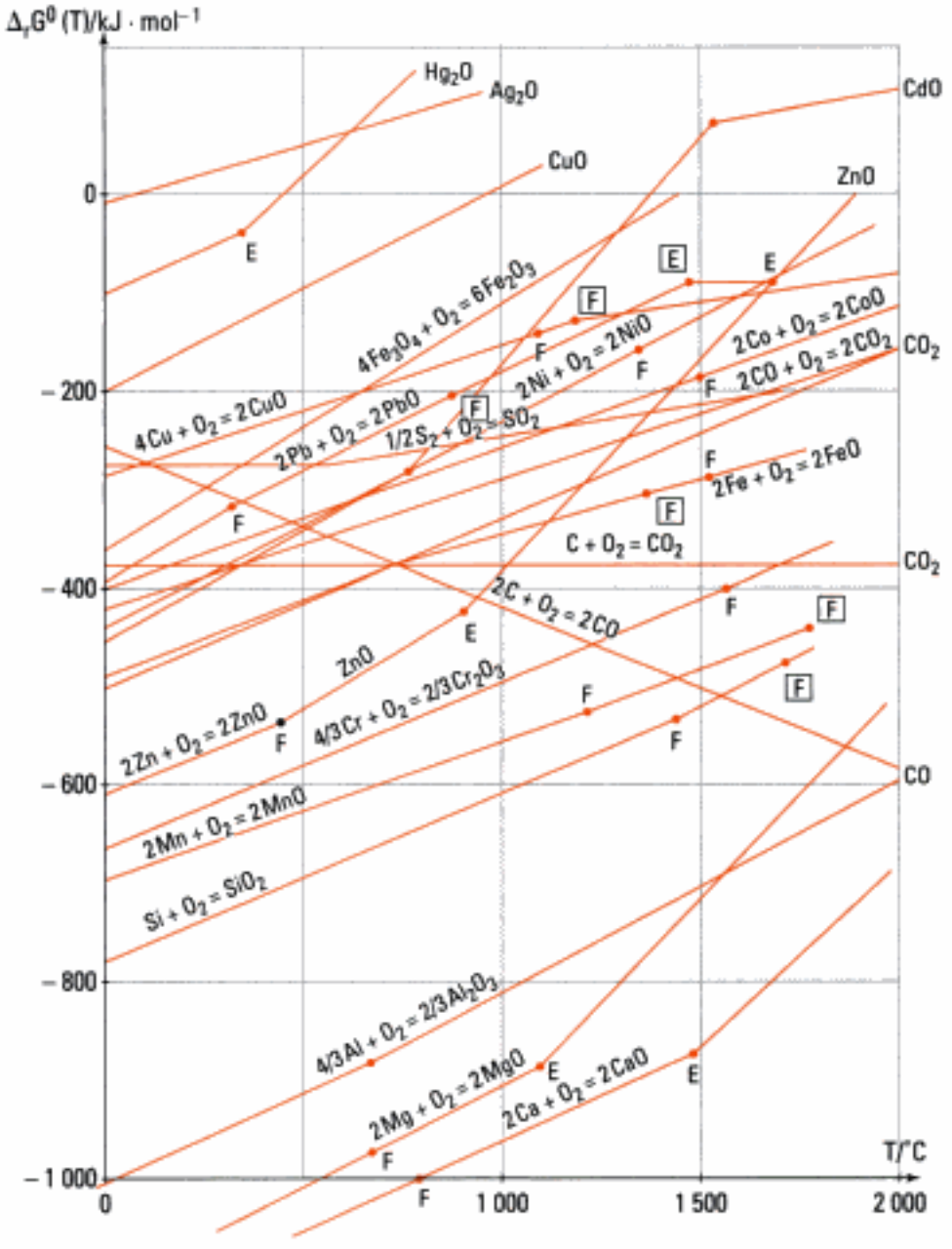


Fig. 1 – Diagramme d'Ellingham relatif à quelques couples élément/oxyde et sous-oxyde/oxyde[1].

1. Les changements d'état correspondent à une discontinuité de la pente.
Fusion
– de l'élément : F
– de l'oxyde : $\boxed{F}$.
Ébullition
– de l'élément : E
– de l'oxyde : $\boxed{E}$.

Application 1 **Le couple Zn/ZnO**

a) Déterminer les expressions de $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ pour le couple Zn/ZnO dans l'approximation d'Ellingham. On considérera l'intervalle de température $300 < T < 1\ 500$ K.

b) Tracer le diagramme correspondant.

Composés	$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}
Zn(s)	0	41,63
ZnO(s)	– 350,46	43,65
O_2(g)	0	205

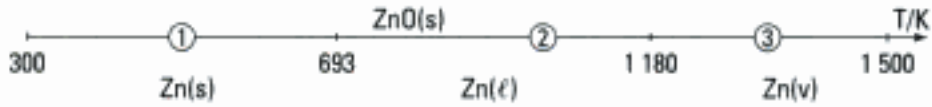
$T^*_{fus}(Zn, s) = 693$ K ; $\Delta_{fus}H^0(Zn, s) = 6{,}52$ kJ · mol^{-1} ;

$T^*_{éb}(Zn, \ell) = 1\ 180$ K ; $\Delta_{vap}H^0(Zn, \ell) = 130{,}4$ kJ · mol^{-1}.

Copyright Réel Material

Solution

a) Définition des différents domaines d'étude :



Domaine ① : $2\,Zn(s) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$, $300 < T < 693$.

$\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0$,

avec $\Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H^0(ZnO)$ et $\Delta_r S_1^0 = 2S^0(ZnO) - S^0(O_2) - 2S^0(Zn)$

d'où : $\mathbf{\Delta_r G_1^0(T) = -700{,}92 + 0{,}2T}$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

Domaine ② : $2\,Zn(\ell) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$, $693 < T < 1\,180$.

$\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0$, avec $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - 2\Delta_{fus} H^0(Zn)$

et $S_2^0 = 2S^0(ZnO) - S^0(O_2) - 2S^0(Zn) - \dfrac{2\Delta_{fus} H^0(Zn)}{T_{fus}(Zn)}$

$\Delta_r G_2^0(T) = -700{,}92 - 2 \times 6{,}52 - T\left(2 \times 43{,}65 - 205 - 2 \times 41{,}63 - 2 \times \dfrac{6\,520}{693}\right) \cdot 10^{-3}$,

d'où : $\mathbf{\Delta_r G_2^0(T) = -713{,}96 + 0{,}219\,8T}$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

Domaine ③ : $2\,Zn(g) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$, $1\,180 < T < 1\,500$.

$\Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r H_3^0 - T\Delta_r S_3^0$,

avec $\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - 2\Delta_{vap} H^0(Zn, \ell)$

et $\Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_2^0 - \dfrac{2\Delta_{vap} H^0(Zn)}{T_{éb}(Zn)}$

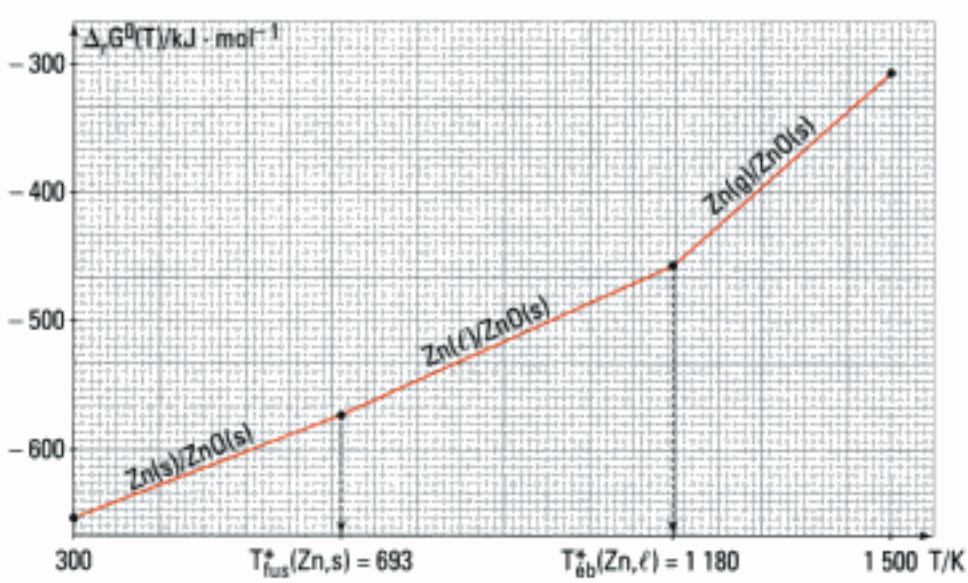
$\Delta_r S_3^0 = 2 \times 43{,}65 - 205 - 2 \times 41{,}63 - 2 \times \dfrac{6\,520}{693} - 2 \times \dfrac{130\,400}{1\,180}$

$\Delta_r S_3^0 = -440{,}8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$\Delta_r G_3^0(T) = -713{,}96 - 2 \times 130{,}4 + 0{,}440\,8T$,

d'où : $\mathbf{\Delta_r G_3^0(T) = -974{,}76 + 0{,}440\,8T}$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

b)



Copyrighted material

Hidden page

Propriété 2

En dessous de la droite d'Ellingham relative au couple M/MO_2, c'est le domaine d'existence du métal M (fig. 3).
En conséquence, au-dessus de la droite d'Ellingham, c'est le domaine d'existence de l'oxyde MO_2.

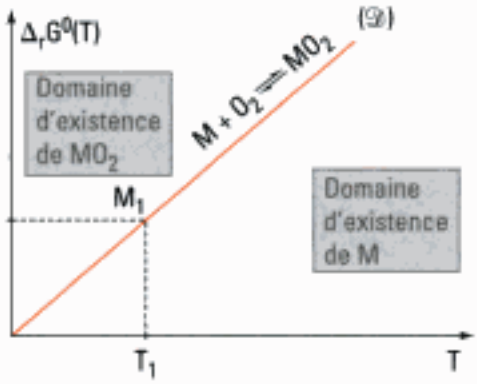


Fig. 3 – Domaines d'existence du métal et de son oxyde.

Dans chaque cas, on trouve l'un des composés seul en présence de dioxygène à une pression différente de sa pression d'équilibre à la température T considérée.

B.4. L'équilibre de Boudouard

• L'un des réducteurs les plus utilisés en pyrométallurgie est le carbone C.

Sous l'action de l'oxygène, il y a formation de deux oxydes $CO_2(g)$ et $CO(g)$:

$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$: $\Delta_r G_1^0(T) = -393\ 500 - 3T$ (en $J \cdot mol^{-1}$) ;

$2\,C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$: $\Delta_r G_2^0(T) = -221\ 000 - 179T$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

On peut aussi envisager l'équilibre entre CO et CO_2 :

$2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$: $\Delta_r G_3^0(T) = -565\,900 + 173T$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

Ces trois équations de droite $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ ont un point commun, car les équilibres chimiques qu'elles représentent ne sont pas indépendants (voir figure 4) :

$$T_M = 980\ K.$$

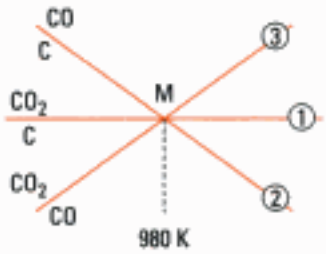


Fig. 4 – Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.

De plus, on peut simplifier ce diagramme.

Pour $T < 980$ K, CO n'est pas stable vis-à-vis de sa dismutation, d'où la suppression des droites ② et ③ pour $T < 980$ K.

Pour $T > 980$ K, CO est stable et son domaine de prédominance (il s'agit d'un gaz) est limité par les frontières ② et ③.

D'où le diagramme simplifié, figure 5.

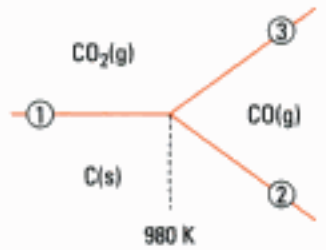


Fig. 5 – Diagramme plus réaliste du carbone et de ses oxydes.

Propriété 3

En présence de carbone en excès, les oxydes donnent lieu à l'**équilibre de Boudouard** :

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$$
$$\Delta_r G_4^0(T) = 172{,}4 - 0{,}176T \text{ (en } kJ \cdot mol^{-1}).$$

Copyrighted material

Hidden page

• Dans le premier cas, quelle que soit la température, $\Delta_r G_1^0(T)$ est inférieur à $\Delta_r G_2^0(T)$. La réaction $X + ZO_2 \rightarrow Z + XO_2$ a une affinité $\mathcal{A}_3(T)$ telle que :

$$\mathcal{A}_3(T) = \mathcal{A}_3^0(T) = -[\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] \gg 0 .$$

La réaction se produit totalement dans le sens indiqué jusqu'à disparition d'un réactant, X ou ZO_2. On peut dire que X est plus réducteur que Z.

• Dans le deuxième cas de figure, les droites ① et ② se coupent à une température T_i[1] :

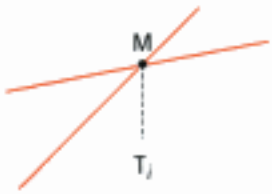
– pour $T < T_i$: $X + ZO_2 \rightarrow Z + XO_2$, alors X plus réducteur que Z ;

– pour $T > T_i$: $Z + XO_2 \rightarrow X + ZO_2$, alors Z plus réducteur que X.

Propriété 4

Nous retiendrons que, dans un diagramme d'Ellingham, si deux espèces ont des domaines d'existence disjoints, elles réagissent totalement l'une sur l'autre.

1. Et en $M(T_i)$?



Les quatre phases condensées sont en équilibre sous la même pression d'équilibre en dioxygène.

Toute modification de température provoque une réaction totale avec consommation du réactif limitant.

C. Pyrométallurgie

La technique de production d'un métal par réduction de ses oxydes à chaud est utilisée depuis l'Antiquité pour produire du fer, de l'acier, de la fonte et du zinc.

C.1. Élaboration du zinc

C.1.1 – Les minerais de zinc

Le principal minerai[2] est le **sulfure de zinc ou blende ZnS**, sa gangue est siliceuse ou calcaire et renferme souvent du sulfure de plomb ou galène PbS, du sulfure de cadmium CdS et un peu de pyrite FeS_2.

2. Les autres minerais sont :

– le carbonate de zinc ou smithsonite $ZnCO_3$;

– le silicate de zinc ou willémite Zn_2SiO_4.

C.1.2 – Pyrométallurgie du zinc

Les minerais de zinc sont calcinés sur place afin de les transformer en oxyde de zinc.

• ***Grillage de la blende***

La blende ZnS est généralement associée aux sulfures des métaux suivants : Pb, Cu, Cd, Ag, Ba. Dans les minerais exploités, les deux sulfures de zinc et de plomb sont en quantités à peu près équivalentes. On commence par enrichir le minerai en ZnS en le séparant d'une part de la gangue, puis par un procédé dit de flottation mettant à profit la faible « mouillabilité » de surface des sulfures, on sépare, ou mieux on enrichit le minerai en ZnS au détriment de PbS et CdS. On obtient ainsi un concentré de zinc de teneurs moyennes en masse.

Élément	Zn	S	Fe	Cd	Cu	Mg	Pb	Si
***w* en %**	50,4	33	10	0,1	0,37	0,12	2,10	0,9

Le grillage de ce concentré de zinc est assuré par la réaction :

$$\boxed{ZnS + \frac{3}{2}\,O_2 \rightarrow ZnO + SO_2(g)\ ;\ \Delta_r H_2^0 \approx -450\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

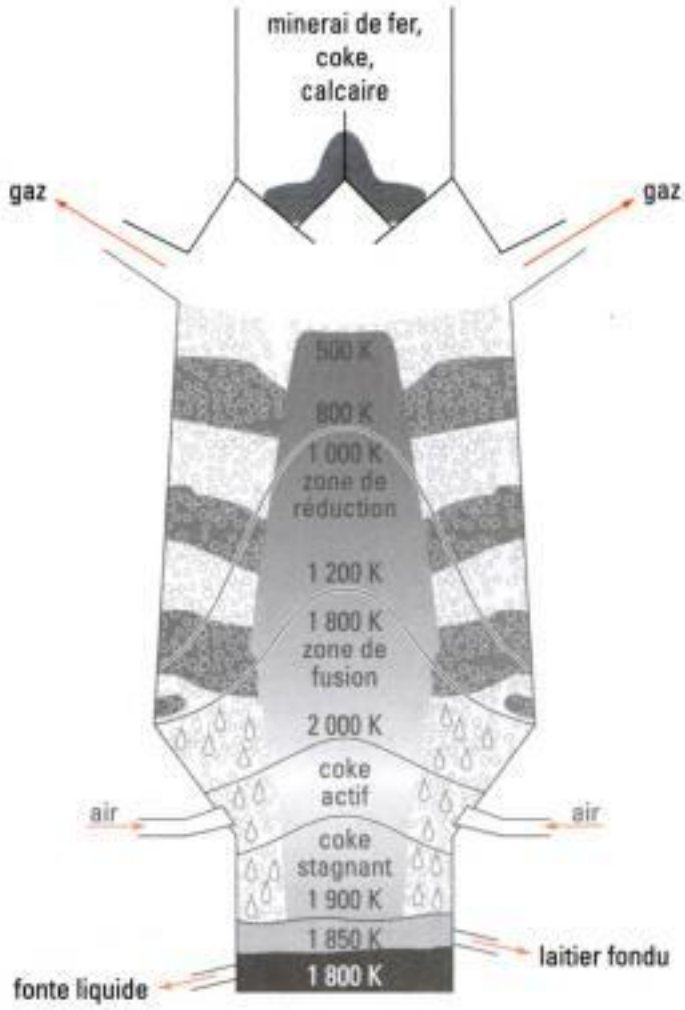


Fig. 11 – Élaboration de la fonte.

Dans la zone de réduction :

$$\begin{cases} 3\,Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2 \\ Fe_3O_4 + CO \rightarrow \quad 3\,FeO + CO_2 \\ FeO + CO \rightarrow \quad Fe(\ell) + CO_2\,. \end{cases}$$

Dans la zone de fusion :

$3\,Fe(\ell) + C(s) \rightarrow Fe_3C(s)$, cémentite.

$Fe_3C(s) + Fe \rightarrow$ fonte : elle sort liquide du haut fourneau à 1 800 K.

Ces différentes réductions seront étudiées à l'exercice 4 à l'aide des diagrammes d'Ellingham correspondants.

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

❷ Les domaines d'existence des deux solides sont indiqués sur le schéma précédent. Les gaz correspondent à des domaines de prédominance.

❸ À la température de 1 400 K, $ZnO(s)$ et $C(s)$ ont des domaines d'existence disjoints : ils réagissent selon une réaction totale jusqu'à disparition du réactif limitant.

$$ZnO(s) + C(s) \rightarrow Zn(g) + CO(g) \qquad (3)$$

❹ Bilans de matière :

	$ZnO(s)$	+	$C(s)$	$\rightarrow$	$Zn(g)$	+	$CO(g)$	
Dans l'état initial	0,2		0,1		0		0	mol
Dans l'état final	0,1		0		0,1		0,1	mol

❺ Pressions des différents gaz :

$$p_{Zn} = p_{CO} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 1\ 400}{10^{-3}} = 11{,}64 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 11{,}64 \text{ bar}.$$

Il y a dans le système le couple $Zn(g)/ZnO(s)$, il y a donc de l'oxygène sous sa pression de corrosion (point M).

À 1 400 K : $\Delta_r G_2^0 = -358\ 000 = -RT \ln K_2^0$, d'où $K_2^0 = 2{,}3 \cdot 10^{13}$.

Pour la réaction (2) : $2\,Zn(g) + O_2(g) = ZnO(s)$

$$K_2^0 = \frac{(p^0)^3}{p_{Zn}^2\, p_{O_2}}, \text{ soit } p_{O_2} = \frac{(p^0)^3}{K_2^0\, p_{Zn}^2}.$$

Application numérique : $p_{O_2} = \dfrac{1}{2{,}3 \cdot 10^{13} \times 11{,}64^2} = 3 \cdot 10^{-16}$ bar.

État final :

$$\boldsymbol{n(ZnO, s) = 0{,}1 \text{ mol};}$$
$$\boldsymbol{p_{CO} = p_{Zn} = 11{,}64 \text{ bar}\ ;}$$
$$\boldsymbol{p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ bar}.}$$

Copyrighted material

Exercices

Vrai ou faux ?

Données communes aux exercices 1 et 2 :

Pour le couple C/CO :

$\Delta_r G_1^0(T) = -221\ 000 - 179T$ (en $J \cdot mol^{-1}$).

Pour le couple Cr/Cr_2O_3 :

$$\begin{cases} (p_{O_2})_{éq} \text{ à } 800\ K = 2{,}8 \cdot 10^{-30}\ bar \\ (p_{O_2})_{éq} \text{ à } 1\ 500\ K = 4 \cdot 10^{-7}\ bar \end{cases}$$

Ex. 1 Le couple Cr/Cr_2O_3

a) À 1 000 K, la pression du dioxygène en équilibre avec Cr et Cr_2O_3 est égale à $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ bar.

b) Quelle que soit la température, du chrome abandonné à l'air se transforme totalement en trioxyde de dichrome. Dans l'air : $p_{O_2} = 0{,}2$ bar.

c) Pour enjoliver l'aspect extérieur de certains métaux, on les recouvre d'une couche de chrome qui reste brillante à l'air libre. On peut conclure que Cr_2O_3 ne se forme pas.

Ex. 2 Pouvoirs réducteurs

a) Quelle que soit la température, le chrome est plus réducteur que le carbone.

b) Dans une ampoule en silice de 1 dm^3, on place 0,1 g de carbone et 1 g d'oxyde de chrome. Le vide est fait dans l'ampoule qui est ensuite scellée et portée à 1 000 K. La pression dans l'ampoule, une fois la réaction terminée, est égale à 0,693 bar.

c) La pression du dioxygène dans l'ampoule est égale à $2{,}3 \cdot 10^{-20}$ bar.

Niveau 1

Ex. 3 Préparation du nickel

On considère les réactions :

$$2\,C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) \quad (1)$$

$$2\,Ni(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NiO(s) \quad (2)$$

a) Exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$.
Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.

b) Montrer qu'à partir d'une température T_0, la réduction de l'oxyde de nickel par le carbone est possible.

c) Que se passe-t-il si on met, à T = 1 000 K, de l'oxyde de nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière des espèces présentes, et donner la pression partielle de dioxygène à l'équilibre si on introduit 0,4 mol d'oxyde de nickel et 0,2 mol de carbone dans une enceinte de volume 20 L.

Données :

Composés	$\Delta_r H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
CO(g)	−110,5	197,6
NiO(s)	−244,3	38,0
Ni(s)	0	29,9
C(s)	0	5,7
O_2(g)	0	205,0

Ex. 4 Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

a) Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham d'un couple M/M_pO_q en précisant clairement les approximations faites.

b) Établir les équations $\Delta_r G_i^0 = f(T)$ (i variant de 1 à 5), pour T appartenant à l'intervalle [500 K ; 1 500 K], des diagrammes d'Ellingham rapportés à une mole de O_2, des couples Fe/FeO, Fe/Fe_3O_4, FeO/Fe_3O_4, Fe_3O_4/Fe_2O_3 et du couple H_2/H_2O.

Remarque : Tous les composés sont des solides à l'exception de O_2, H_2 et H_2O qui sont en phase gazeuse. On considérera également que le fer solide reste sous sa forme cristalline Fe_α.

Tableau des grandeurs thermodynamiques :

Composés	$\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
Fe_α(s)	0	27,2
FeO(s)	−266,0	57,4
Fe_3O_4(s)	−1 117,3	146,3
Fe_2O_3(s)	−823,5	87,3
O_2(g)	0	204,8
H_2(g)	0	130,5
H_2O(g)	−241,8	188,5

c) Représenter sur un même graphe les diagrammes d'Ellingham des couples précédents.

Copyrighted material

Échelle : abscisse ↔ 1 cm/100 K ;
ordonnée ↔ 5 cm/100 kJ.

d) Montrer que l'oxyde ferreux FeO est instable en deçà d'une certaine température T_0 que l'on calculera.

Ex. 5 Réduction des oxydes de fer par le dihydrogène

Nous allons envisager les réductions des oxydes de fer Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO par le dihydrogène :
– réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 ;
– réduction de Fe_3O_4 en FeO ou en Fe selon la valeur de T ;
– réduction de FeO en Fe si FeO est stable, donc également selon la valeur de T.

a) Écrire les quatre réactions de réduction.

b) Trois de ces quatre réductions sont équilibrées. Calculer les enthalpies libres standard de ces trois équilibres (notées $\Delta_r G_6^0$, $\Delta_r G_7^0$ et $\Delta_r G_8^0$) en fonction de T.

c) Étudier l'influence respective des variations de la température et de la pression sur la position de ces trois équilibres. Les gaz sont supposés parfaits.

d) Établir les expressions du rapport $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = f(T)$ pour T variant de 500 K à T_0, puis T variant de T_0 à 1 500 K, pour les trois équilibres précédents.
On ne tiendra compte de l'existence de FeO que si T est supérieure à T_0.

e) Tracer sur un même graphe l'allure des courbes $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = f(T)$. On indiquera, le long de chaque courbe, l'équation de l'équilibre considéré.

f) À l'aide des lois de déplacement d'équilibre, préciser, sur ce graphe, le domaine de stabilité des phases solides.

Ex. 6 Obtention du bismuth

Dans cette partie, on se placera dans les conditions des approximations d'Ellingham.

1) Le bismuth se trouve principalement dans la nature sous forme de sulfure de bismuth (III) Bi_2S_3. L'obtention du métal Bi commence par un grillage de ce sulfure solide par le dioxygène avec formation d'oxyde de bismuth (III) Bi_2O_3 et de dioxyde de soufre. Écrire l'équation bilan relative au grillage d'une mole de Bi_2S_3 et déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 500 K. Conclure.

2) Dans une seconde étape, nous admettrons, pour simplifier, que Bi_2O_3 est réduit par du carbone graphite pur avec uniquement formation de dioxyde de carbone.

a) Établir, en précisant les domaines de validité, les expressions $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour les couples Bi_2O_3/Bi et CO_2/C en se limitant à l'intervalle de température 300 K – 1 800 K, chaque réaction d'obtention d'oxyde considérée ne mettant en jeu qu'une mole de dioxygène.

b) Tracer sur un même graphe pour ces deux couples les courbes $\Delta_r G^0 = f(T)$ en prenant impérativement comme échelle : en abscisse 1 cm pour 100 K et en ordonnée 4 cm pour 100 kJ · mol^{-1}.

c) Déterminer la pression de corrosion du bismuth par le dioxygène à 750 K.

d) Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth (III) par le carbone à 750 K et la constante d'équilibre de la réaction correspondante. Conclure.

Données :
$\Delta_f H^0$ et S^0 sont données à 298 K, alors que $\Delta_{fus} H^0$ est donnée à la température du changement d'état correspondant.

Espèce	C	$CO_2(g)$	$SO_2(g)$	Bi
T_{fus}/°C	-	-	-	271
$T_{éb}$/°C	-	-	-	1 560
$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	-	– 393,5	– 296,8	-
S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}	5,7	213,7	248,1	56,8
$\Delta_{fus} H^0$/kJ · mol^{-1}	-	-	-	10,9

Espèce	Bi_2O_3	Bi_2S_3	O_2
T_{fus}/°C	817	-	-
$T_{éb}$/°C	1 890	-	-
$\Delta_f H^0$/kJ · mol^{-1}	– 574,1	– 143,1	-
S^0/J · K^{-1} · mol^{-1}	151,5	200,5	205
$\Delta_{fus} H^0$/kJ · mol^{-1}	28,5	-	-

Ex. 7 Réduction de la zircone par l'aluminium

On considère la réaction :

$$\frac{4}{3}Al + ZrO_2 \rightarrow Zr + \frac{2}{3}Al_2O_3 \text{ (variété } \alpha) \qquad (1)$$

dont tous les constituants sont solides et non miscibles à 298 K.

$$\Delta_f G^0(Al_2O_3, \alpha) = -1\ 582{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$
$$\Delta_f G^0(ZrO_2, s) = -1\ 039{,}7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Calculer $\ln p_{O_2}$, le logarithme népérien de la pression minimale d'oxygène qui serait nécessaire pour oxyder l'aluminium à 298 K. Quelle interprétation faut-il tirer de la valeur trouvée ?

b) Quelle est, à 298 K, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_1$ de la réaction (1) quand les quatre solides

Copyrighted material

purs sont en présence sous 10^5 Pa ? Que doit-il se passer ? Quand ne se passera-t-il plus rien ?
Les quatre solides peuvent-ils se trouver en équilibre à 298 K sous 10^5 Pa ?

c) En fait, quand les quatre solides sont mis en présence à 298 K, apparement, il ne se passe rien. Pourquoi ?

d) On étudie le même système à quatre phases, mais entre 1 000 K et 1 200 K, donc au-dessus de la température de fusion de l'aluminium (qui est égale à 933,5 K sous 1 bar) . Le liquide et les trois solides ne sont pas miscibles.
Pour les réactions :

$$Zr(s) + O_2(g) \rightarrow ZrO_2(s) \qquad (2)$$

$$\frac{4}{3}Al(\ell) + O_2(g) \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3(s) \qquad (3)$$

on donne (en $kJ \cdot mol^{-1}$) :

$$\Delta_r G_2^0(T) = -1\ 097{,}5 + 0{,}193\ 6T\ ;$$

$$\Delta_r G_3^0(T) = -1\ 131{,}4 + 0{,}224\ 2T\ .$$

À quelle température les quatre phases (Al liquide pur ; ZrO_2, Zr et $Al_2O_3\alpha$ solides purs) peuvent-elles coexister en équilibre sous 10^5 Pa

e) Peut-on faire de l'aluminium dans un creuset en zircone (ZrO_2), ou du zirconium dans un creuset en alumine α ($Al_2O_3\alpha$) ? Pourquoi ?
On donne les températures de fusion de ZrO_2 : 2 988 K ; de Zr : 2 125 K ; de $Al_2O_3\alpha$: 2 345 K.

Niveau 2

Ex. 8 Élaboration du zirconium par le procédé Kroll

Le zirconium est un métal de choix comme matériau de gainage pour les combustibles nucléaires, et comme matériau de structure dans les réacteurs nucléaires.
L'étape fondamentale du procédé Kroll est la réduction du tétrachlorure de zirconium par le magnésium :

$$ZrCl_4(g) + 2\,Mg(\ell) \rightleftharpoons 2\,MgCl_2(\ell) + Zr(s)\,.$$

La réaction est effectuée à 800 °C, sous argon, à p^0.
Les phases en présence sont non miscibles.

a) Déterminer l'expression $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour la réaction précédente dans un domaine de température que l'on précisera.

b) Exprimer l'affinité chimique de la réaction.

c) Montrer que la réaction est spontanée dans les conditions industrielles :

$$T = 800\ °C\,,\ p_{ZrCl_4} = 0{,}1\ bar\,.$$

Données thermodynamiques :

Composés	Zr(s)	$ZrCl_4(s)$
$\Delta_f H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	0	– 980
$\Delta_{sub} H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$		106
T^*_{fus} / K	2 133	
T_{sub} / K		604
$S^0 / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	39,0	181

Composés	Mg(s)	$MgCl_2(s)$
$\Delta_f H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	0	– 641
$\Delta_{fus} H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	9	43
T^*_{fus} / K	923	981
$S^0 / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	32,68	89,59

d) Tracer les diagrammes d'Ellingham $\Delta_r G_1^0 = f_1(T)$ et $\Delta_r G_2^0 = f_2(T)$ pour les deux réactions :

$$\frac{1}{2}Zr(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}ZrCl_4(g) \qquad (1)$$

$$Mg + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2 \qquad (2)\,,$$

On tiendra compte des différents états physiques de Mg et de $MgCl_2$.
Retrouver, à l'aide des diagrammes, les résultats de la question précédente.
Donnée : $S^0(Cl_2, g) = 223\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Ex. 9 Le diagramme d'Ellingham du cuivre

On considère les réactions :

$$2\,Cu(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CuO(s) \qquad (1)$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -314\ 600 + 186{,}2T\ ;$$

$$4\,Cu(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cu_2O(s) \qquad (2)$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -337\ 200 + 151{,}6T\ ;$$

$$2\,Cu_2O(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 4\,CuO(s) \qquad (3)$$

$$\Delta_r G_3^0(T)\,.$$

Les enthalpies libres standard de réaction sont fournies en $J \cdot mol^{-1}$.
1) Déterminer l'expression numérique de $\Delta_r G_3^0(T)$.
2) Étude de la dismutation de l'oxyde de cuivre(I).

a) Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de cuivre(I) en cuivre et en oxyde de cuivre(II).

b) Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^0(T)$ de la réaction de dismutation.

c) Conclure sur la stabilité thermodynamique de Cu_2O.

Copyrighted material

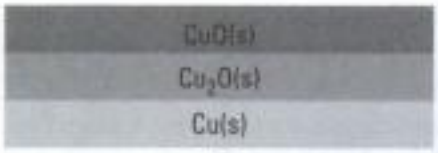
d) Dans une enceinte vide de volume invariable égal à 0,5 litre, maintenue à 700 K, on introduit 0,1 mole de $CuO(s)$ et 0,05 mole de $Cu(s)$.
Déterminer l'état final du système.

3) Tracer le diagramme d'Ellingham du cuivre et de ses oxydes en reportant les points correspondant aux équations (1), (2) et (3) pour T appartenant à l'intervalle [500 ; 2 000 K].

4) Quelles modifications faut-il apporter au diagramme précédent dans le domaine où la température T est supérieure à la température de fusion T_{fus} du cuivre ? *Donnée* : $T_{fus}(Cu, s) = 1\ 356$ K.

5) Définir les espèces stables dans chaque domaine. Préciser et justifier s'il s'agit de domaines d'existence.

6) Un morceau de cuivre abandonné à l'attaque de l'air atmosphérique noircit ; un examen de la couche superficielle révèle la structure suivante :



Cette succession de couches est-elle en accord avec le diagramme de la question **3)** ?
Justifier votre réponse.

Indications

Ex. 1

Chaque réaction correspond à $\nu_{O_2} = -1$.
Exprimer $\Delta_r G^0(T)$ pour l'équilibre de formation de Cr_2O_3, sachant que $\Delta_r G^0(T) = A + BT$.

Ex. 2

Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant à 1 000 K et faire un bilan matière. La pression de dioxygène est donnée par $\Delta_r G^0(1\ 000\ K)$ s'il reste du chrome, et Cr_2O_3.

Ex. 3

La pression de O_2 est reliée à $\Delta_r G_2^0(1\ 000\ K)$.

Ex. 4

Pour $T < T_0$, FeO apparaît comme l'oxydant le plus fort et comme le réducteur le plus fort : il se dismute en Fe et Fe_3O_4.

Ex. 7

Pour une réaction entre solides non miscibles, le quotient de réaction est égal à 1 et $\mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T)$ quelle que soit T, avec :

$$\mathcal{A}^0(T) = -\sum \nu_B \Delta_f G_B^0.$$

Ex. 8

Le diagramme d'Ellingham peut être tracé avec comme oxydant le dioxygène ou le dichlore.

Ex. 9

La dismutation de Cu_2O fournit naturellement du cuivre et l'oxyde CuO. La couleur noire est due à la formation d'oxyde de cuivre(II).

Copyrighted material

Hidden page

b) ***Vrai***. À 1 000 K, il se produit la réaction :

	$\frac{2}{3}\,Cr_2O_3$	+	$2\,C$	$\rightarrow$	$\frac{4}{3}\,Cr$	+	$2\,CO$	
État initial	$6{,}58 \cdot 10^{-3}$		$8{,}33 \cdot 10^{-3}$		0		0	mol
État final	$6{,}58 \cdot 10^{-3} - \frac{2}{3}\,\xi_f$		$8{,}33 \cdot 10^{-3} - 2\xi_f$		$\frac{4}{3}\,\xi_f$		$2\xi_f$	mol

Est-ce que l'état final est un état d'équilibre ?

$\Delta_r G^0(1\ 000\ K) = \Delta_r G_1^0(1\ 000\ K) - \Delta_r G_2^0(1\ 000\ K) = -24\ 210\ J \cdot mol^{-1}$,

ce qui correspond à $(p_{CO})_{éq} = 18{,}4$ bar.

Il n'y a pas assez de carbone initialement pour assurer cette pression de CO : la réaction précédente se produit avec disparition du réactif limitant, dans ce cas le carbone.

Il se forme donc $8{,}33 \cdot 10^{-3}$ mol de CO.

$$(p_{CO})_f = \frac{8{,}33 \cdot 10^{-3} \times 8{,}314 \cdot 10^3}{10^{-3}} = 69\ 256\ Pa \approx \mathbf{0{,}693\ bar}.$$

c) ***Vrai***. Il y a, dans l'ampoule, du chrome ($5{,}55 \cdot 10^{-3}$ mol) et de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ($3{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol), donc il y a aussi du dioxygène à cause de l'équilibre :

$$\frac{2}{3}\,Cr_2O_3(s) \rightleftharpoons O_2(g) + \frac{4}{3}\,Cr(s).$$

$(p_{O_2})_{éq}$ est égale à la pression de corrosion à 1 000 K.

$$(p_{O_2})_{éq} = \mathbf{2{,}3 \cdot 10^{-20}\ bar}.$$

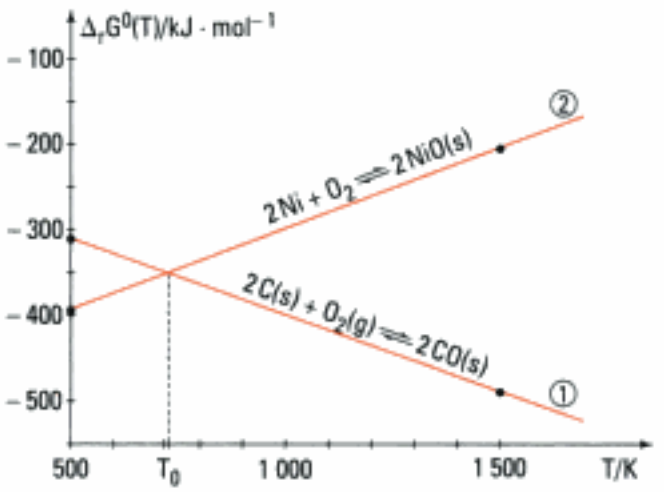
Exercices de niveau 1

Exercice 3

a) $\mathbf{\Delta_r G_1^0(T) = -221 - 0{,}179T}$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

$\mathbf{\Delta_r G_2^0(T) = -488{,}6 + 0{,}189T}$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

- **Diagrammes d'Ellingham** :



Copyrighted material

b) Écrivons l'équation bilan de la réduction de NiO(s) par C(s) :

$$NiO(s) + C(s) \rightleftharpoons Ni(s) + CO(g),$$

$\Delta_r G_3^0(T) = \frac{1}{2}\,[\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] = 133{,}8 - 0{,}184T$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

$\Delta_r G_3^0(T) < 0$, donc $T > 727$ K notée T_0.

En fait T_0 représente seulement la température d'inversion de cet équilibre :

$$\mathbf{\Delta_r G_3^0(T_0) = 0 \Leftrightarrow (p_{CO})_{éq} = 1\ bar}.$$

c) $\Delta_r G_3^0(1\ 000\ K) = -50\ 200\ J \cdot mol^{-1}$; $K_3^0(1\ 000\ K) = 419 = \frac{p_{CO}}{p^0}$.

	NiO(s)	+ C(s)	⇌ Ni(s)	+ CO(g)	
Bilan initial	0,4	0,2	0	0	mol
Bilan final	0,2	0	0,2	0,2	mol

L'état final n'est pas un état d'équilibre : tout le carbone est consommé, la pression de CO ne peut atteindre la pression d'équilibre de 419 bar.

État final : $n_{C,s} = 0$ mol ; $n_{NiO,s} = 0{,}2$ mol $= n_{Ni,s}$; $n_{CO,g} = 0{,}2$ mol.

La pression de dioxygène est fixée par le couple NiO(s)/Ni(s).

$\Delta_r G_2^0(T) = RT \ln \frac{(p_{O_2})_{éq}}{p^0}$. À 1 000 K, $\Delta_r G_2^0(1\ 000\ K) = -299\ 600\ kJ \cdot mol^{-1}$, d'où :

$$\mathbf{(p_{O_2})_{éq} = 2{,}2 \cdot 10^{-16}\ bar}.$$

Exercice 4

a) Écriture de l'équation bilan avec 1 comme nombre stœchiométrique de l'oxygène :

$$\frac{2p}{q}\,M + 1\,O_2 \rightleftharpoons \frac{2}{q}\,M_pO_q.$$

Pour calculer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, on suppose que les enthalpies et les entropies molaires standard de formation sont indépendantes de la température.

D'où : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0(T)$ est une fonction affine de la température.

b) En utilisant $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$ et $\Delta_r S^0 = \sum_B \nu_B S_B^0$, on obtient :

$2\,Fe + O_2 \rightleftharpoons 2\,FeO$: $\Delta_r G_1^0(T) = -532 + 0{,}144\ 4T$;

$\frac{3}{2}\,Fe + O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,Fe_3O_4$: $\Delta_r G_2^0(T) = -558{,}6 + 0{,}172\ 4T$;

$6\,FeO + O_2 \rightleftharpoons 2\,Fe_3O_4$: $\Delta_r G_3^0(T) = -638{,}6 + 0{,}256\ 6T$;

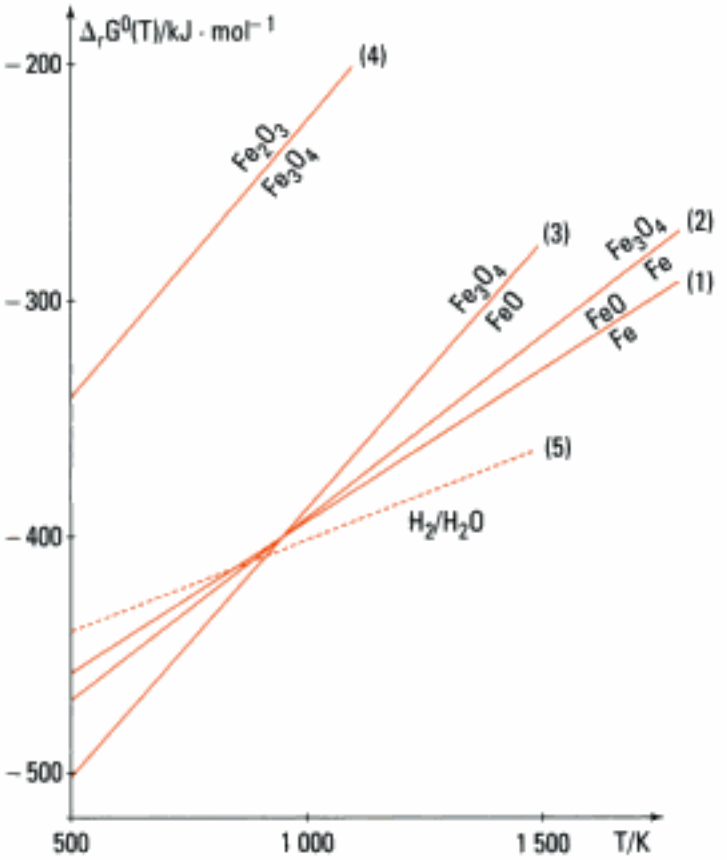
$4\,Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6\,Fe_2O_3$: $\Delta_r G_4^0(T) = -471{,}8 + 0{,}266\ 2T$;

$2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O$: $\Delta_r G_5^0(T) = -483{,}6 + 0{,}088\ 8T$.

Les $\Delta_r G_i^0(T)$ sont exprimés en $kJ \cdot mol^{-1}$.

Copyrighted material

c) Diagramme d'Ellingham des couples précédents :



d) Les trois droites (1), (2) et (3) se coupent en un point commun car les équilibres chimiques qu'elles représentent ne sont pas indépendants. Par exemple, on peut obtenir l'équation bilan (3) en faisant la combinaison linéaire 4(2) – 3(1) soit :

$$\Delta_r G_3^0(T) = 4\Delta_r G_2^0(T) - 3\Delta_r G_1^0(T).$$

L'oxyde de fer (II) peut se dismuter suivant l'équilibre :

$$4\,FeO(s) \rightleftharpoons Fe(s) + Fe_3O_4(s) \quad (a)$$

$$\Delta_r G_a^0(T) = \frac{1}{2}\,[\Delta_r G_3^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)] = -53{,}3 + 0{,}056\ 1T \ \text{(en kJ · mol}^{-1}\text{)}.$$

$$\mathcal{A}_a(T) = \mathcal{A}_a^0(T) = -\Delta_f G^0_{Fe_3O_4} - \Delta_f G^0_{Fe} + 4\Delta_f G^0_{FeO}.$$

$\mathcal{A}_a(T_0) = +53\ 300 - 56{,}1T_0 = 0$, d'où : $\mathbf{T_0 = 950\ K}$.

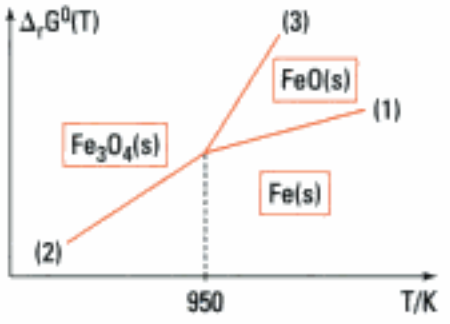
Toute modification de la température entraîne une rupture d'équilibre.

$T < T_0 \Rightarrow \mathcal{A}_a(T) > 0$: disparition de FeO(s).

$T > T_0 \Rightarrow \mathcal{A}_a(T) < 0$: disparition de Fe(s) ou de Fe_3O_4(s).

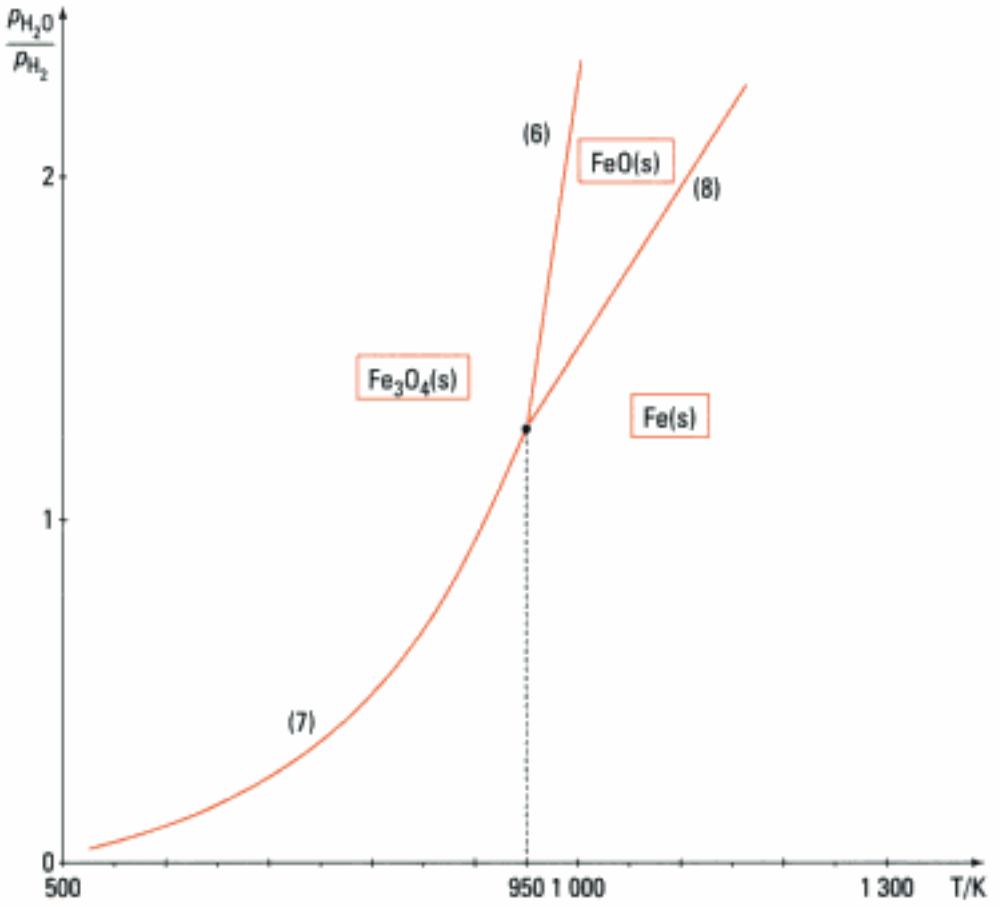
FeO(s) est donc stable vis-à-vis de sa dismutation à $T > 950.K$

Il faut donc modifier l'allure du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes pour mettre en évidence la dismutation de FeO(s) à $T < 950$ K.



Copyrighted material

Hidden page



Exercice 6

1) Grillage de Bi_2S_3 : $\quad Bi_2S_3 + \frac{9}{2}\,O_2 \rightarrow Bi_2O_3 + 3\,SO_2$.

$\Delta_r H^0(500\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) = \Delta_r H^0$;

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(Bi_2O_3) + 3\Delta_f H^0(SO_2) - \Delta_f H^0(Bi_2S_3)$;

$$\mathbf{\Delta_r H^0 = -1\ 321{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

$\Delta_r S^0(500\text{ K}) = \Delta_r S^0(298\text{ K}) = \Delta_r S^0$;

$\Delta_r S^0 = S^0(Bi_2O_3) + 3S^0(SO_2) - S^0(Bi_2S_3) - \frac{9}{2}\,S^0(O_2)$;

$$\mathbf{\Delta_r S^0 = -227{,}2\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}.$$

D'où : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -1\ 321{,}4 + 0{,}227\ 2T$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$).

Application numérique : $\mathbf{\Delta_r G^0(500\text{ K}) = -1\ 207{,}8}$ (en $\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}$).

2) a) Réduction de $Bi_2O_3(s)$

Évolution de l'état physique de Bi et de Bi_2O_3 selon la température :

Nous avons donc trois domaines de température à étudier.

Copyrighted material

• **T < 544 K :** $\frac{4}{3}\,Bi(s) + 1\,O_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\,Bi_2O_3(s)$

$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}\,\Delta_f H^0(Bi_2O_3, s) = -382{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3}\,S^0(Bi_2O_3, s) - \frac{4}{3}\,S^0(Bi, s) - S^0(O_2, g) = -179{,}7\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$\mathbf{\Delta_r G_1^0(T) = -382{,}7 + 0{,}18T}\ \text{(en } \mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}\text{)}.$$

• **544 K ≤ T < 1 090 K :**

Il faut tenir compte de la fusion du bismuth avec $\Delta_{fus}H^0(Bi, s)$ et $\Delta_{fus}S^0(Bi, s) = \frac{\Delta_{fus}H^0(Bi, s)}{T_{fus}(Bi, s)}$.

$\Delta_r H_2^0 = -382{,}7 - \frac{4}{3}\,\Delta_{fus}H^0(Bi, s) \approx -397{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$\Delta_r S_2^0 = -197{,}7 - \frac{4}{3}\,\Delta_{fus}S^0(Bi, s) \approx -206{,}4\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$\mathbf{\Delta_r G_2^0(T) = -397 + 0{,}206T}\ \text{(en } \mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}\text{)}.$$

• **T ≥ 1 090 K :**

Bi et Bi_2O_3 sont à l'état liquide, il faut donc tenir compte de $\Delta_{fus}H^0(Bi_2O_3, s)$ et de $\Delta_{fus}S^0(Bi_2O_3, s) = \frac{\Delta_{fus}H^0(Bi_2O_3, s)}{T_{fus}(Bi_2O_3, s)}$.

$\Delta_r H_3^0 = -397{,}2 + \frac{2}{3}\,\Delta_{fus}H^0(Bi_2O_3, s) \approx -378{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$\Delta_r S_3^0 = -179{,}7 + \frac{2}{3}\,\Delta_{fus}S^0(Bi_2O_3, s) \approx -189\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$\mathbf{\Delta_r G_3^0(T) = -378{,}2 + 0{,}189T}\ \text{(en } \mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}\text{)}.$$

Pour le couple $C(s)/CO_2(g)$, il n'y a pas de changement d'état physique dans le domaine de température envisagé.

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g).$$

$$\mathbf{\Delta_r G_4^0(T) = -393{,}5 - 3 \cdot 10^{-3}T}\ \text{(en } \mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}\text{)}.$$

b) Les droites d'Ellingham des couples Bi/Bi_2O_3 et C/CO_2 sont représentées sur la figure située page suivante.

c) Calcul de p_{O_2} à 750 K pour le couple Bi/Bi_2O_3.

$\Delta_r G_2^0(750\ K) = -R \times 750 \times \ln K^0(750\ K)$, avec $K^0(750\ K) = \frac{p^0}{(p_{O_2})_{éq}}$.

D'où : $(p_{O_2})_{éq}$ à 750 K $= \exp \frac{\Delta_r G_2^0(750\ K)}{750 \times R} \times p^0$.

Application numérique : $\mathbf{(p_{O_2})_{éq} = 1{,}3 \cdot 10^{-17}\ bar}$.

Il s'agit de la très faible pression où coexistent $Bi(\ell)$, $Bi_2O_3(s)$, et $O_2(g)$.

d) Équation bilan de la réaction de réduction de $Bi_2O_3(s)$ par le carbone à 750 K :

$$\frac{2}{3}\,Bi_2O_3(s) + C \rightleftharpoons CO_2 + \frac{4}{3}\,Bi(\ell)\ ;\ \Delta_r G_5^0(T).$$

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Propriété 2

Formule de Nernst :

$$E = E^0_{ox/réd} - 0{,}059 \times \frac{m}{n} \times pH + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{ox}^{\nu_1}}{a_{réd}^{\nu_2}}.$$

1. $pH = -\log a_{H^+}$.

$E^0_{ox/réd} - 0{,}059 \times \frac{m}{n} \times pH$ [1] correspond au **potentiel standard apparent** du couple ox/réd en fonction du pH.

A.3. La relation entre la f.e.m. d'une pile et l'affinité de la réaction associée

A.3.1 – Rappel

Une pile est l'association de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique (fig. 1).

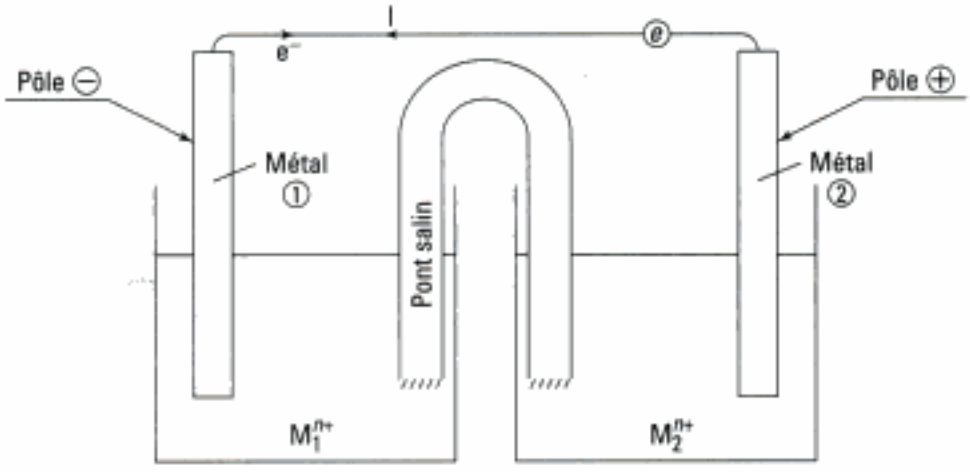


Fig. 1 – Principe de construction d'une pile[2].

2. La **force électromotrice** ou **f.e.m.**, notée e, est la tension à vide mesurée aux bornes d'une pile. C'est une grandeur positive.
$e = E_{M_2} - E_{M_1}$
$e = E^{\oplus} - E^{\ominus}$.

Ce générateur électrochimique, fermé sur un circuit extérieur conducteur, permet de mettre spontanément en mouvement les électrons.

Réactions spontanées se produisant lorsque le circuit est fermé :

– au pôle ⊕ (anode) : $M_1(s) \rightarrow n\,e^- + M_1^{n+}(aq)$;

– au pôle ⊖ (cathode) : $n\,e^- + M_2^{n+}(aq) \rightarrow M_2(s)$.

Réaction spontanée globale :

$$M_1(s) + M_2^{n+}(aq) \rightarrow M_2(s) + M_1^{n+}(aq).$$

A.3.2 – Affinité de la réaction associée à la pile

3. Pour un métal :
$\mu_{M_1} = \mu^*_{M_1} = 0\ J \cdot mol^{-1}$;
$\mu_{M_2} = \mu^*_{M_2} = 0\ J \cdot mol^{-1}$.

Par définition, $\mathcal{A} = -\sum_B \nu_B \mu_B$ [3] ; d'où :

$$\mathcal{A} = -(\mu_{M_2} + \mu_{M_1^{n+}} - \mu_{M_1} - \mu_{M_2^{n+}}) = \mu_{M_2^{n+}} - \mu_{M_1^{n+}}.$$

Le potentiel de Nernst du couple M_1^{n+}/M_1 s'écrit :

$$E^{\ominus} = E_{M_1^{n+}/M_1} = \frac{\Delta_f G(M_1^{n+})}{n\mathcal{F}}.$$

Le potentiel de Nernst associé au couple M_2^{n+}/M_2 s'écrit :

$$E^{\oplus} = E_{M_2^{n+}/M_2} = \frac{\Delta_f G(M_2^{n+})}{n\mathcal{F}}.$$

Copyrighted material

En assimilant la définition du potentiel chimique de l'ion à celle de son enthalpie libre de formation, on obtient :

$$\mathcal{A} = n\mathcal{F}(E^{\oplus} - E^{\ominus}) = n\mathcal{F}e \text{ avec } e = E^{\oplus} - E^{\ominus}.$$

Propriété 3

La force électromotrice (f.e.m.) d'une pile et l'affinité de la réaction associée sont liées par la relation :

$$\mathcal{A} = n\mathcal{F}e$$

$\mathcal{A}$ affinité chimique ($J \cdot mol^{-1}$)
e force électromotrice (V)
$\mathcal{F}$ constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)

À partir de cette relation, connaissant la f.e.m., on peut prévoir le sens d'évolution de la réaction.

Une pile débite tant que $\mathcal{A} > 0$, c'est-à-dire $e > 0$.

• À partir de cette définition, on a accès aux grandeurs thermodynamiques spontanées associées à la réaction de la pile :

$$\frac{d\mathcal{A}}{dT} = n\mathcal{F}\frac{de}{dT} = \Delta_r S \quad ; \qquad \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -\mathcal{A} + T\Delta_r S.$$

$$\Delta_r H = -n\mathcal{F}e + Tn\mathcal{F}\frac{de}{dT} \quad ; \qquad \Delta_r H = -n\mathcal{F}\left(e - T\frac{de}{dT}\right).$$

Application 1

Soit la pile $\overset{\ominus}{Pt} - Fe|Fe^{2+}\,\vdots\,Fe^{2+}, Fe^{3+}|\overset{\oplus}{Pt}$.

On trouve $\frac{de}{dT} = 1{,}14\ mV \cdot K^{-1}$. Sachant que $e = 1{,}211$ V à 298 K, déterminer après avoir précisé la réaction de la pile :

– l'affinité chimique $\mathcal{A}$ de la réaction de la pile ;

– $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.

Solution

Au pôle $\ominus$: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$.

Au pôle $\oplus$: $2\,e^- + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq)$.

Réaction de la pile : $Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \xrightarrow{n=2} 3\,Fe^{2+}(aq)$.

Relations associées : $\mathcal{A} = 2\mathcal{F} \cdot e = 2 \times 96\ 484 \times 1{,}211 = \mathbf{233{,}68\ kJ \cdot mol^{-1}}$.

$$\mathbf{\Delta_r S} = n\mathcal{F}\frac{de}{dT} = 2 \times 96\ 484 \times 1{,}14 \cdot 10^{-3} = \mathbf{220\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}.$$

$$\mathbf{\Delta_r H} = -n\mathcal{F}\left(e - T\frac{de}{dT}\right) = -2 \times 96\ 484 \times (1{,}211 - 298 \times 1{,}14 \cdot 10^{-3})$$

$$= \mathbf{-167{,}91\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

L'affinité de la réaction est bien positive : la réaction se produit spontanément dans le sens direct.

Copyrighted material

• Lorsque les réactifs et les produits dans les deux compartiments sont dans leur état standard ($p^0 = 1$ bar, $c = c^0 = 1$ mol · L^{-1}) on a accès aux grandeurs standard de réaction :

$$\mathcal{A}^0 = n\mathcal{F}e^0 \quad ; \qquad \Delta_r S^0 = n\mathcal{F}\frac{de^0}{dT} \quad ; \qquad \Delta_r H^0 = -n\mathcal{F}\left(e^0 - T\frac{de^0}{dT}\right).$$

B. Présentation des diagrammes E-pH[1]

1. Ces diagrammes sont aussi connus sous le nom de **diagrammes de Pourbaix**.
Chimiste belge spécialisé dans la corrosion, il a, avec son équipe, compilé les diagrammes de la plupart des éléments de la classification périodique dans *Atlas des équilibres électrochimiques en solution aqueuse* édité en 1974.

La relation de Nernst montre que le potentiel E d'un couple rédox dépend du pH.

Un diagramme potentiel E-pH comporte en abscisse le pH de la solution aqueuse dont le potentiel E est porté en ordonnée.

B.1. Domaines de prédominance ou d'existence

Un diagramme E-pH est tracé pour une concentration totale c_0 donnée en espèces solubles.

Propriété 4

Un diagramme potentiel-pH permet de déterminer les domaines de **prédominance** des différentes **formes dissoutes** d'un élément ainsi que les domaines d'**existence** d'éventuelles **phases condensées** correspondant aux différents états d'oxydation de cet élément.

• ***Frontière entre deux espèces solubles***

On peut admettre, sur la frontière entre deux espèces **solubles**, l'égalité des concentrations atomiques des deux espèces.

Exemples :

– cas du couple MnO_4^-/Mn^{2+} : si $[Mn_{soluble}] = 10^{-3}$ mol · L^{-1} alors, sur la frontière, $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

– cas du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} : si $[Hg_{soluble}] = 10^{-3}$ mol · L^{-1}, conservation des atomes de mercure : $[Hg^{2+}] + 2[Hg_2^{2+}] = 10^{-3}$ mol · L^{-1}.

Égalité des concentrations atomiques sur la frontière : $[Hg^{2+}] = 2[Hg_2^{2+}]$; d'où : $[Hg_2^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} ; $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

• ***Frontière entre une espèce soluble et un solide***

La frontière entre le domaine d'existence d'un solide[2] et le domaine de prédominance d'une espèce soluble est obtenue lorsque la concentration de cette espèce soluble est égale à la concentration totale en espèce soluble c_0.

À la frontière, on considère qu'il y a un grain de solide pour pouvoir utiliser K_s.

2. Oxyde $M_nO_p(s)$ ou hydroxyde.

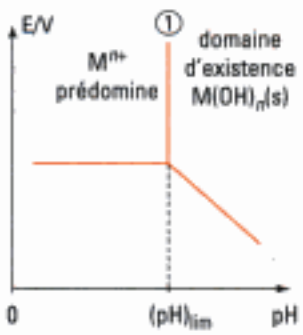


Fig. 2 – Frontière entre une espèce soluble et un solide.

La frontière entre un précipité et l'élément au même nombre d'oxydation se présente sous la forme d'un **segment parallèle** à l'axe des potentiels (fig. 2).

Copyrighted material

Hidden page

• ***Couple*** $\mathbf{H^+(aq)/H_2(g)}$

L'eau peut être réduite en dihydrogène :

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g).$$

$\mathbf{E^0_{H^+/H_2} = 0{,}000\ V}$ par convention : il s'agit de l'origine de l'échelle des potentiels.

L'équation de la frontière du couple $H^+(aq)/H_2(g)$ est donc :

$$E_2 = -0{,}059\ pH - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{p_{H_2}}{p^0}.$$

B.2.2 – Le diagramme E-pH de l'eau [1]

1. **Pour $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ bar** les deux frontières d'oxydation E_1 et de réduction E_2 de l'eau sous la forme :
• O_2/H_2O :
$E_1 = 1{,}23 - 0{,}059$ pH (en volt) ;
• $H^+(aq)/H_2$:
$E_2 = -0{,}059$ pH (en volt).

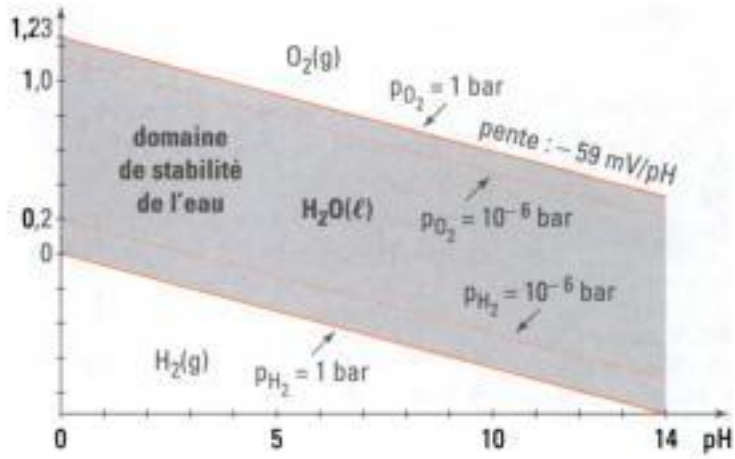


Fig. 4 – Diagramme E-pH de l'eau.

Ce diagramme (fig. 4) fait apparaître trois zones de prédominance : celle de l'eau, de largeur 1,23 V quel que soit le pH, c'est la **zone de stabilité thermodynamique de l'eau**. Au-dessus de celle-ci se trouve la **zone de prédominance du dioxygène**, dans laquelle l'eau se décompose avec dégagement de dioxygène, et en dessous la **zone de prédominance du dihydrogène**.

C. Diagrammes E-pH de quelques éléments métalliques

Tout élément de la classification périodique, fournissant des espèces solubles dans l'eau ou appartenant à des phases distinctes mais dont l'une des espèces est dans la phase aqueuse, donne lieu à l'établissement d'un diagramme E-pH.

Pour suivre l'esprit du programme, nous proposons la construction du diagramme du fer, ainsi que les diagrammes E-pH du zinc et du cuivre.

Propriété 5

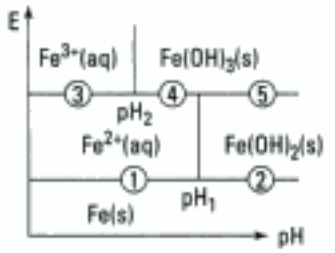
Dans un diagramme potentiel-pH :
– plus le potentiel augmente et plus le nombre d'oxydation des éléments augmente ;
– plus le pH augmente et plus les espèces sont déprotonées.

Copyrighted material

1. Données thermodynamiques à 298,15 K :

Espèces	$\Delta_f G^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Fe(s)	0
$Fe^{2+}(aq)$	– 78,87
$Fe^{3+}(aq)$	– 4,60
$Fe(OH)_2(s)$	– 486,6
$Fe(OH)_3(s)$	– 696,6

2. Diagramme préliminaire :



Plus on augmente le potentiel dans un diagramme E–pH et plus l'espèce rencontrée a un nombre d'oxydation élevé. C'est pour cela que les trois espèces contenant du Fe(II) sont au-dessus du domaine d'existence du Fe(s).

3. On peut calculer E_2^0 à l'aide des données :

$\Delta_r G_2^0 = 2\Delta_f G^0(H_2O) - \Delta_f G^0(Fe(OH)_2)$
$= 12{,}24\ kJ \cdot mol^{-1}$

$E_2^0 = -\frac{1}{2\mathcal{F}}\ \Delta_r G_2^0 = -0{,}065\ V.$

C.1. Le diagramme E-pH du fer

Nous allons établir un diagramme relatif au fer, à ses ions $Fe^{2+}(aq)$ et $Fe^{3+}(aq)$ et à ses hydroxydes $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$.[1]

À l'aide des données thermodynamiques, on détermine :

– les potentiels standard à pH = 0 :

Couples	Fe^{2+}/Fe	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Fe_3O_4/Fe	Fe_2O_3/Fe_3O_4
E^0/V	– 0,440	0,770	– 0,085	0,221

– les produits de solubilité :

pour $Fe(OH)_2(s)$, $pK_{s_1} = 15{,}26$; pour $Fe(OH)_3(s)$, $pK_{s_1} = 37{,}53$.

C.1.1 – Étude du diagramme du fer, de ses ions et de ses hydroxydes

Comme le montre le diagramme préliminaire[2], il y a cinq équations de droites frontières à établir ainsi que deux pH de début de précipitation des hydroxydes.

Nous faisons l'étude pour deux valeurs particulières de la concentration totale en fer (II) soluble :

$$c = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad c' = 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}.$$

• ***Domaines de prédominance et d'existence des ions et des hydroxydes***

– **Calcul de pH_1**

$Fe(OH)_2(s) = Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^-$; le premier grain de $Fe(OH)_2(s)$ apparaît lorsque $pH_1 = 14 - \frac{1}{2}(\log c + pK_{s_1})$.

$$\begin{cases} c = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} & \Rightarrow \mathbf{pH_1 = 7{,}37} \\ c' = 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1} & \Rightarrow \mathbf{pH_1' = 9{,}37}. \end{cases}$$

– **Calcul de pH_2**

$Fe(OH)_3(s) = Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-$; le premier grain de $Fe(OH)_3(s)$ apparaît lorsque $pH_2 = 14 - \frac{1}{3}(\log c + pK_{s_2})$;

$$\begin{cases} c = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} & \Rightarrow \mathbf{pH_2 = 2{,}16} \\ c' = 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1} & \Rightarrow \mathbf{pH_2' = 3{,}49}. \end{cases}$$

• ***Équations des différentes frontières***

– **Couple $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$:**

$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- = Fe(s)$; $E_1 = -0{,}440 + \frac{0{,}059}{2}\log c$.

$$\begin{cases} c = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}\ ;\ pH < 7{,}37 & \Rightarrow \mathbf{E_1 = -0{,}5\ V} \\ c' = 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}\ ;\ pH < 9{,}37 & \Rightarrow \mathbf{E_1' = -0{,}617\ V}. \end{cases}$$

– **Couple $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$**[3] :

$Fe(OH)_2(s) + 2\,H^+ + 2e^- = Fe(s) + 2\,H_2O$;

$E_2 = E_2^0 - 0{,}059\,pH$.

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

d) En admettant que l'hydroxyde d'aluminium forme un film protecteur imperméable et adhérant, justifier le fait que l'aluminium ne peut, thermodynamiquement, être attaqué (en l'absence d'agent complexant) que par des solutions aqueuses suffisamment acides ou alcalines. Écrire les réactions correspondantes.

Données :

$pK_s(Al(OH)_3, s) = 32{,}3$;

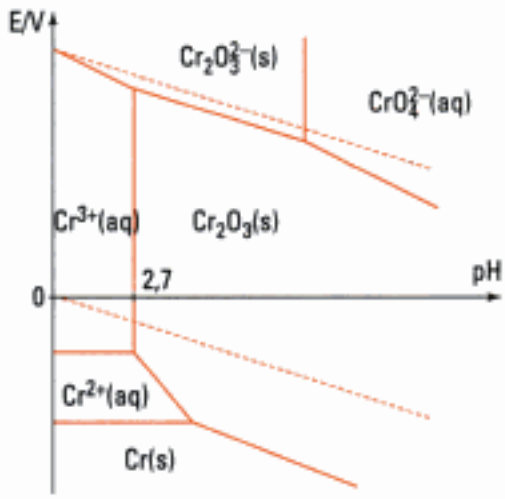
$E^0(Al^{3+}/Al) = -1{,}68$ V/ESH ;

$Al(OH)_3(s) = AlO_2^- + H_3O^+$; $K = 10^{-10{,}6}$.

Ex. 7 Le diagramme E-pH du chrome

Diagramme tracé pour

$[Cr(soluble)] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$:



La verticale séparant le domaine de Cr^{3+} de Cr_2O_3, se situe à pH = 2,7.

a) Parmi les espèces figurant dans ce diagramme, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ? Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?

b) Calculer la constante de la réaction mettant en jeu Cr^{3+} et Cr_2O_3, avec $v(Cr_2O_3) = +1$.

c) Calculer la pente du segment séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} ainsi que les domaines de Cr^{2+} et Cr_2O_3.

d) Expérimentalement, le chrome métal n'est pas attaqué dans l'eau entre pH = 3 et pH = 14.
Quel nom porte ce phénomène ?
Quelle en est la cause probable ?

Ex. 8 Au sujet du diagramme du fer

On utilisera avec profit le diagramme de la figure 5 du cours.

a) On introduit de la poudre de fer dans une solution aqueuse désaérée :
– acide (HCl à $0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Écrire la réaction complète. Décrire le(s) phénomène(s) observé(s).
– basique (NaOH à $0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Mêmes questions.

Un précipité d'hydroxyde de fer(II), $Fe(OH)_2$, se transforme rapidement et change de couleur au contact de l'air. Justifier.
Écrire la réaction correspondante.

b) En milieu acide ($pH \leqslant 3$), le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu est constant et vaut 0,34 V. Qu'observe-t-on en mettant du cuivre métallique dans une solution de chlorure de fer(III), $FeCl_3$, acide (pH = 1) ?
Comment peut-on mettre en évidence les produits de réaction ?
Citer une application pratique de cette réaction.

c) En présence d'ions iodure, le diiode I_2 se complexe sous la forme I_3^-. Le potentiel standard du couple I_3^-/I^- vaut $E_3^0 = 0{,}53$ V.
Tracer la courbe correspondant à ce couple pour $[I_3^-] = [I^-] = 0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On se limitera à $pH \leqslant 8$ (au-delà, I_3^- se dismute).

d) Quelle réaction observe-t-on lorsqu'on met en présence des ions Fe^{3+} et I^- en milieu acide (pH = 1) ?
Écrire et équilibrer la réaction [réaction (a)].

e) Pour caractériser les ions Fe^{2+}, on ajoute de la soude et on tamponne la solution à pH = 7,5.
Quel(s) précipité(s) obtient-on ? Quelle est la réaction d'oxydoréduction (b) qui se produit alors ?
L'équilibrer (on rappelle que le milieu est légèrement basique).

Ex. 9 Diagramme E-pH du mercure

On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : mercure liquide $Hg(\ell)$ (non miscible), ion mercureux Hg_2^{2+}, ion mercurique Hg^{2+} et oxyde mercurique $HgO(s)$. On suppose que toute espèce soluble du mercure a une concentration de $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

a) Préciser le pH de précipitation de l'oxyde mercurique.

b) Étudier successivement les couples (I)/(0) et (II)/(I) du mercure selon le pH.

c) En déduire que le mercure(I) n'est stable qu'en milieu acide.

d) Tracer alors le diagramme définitif et lui superposer les couples de l'eau. Conclure.

e) Le mercure liquide est-il attaqué par une eau désaérée ? par une eau aérée ?

f) Pourquoi, lors de la préparation du mercure par pyrométallurgie, dans l'étape finale de purification, ne peut-on pas utiliser le lavage à l'acide nitrique ?

Données :

Couples	$Hg_2^{2+}/Hg(\ell)$	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	NO_3^-/NO
E^0/V	0,79	0,91	0,96

$HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2\,OH^-$; $pK_s = 25{,}4$.

(ESIM-PC)

Copyrighted material

Ex. 10 Le diagramme E-pH du nickel

1) Étude des systèmes Ni(II)/Ni

On considère une solution à 10^{-2} mol · L^{-1} en ions Ni^{2+}.

a) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ à partir de cette solution.

b) Calculer les potentiels E_1 et E_2 correspondant aux couples : Ni^{2+}/Ni et $Ni(OH)_2/Ni$.

c) Sur un diagramme, représenter les variations $E_1 = f(pH)$.

2) Étude des systèmes Ni(III)/Ni(II)

a) Calculer les potentiels E_3 et E_4 correspondant aux couples :
Ni_2O_3/Ni^{2+} 10^{-2} mol · L^{-1}) et $Ni_2O_3/Ni(OH)_2$.

b) Sur le diagramme précédent, représenter les variations $E_3 = f(pH)$.

3) Étude des systèmes Ni(IV)/Ni(III)

a) Calculer, à $pH = 0$, le potentiel E_5 du couple NiO_2/Ni_2O_3.

b) Établir la relation $E_5 = f(pH)$ et tracer la droite correspondante sur le diagramme.

c) Montrer que Ni_2O_3 se dismute en milieu acide et écrire la réaction de dismutation.

Calculer le pH (noté pH_d) à partir duquel Ni_2O_3 est instable.

d) Quel est le système rédox, faisant intervenir NiO_2, prépondérant pour $pH < pH_d$?

Donner l'expression de son potentiel E_6 pour une concentration de 10^{-2} mol · L^{-1} en Ni^{2+}. Tracer la droite $E_6 = f(pH)$ sur le diagramme.

4) Étude du diagramme

a) Préciser sur le diagramme $E = f(pH)$ relatif aux différents degrés d'oxydation du nickel, la nature de l'espèce prépondérante dans chaque domaine.

b) Montrer que la thermodynamique prévoit l'attaque du nickel par une solution acide de $pH = 0$. En fait, dans ces conditions, la corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas. Suggérer une interprétation.

c) L'eau oxygénée appartient à deux couples rédox :

H_2O_2/H_2O ($E = 1{,}78$ V à $pH = 0$) ;

O_2/H_2O_2 ($E = 0{,}68$ V à $pH = 0$).

Elle est métastable à l'abri de la lumière, mais se décompose rapidement en présence d'une faible quantité de Ni_2O_3. Justifier le rôle catalytique de Ni_2O_3 sur la décomposition de H_2O_2.

Données à 298 K :

Couples	Ni^{2+}/Ni	Ni_2O_3/Ni^{2+}
E^0/V	−0,24	1,74

$pK_s(Ni(OH)_2, s) = 16$.

Espèces	Ni_2O_3	NiO_2	H_2O
$\Delta_f G^0$/kJ · mol^{-1}	−469	−215	−237,2

Ex. 11 Le diagramme E-pH du silicium

On donne à 298 K, en solution aqueuse, les potentiels standard rédox de divers couples faisant intervenir uniquement $SiO_2(s)$, $SiO(s)$ et $Si(s)$. On se propose d'établir le diagramme potentiel standard apparent en fonction du pH. On rappelle que toute espèce a une activité égale à l'unité, à l'exception de H_3O^+.

a) Préciser les divers nombres d'oxydation des corps étudiés.

b) Écrire les demi-équations rédox en milieu acide et en déduire les expressions $E_i^0 = f_i(pH)$.

c) Tracer un diagramme et conclure quant à la stabilité ou la dismutation de l'hypothétique « SiO ».
En déduire le diagramme définitif.

d) En pratique, le silicium ne réagit pas en présence de dioxygène, d'eau ou des acides usuels.
Quelle raison peut-on y voir ?

e) Le silicium est seulement attaqué par l'acide fluorhydrique HF ($pK_a = 3{,}2$) pour conduire à l'ion hexafluorosilicate(IV) SiF_6^{2-} et au dihydrogène.
Écrire l'équation rédox d'oxydation du silicium par HF (à $pH = 0$), et calculer sa constante d'équilibre.

Données :

Couples	$SiO_2(s)/SiO(s)$	$SiO(s)/Si(s)$	$SiF_6^{2-}/Si(s)$
E^0/V	−0,97	−0,81	−1,20

(ESIM-PC)

Ex. 12 Le diagramme E-pH de l'uranium

On se limite aux espèces suivantes : $U^{3+}(aq)$, $U^{4+}(aq)$, $U(OH)_4(s)$, $UO_2(OH)_2(s)$ et $UO_2^{2+}(aq)$.

Données :

Couple	U^{4+}/U^{3+}	$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$
E^0/V	−0,52	0,27

$pK_{s_1}(UO_2(OH)_2, s) = 24$;

$pK_{s_2}(U(OH)_4, s) = 49$.

On prendra la concentration de toute espèce soluble contenant de l'uranium égale à 0,1 mol · L^{-1} dans son domaine de prédominance.

a) Chercher le pH de début de précipitation des deux hydroxydes insolubles.

b) Donner les équations $E = f(pH)$ correspondant aux couples :

$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$ et $U^{4+}(aq)/U^{3+}(aq)$.

c) À partir des données, calculer les valeurs des potentiels standard E_3^0, E_4^0, E_5^0 des couples suivants à $pH = 0$.

Couple (3) : $U(OH)_4(s)/U^{3+}$.

Couple (4) : $UO_2(OH)_2(s)/U(OH)_4(s)$.

Couple (5) : $UO_2^{2+}/U(OH)_4(s)$.

Copyrighted material

En déduire les équations $E = f(pH)$ correspondant à ces couples.

d) Tracer le diagramme $E = f(pH)$ pour $pH \leq 4$.
Les frontières seront tracées et les domaines de prédominance et d'existence clairement indiqués.

Ex. 13 Hydrométallurgie de l'uranium

Le minerai d'uranium est l'uranite $UO_2(s)$ ou la pechblende $U_3O_8(s)$. La lixiviation du minerai par l'acide sulfurique en présence de fer(III) permet d'obtenir le sulfate d'uranyle UO_2SO_4.

a) Quels sont les nombres d'oxydation entiers de l'uranium dans ces deux minerais ?

b) Quelle est l'équation bilan de la réaction de l'uranite sur le sulfate de fer(III) ?

c) Dans une solution aqueuse de U^{4+} à $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$, maintenu à $pH = 0$, on verse une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} à $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$.
Écrire l'équation bilan de la réaction, calculer sa constante.

d) On mélange : 25 mL de H_2SO_4 à $0{,}2\ mol \cdot L^{-1}$, 25 mL d'ions Fe^{3+} à $0{,}08\ mol \cdot L^{-1}$, 25 mL d'ions U^{4+} à $0{,}04\ mol \cdot L^{-1}$ et 25 mL d'eau.
Calculer les concentrations à l'équilibre. Quel est le potentiel E de la solution par rapport à l'ECS ?

Données :
$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}68\ V$ en milieu sulfurique ;
$E_{ECS} = 0{,}24\ V$.

Ex. 14 Utilisation du diagramme E-pH du vanadium

On étudie dans cette partie quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés. On fournit pour cela quelques données utiles et le tracé en milieu acide du diagramme simplifié : potentiel apparent $E = f(pH)$ du vanadium V(s) associé aux espèces solubles dans l'eau : V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+}, VO_2^+ (chacune à la concentration $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III), (IV).

On prendra : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0{,}06\ V$.

a) Donner les formules des hydroxydes (I), (II), (III), (IV). Compléter (en justifiant) le diagramme fourni en faisant figurer chaque espèce dans son domaine de prédominance.

b) Calculer les ordonnées des points A, B, C et G ; vérifier sur le graphe. Montrer que les droites (BE), (CF), (GI) et (HJ) sont parallèles.

c) On constate que l'hydroxyde correspondant à l'ion le plus oxydé est rouge brique.
Calculer son produit de solubilité K_s, ainsi que celui des trois autres hydroxydes.
On élève progressivement à $pH = 2{,}0$ le potentiel d'une solution d'ions V^{2+}. À partir de quel potentiel voit-on apparaître le précipité rouge brique ?

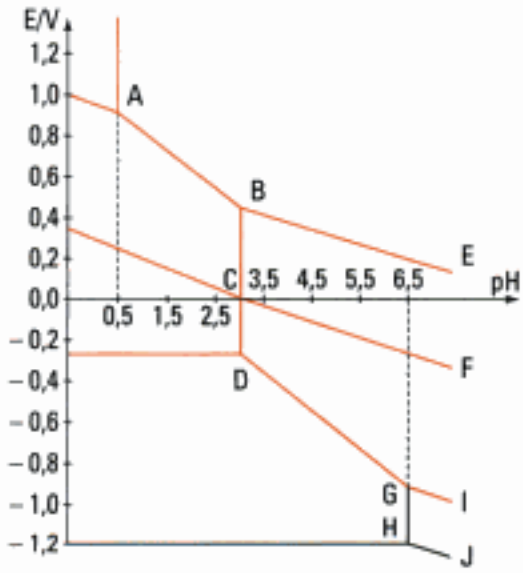
d) Les oxydes du vanadium (V_2O_x), correspondant aux hydroxydes (I), (II), (III), (IV), occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules (V_2O_x) des quatre oxydes : (I′), (II′), (III′), (IV′). Quel est le plus stable en présence d'eau ?

e) D'après le diagramme E-pH, le vanadium est-il un métal « noble » ?
Comment peut-on expliquer la quasi absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau, que vis-à-vis d'acide chlorhydrique dilué ?

f) L'hydroxyde correspondant à l'ion V^{2+} réagit directement sur l'eau, pourquoi ? Selon quelle réaction ? Trouve-t-on cet hydroxyde dans la nature ?

Données :

Couples	VO_2^+/VO^{2+}	VO^{2+}/V^{3+}
E^0/V	1,00	0,36
Couples	V^{3+}/V^{2+}	$V^{2+}/V(s)$
E^0/V	−0,25	−1,18



Copyrighted material

Hidden page

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces se suivent par ordre croissant de nombre d'oxydation quand le potentiel augmente à pH fixé.

Nombres d'oxydation du vanadium dans les différents oxydes :

Oxydes	V_2O_5	V_2O_4	VO	V_3O_5	V_2O_3
n.o. de V	+V	+IV	+II	+10/3	+III

En fait, V_3O_5 correspond à l'association $V_2O_3, \frac{1}{2} V_2O_4$.

Dans $H_2VO_4^-(aq)$, le nombre d'oxydation de V est +V, donc l'oxyde V_2O_5 n'est pas compris dans la liste, car il aurait une frontière acide-base à pH constant avec $H_2VO_4^-$.
Il reste donc les quatre oxydes : A (VO) ; B (V_2O_3) ; C (V_3O_5) ; D (V_2O_4).
***Bonne réponse* : d).**

Exercice 2

Si deux éléments ont le même nombre d'oxydation, ils forment un couple acide-base et ont une frontière verticale.

Dans VO^{2+}, le nombre d'oxydation de V est +IV, donc VO^{2+} et V_2O_4 forment un couple acide-base.
Équation d'échange protonique : $2\,VO^{2+} + 2\,H_2O = V_2O_4(s) + 4\,H^+$.

$K_R = \frac{[H^+]^4}{[VO^{2+}]^2}$; à pH = 5,2 : $[H_3O^+] = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$.

Sur la frontière entre une espèce soluble et un solide, il existe seulement un grain de solide, d'où $[VO^{2+}] = [V_{soluble}] = 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$.

$K_R = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})^4}{(10^{-6})^2} = 1,6 \cdot 10^{-9}$.

***Bonne réponse* : d).**

Exercice 3

B(s) : $V_2O_3(s)$. Écrivons la demi-équation d'échange électronique :

$$2\,H_2VO_4^- + 6\,H^+ + 4\,e^- = V_2O_3(s) + 5\,H_2O.$$

$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \log [H_2VO_4^-]^2 - 0,059 \times \frac{6}{4}\ pH$.

D'où la pente : $-0,059 \times \frac{6}{4} = -0,088\ 5\ V/pH$.

***Bonne réponse* : b).**

Copyrighted material

Exercices de niveau 1

Exercice 4

a)

Au pôle ⊖ : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Au pôle ⊕ : $2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$

Équation bilan : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{n=2} Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$.

b) Tous les composés constituant la pile sont dans leur état standard, donc $\mathcal{A}^0 = 2\mathcal{F}e^0$.

c) $\mathcal{A}^0 = -(\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)$.

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(Zn^{2+}) - \Delta_f H^0(Cu^{2+}) = -152{,}84 - 65{,}78 = -218{,}62\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$\Delta_r S^0 = S^0(Cu) + S^0(Zn^{2+}) - S^0(Zn) - S^0(Cu^{2+})$

$= 33{,}3 - 107{,}53 - 41{,}6 + 97{,}2 = -18{,}73\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\mathcal{A}^0(298) = -(-218\ 620 - 298 \cdot (-18{,}73)) = +213{,}04\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Avec $n = 2$ et $\mathcal{F} = 96\ 484\ C \cdot mol^{-1}$, on obtient $e^0 = \dfrac{\mathcal{A}^0}{2\mathcal{F}} = \dfrac{213\ 040}{2 \times 96\ 484}$;

d'où : $\mathbf{e^0 = 1{,}104\ V}$.

Exercice 5

a)

Au pôle ⊖ : $(Ag(s) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + e^-) \times 2$

Au pôle ⊕ : $Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg(\ell) + 2\,Cl^-(aq)$

Équation bilan : $Hg_2Cl_2(s) + 2\,Ag(s) \xrightarrow{n=2} 2\,AgCl(s) + 2\,Hg(\ell)$

b) Nous constatons que toutes les espèces intervenant dans cette équation sont dans leur état standard. Donc la f.e.m. de cette pile est sa f.e.m. standard e^0 :

$$e^0 = E^{0\oplus} - E^{0\ominus} = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) - E^0(AgCl/Ag)\ ;$$

d'où : $\mathbf{e^0 = 0{,}268\ 0 - 0{,}222\ 2 = 0{,}045\ 8\ V}$.

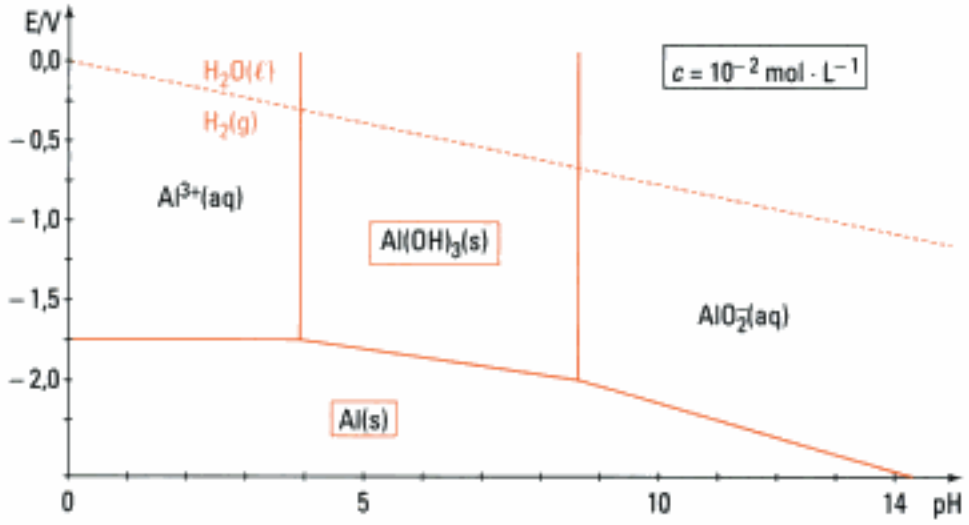
c) La connaissance de e^0 et de $\dfrac{de^0}{dT}$ nous permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques standard associées à la réaction de la pile.

$\mathcal{A}^0 = -\mathbf{\Delta_r G^0} = n\mathcal{F}e^0 = 2 \times 96\ 484 \times 0{,}045\ 8 = \mathbf{8\ 838\ J \cdot mol^{-1}}$.

$\mathbf{\Delta_r S^0} = n\mathcal{F}\dfrac{de^0}{dT} = 2 \times 96\ 484 \times 0{,}338 \cdot 10^{-3} = \mathbf{65{,}2\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Copyrighted material

Hidden page



Exercice 7

a) Une espèce est thermodynamiquement stable dans l'eau si elle a une partie de son domaine d'existence ou de prédominance commun avec celui de l'eau.

Stables dans l'eau : $Cr_2O_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; Cr^{3+} et $Cr_2O_3(s)$.

Instables dans l'eau à tout pH : Cr^{2+} et $Cr(s)$.

b) Équation bilan : $2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O = Cr_2O_3(s) + 6\,H^+$.

$$\mathbf{K_R} = \frac{[H^+]^6}{[Cr^{3+}]^2} = \frac{(10^{-2,7})^6}{1^2} = \mathbf{6,3 \cdot 10^{-17}}.$$

c) $2\,CrO_4^{2-} + 10\,H^+ + 6\,e^- = Cr_2O_3(s) + 5\,H_2O$; pente : $-0,059 \times \frac{10}{6} = \mathbf{-0,098\ 3\ V/pH}$.

$Cr_2O_3(s) + 6\,H^+ + 2\,e^- = 2\,Cr^{2+} + 3\,H_2O$; pente : $-0,059 \times \frac{6}{2} = \mathbf{-0,177\ V/pH}$.

d) Il s'agit du phénomène de **passivation** : il est dû à la formation, à la surface du métal, d'une fine couche protectrice et imperméable de $Cr_2O_3(s)$.

Exercice 8

a) $Fe(s) + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$: **dégagement de dihydrogène.**

En milieu basique, le fer est **passivé** très rapidement avant qu'une attaque importante ait lieu : on n'observe rien.

$Fe(OH)_2(s)$ est transformé en $Fe(OH)_3(s)$ par le dioxygène dissous :

$$\begin{array}{lll} Fe(OH)_2(s) + H_2O & = Fe(OH)_3(s) + H^+ + e^- & \times 4 \\ O_2(aq) + 4\,H^+ + 4\,e^- & = 2\,H_2O & \times 1 \\ \hline 4\,\underbrace{Fe(OH)_2(s)}_{\text{vert}} + 2\,H_2O + O_2(aq) & \rightarrow 4\,\underbrace{Fe(OH)_3(s)}_{\text{rouille}}. & \end{array}$$

b) À pH = 1 :

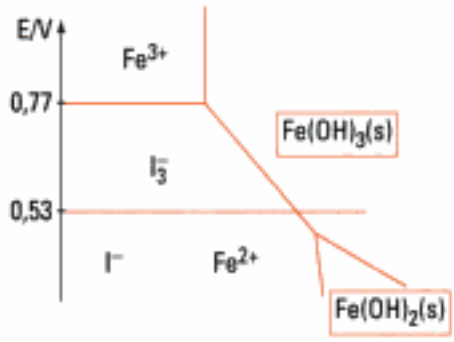
$$\begin{array}{lll} Fe^{3+} + e^- & = Fe^{2+} & \times 2 \\ Cu(s) & = Cu^{2+} + 2\,e^- & \times 1 \\ \hline 2\,Fe^{3+}(aq) + Cu(s) & \rightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + Cu^{2+}(aq). & \end{array}$$

Copyrighted material

Par addition d'ions OH^-, on obtient un précipité bleuâtre $Cu(OH)_2$ et non pas rouille $Fe(OH)_3$, il n'y a donc pas d'ions Fe^{3+}. Pour caractériser Fe^{2+}, on rajoute un peu d'orthophénantroline qui donne une couleur rouge profond à la solution (formation d'un complexe $[Fe\text{–}ophen]^{3+}$).

Le **décapage** des plaques portant des composants électroniques est une application pratique.

c)



d) $2\,Fe^{3+} + 3\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_3^-$.

e) On obtient $\mathbf{Fe(OH)_2(s)}$.

En milieu légèrement basique, $Fe(OH)_2$ peut réduire I_3^- :

$$2\,Fe(OH)_2(s) + I_3^- + 2\,OH^- \rightarrow 2\,Fe(OH)_3(s) + 3\,I^-.$$

Exercice 9

a) Sur la frontière entre une espèce soluble et un solide, il existe seulement un grain de solide, d'où $[Hg^{2+}] = [Hg_{soluble}] = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

$K_s = [Hg^{2+}][OH^-]^2$;

$K_s = 10^{-25,4}$, d'où $\mathbf{(pH)_{lim} = 2,3}$.

b) Nous prenons comme convention de frontière, l'égalité des concentrations atomiques en éléments.

- **Couple $Hg_2^{2+}/Hg(\ell)$:**

$$Hg_2^{2+} + 2\,e^- = 2\,Hg(\ell).$$

Sur la frontière : $2\,[Hg_2^{2+}] = 10^{-2} \Rightarrow [Hg_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

$$\mathbf{E_1} = 0,79 + \frac{0,059}{2}\log[Hg_2^{2+}] = \mathbf{0,722\ V}.$$

- **Couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} ; pH $\leqslant$ 2,3.**

Sur la frontière : $\begin{cases} [Hg^{2+}] = 2\,[Hg_2^{2+}] \\ [Hg^{2+}] + 2\,[Hg_2^{2+}] = 10^{-2}, \end{cases}$

soit : $[Hg_2^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$; $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

$$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg_2^{2+}\ ;$$

$$\mathbf{E_2} = 0,91 + \frac{0,059}{2}\,\frac{\log[Hg_2^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]} = \mathbf{0,851\ V}.$$

- **Couple $HgO(s)/Hg_2^{2+}$; pH $\geqslant$ 2,3.**

Sur la frontière : $[Hg_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

Copyrighted material

$$2\,HgO + 4\,H^+ + 2\,e^- = Hg_2^{2+} + 2\,H_2O\,;$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[Hg_2^{2+}]} - 0{,}059 \times 2 \times pH\,.$$

Par continuité à $pH = 2{,}3$; $E_2 = E_3$, d'où $E_3^0 = 1{,}054$ V ;

d'où, pour **pH ≥ 2,3** : $\mathbf{E_3 = 1{,}122 - 0{,}118\ pH}$ (en V).

c) La frontière E_3 coupe la frontière E_1 pour $pH = 3{,}39 \approx 3{,}4$. Au-delà de $pH = 3{,}4$, il faut considérer le couple $HgO(s)/Hg(\ell)$ car les ions Hg_2^{2+} se dismutent pour des valeurs de pH supérieures à 3,4.

• **Couple $HgO(s)/Hg(\ell)$:**

$$HgO(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = Hg(\ell) + H_2O\,.$$

$E_4 = E_4^0 - 0{,}059\ pH$. Par continuité à $pH = 3{,}4$: $E_1 = E_3 = E_4$, on obtient :

$$\mathbf{pH \geqslant 3{,}4\ :\ E_4 = 0{,}922 - 0{,}059pH}\ \text{(en V)}.$$

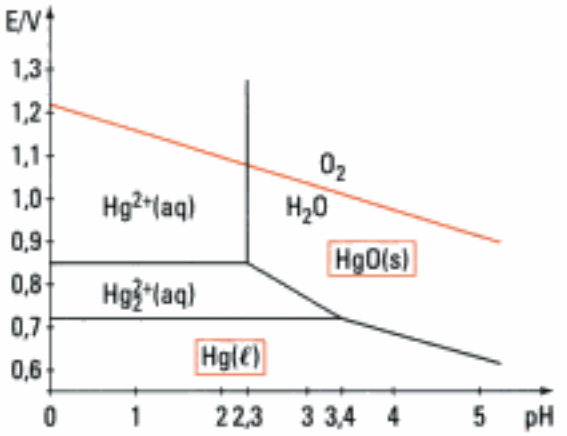
d) Diagramme E-pH du mercure

Les droites relatives aux couples de l'eau sont :

– couple O_2/H_2O : $E_5 = 1{,}23 - 0{,}059\ pH$;

– couple H^+/H_2 : $E_6 = -0{,}059\ pH$.

Toutes les espèces du mercure sont contenues dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.



e) Pas d'attaque d'une eau désaérée.

Une eau aérée (O_2 dissous) oxyde $Hg(\ell)$ en Hg^{2+} ($pH < 2$) et en $HgO(s)$ ($pH > 2{,}5$).

f) Quel que soit le pH, l'acide nitrique oxyde le mercure en Hg^{2+}.

Exemple, à $pH < 2$: $2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 3\,Hg(\ell) \rightarrow 2\,NO(g) + 4\,H_2O + 3\,Hg^{2+}$.

Exercice 10

1) a) $Ni(OH)_2(s) = Ni^{2+} + 2\,OH^-$; $K_s = 10^{-16} = [Ni^{2+}][OH^-]^2$.

À partir d'une solution de Ni^{2+} à 10^{-2} mol · L^{-1}, le premier grain de précipité apparaît quand $[OH^-] = \left(\frac{K_s}{[Ni^{2+}]}\right)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}, soit : $(pH)_{lim} = 7$.

b) • **Couple $Ni^{2+}(aq)/Ni(s)$**

$E_1 = -0{,}24 + \frac{0{,}059}{2}\log[Ni^{2+}]$. Sur la frontière : $[Ni^{2+}] = 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

$$\mathbf{E_1 = -0{,}30\ V\ ;\ pH < 7}\,.$$

• **Couple $Ni(OH)_2(s)/Ni(s)$ pour pH > 7**

$Ni(OH)_2(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = Ni(s) + 2\,H_2O$.

$E_2 = E_2^0 - 0{,}059\ pH$.

Copyrighted material

On obtient E_2^0 par continuité : à $pH = 7$, $E_1 = E_2$.

$-0{,}3 = E_2^0 - 0{,}059 \times 7 \Rightarrow E_2^0 = 0{,}113$ V.

$$\mathbf{E_2 = 0{,}113 - 0{,}059\ pH\ ;\ pH > 7}.$$

2) a) • **Couple $Ni_2O_3(s)/Ni^{2+}(aq)$**

$Ni_2O_3(s) + 6\,H^+ + 2\,e^- = 2\,Ni^{2+}(aq) + 3\,H_2O$.

$E_3 = 1{,}74 - 0{,}059 \times \frac{6}{2} \times pH + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1}{[Ni^{2+}]^2}$.

Sur la frontière : $[Ni^{2+}] = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

$$\mathbf{E_3 = 1{,}858 - 0{,}177\ pH\ ;\ pH < 7}.$$

• **Couple $Ni_2O_3(s)/Ni(OH)_2(s)$** :

$Ni_2O_3(s) + H_2O + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,Ni(OH)_2(s)$.

$E_4 = E_4^0 - 0{,}059\ pH$. On obtient E_4^0 par continuité : à $pH = 7$, $E_3 = E_4$.

$1{,}858 - 0{,}177 \times 7 = E_4^0 - 0{,}059 \times 7 \Rightarrow E_4^0 = 1{,}03$ V.

$$\mathbf{E_4 = 1{,}03 - 0{,}059\ pH\ ;\ pH > 7}.$$

b) Voir le diagramme.

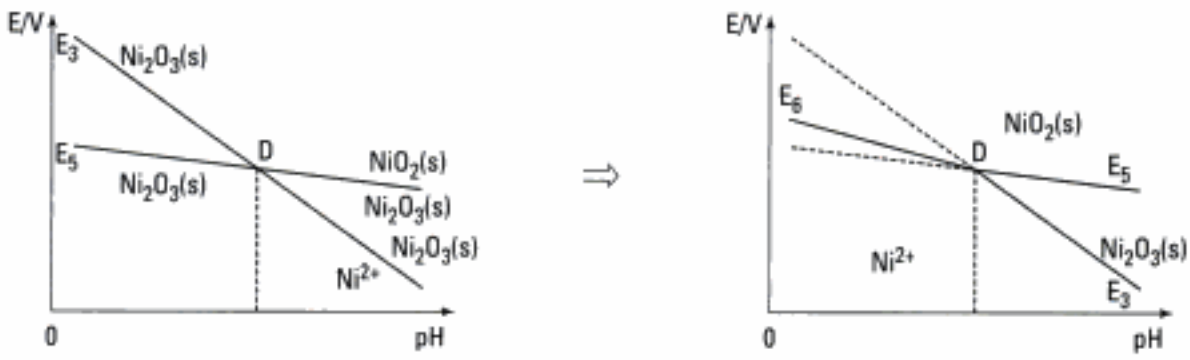
3) a) • **Couple $NiO_2(s)/Ni_2O_3(s)$**

$2\,NiO_2(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = Ni_2O_3(s) + H_2O$.

$E_5^0 = -\frac{1}{2\mathcal{F}}\,(\Delta_f G^0(Ni_2O_3) + \Delta_f G^0(H_2O) - 2\Delta_f G^0(NiO_2)) = 1{,}43$ V/ESH.

b) $\mathbf{E_5 = 1{,}43 - 0{,}059\ pH}$.

c)



Lorsque deux frontières se coupent, cela signifie qu'il se produit une réaction de dismutation.

Les deux droites frontières E_3 et E_5 se coupent au point D.

Pour $pH < pH_D$, $Ni_2O_3(s)$ est à la fois l'oxydant le plus fort **et** le réducteur le plus fort, donc $Ni_2O_3(s)$ se dismute :

$$Ni_2O_3(s) + 2\,H^+ \rightarrow Ni^{2+} + NiO_2(s) + H_2O.$$

$E_3 = E_5 \Leftrightarrow 1{,}43 - 0{,}059\ pH_D = 1{,}858 - 0{,}177\ pH_D$: $\mathbf{pH_D = 3{,}6}$.

Pour $pH < pH_D = 3{,}6$; on tient compte du couple $NiO_2(s)/Ni^{2+}(aq)$.

d) Couple $NiO_2(s)/Ni^+(aq)$:

$NiO_2(s) + 4\,H^+ + 2\,e^- = Ni^{2+} + 2\,H_2O$; $E_6 = E_6^0 - 0{,}059 \times \frac{4}{2}\ pH + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1}{[Ni^{2+}]}$.

Sur la frontière : $[Ni^{2+}] = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

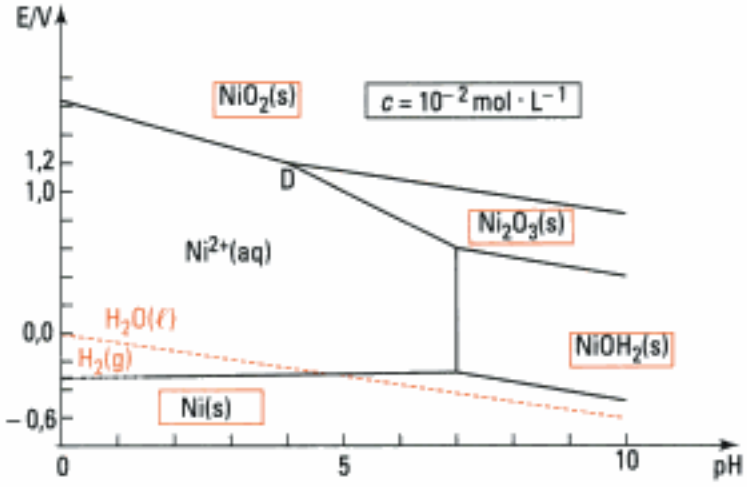
Copyrighted material

$E_6 = E_6^0 - 0{,}118\ pH + 0{,}059$ (en V). On obtient E_6^0 par continuité ; à $pH = 3{,}6$: $E_6 = E_5 = E_3$.

$E_6^0 - 0{,}118 \times 3{,}6 + 0{,}059 = 1{,}43 - 0{,}059 \times 3{,}6 \Rightarrow E_6^0 = 1{,}583$ V/ESH.

$$\mathbf{E_6 = 1{,}64 - 0{,}118\ pH\ ;\ pH < 3{,}6}.$$

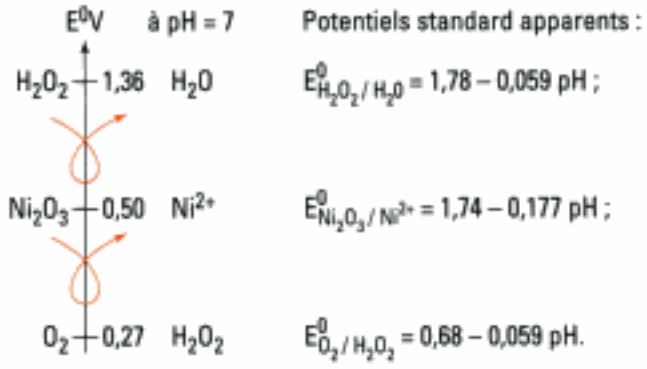
Allure du diagramme simplifié du nickel :



4) a) Voir schéma : les domaines d'existence des différents solides sont indiqués, ainsi que le domaine de prédominance de l'ion Ni^{2+}.

b) En milieu très acide ($pH \approx 0$), le nickel devrait réduire l'eau. Si cette corrosion ne se produit pas c'est qu'elle est cinétiquement défavorisée.

c)



Il s'agit d'une catalyse d'oxydoréduction : on remplace une réaction cinétiquement lente :

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}\ O_2$, par deux réactions rapides :

$$\begin{array}{lcl} Ni_2O_3(s) + H_2O_2 + 4\,H^+ & \rightarrow & 2\,Ni^{2+} + 3\,H_2O + O_2 \\ 2\,Ni^{2+} + H_2O_2 + H_2O & \rightarrow & Ni_2O_3(s) + 4\,H^+ \\ \hline 2\,H_2O_2 & \rightarrow & 2\,H_2O + O_2 \end{array}$$

Exercice 11

a)

Composé	Si	SiO	SiO_2
n.o. du Si	0	+ II	+ IV

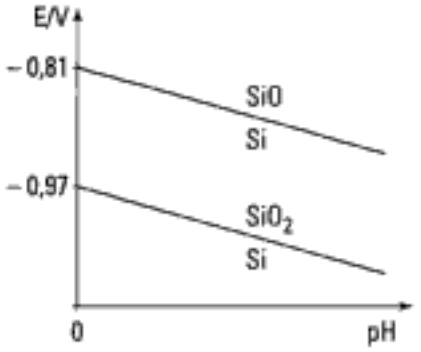
b) • **Couple SiO/Si** : $SiO(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = Si(s) + H_2O$.

Copyrighted material

$$\mathbf{E_1 = -0{,}81 - 0{,}059\ pH}\ \text{(en V)}.$$

• **Couple SiO_2/SiO** : $SiO_2(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = SiO(s) + H_2O$.

$$\mathbf{E_2 = -0{,}97 - 0{,}059\ pH}\ \text{(en V)}.$$



c) Quel que soit le pH, $SiO(s)$ se dismute en $Si(s)$ et $SiO_2(s)$. Il faut donc envisager uniquement le couple $SiO_2(s)/Si(s)$: E_3^0 .

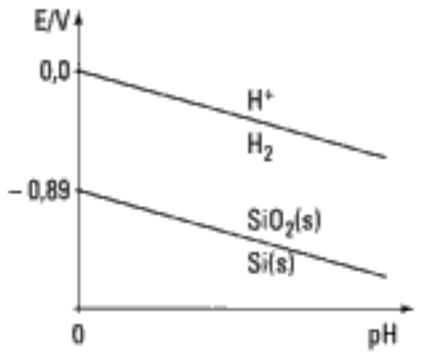
Calcul de E_3^0 :

$$\begin{array}{lcll} SiO_2 + 2\,H^+ + e^- & = & SiO(s) + H_2O & \Delta_r G_2^0 = -2\mathcal{F} \times (-0{,}97) \\ SiO + 2\,H^+ + 2\,e^- & = & Si + H_2O & \Delta_r G_1^0 = -2\mathcal{F} \times (-0{,}81) \\ \hline SiO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- & = & Si + 2\,H_2O & \Delta_r G_3^0 = -4\mathcal{F} \times E_3^0 \end{array}$$

d'où : $$E_3^0 = \frac{2 \times 0{,}97 + 2 \times 0{,}81}{-4} = -0{,}89\ V\ .$$

• **Couple $SiO_2(s)/Si(s)$** : $E_3 = -0{,}89 - 0{,}059\ pH$ (en V).

Diagramme potentiel-pH du silicium :



d) Le silicium est passivé par une couche de $SiO_2(s)$.

e)

$$\begin{array}{lcll} 2\,HF + 2\,e^- & = & H_2 + 2\,F^- & \times 2 \\ Si + 6\,F^- & = & SiF_6^{2-} + 4\,e^- & \\ \hline Si(s) + 4\,HF + F^- & \underset{n=4}{\rightarrow} & SiF_6^{2-} + 2\,H_2(g) & ;\ K_R \end{array}$$

Calcul du potentiel standard du couple HF/H_2 :

$$\begin{array}{lcll} HF & = & H^+ + F^- & ; \quad -RT \ln K_a \\ H^+ + e^- & = & \frac{1}{2}\,H_2 & ; \quad 0 \\ \hline HF + e^- & = & \frac{1}{2}\,H_2 + F^- & ; \quad -1\mathcal{F} \times E^0 \end{array}$$

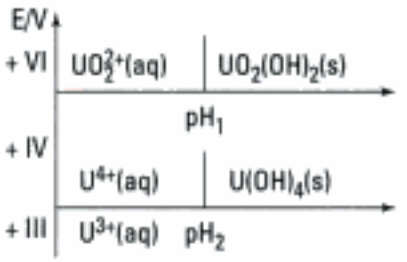
Copyrighted material

donc $-1\mathcal{F} \times E^0 = -RT \ln K_a$, d'où : $E^0 = -0{,}189$ V

$$\log K_R = \frac{4}{0{,}059}\,(E^0_{HF/H_2} - E^0_{SiF_6^{2-}/Si}) = \frac{4}{0{,}059}\,(-0{,}189 + 1{,}2) = 68{,}5\,.$$

Exercice 12

Nombres d'oxydation de l'uranium dans ces différents composés :



a) • $UO_2(OH)_2(s) = UO_2^{2+} + 2\,OH^-$;

$K_{s_1} = [UO_2^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-24}$.

Sur la frontière : $[UO_2^{2+}] = c = 0{,}1$ mol · L^{-1}.

D'où : $[OH^-] = \left(\dfrac{K_{s_1}}{c}\right)^{1/2} \Rightarrow \mathbf{pH_1 = 2{,}5}$.

• $U(OH)_4(s) = U^{4+} + 4\,OH^-$; $K_{s_2} = [U^{4+}][OH^-]^4 = 10^{-49}$.

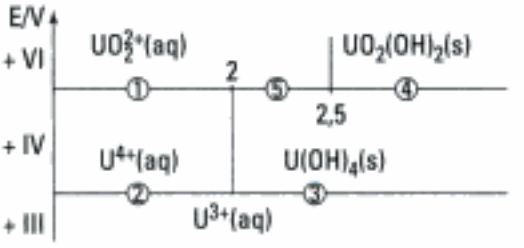
Sur la frontière : $[U^{4+}] = c = 0{,}1$ mol · L^{-1}. D'où : $[OH^-] = \left(\dfrac{K_{s_2}}{c}\right)^{1/4} \Rightarrow \mathbf{pH_2 = 2}$.

b) • **Couple UO_2^{2+}/U^{4+}** : $UO_2^{2+} + 2\,e^- + 4\,H^+ = U^{4+} + 2\,H_2O$.

$$\mathbf{0 < pH < 2\ ;\ E_1 = 0{,}27 - 0{,}118\ pH}\ \text{(en V)}.$$

• **Couple U^{4+}/U^{3+}** : $U^{4+} + e^- = U^3$. $\mathbf{0 < pH < 2\ ;\ E_2 = -0{,}52\ V}$.

c) Allure du diagramme E-pH :



• **Couple**

$U(OH)_4(s)/U^{3+}(aq)$: $U(OH)_4(s) + 4\,H^+ + e^- = U^{3+} + 4\,H_2O$.

$E_3 = E_3^0 - 0{,}059 \times 4\ pH + 0{,}059 \log \dfrac{1}{[U^{3+}]}$. Sur la frontière : $[U^{3+}] = 0{,}1$ mol · L^{-1}.

Par continuité à pH = 2 où $E_2 = E_3$, on obtient :

$$-0{,}52 = E_3^0 - 0{,}236 \times 2 + 0{,}059 \log \frac{1}{0{,}1} \Rightarrow E_3^0 = -0{,}107\ V.$$

$$\mathbf{pH > 2\ ;\ E_3 = -0{,}048 - 0{,}236\ pH}\ \text{(en V)}.$$

• **Couple $UO_2^{2+}(aq)/U(OH)_4(s)$** : $UO_2^{2+}(aq) + 2\,H_2O + 2\,e^- = U(OH)_4(s)$.

$E_5 = E_5^0 + \dfrac{0{,}059}{2} \log [UO_2^{2+}]$. Sur la frontière : $[UO_2^{2+}] = c = 0{,}1$ mol · L^{-1}.

Par continuité à pH = 2 où $E_1 = E_5$ on obtient : $0{,}27 - 0{,}118 \times 2 = E_5^0 + 0{,}029\ 5 \log 0{,}1$.

$E_5^0 = 0{,}064$ V, donc : $\mathbf{2 < pH < 2{,}5\ ;\ E_5 = 0{,}034\ V}$.

• **Couple $UO_2(OH)_2(s)/U(OH)_4(s)$** : $UO_2(OH)_2(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = U(OH)_4(s)$.

Copyrighted material

Hidden page

d)	U^{4+}	+ $2\,Fe^{3+}$	+ $2\,H_2O$	→ $2\,Fe^{2+}$	+ UO_2^{2+}	+ $4\,H^+$
État initial/mol :	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$		0	0	0,01
État final/mol :	ε	2ε		$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	0,014

Concentrations à l'équilibre : V = 100 mL, d'où :

$$[\mathbf{Fe^{2+}} = \mathbf{0{,}02\ mol \cdot L^{-1}}\ ;\quad [\mathbf{UO_2^{2+}}] = \mathbf{0{,}01\ mol \cdot L^{-1}}\ ;\quad [\mathbf{H^+}] = \mathbf{0{,}14\ mol \cdot L^{-1}}.$$

$$[\mathbf{Fe^{3+}}] = \mathbf{2[U^{4+}] = 2c}\ \textbf{(très petit)}.$$

$$K_R = 7{,}9 \cdot 10^{13} = \frac{[Fe^{2+}]^2[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}][Fe^{3+}]^2} = \frac{0{,}02^2 \times 0{,}01 \times 0{,}14^4}{c \times 4c^2} \Rightarrow c = 1{,}7 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}\ ;$$

soit : $[\mathbf{Fe^{3+}}] = \mathbf{3{,}4 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}}$ **et** $[\mathbf{U^{4+}}] = \mathbf{1{,}7 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Le potentiel est donné par l'un ou l'autre couple.

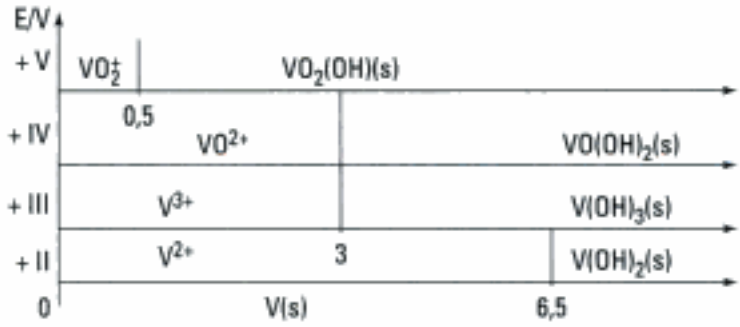
$$E_{Pt} = 0{,}68 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}68 + 0{,}059 \log \frac{3{,}4 \cdot 10^8}{0{,}02} = 0{,}34\ V.$$

$$\mathbf{E_{Pt} \approx 0{,}10\ V/ECS}.$$

Exercice 14

Plus le potentiel augmente dans un diagramme E-pH et plus on trouve des espèces aux nombres d'oxydation élevés.

a) Allure du diagramme du vanadium :



Les domaines d'existence et de prédominance des différentes espèces contenant l'élément vanadium sont précisés sur le diagramme ci-après.

b) • **Ordonnée du point A** : A appartient à la frontière VO_2^+/VO^{2+} pour $pH_A = 0{,}5$.

$VO_2^+ + 2\,H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$;

$$E = 1{,}00 - 0{,}12\ pH \Rightarrow \mathbf{E_A = 0{,}94\ V}.$$

• **Ordonnée du point B** : B appartient à la frontière $VO_2(OH)(s)/VO^{2+}$.

$VO_2(OH)(s) + 3\,H^+ + e^- = VO^{2+} + 2\,H_2O$; $E = E^0 - 0{,}18\ pH + 0{,}06 \log \frac{1}{c}$.

Par continuité, à pH = 0,5 :

$0{,}94 = E^0 - 0{,}18 \times 0{,}5 + 0{,}06 \log 10 \Rightarrow E^0 = 0{,}97\ V$, soit : $E = 1{,}03 - 0{,}18\ pH$.

$$\mathbf{pH_B = 3 \Rightarrow E_B = 0{,}49\ V}.$$

• **Ordonnée du point C** : C appartient à la frontière VO^{2+}/V^{3+} pour $pH_C = 3$.

$VO^{2+} + 2\,H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$; $E = 0{,}36 - 0{,}12\ pH$.

$$pH_C = 3 \Rightarrow \mathbf{E_C = 0{,}00\ V}.$$

Copyrighted material

• **Ordonnée du point G.**

On calcule d'abord l'ordonnée du point D (couple V^{3+}/V^{2+}) : $E_D = E^0_{V^{3+}/V^{2+}} = -0{,}25$ V.

G est sur la frontière du couple $V(OH)_3(s)/V^{2+}$.

$V(OH)_3(s) + 3\,H^+ + e^- = V^{2+}(aq) + 3\,H_2O$; $E = E^0 - 0{,}18\ pH + 0{,}06 \log \dfrac{1}{[V^{2+}]}$.

Sur la frontière : $[V^{2+}] = 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$.

Par continuité, à $pH = 3$: $-0{,}25 = E^0 - 0{,}18 \times 3 + 0{,}06 \log \dfrac{1}{0{,}1} \Rightarrow E^0 = 0{,}23$ V, soit :

$E = 0{,}29 - 0{,}18\ pH$.

$$pH_G = 6{,}5 \Rightarrow \mathbf{E_G = -0{,}88\ V}.$$

• **Couple $VO_2(OH)(s)/VO(OH)_2(s)$:**

$VO_2(OH)(s) + H^+ + e^- = VO(OH)_2(s)$; $E = \text{constante} - 0{,}06\ pH$: (BE).

• **Couple $VO(OH)_2(s)/V(OH)_3(s)$:**

$VO(OH)_2(s) + H^+ + e^- = V(OH)_3(s)$; $E = \text{constante} - 0{,}06\ pH$: (CF).

• **Couple $V(OH)_3(s)/V(OH)_2(s)$:**

$V(OH)_3(s) + H^+ + e^- = V(OH)_2 + H_2O$; $E = \text{constante} - 0{,}06\ pH$: (GI).

• **Couple $V(OH)_2(s)/V(s)$:**

$V(OH)_2(s) + 2\,H^+ + e^- = V(s) + 2\,H_2O$; $E = \text{constante} - 0{,}06\ pH$: (HJ).

Les quatre demi-droites (BE), (CF), (GI) et (HJ) sont parallèles.

c) À $pH = 0{,}5$, apparaît le premier grain de $VO_2(OH)(s)$ à partir d'une solution de VO_2^+ à $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$.

$VO_2(OH)(s) = VO_2^+ + OH^-$; $K_{s_4} = 0{,}1 \times 10^{-14+0{,}5} = 3{,}16 \cdot 10^{-15}$.

$VO(OH)_2(s) = VO^{2+} + 2\,OH^-$; $K_{s_3} = 0{,}1 \times (10^{-14+3})^2 = 1 \cdot 10^{-23}$.

$V(OH)_3(s) = V^{3+} + + 3\,OH^-$; $K_{s_2} = 0{,}1 \times (10^{-14+3})^3 = 1 \cdot 10^{-34}$.

$V(OH)_2(s) = V^{2+} + + 2\,OH^-$; $K_{s_1} = 0{,}1 \times (10^{-14+6{,}5})^2 = 1 \cdot 10^{-16}$.

$VO_2(OH)(s)$ apparaît quand la verticale $pH = 2$ rencontre le segment AB.

Équation de AB : $E = 1{,}03 - 0{,}18\ pH \Rightarrow pH = 2$, soit : $\mathbf{E = 0{,}67\ V}$.

d) V_2O_2, V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5.

Le domaine d'existence de $\mathbf{V_2O_4}$ est entièrement situé dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau ; c'est l'oxyde le plus stable en présence d'eau.

e) Un métal noble est un métal que l'on trouve à l'état natif dans la nature.

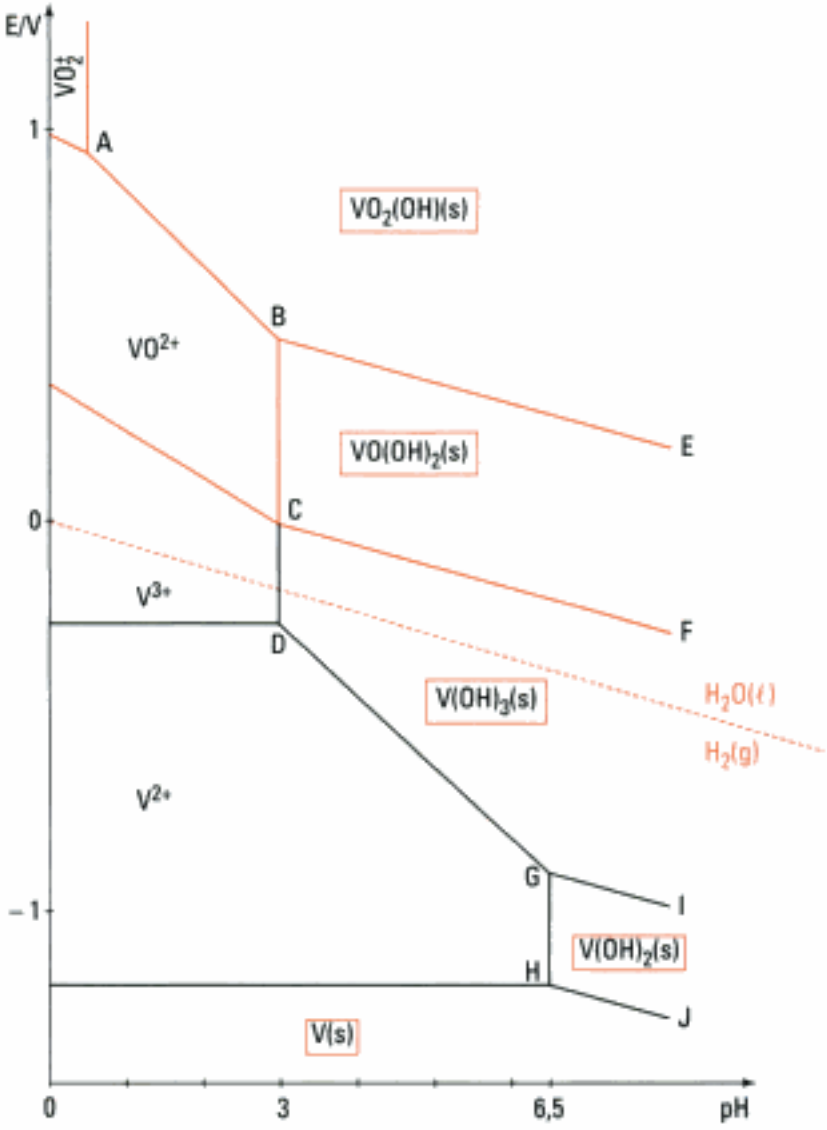
Le vanadium n'est **pas un métal noble**, c'est un métal très réducteur mais sur lequel la surtension de dégagement de dihydrogène H_2 (*cf.* chapitre 10) est très importante et H_2 ne se forme pas par action de l'acide chlorhydrique HCl dilué sur du vanadium V solide.

f) $V(OH)_2(s)$ et H_2O ont des domaines d'existence **disjoints** :

$$V(OH)_2(s) + H_2O \rightarrow V(OH)_3(s) + \frac{1}{2}\,H_2(g).$$

$V(OH)_2(s)$ **n'existe pas** dans la nature.

Copyrighted material



Copyrighted material

CHAPITRE

7 Phénomènes de corrosion (⇨MP)

Introduction

La corrosion des métaux est une réaction thermodynamiquement spontanée qui pose de graves problèmes tant sur le plan économique qu'industriel, en particulier la corrosion du fer : il s'agit en effet du métal le plus employé dans l'industrie sous la forme de fontes ou d'aciers. On estime à l'heure actuelle que 20 % de la production mondiale d'acier sert à remplacer les installations corrodées, à l'état de rouille $Fe_2O_3, x\,H_2O$.
Nous allons dans ce chapitre examiner les causes de la corrosion et proposer certaines solutions pour la réduire.

Plan du chapitre 7

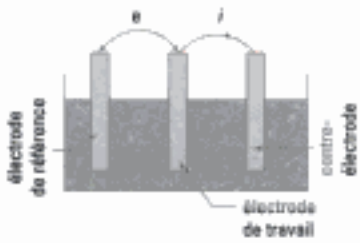
A. Courbes intensité-potentiel 198
1. Cinétique des réactions électrochimiques 198
2. Montage expérimental 199
3. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique 199
4. Les courbes obtenues 200
B. Phénomènes de corrosion 202
1. Corrosion chimique 202
2. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel 204
3. Corrosion électrochimique 205
4. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel 206
C. Protection contre la corrosion 207
1. Protection cathodique 207
2. Protection par revêtement 209
Méthodes
L'essentiel ; mise en œuvre 210
Énoncés des exercices 214
Indications 215
Solutions des exercices 216

Copyright material

Hidden page

1. En fait, dans un montage actuel, on utilise un potensiostat qui permet de fixer la d.d.p. entre l'électrode de travail et l'électrode au calomel saturé (ECS).

2. Le rôle de la contre-électrode est de permettre la circulation du courant d'électrolyse. Schématiquement :



3. Il se produit en fait une microélectrolyse sur les deux électrodes (contre-électrode et électrode de travail) et on suppose que la concentration de la solution n'est pas modifiée au cours de l'opération.

4. On peut aussi réaliser des cycles au cours desquels la tension varie entre $-U_{max}$ et $+U_{max}$.

5. Nous négligeons volontairement :
– les réactions chimiques (complexation, échange de protons) intervenant avant ou après le transfert d'électrons ;
– les réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption, ainsi que la formation des cristaux.

A.2. Montage expérimental

On utilise le montage à trois électrodes[1] de la figure 1. La d.d.p. nécessaire à l'électrolyse est fournie par le générateur extérieur ① de f.e.m. variable. L'intensité du courant d'électrolyse est mesurée grâce à l'ampèremètre ②. La cuve d'électrolyse ③ contient la solution électrolytique ④ dans laquelle plongent trois électrodes : électrode de travail ⑤ dont on mesure le potentiel E par rapport à une électrode de référence au calomel ⑥ à l'aide d'un volt-mètre ⑦ ; l'électrolyse se produit entre la contre-électrode[2] ⑧ et l'électrode de travail ⑤.

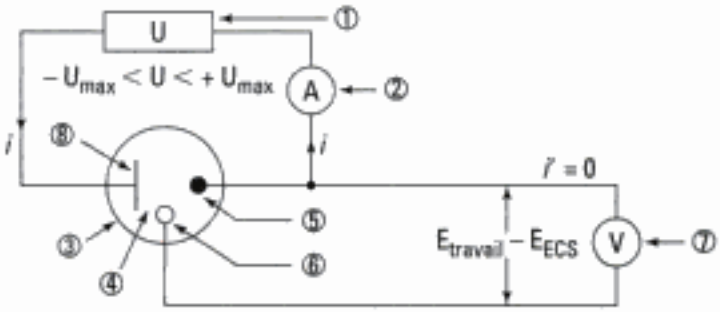


Fig. 1 – Montage à trois électrodes permettant de tracer point par point une courbe intensité-potentiel.

Du point de vue expérimental[3], l'asservissement en tension (la d.d.p. est fixée) fait varier le potentiel de l'électrode de travail d'une valeur positive vers une valeur négative[4], ce qui fait que sur l'électrode de travail se produisent successivement des demi-réactions d'oxydation puis de réduction.

A.3. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique

Au voisinage d'une électrode, on peut schématiser[5] la solution grâce à la figure 2 :

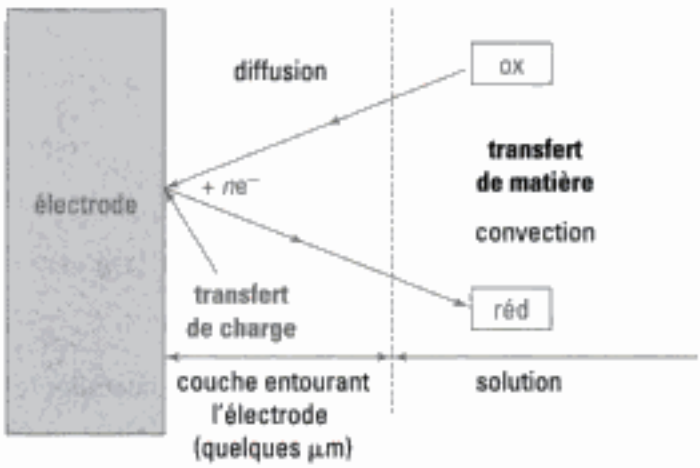


Fig. 2 – Étapes de la réaction : ox + ne^- → réd .

Nous distinguons :
– la solution dans laquelle le potentiel est constant et où il y a **transfert de matière** ;
– la couche entourant l'électrode dans laquelle existe un gradient de potentiel ; cette double couche est appelée la double couche de Helmholtz.

A.3.1 – Le transfert de matière

Au sein de la solution, le transfert de matière est assuré par trois phénomènes principaux.

Copyrighted material

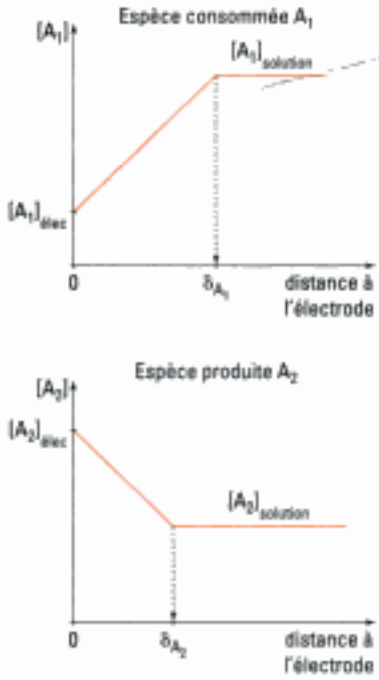


Fig. 3 – Variations des concentrations des espèces électroactives pour un régime stationnaire de la réaction :

$$A_1 + ne^- \rightarrow A_2 .$$

- **La diffusion** : elle correspond au déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés et satisfait à la loi de Fick.

Elle assure le renouvellement en espèce électroactive au voisinage de l'électrode.

- **La migration** : il s'agit simplement d'un déplacement des ions sous l'action d'un champ électrique.
- **La convection** : agitation mécanique de la solution pour l'homogénéiser en permanence.

Le transfert de matière se traduit par une variation des concentrations au voisinage de l'éléctrode (fig. 3)

A.3.2 – Le transfert de charge

Le transfert de charge est assuré au contact électrode-solution. Il se traduit par une perte d'électrons de l'électrode lors d'une réduction, ou par un gain d'électrons de l'électrode lors d'une oxydation.

Rappelons que l'électron n'existe pas de manière permanente dans une solution aqueuse.

A.4. Les courbes obtenues

A.4.1 – Le transfert de charge est cinétiquement limitant

On distingue les systèmes électrochimiques rapides et lents.

- ***Système rapide***[1]

Définition 1

Un système électrochimique est dit **rapide** si par une faible augmentation (diminution) de tension par rapport à son potentiel d'équilibre, on provoque une demi-réaction d'oxydation (de réduction) à vitesse notable :

- $E = E_{éq}$: état d'équilibre, $v = 0$ et $i = 0$.
- $E > E_{éq}$: oxydation à la vitesse $v_{ox} = \frac{i_a}{n\mathcal{F}}$ avec $i_a > 0$, l'électrode est une anode.
- $E < E_{éq}$: réduction à la vitesse $v_{réd} = \frac{|i_c|}{n\mathcal{F}}$ avec $i_c < 0$, l'électrode est une cathode.

1. Exemples de systèmes rapides : Fe^{3+}/Fe^{2+} sur Pt, Cu^{2+}/Cu sur Cu, cation/métal sur le métal.

La solution contient initialement le couple oxydant-réducteur.

Pour $i = 0$, l'électrode de travail prend le potentiel prévu par la relation de Nernst, le potentiel d'équilibre :

$$E_{éq} = E^0_{ox/réd} + 0,059 \log \frac{[ox]}{[réd]} .$$

Pour une faible variation du potentiel appliqué $E > E_{éq}$, on constate le passage d'un courant important, aussi bien dans le sens de l'oxydation ($i_a > 0$ pour $E > E_{éq}$) que pour la réduction ($i_c < 0$ pour $E < E_{éq}$).

E représente le potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'ESH, la mesure expérimentale se faisant par rapport à l'ECS.

Sur la contre-électrode, il se produit une demi-réaction d'oxydation (pour $E > E_{éq}$) ou une demi-réaction de réduction (pour $E < E_{éq}$).

Copyrighted material

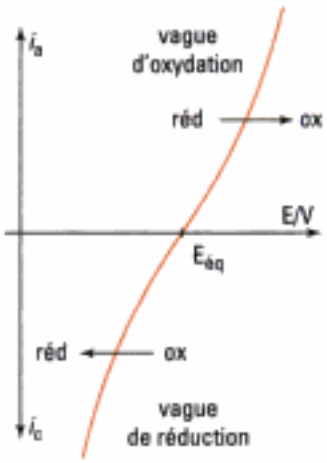


Fig. 4 – Courbes $i = f(E)$ pour un système rapide.

La vague d'oxydation correspond aux valeurs de i_a positives alors que la vague de réduction correspond aux valeurs négatives de i_c.

On peut considérer en fait la courbe $i = f(E)$ (fig. 4) comme **la somme des intensités dues à deux phénomènes opposés** (fig. 5) : réd → ox ($i_a = f(E)$) et ox → réd ($i_c = f(E)$).

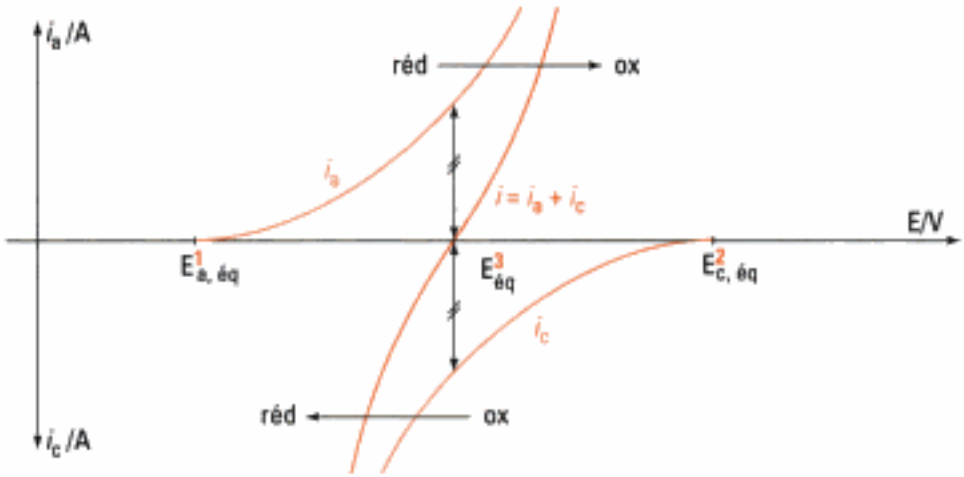


Fig. 5 – Mise en évidence de la courbe $i_a = f(E)$ et de la courbe $i_c = f(E)$.

En partant d'une solution ne contenant que ox (ou que réd), on peut, en augmentant E (ou en diminuant E), obtenir l'intensité du courant anodique (ou cathodique) en fonction de E.

• ***Système lent***[4]

Les zones de potentiel où se produisent les réactions d'oxydation et de réduction sont disjointes (fig. 6).

Placée dans la solution aqueuse du couple oxydant/réducteur, l'électrode de platine (électrode de travail) prend le potentiel $E_{éq}$ prévu par la relation de Nernst.

Mais pour qu'un courant anodique $(i_a)_1$ circule, il faut appliquer une surtension importante η_a, pour que la réaction réd → ox se fasse à une vitesse appréciable. De même, pour observer $(i_c)_2$, il faudra appliquer à l'électrode de platine (électrode de travail) une surtension cathodique η_c.

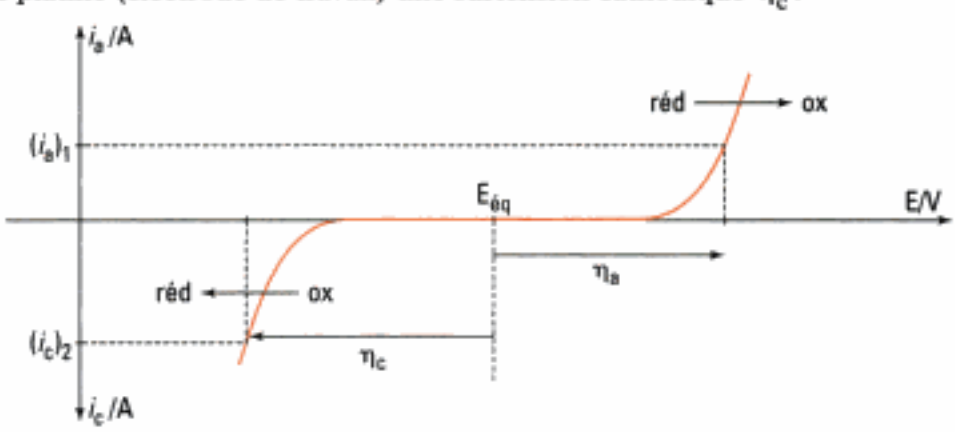


Fig. 6 – Courbes de polarisation dans le cas d'un système lent[5].

Définition 2

Un système électrochimique est dit **lent** s'il est nécessaire d'appliquer une importante surtension positive η_a (négative η_c) par rapport à $E_{éq}$ pour obtenir une demi-réaction d'oxydation (de réduction).

1. $E_{a,éq}$ est le potentiel à courant nul lorsque la solution ne contient que le réducteur.

2. $E_{c,éq}$ est le potentiel à courant nul lorsque la solution ne contient que l'oxydant.

3. À l'**équilibre** $i = 0$, d'où $i_a = |i_c|$.

4. Exemples de systèmes lents : AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}, H^+/H_2, O_2/H_2O, quelle que soit la nature de l'électrode.

5. η_a : surtension anodique ($\eta_a > 0$) ; η_c : surtension cathodique ($\eta_c < 0$).

Copyrighted material

Remarque : dans le cas des systèmes lents, il n'existe pas de zone de potentiel où les deux réactions électrochimiques opposées $\text{ox} + ne^- = \text{réd}$ peuvent se produire simultanément.

A.4.2 – La vitesse de la réaction est limitée par la diffusion : courant de diffusion

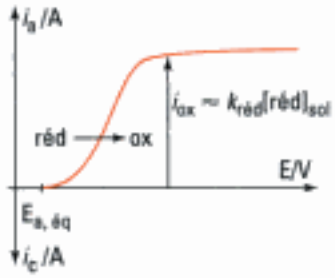


Fig. 7a – Courants limites de diffusion en présence du réducteur seul.

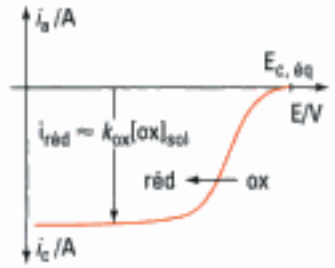


Fig. 7b – Courants limites de diffusion en présence de l'oxydant seul.

Si la réaction électrochimique est instantanée au contact de l'électrode, le transport de matière vers l'électrode (ou à partir de l'électrode) peut s'effectuer à vitesse finie (conséquence de la diffusion) et il s'établit un courant **limité par la diffusion**, on parle de **courant de diffusion**.

Lorsque sur l'électrode de travail se produit une oxydation, le courant de diffusion limite est noté i_{ox}, il est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur $k_{réd}$ dans la solution et au gradient de concentration du réducteur entre la solution et l'électrode $([\text{réd}]_{sol} - [\text{réd}]_{él})$:

$$i_{ox} = k_{réd}([\text{réd}]_{sol} - [\text{réd}]_{él}).$$

De même, pour le courant limite de réduction :

$$i_{réd} = k_{ox}([\text{ox}]_{sol} - [\text{ox}]_{él}).$$

On peut admettre que, au niveau de l'électrode, les concentrations en oxydant $[\text{ox}]$ ou en réducteur $[\text{réd}]_{él}$ après réaction sont nulles. Le courant de diffusion se traduit donc par un palier sur la courbe intensité-potentiel (fig. 7a et 7b)

Propriété 2

Courants de diffusion :
– limitant l'oxydation : $i_{ox} \approx k_{réd}[\text{réd}]_{sol}$;
– limitant la réduction : $i_{réd} \approx k_{ox}[\text{ox}]_{sol}$.

Quelle que soit la surtension η_a ou η_c appliquée, le courant de diffusion ne dépasse pas i_{ox} ou $i_{réd}$ (fig. 7a et 7b).

B. Phénomènes de corrosion

Définition 3

La **corrosion** d'un métal consiste en sa transformation en un ion hydraté dans le cas de l'utilisation de solutions aqueuses (**corrosion humide**) ou en oxyde solide, dans le cas d'une **corrosion sèche**.

B.1. Corrosion chimique[1]

1. La pollution atmosphérique est un facteur supplémentaire augmentant la corrosion chimique par l'existence de pluies à caractère acide.

Exposés à l'air, sous l'action conjuguée de l'oxygène, des oxydes de soufre et d'azote produits par les combustions de différents combustibles, les métaux se recouvrent d'une couche d'oxyde. Deux cas sont possibles :

– la couche d'oxyde forme une pellicule protectrice sur le métal, dans ce cas le métal ne subit pas d'oxydation ultérieure, c'est le cas de l'aluminium, du nickel et du chrome ;

– la couche d'oxyde est poreuse, elle n'empêche pas l'oxydation en profondeur du métal, c'est le cas du fer.

B.1.1 – Corrosion humide du fer

• ***Expérience***

Déposons une goutte d'eau salée[2] à la surface d'une plaque de fer préalablement décapée et observons les phénomènes qui se produisent lentement :

2. Le chlorure de sodium rend la solution plus conductrice : c'est une situation fréquente pour les habitations des bords de mer qui reçoivent des embruns marins salés.

Copyrighted material

apparition au centre de la goutte d'une couleur rouille caractéristique de l'hydroxyde de fer (III) : $Fe(OH)_3(s)$, ou de rouille : $Fe_2O_3, H_2O(s)$ (fig. 8).

• ***Interprétation***

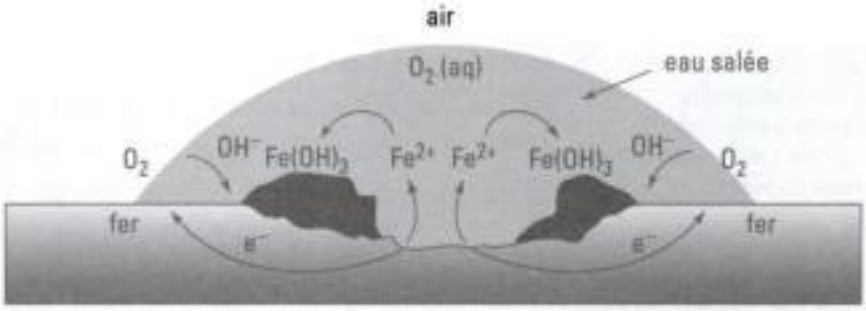


Fig. 8 – Corrosion par aération différentielle.

Il faut envisager deux demi-équations d'oxydoréduction.

À l'intérieur de la goutte, où la concentration en dioxygène est faible, le fer tend à passer dans la solution sous la forme d'ions fer(II) :

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- .$$

Les électrons, libérés par cette réaction, vont réduire le dioxygène dissous à l'interface air-eau salée :

$$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^- .$$

Le milieu conducteur permet la migration des ions :

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)\ .$$

L'hydroxyde de fer(II) n'est pas stable en solution aqueuse aérée, il se transforme en hydroxyde de fer(III) :

$$2\,Fe(OH)_2(s) + \frac{1}{2}\,O_2(aq) + H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3(s)\ ,$$

puis : $$2\,Fe(OH)_3(s) \rightarrow Fe_2O_3, x\,H_2O + (3-x)\,H_2O .$$

• ***Conclusion***

La corrosion humide du fer conduit à la formation de rouille grâce à deux demi-réactions d'oxydoréduction.

B.1.2 – Autres exemples pratiques

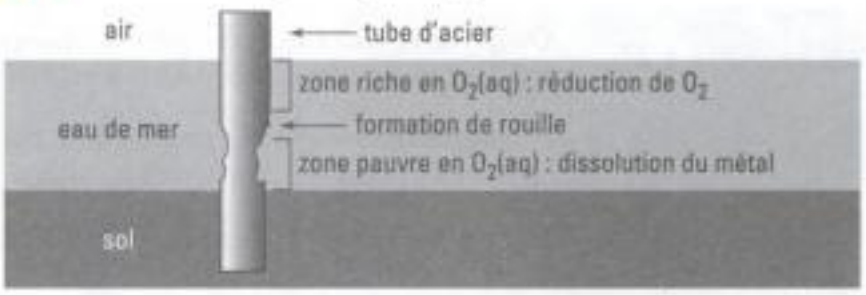


Fig. 9 – Cas d'une tige de fer enfoncée dans le sol et recouverte d'eau salée[1].

1. Cas des poteaux soutenant un ponton surplombant l'eau.

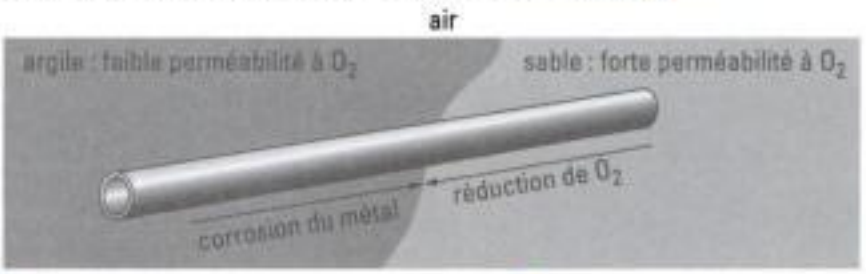


Fig. 10 – Corrosion d'une canalisation enterrée dans de l'argile[2].

2. Cas de toutes les canalisations enterrées traversant des sols différents.

Copyrighted material

B.2. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel

Nous n'avons décrit les courbes intensité-potentiel que sous l'aspect d'une méthode pratique pour interpréter la formation des produits aux électrodes lors d'expériences d'électrolyse.

Ici, les faits expérimentaux montrent que des réactions spontanées se produisent au contact du métal : il s'agit de réactions se produisant dans des **piles**[1].

1. La réduction du dioxygène et l'oxydation du fer se produisent à des endroits différents. Cela est l'équivalent d'une pile, où oxydation et réduction ont lieu dans deux compartiments différents, l'échange électronique se produisant par l'intermédiaire d'un conducteur extérieur.

B.2.1 – La pile d'Evans

Au contact du fer se produisent les deux réactions[2] :

– oxydation du fer : $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$; $E_1^0 = -0{,}44$ V.

– réduction du dioxygène : $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-$; $E_2^0 = 0{,}40$ V.

2. Les électrons migrent du centre de la plaque vers sa périphérie pour réduire les molécules de dioxygène au contact du fer dans la solution.

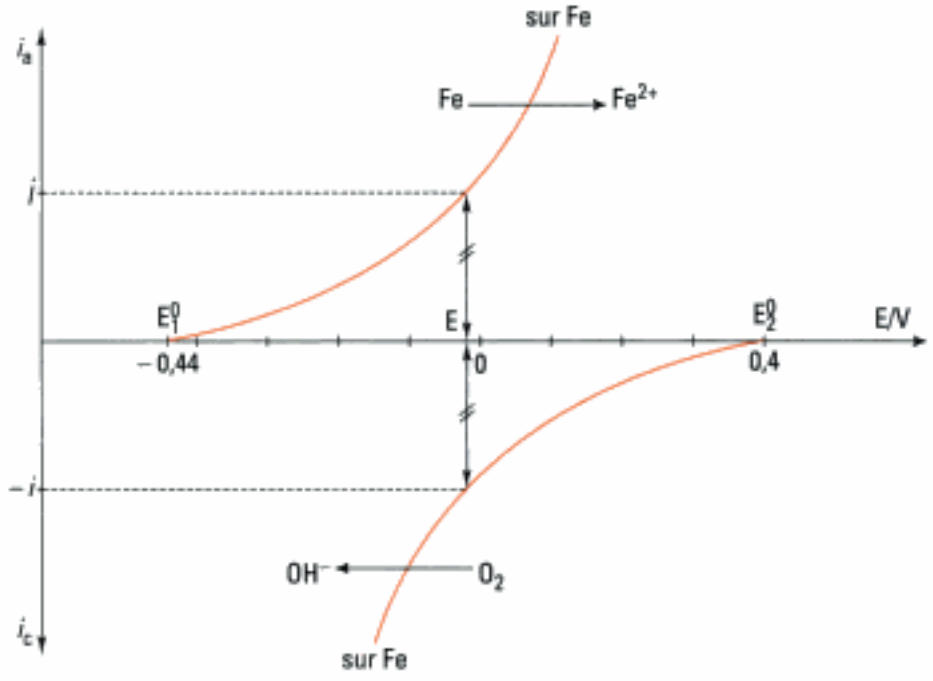


Fig. 11 – Courbes intensité-potentiel permettant d'expliquer le fonctionnement de la pile d'Evans[3].

3. **Attention au positionnement** des vagues d'oxydation et de réduction car dans une pile nous assistons à des **phénomènes spontanés** : la courbe d'oxydation est placée à un potentiel initial **inférieur** à celui de la courbe de réduction.

On obtient le potentiel d'équilibre en traçant $i_a = |i_c|$.

Observons l'allure des courbes intensité-potentiel.

• Il faut remarquer la **disposition relative des deux courbes**.

> La vague d'oxydation se produit à un potentiel plus faible que la vague de réduction : ceci est caractéristique d'une pile électrochimique.

Les deux réactions se produisent sur la même électrode dont le potentiel est E par rapport à la solution.

• La réaction globale s'effectue avec une vitesse v caractérisée par l'intensité i telle que $i_a = |i_c| = i$.

B.2.2 – Généralisation

Propriété 3

La corrosion chimique d'un métal, dans les cas présentés, est due à la réduction du dioxygène dissous (provenant de l'air) et à l'oxydation du métal.

Copyrighted material

On peut symboliser ceci par la cellule électrochimique suivante :

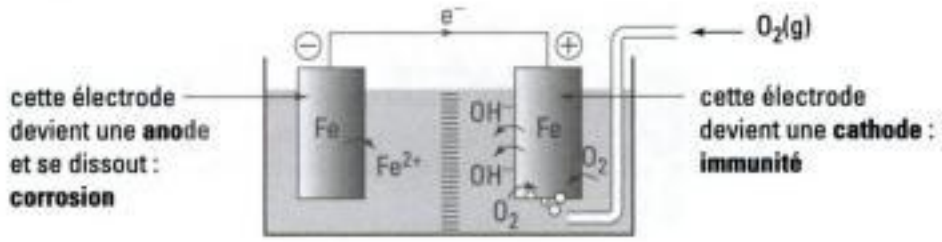


Fig. 12 – Principe d'une cellule d'aération différentielle.

B.3. Corrosion électrochimique

Nous réservons cette appellation aux phénomènes de corrosion existant au contact de **deux métaux différents plongés dans la même solution électrolytique**. Là encore, la corrosion intervient par suite de la **formation de piles locales**.

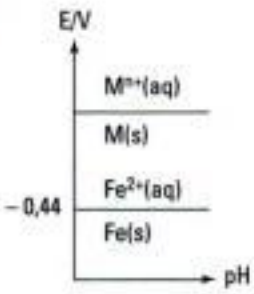
Nous allons distinguer deux exemples rapportés à un dépôt métallique sur du fer.

B.3.1 – Métal M déposé moins réducteur que le fer

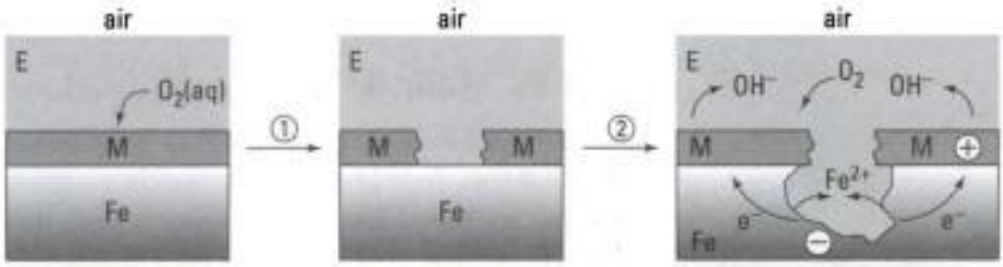
Une rupture de la couche du métal M met à nu le fer au contact de la solution électrolytique E (fig. 13). Le fer, plus réducteur que le métal M, est ensuite corrodé[1].

M(s) : Sn(s) ou Ni(s) par exemple.

1.



> Pour $E^0_{M^{n+}/M} > E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ V/ESH, on observe la **corrosion de Fe**, M reste intact.



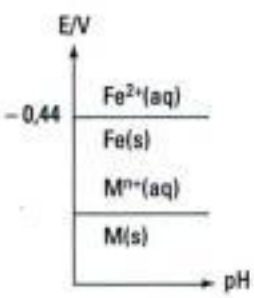
① : rupture de la couche protectrice de M(s) sur le fer ; ② : corrosion du fer, M reste intact

Fig. 13 – Cas du dépôt d'un métal moins réducteur que le fer.

B.3.2 – Métal M déposé plus réducteur que le fer

Par rupture de la couche de M, le fer est mis en contact avec la solution électrolytique, c'est le métal le plus réducteur M (par exemple le zinc) qui est oxydé en M^{n+} alors que sur le fer a lieu la réduction du dioxygène (fig. 14)[2].

2.



> Pour $E^0_{M^{n+}/M} < E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ V/ESH, on observe la **corrosion de M**, Fe reste intact.

Copyrighted Material

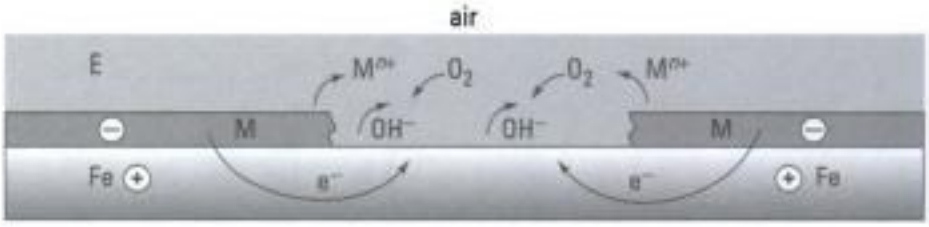


Fig. 14 – Cas du dépôt d'un métal plus réducteur que le fer.

B.4. Interprétation à l'aide des courbes intensité-potentiel

B.4.1 – Métal M déposé moins réducteur que le fer

Le fer s'oxyde : c'est l'**anode** de la pile[1], le pôle ⊖.

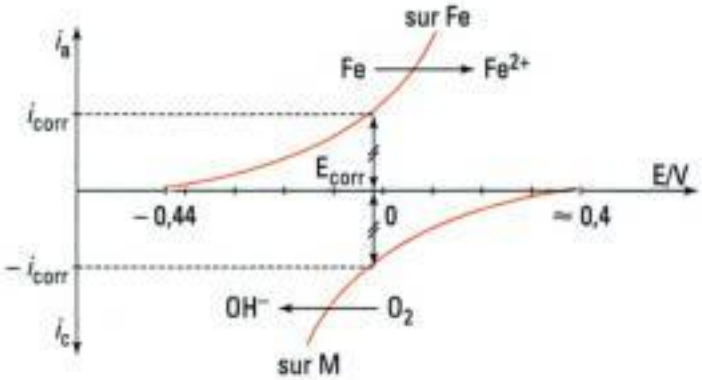


Fig. 15 – Courbes $i = f(E)$ montrant la corrosion du fer.

Les deux métaux étant en contact, ils ont le même potentiel : il y a donc court-circuit, ce qui développe une intensité de corrosion[2] : $i_{corr} = i_a = |i_c|$.

B.4.2 – Métal M déposé plus réducteur que le fer

Le métal M joue le rôle de l'anode dans la pile obtenue, il se dissout sous la forme d'ions $M^{n+}(aq)$[3].

Le fer ne participe pas à la réaction : il est simplement l'électrode sur laquelle se produit la demi-réaction de réduction de l'oxygène dissous.

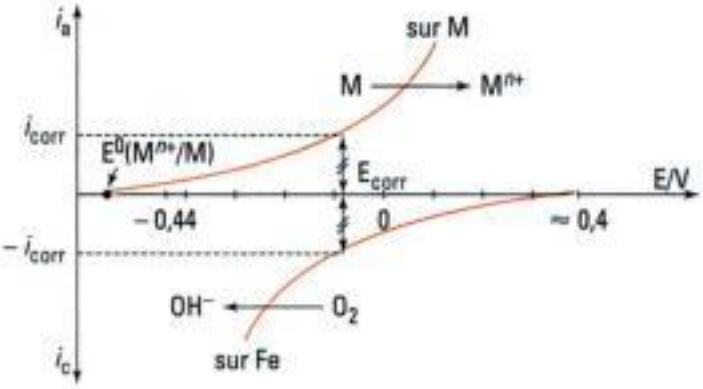


Fig. 16 – Courbes $i = f(E)$ montrant l'immunité du fer.

1. $E^0_{M^{n+}/M} > -0{,}44$ V

Le fer constitue l'anode de la pile locale : il se corrode par formation d'ions $Fe^{2+}(aq)$.

Au pôle ⊖ :

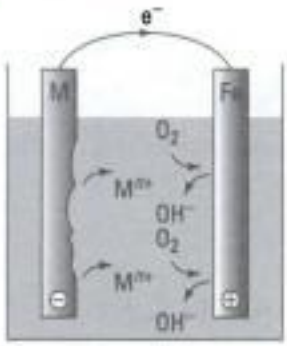
$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-.$$

Au pôle ⊕ :

$$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-.$$

2. Le fait que l'on ait $i_{corr} = i_a = |i_c|$ permet de déterminer i_{corr} graphiquement et d'en déduire E_{corr}.

3. $E^0_{M^{n+}/M} < -0{,}44$ V



Le fer constitue la cathode de la pile : à sa surface se produit une réaction de réduction.

Au pôle ⊖ :

$$M \rightarrow M^{n+} + n\,e^-.$$

Au pôle ⊕ :

$$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-.$$

Copyrighted material

B.4.3 – Conclusion

Propriété 4

La **corrosion électrochimique du fer** intervient lorsque celui-ci est en contact avec une solution électrolytique et avec un **métal moins réducteur** que le fer.
En revanche, si la pile locale est constituée en court-circuitant le fer et un **métal plus réducteur**, zinc (Zn) ou magnésium (Mg), c'est ce dernier **métal** qui est **oxydé**, le fer restant inchangé.

B.4.4 – Facteurs favorisant la corrosion

• La présence de **défauts** dans la structure métallique entraîne une corrosion préférentielle dans les zones défectueuses, la formation de micropiles locales aboutit à des piqûres dans le métal.

• Le **traitement thermique** et la **soudure** diminuent la résistance des métaux.

• Certaines **bactéries** présentes dans le sol favorisent la corrosion des métaux enterrés.

C. Protection contre la corrosion

Nous avons pris le fer comme métal corrodable, quels sont les moyens mis en œuvre pour le protéger ?

La formation de la rouille, terme ultime de la destruction du réseau cristallin du fer, n'est possible que si le fer est en contact avec un milieu oxydant (eau aérée). Pour éviter cela, il est nécessaire de laisser le fer dans son domaine d'immunité, on peut disposer selon le cas :

– d'une protection électrochimique cathodique ;

– d'une protection par un revêtement (métallique ou non) ;

– d'une protection par transformation chimique superficielle.

C.1. Protection cathodique

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (en acier). Il est nécessaire que le fer soit l'électrode sur laquelle s'effectue une demi-réaction de réduction.

• Grâce à une source de tension extérieure de f.e.m. U, on amène le fer dans sa zone d'immunité, on réalise ainsi une protection cathodique, une contre-électrode jouant le rôle de l'anode. C'est la protection par **courant imposé**.

• En associant le fer avec un métal plus réducteur que lui (zinc, magnésium ou aluminium), on crée ainsi une pile dans laquelle le fer est le pôle positif (c'est donc la cathode), et l'autre métal, au pôle négatif, se corrode donc sous la forme d'ions aqueux, c'est le principe de l'**anode sacrificielle**.

C.1.1 – Protection par courant imposé

Elle est particulièrement utilisée **pour les ouvrages enterrés** : canalisations diverses (fig. 17), pipelines ou sealines à longue distance ; **pour les ouvrages immergés** : carènes de gros navires, rideaux de palplanches, estacades, docks flottants, ouvrages posés sur des fonds marins, châteaux d'eau métalliques (fig. 18), etc.

Copyrighted material

L'opérateur peut jouer soit de manière manuelle, soit de manière automatique sur la d.d.p. appliquée pour maintenir l'ouvrage à protéger dans sa zone d'immunité.

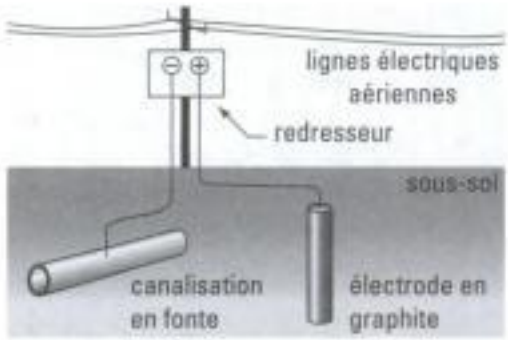


Fig. 17 – Protection cathodique d'une canalisation en fonte.

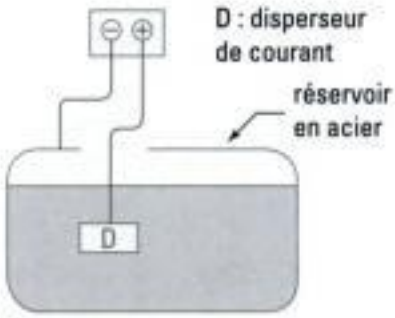


Fig. 18 – Protection cathodique d'une cuve métallique.

C.1.2 – Protection par anode sacrificielle

Un métal plus réducteur que le fer est en contact avec ce dernier. Ce système équipotentiel constitue une pile dont le métal, au pôle ⊖ , est l'anode.

À l'anode : $M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + n\,e^-$.

Sur la cathode en fer : $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$;

ou $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$.

L'anode se dissout progressivement, alors que le fer est protégé.

Allure des courbes de polarisation correspondantes dans le cas d'une anode sacrificielle en zinc (fig. 19) :

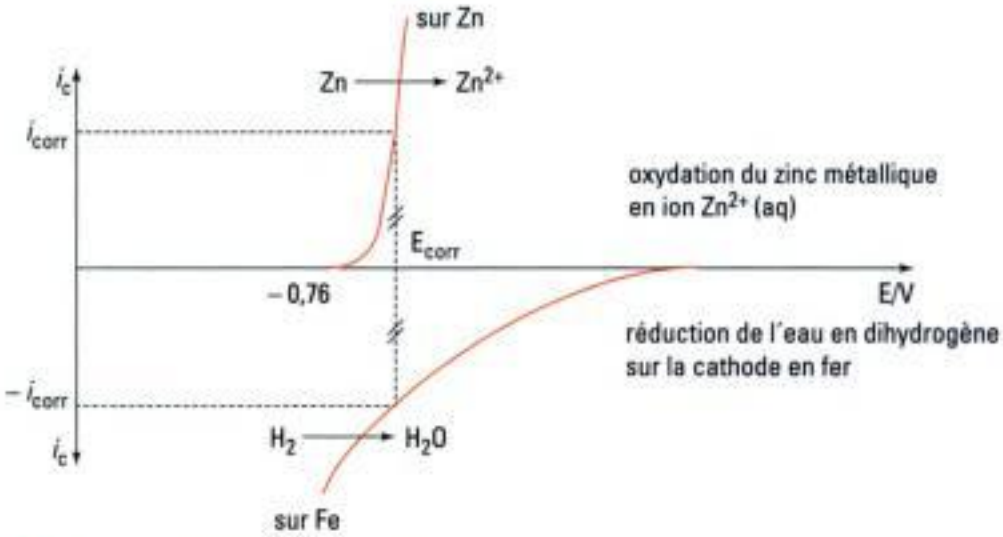


fig.19. Courbe de polarisation obtenue avec une anode sacrificielle.

Copyrighted material

Hidden page

L'essentiel

✓ Les courbes intensité-potentiel

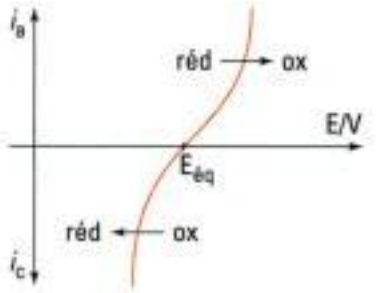
- Une **courbe de polarisation** ou **courbe intensité-potentiel** relie l'intensité i du courant d'électrolyse au potentiel E de l'électrode. Cette intensité est liée à la vitesse v de la réaction $\text{ox} + n\text{e}^- = \text{réd}$:

$$i = n\mathcal{F}v$$

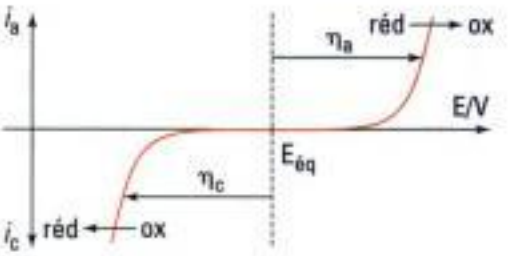
i en ampère (A)
n nombre d'électrons échangés
$\mathcal{F}$ constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
v vitesse de la réaction ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

- Un montage à trois électrodes permet de tracer les courbes $i = f(\text{E})$.

- Courbes obtenues dans le cas où **le transfert de charge est limitant**.



Système rapide

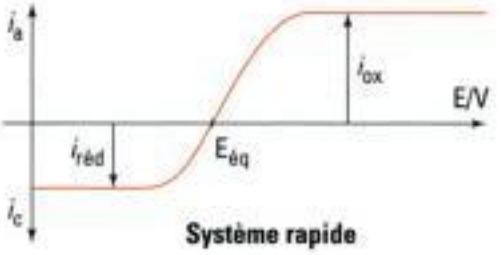


Système lent

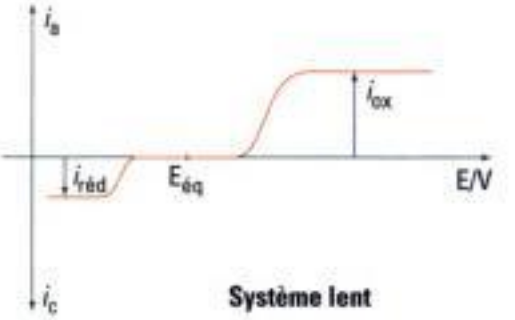
$E_{éq}$: potentiel de Nernst pour le couple ox/réd à $i = 0$.

η_a, η_c : **surtensions anodique et cathodique**.

- Courbes obtenues dans le cas où **le transfert de matière est limitant** (courants de diffusion).



Système rapide



Système lent

Que le système électrochimique soit rapide ou lent le courant de diffusion $i_{ox} \approx k_{réd}[\text{réd}]_{sol}$ limite l'oxydation et le courant de diffusion $i_{réd} \approx k_{ox}[\text{ox}]_{sol}$ limite la réduction.

✓ Phénomènes de corrosion

- La **corrosion** d'un métal consiste en sa transformation en un ion hydraté dans le cas de l'utilisation de solutions aqueuses (corrosion humide) ou en un oxyde solide, dans le cas d'une corrosion sèche.

  L'interprétation de ces phénomènes utilise les courbes intensité-potentiel.

Copyrighted material

Hidden page

Mise en œuvre

Méthode

Comment associer un diagramme potentiel-pH et des courbes intensité-potentiel pour interpréter des phénomènes de corrosion?

→ Savoir faire

❶ Prévoir à l'aide du diagramme potentiel-pH les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles. (Les domaines d'existence ou de prédominance des deux espèces mises en jeu sont disjoints).

❷ Interpréter les phénomènes observés réellement à l'aide des courbes intensité-potentiel.

→ Application : attaque de l'aluminium par les acides et les bases

On réalise les expériences suivantes.

Expérience 1 : quand on trempe une plaque d'aluminium non décapée dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration égale à $3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'attaque de celle-ci est très lente.

Expérience 2 : on décape la plaque d'aluminium en la frottant à l'aide d'un papier de verre, puis on plonge de nouveau la plaque dans la solution d'acide chlorhydrique précédente ; on observe une attaque un peu moins lente.

Expérience 3 : on touche, dans la solution acide, la plaque d'aluminium avec un clou en fer ; on observe un dégagement gazeux intense sur le clou, avec disparition progressive de l'aluminium.

À l'aide du diagramme potentiel-pH et des courbes intensité-potentiel, interpréter les résultats des diverses expériences.

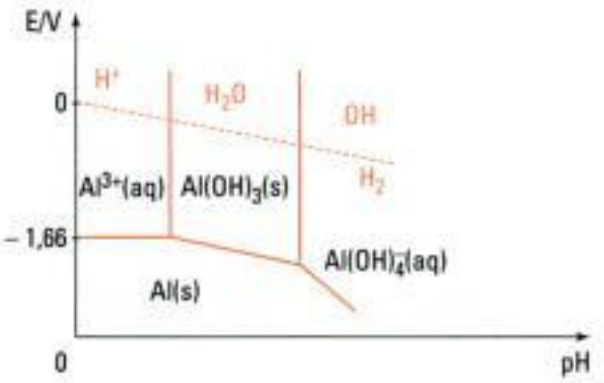
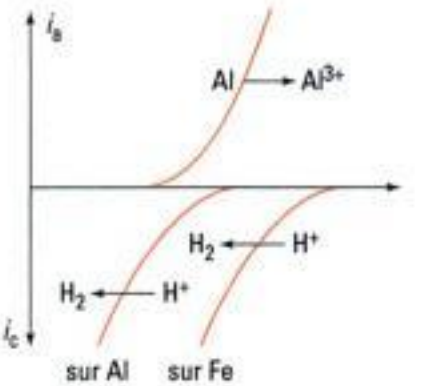


Diagramme E-pH de l'aluminium.



Positions relatives des courbes intensité-potentiel.

Solution

❶ Le diagramme E-pH montre que l'aluminium et l'eau ont des domaines de prédominance disjoints. Donc l'aluminium ne devrait pas exister au contact de l'eau.

(Comment justifier alors l'existence de toutes les huisseries en aluminium ?)

En milieu acide, la réaction s'écrit :

$$\text{Al(s)} + 3\,\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} \rightarrow \text{Al}^{3+}\text{(aq)} + \frac{3}{2}\,\text{H}_2\text{(g)} + 3\,\text{H}_2\text{O}(\ell).$$

Copyrighted material

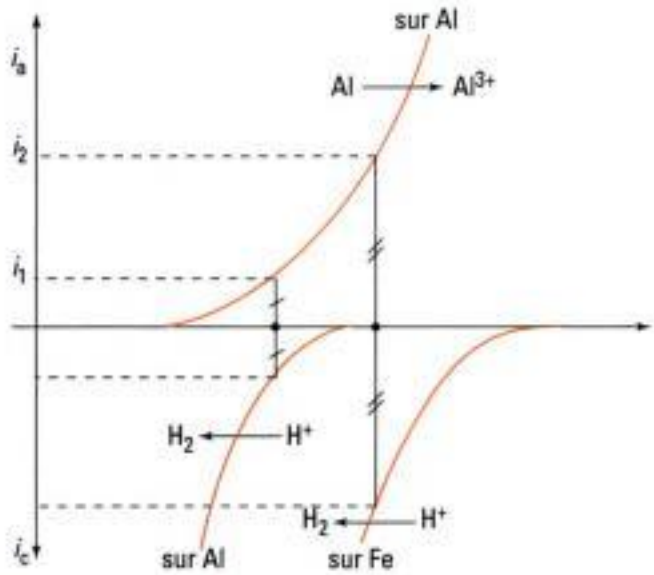
En milieu voisin de la neutralité, on obtient :

$$Al(s) + 3\,H_2O(\ell) \rightarrow Al(OH)_3(s) + \frac{3}{2}\,H_2(g)\ .$$

En milieu basique, on a :

$$Al(s) + 3\,H_2O(\ell) + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-(aq) + \frac{3}{2}\,H_2(g)\ .$$

❷ Interprétation des expériences à l'aide des courbes $i = f(E)$



- **Expérience 1** : la faible vitesse de l'attaque de l'acide chlorhydrique sur l'aluminium est due à la présence d'une couche protectrice d'alumine $Al_2O_3, x\,H_2O$ à la surface de l'aluminium.
- **Expérience 2** : une fois décapée de la couche protectrice, l'aluminium réagit avec les ions H^+ : $Al \rightarrow Al^{3+}$ et $H^+ \rightarrow H_2$ sur Al : ce qui correspond au courant i_1.
- **Expérience 3** : l'aluminium et le clou en acier sont au même potentiel puisqu'ils sont en contact. Les deux métaux Al et Fe sont donc en court-circuit :

  – oxydation de l'aluminium : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$;

  – réduction de H^+ sur le fer : $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$.

  Le courant i_2 obtenu est supérieur au courant précédent i_1, donc la vitesse de la réaction de corrosion est plus grande.

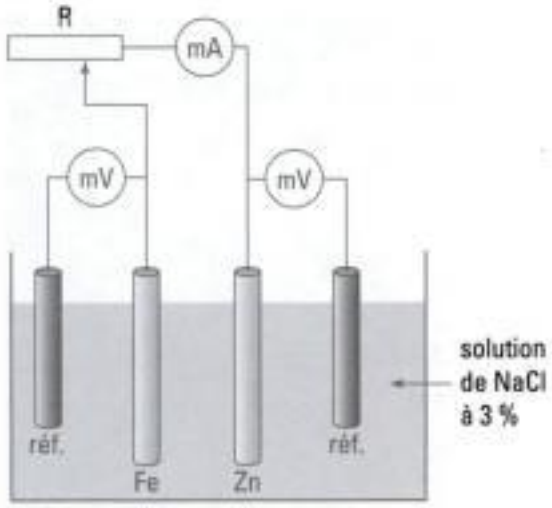
Copyrighted material

Hidden page

Niveau 2

Ex. 8 Corrosion électrochimique du fer et protection cathodique : mesure d'un courant de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déduite de la détermination des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et à la réduction de l'oxydant responsable de l'attaque du métal ($O_2(aq)$ ou $H^+(aq)$ suivant le pH et l'aération de la solution). Grâce au montage ci-dessous, on étudie dans l'électrolyte où se fait la corrosion, les courbes intensité-potentiel en faisant débiter la pile de corrosion dans une résistance. On peut alors tracer les deux courbes $I = f(V)$ pour chacun des deux métaux, la différence de potentiel V étant mesurée par rapport à l'électrode de référence (les deux électrodes de référence sont identiques).



La solution de NaCl est agitée au contact de l'air.

a) Donner l'allure attendue des courbes intensité-potentiel du montage ci-dessus en précisant les conventions.

b) Dans le diagramme d'Evans, on porte la valeur absolue de l'intensité pour chaque réaction électrochimique. Justifier sa construction en montrant qu'il permet de déterminer aisément l'intensité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

c) Le tableau suivant donne les valeurs relevées au cours de l'expérience (les potentiels V de chaque électrode métallique sont donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel).

I/µA	V(Fe)/V	V(Zn)/V
4	−0,80	−1,00
14	−0,85	−1,00
39	−0,91	−1,00
61	−0,94	−1,00
120	−0,99	−0,99

Déduire des mesures expérimentales la valeur du courant de corrosion.

d) Déterminer, en supposant l'intensité du courant constante, la masse de zinc corrodé en une journée et représentant le coût de cette protection cathodique du fer.

Indications

Ex. 2

Analyser les réactions susceptibles de se produire aux deux électrodes, tant du point de vue de l'oxydation que de la réduction.
A priori, le zinc est le pôle ⊖ de la pile Daniell.

Ex. 3

Les deux blocs métalliques sont en contact : penser à l'unicité du potentiel dans un métal.
Écrire les deux demi-équations des réactions se produisant au contact de chaque électrode.
Lorsque la f.e.m. de la pile est nulle, les concentrations des deux solutions sont identiques.

Ex. 4

Il faut tracer les courbes de polarisation correspondant à l'oxydation du zinc, à la réduction des ions Zn^{2+} et du proton hydraté sur une électrode de zinc et sur une électrode de zinc amalgamé, compte tenu des surtensions observées.
Sur du zinc très pur, les courbes de polarisation font intervenir l'oxydation du zinc et la réduction du proton sur le zinc.

Ex. 5 Ex. 6 Ex. 7

Tracer les courbes de polarisation correspondantes : elles permettent sans difficulté d'interpréter les phénomènes observés.

Copyrighted material

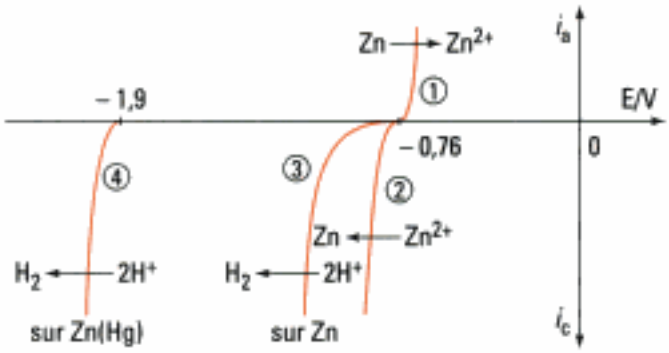
Hidden page

Exercice 4

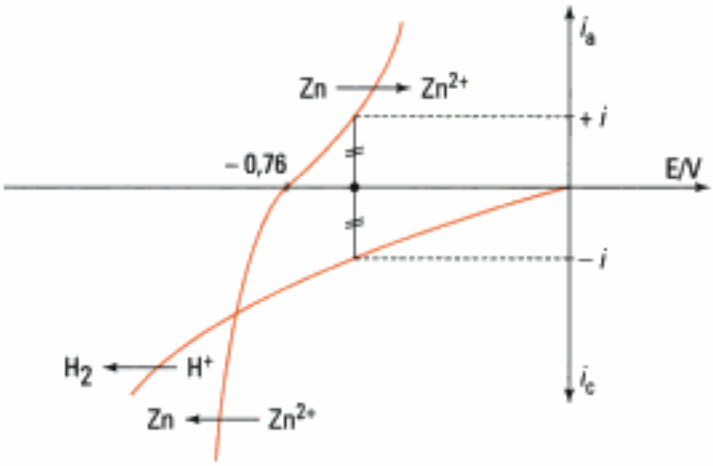
a) En milieu acide fort : $Zn(s) + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$.
En milieu alcalin : $Zn(s) + 2\,OH^- + 2\,H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$.

b) Courbes $i = f(E)$:

① : oxydation de Zn en Zn^{2+}
② : réduction de Zn^{2+} en Zn
③ : réduction de H^+ en H_2 sur Zn
④ : réduction de H^+ en H_2 sur Zn(Hg)



Agrandissement de la zone autour de – 0,76 V :

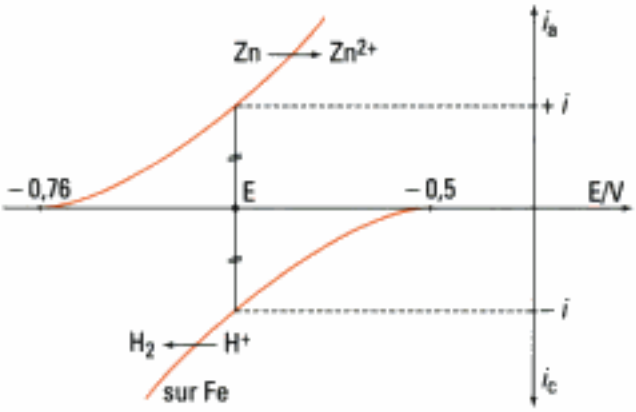


• Sur le zinc très pur, la réaction de corrosion $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ se fait à l'aide d'une pile galvanique ayant comme anode la lame de zinc $(Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-)$ et comme cathode la lame de zinc $(2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2)$, la réaction se produit à une faible vitesse (i est très faible).

• Sur l'amalgame de zinc, la réaction de réduction de H^+ en H_2 se fait à une très forte surtension négative et on n'observe pas la corrosion du zinc.

• Sur du zinc ayant du fer comme impureté (voir ci-contre), les deux métaux fer et zinc sont équipotentiels.

Les deux couples, Zn^{2+}/Zn et H^+/H_2 sur Fe, forment une pile galvanique qui débite spontanément en provoquant la corrosion du zinc, alors que les impuretés en fer jouent le rôle de la cathode et ne sont pas oxydées.



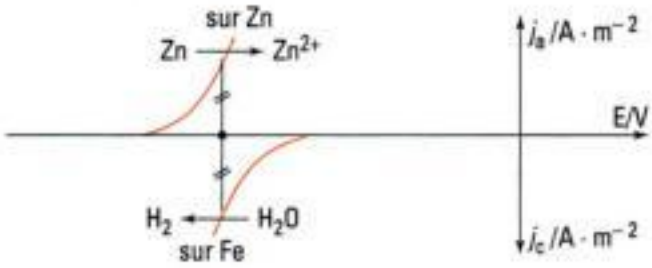
c) Fixés au bloc de fer, le zinc et le fer forment une pile dont le pôle ⊖, où s'effectue l'oxydation, correspond au zinc : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$.

Sur le fer (pôle ⊕), il y a réduction du solvant : $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$.

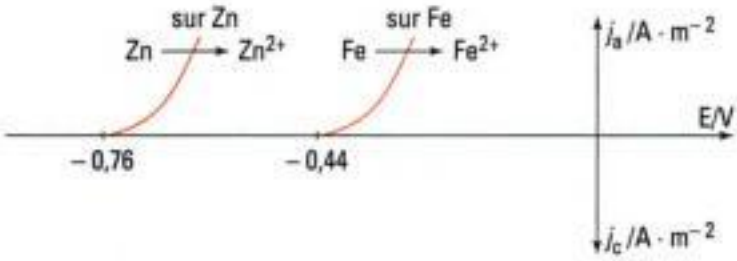
Copyrighted material

Hidden page

• En présence d'anodes sacrificielles, les courbes deviennent :

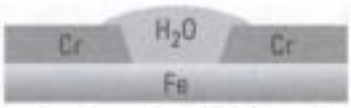


Anode : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$.
Cathode : $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$.
Le fer n'est plus oxydé, car il est moins réducteur que le zinc.

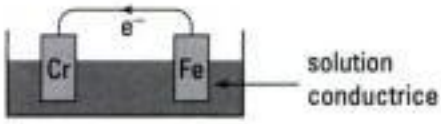


Pourvu qu'elles soient remplacées de temps en temps, les anodes de zinc sont les seules subir une oxydation et protègent la coque.

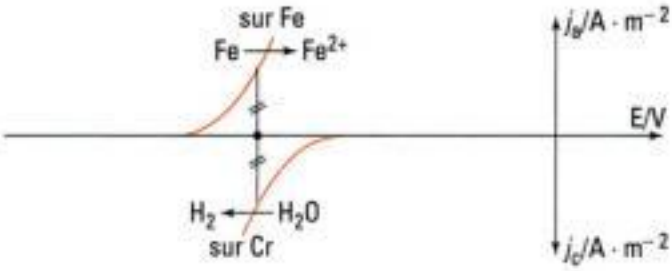
b) Une pièce en fer chromé où la couche de chrome est interrompue peut, en milieu humide, être assimilée à une pile :



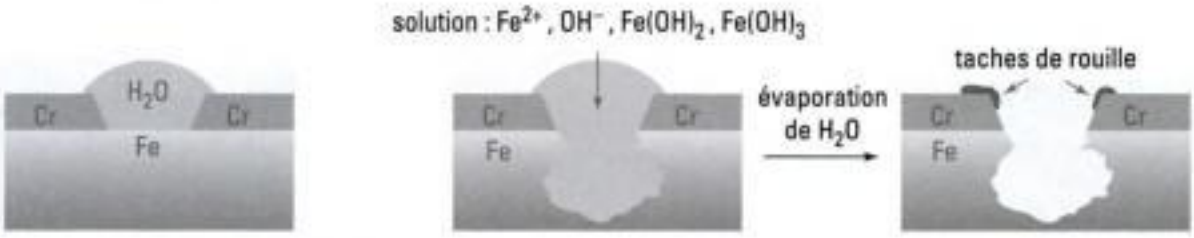
assimilable à :



Le fer joue le rôle d'anode et le chrome de cathode :



Anode : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$.
Cathode : $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$.
Le fer est dissous, mais à cause des ions OH^- formés à la cathode, il peut y avoir formation d'hydroxyde de fer(II), $Fe(OH)_2$ éventuellement oxydé en $Fe(OH)_3$ par l'oxygène de l'air (couple O_2/H_2O).



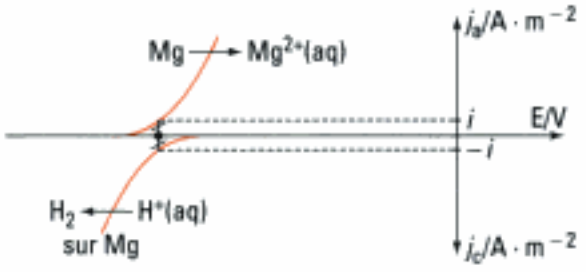
Il y a corrosion en profondeur du fer.

Copyrighted material

Exercice 7

L'ensemble des phénomènes observés décrits dans l'énoncé sont interprétables à l'aide des courbes intensité-potentiel.

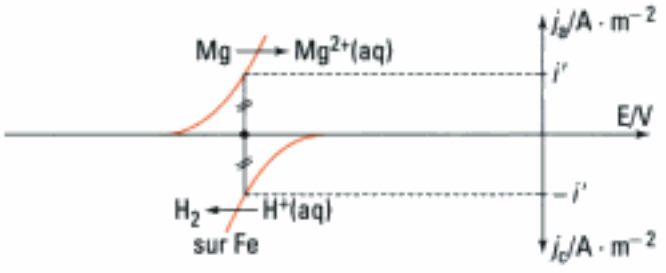
a) Les courbes intensité-potentiel relatives à la demi-réaction anodique : $Mg \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$, et à la demi-réaction cathodique : $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2$ sur le magnésium, ont l'aspect suivant car, sur le magnésium, la réduction des ions $H^+(aq)$ en $H_2(g)$ est assez lente, même à pH faible.



Le courant de « décharge » est donc faible, il y a peu de dégagement gazeux.

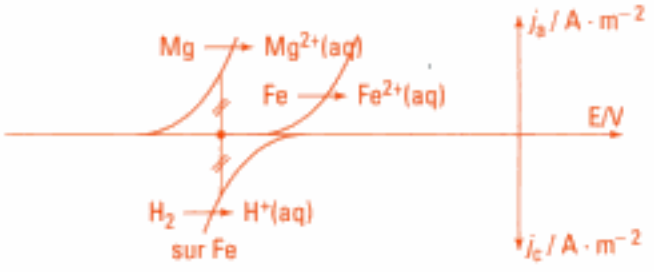
b) Sur le fer, la réduction électrochimique de $H^+(aq)$ en $H_2(g)$ est nettement plus rapide que sur le magnésium (surtension d'électrode moins élevée $\Rightarrow i' \gg i$).

Les courbes intensité-potentiel sont :



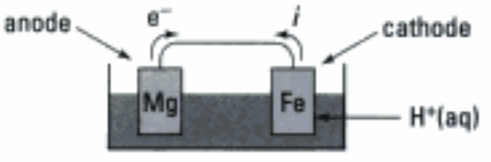
Le courant est nettement plus important et on a un net dégagement de H_2 à la cathode (Fe) ainsi qu'une rapide disparition de l'anode : $Mg \rightarrow Mg^{2+}(aq)$.

Il n'y a pratiquement pas d'oxydation de Fe en Fe^{2+} à cause de la disposition des courbes intensité-potentiel :



La seule réaction anodique est l'oxydation de Mg.

Le « montage » peut être symbolisé par :



Copyrighted material

Exercice de niveau 2

Exercice 8

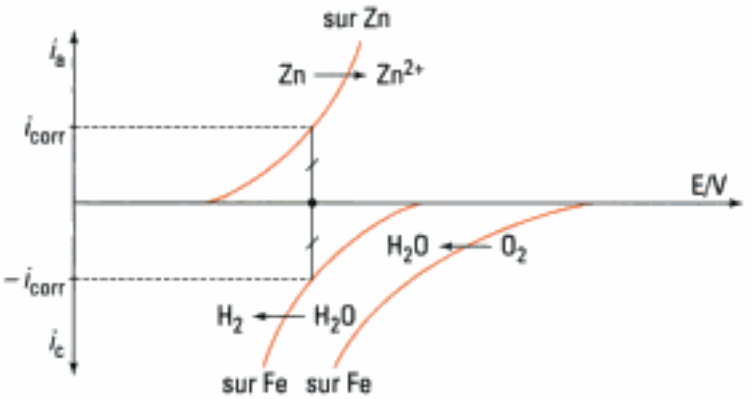
a) La lame de zinc s'oxyde en ions Zn^{2+}, il s'agit donc de l'anode de la pile de corrosion.

Sur la lame de fer, on peut envisager deux réactions de réduction : soit celle de l'oxygène dissous si la solution est bien aérée, soit celle de l'eau.

Sur la lame de zinc : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$.

Sur la lame de fer : $\begin{cases} H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\,H_2 + OH^- \text{ (pH neutre)} \\ \text{ou } \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O. \end{cases}$

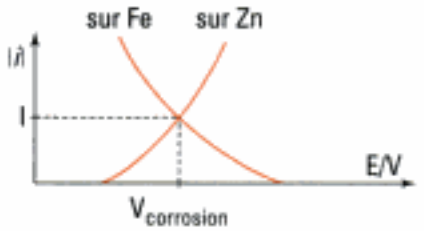
D'où l'allure des courbes $i = f(E)$:



Compte tenu des valeurs fournies dans l'énoncé, on peut n'envisager que la réduction de l'eau en dihydrogène.

b) En prenant le symétrique par rapport à l'axe des potentiels de la courbe de réduction, on obtient deux courbes qui correspondent à un court-circuit et dont l'ordonnée est égale au courant de corrosion.

Diagramme d'Evans :



I : intensité du courant de corrosion.

c) Graphiquement, on trouve : $\mathbf{I = 120\ \mu A}$ pour $V = -0{,}99$ V.

d) $m_{Zn} = \frac{It}{2\mathcal{F}}\,M(Zn) = \frac{120 \cdot 10^{-6} \times 24 \times 3\,600 \times 65{,}4}{2 \times 96\,484} = 3{,}5$ mg.

Masse de zinc corrodée par jour : 3,5 mg.

Copyrighted material

Index

A

Activité (expressions), 57
Affinité d'un système en réaction chimique, 56
Approximation d'Ellingham, 127
Azéotrope, 97
Azéotropie, 101

C

Cémentation, 172
Cinétique des réactions électrochimiques, 198
Constante d'équilibre $K^0(T)$
- **expression**, 59
- **expression générale**, 61
- **influence de T**, 59

Corps pur
- **condition d'équilibre**, 15
- **diagramme d'état**, 14
- **relation de Clapeyron**, 16

Corrosion
- **électrochimique**, 205
- **humide du fer**, 202
- **(protection contre la)**, 207

Courant de diffusion, 202
Courbe de rosée
- **définition**, 92
- **équation**, 93

Courbe d'ébullition
- **définition**, 92
- **équation**, 93

Courbes intensité-potentiel, 198
Critère d'évolution, 56

D

Déplacement des équilibres
- **influence de *p***, 65
- **influence de T**, 64

Diagramme E-pH
- **du cuivre**, 169
- **du fer (construction)**, 166
- **du fer (tracé)**, 168
- **du solvant eau**, 164
- **du zinc**, 168
- **présentation**, 163

Diagrammes d'Ellingham
- **définition**, 127
- **domaines d'existence**, 131
- **tracé**, 127

Distillation fractionnée, 103
Domaines de prédominance et d'existence, 163

E

Élaboration de la fonte, 136
Enthalpie libre
- **variation élémentaire**, 8
- **de réaction**, 53
- **standard de formation**, 35
- **standard de réaction**, 36

Enthalpie
- **molaire standard**, 30
- **standard de formation**, 35
- **standard de réaction**, 36

Entropie
- **molaire standard**, 31, 32
- **standard de réaction**, 37

Équation de Gibbs-Helmholtz, 10
Équilibre
- **de Boudouard**, 132
- **hétérogène**, 63
- **homogène en phase gazeuse**, 61
- **homogène en phase liquide**, 63

État d'équilibre, 55

G

Galvanisation, 209
Grandeurs standard de formation (définition), 34
Grandeurs standard de réaction
- **définition**, 35
- **influence de T**, 38
- **(relation entre les)**, 37

H

Hétéroazéotrope, 103
Hydrodistillation, 105
Hydrométallurgie du zinc, 171

Copyrighted material

L

Lixiviation-hydrolyse, 172
Lois de déplacement des équilibres, 64

M

Miscibilité nulle à l'état liquide
- **définition**, 101
- **diagramme isobare**, 103

Montage à trois électrodes, 199

N P Q

Notion d'état standard, 30
Parkérisation, 209
Passivation, 209
Phénomènes de corrosion, 202
Pile d'Evans, 204
Pile électrochimique
- **affinité de la réaction**, 162
- **définition**, 161
- **grandeurs thermodynamiques associées**, 162

Potentiel chimique
- **standard**, 34
- **définition**, 11
- **expressions**, 12
- **influence de *p***, 12

Potentiel standard E^0, 160
Pression
- **de corrosion**, 131
- **de vapeur saturante**, 101

Principe
- **de Le Chatelier**, 64
- **de Nernst**, 31

Protection
- **cathodique**, 207
- **par anode sacrificielle**, 208
- **par courant imposé**, 207
- **par revêtement**, 209

Pyrométallurgie
- **du zinc**, 134
- **généralités**, 126
- **prévision des réactions**, 133

Quotient de réaction, 57

R

Réaction de dimérisation, 54
Règle
- **de Le Chatelier**, 65
- **de Van't Hoff**, 64
- **des moments**, 95

Relation
- **de « l'isobare de Van't Hoff »**, 60
- **de Guldberg et Waage**, 58
- **de Nernst**, 160

Relations de Kirchhoff, 38

S

Sens d'évolution d'une réaction chimique, 52
Solution liquide idéale
- **définition**, 92
- **diagramme isobare**, 94
- **diagramme isotherme**, 92

Solution liquide réelle, 97
- **définition**, 97
- **diagramme isobare**, 98
- **diagramme isotherme**, 98

Stabilité et corrosion
- **du zinc**, 170
- **du fer**, 170
- **du cuivre**, 170

Système
- **lent**, 201
- **rapide**, 200

T

Théorème de Gibbs-Konovalov, 101
Transfert
- **de charge**, 200
- **de matière**, 199

Z

Zones
- **d'immunité**, 169
- **de corrosion**, 169
- **de passivation**, 169

Achevé d'imprimer en septembre 2004
N° impression : 17667
Dépôt légal : septembre 2004
Imprimé en France par I.M.E. 25110 Baume-les-Dames
210 03 28/01

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

Titres disponibles en deuxième année dans les filières MP et PT...

En Mathématiques
- Analyse MP
- Algèbre et géométrie MP

En Physique
- Optique MP-PC-PSI-PT
- Mécanique MP-PC
- Électromagnétisme MP
- Électronique MP
- Thermodynamique MP

En Chimie
- Chimie MP-PT

Livres d'exercices
- Mathématiques MP
- Physique MP
- Physique PT

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Une collection tenant compte de vos besoins et de vos contraintes, conçue pour vous aider tout au long de l'année à préparer efficacement les concours.

- **Un cours complet et très clair**, illustré de nombreux exemples, pour comprendre et assimiler.
- **Des pages de méthode**, facilement mémorisables, pour acquérir les savoir-faire et les réflexes nécessaires.
- **De nombreux exercices corrigés**, variés et progressifs, pour s'entraîner régulièrement.

Les Nouveaux Précis Bréal sont **la collection de référence** pour réussir sa prépa et intégrer une grande école d'ingénieurs.

BRÉAL, L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Réf. : 210.0328
ISBN : 2 7495 0410 4
www.editions-breal.fr

Copyrighted material