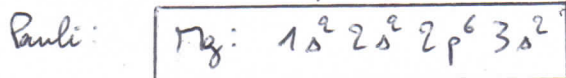


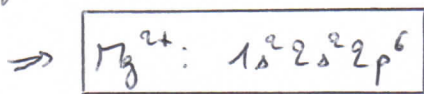
PREMIER PROBLEME: Le magnésium et certains de ses composés (d'après banque PT 1993)

I) L'élément magnésium:

1)  $Z=12 \Rightarrow$  d'après la règle de Hund, la règle de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli:



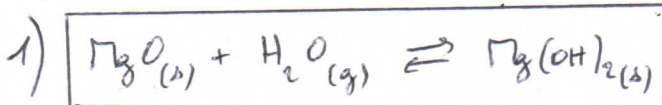
$Mg^{2+}$ : on retire les 2 e les plus externes



2)  $Mg$  se termine en  $s^2$

$\Rightarrow$  2<sup>ème</sup> colonne = métaux alcalino-terreux

II) Déshydratation du dihydroxyde de magnésium



2) a)  $Q_n = \frac{a_{Mg(OH)_2(s)}^1 \text{ (solide seul dans sa phase)}}{a_{MgO(s)}^1 \frac{P_{H_2O}}{P^0} \text{ (solide seul dans sa phase)}}$

$\Rightarrow Q_n = \frac{P^0}{P_{H_2O}}$

A l'équilibre,  $K^o(T) = Q_n \Rightarrow \boxed{K^o(T) = \frac{P^0}{P_{H_2O}}}$

loi d'action des masses:  $\Delta_n G^o = -RT \ln K^o$

$\Rightarrow \boxed{\Delta_n G^o = +RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P^0}}$

b) variance  $\nu =$  nb de variables intensives - nb de relations entre ces variables

$\uparrow$   
 $P, T, x_{MgO}, x_{H_2O}, x_{Mg(OH)_2}$   
 $K^o(T) = Q_n = \frac{P^0}{P}$   
 $x_{MgO} = 1, x_{Mg(OH)_2} = 1, x_{H_2O} = 1$

$\nu = 5 - 4 = 1$

$\boxed{\nu = 1}$

$\Rightarrow$  1 degré de liberté à l'équilibre

$\Rightarrow$  Si on fixe  $T$ , alors  $P_{eq}$  est imposée, on ne peut pas fixer librement  $P$  sans rompre l'équilibre

c) relation de Van't Hoff:  $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_n H^o}{RT^2}$

$\Rightarrow \ln K^o = - \ln P_{H_2O} = - \frac{\Delta_n H^o}{RT} + C$

$\Rightarrow P_{H_2O} = \alpha \exp\left(\frac{\Delta_n H^o}{RT}\right)$

\*  $\Delta_n G = \Delta_n G^o + RT \ln Q_n = RT \ln \frac{Q_n}{K^o} = RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{eq}}$

$\Rightarrow$  si  $P_{H_2O} > P_{H_2O}^{eq}$ ,  $\Delta_n G < 0 \Rightarrow$  évolution dans le sens 1  $\Rightarrow$  disparition de  $MgO_{(s)}$

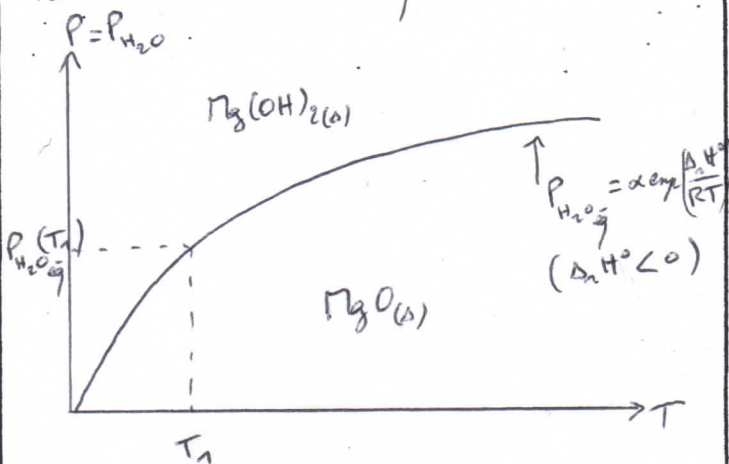
$\Rightarrow$  domaine d'existence de  $Mg(OH)_{2(s)}$

$\Rightarrow$  domaine d'existence de  $Mg(OH)_{2(s)}$

$\uparrow$   
 $\nu = 1 \Rightarrow$  à  $T$  fixée, si  $P \neq P_{eq}$ , alors il n'y a pas d'équilibre

au-dessus de la courbe  $P_{eq}(T)$

De même, domaine d'existence de  $MgO_{(s)}$  en dessous de la courbe  $P_{eq}(T)$ .



3) relation de Van't Hoff:  $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_n H^o}{RT^2}$

$\Rightarrow \ln \frac{K^o_2}{K^o_1} = \ln \frac{P_{H_2O}^{eq_2}}{P_{H_2O}^{eq_1}} = - \frac{\Delta_n H^o}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\Rightarrow P_{2g} = P_{1g} \exp \left[ \frac{\Delta_1 H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\Rightarrow P_{2g} = 82 \text{ bar}$$

$$4/a) \Delta_2 G = RT \ln \frac{P_{H_2Og}}{P_{H_2O}}$$

$$\text{avec } P_{H_2Og} = 1,0 \text{ bar} \text{ car } T_1 = 423 \text{ K}$$

très faible quantité d'eau  $\Rightarrow P_{H_2O} = 0$

$$\Rightarrow \Delta_2 G \xrightarrow{EI} +\infty > 0 \Rightarrow \text{sens ?}$$

$\Rightarrow$  Bien des pressions faibles,  $H_2O$  ne réagit pas avec  $MgO_{(s)}$ .

Pendant cette phase,  $P$  croît linéairement avec  $n$

$$(P = n \frac{RT_1}{V})$$

b) On a apparition de  $Mg(OH)_{2(s)}$  quand  $P$  atteint

$$P_1 = P_{H_2Og} \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1}$$

$$n_1 = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 423} \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = 0,28 \text{ mol}$$

Tant qu'il existe  $MgO_{(s)}$ ,  $P = P_1$ .

c) Il faut ajouter, à partir de l'établissement de l'équilibre,  $n_0 = \frac{n_{MgO, \text{init}}}{M_{MgO}} = \frac{50,0}{24,3 + 16,0}$

$$= 1,29 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_2 = n_1 + n_0 = 1,52 \text{ mol}$$

d) Pour  $n > n_2$ , l'ajout de  $H_2O$  va faire augmenter la pression, jusqu'à ce que  $P = P^*$  où de l'eau liquide va apparaître.

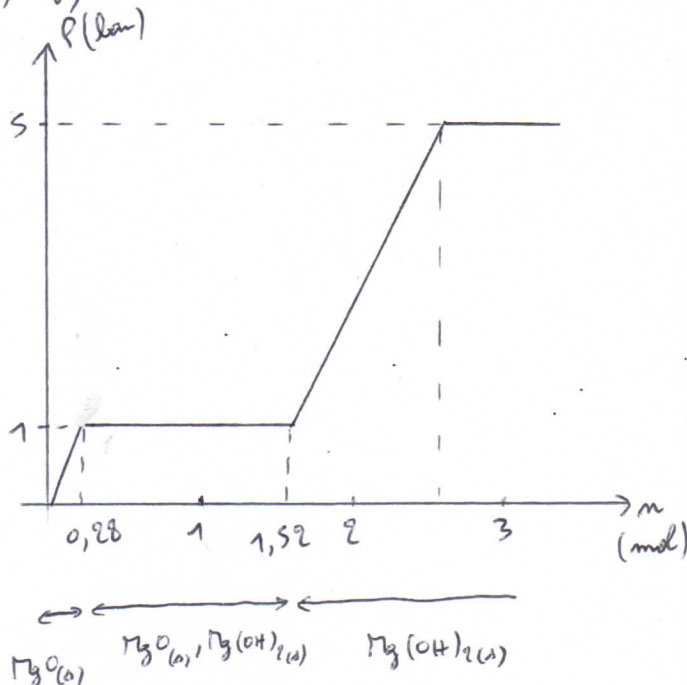
$$P^* = 5,0 \text{ bars} = 5 P_1$$

$$\Rightarrow n_3 = 5 n_1 + n_0 = 2,66 \text{ mol}$$

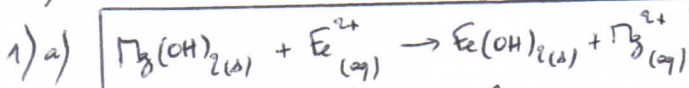
Pour  $n_2 < n < n_3$ ,  $P \uparrow$  avec  $n$  de manière affine (équation d'état des GP).

Pour  $n > n_3$ ,  $P = P^*$  (équilibre  $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$ )

e) et f)



III) Le magnésium en solution aqueuse:



teinte verte

b) La formation de  $Fe(OH)_{2(s)}$  dès les premières gouttes versées de  $Fe^{2+}$  montre que l'hydroxyde de fer II est moins soluble que l'hydroxyde de magnésium II.

2) a)  $Fe(OH)_{2(s)}$  est moins soluble que  $Mg(OH)_{2(s)}$

$\Rightarrow$  le premier précipité qui va se former lors de l'ajout de  $HO^-$  sera donc  $Fe(OH)_{2(s)}$ .

$\Rightarrow$  par besoin de  $[HO^-]$  grande

$\Rightarrow$  pOH le plus grand

$\Rightarrow$  comble 2) =  $Fe^{2+}$

L'apparition de  $Fe(OH)_{2(s)}$  s'accompagne d'un point angulaire (point B).

Quand la quasi-totalité du fer est précipitée,  
débute la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$  (point A)

$$\Rightarrow \text{coule } \textcircled{1} : \text{Mg}^{2+}$$

b) On lit sur le graphique les concentrations en ions  $\text{HO}^-$  au début de chaque précipitation :

point B :  $\text{pOH} = 7,0 \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-7,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

point A :  $\text{pOH} = 4,8 \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-4,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En supposant que l'ajout d'ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  s'effectue sans dilution, les produits de solubilité s'en déduisent :

$$K_{s2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 \text{ à la limite de la précipitation}$$

$$= 0,100 \times (10^{-7,0})^2 = 10^{-15}$$

$$K_{s2} = 10^{-15}$$

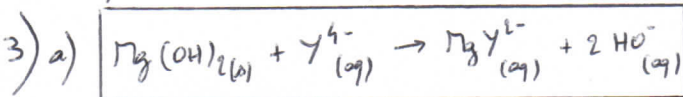
De même,  $K_{s1} = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 0,100 \times (10^{-4,8})^2$

$$K_{s1} = 10^{-10,6}$$

$$c) K_1^0 = \frac{[\text{Mg}^{2+}]^2 \xrightarrow{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})} 1(\text{solide})}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \xrightarrow{\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})} 1(\text{solide})} \times \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{HO}^-]^2}$$

$$\Rightarrow K_1^0 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{4,4} \gg 1$$

$K_1^0 \gg 1 \Rightarrow$  conforme à l'expérience 1 (très déplacé vers la droite).



$$b) K_2^0 = \frac{[\text{MgY}^{2-}][\text{HO}^-]^2}{[\text{Y}^{4-}]^2 \xrightarrow{\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})} 1(\text{solide})}$$

$$= \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \underbrace{[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2}_{K_{s1}}$$

$$K_2^0 = \beta K_{s1} = 10^{-1,8}$$

\* A la limite où la précipité vient de disparaître:  
 $n_{\text{HO}^- \text{ formés}} = 2 n_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ disparus}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{n_{\text{HO}^-}}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

( $\gg$  autoprotolyse de l'eau négligée)

$$\Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{s1}}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{10^{-10,6}}{(2,0 \cdot 10^{-1})^2} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Mg}^{2+} \text{ présents}} = [\text{Mg}^{2+}] \times V = 6,3 \cdot 10^{-10} \times 100 \cdot 10^{-3}$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

$$\ll n_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ introduit}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{MgY}^{2-}} = n_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ introduit}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{MgY}^{2-}] = \frac{n_{\text{MgY}^{2-}}}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{MgY}^{2-}][\text{HO}^-]^2}{K_2^0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} (2,0 \cdot 10^{-1})^2}{10^{-1,8}}$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Y}^{4-} \text{ présent}} = [\text{Y}^{4-}] V = 2,5 \cdot 10^{-1} \times 100 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Y}^{4-} \text{ mini}} = n_{\text{Y}^{4-} \text{ qui a réagit}} + n_{\text{Y}^{4-} \text{ présent}}$$

$$= n_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ initial}} + n_{\text{Y}^{4-} \text{ présent}}$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-2} + 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Y}^{4-} \text{ mini}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

DEUXIEME PROBLEME: Thermochimie: étude thermodynamique de la synthèse d'éthanol (d'après CAPES externe 2007)

1) L'état standard d'un constituant à la température T correspond à l'état du constituant pur pris dans le même état physique, à la même température T, sous la pression standard  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$  (activité chimique = 1).

2) variance  $\nu = \text{nb de variables intensives } x - \text{nb de relations entre ces variables}$

$$\nu = 5 \quad (P, T, x_{C_2H_4}, x_{H_2O}, x_{C_2H_5OH})$$

$$y = 2 \quad (K^\circ(T) = Q_n, x_{C_2H_4} + x_{H_2O} + x_{C_2H_5OH} = 1)$$

$$\Rightarrow \nu = 5 - 2 = 3 \quad \boxed{\nu = 3}$$

$\Rightarrow$  on peut fixer librement 3 paramètres intensifs sans rompre l'équilibre; par exemple P, T, et un paramètre de composition à fixer.

$$3) Q_n = \frac{P_{C_2H_5OH} P^\circ}{P_{C_2H_4} P_{H_2O}}$$

À l'équilibre,  $Q_n = K^\circ(T)$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ = \frac{P_{C_2H_5OH} \bar{q}}{P_{C_2H_4} \bar{q} P_{H_2O} \bar{q}} P^\circ}$$

4) Approximation d'Ellingham:  $\Delta_n H^\circ(T) = \Delta_n H^\circ(298K)$

$$\Delta_n S^\circ(T) = \Delta_n S^\circ(298K)$$

$$\Rightarrow \Delta_n G^\circ(T) = \Delta_n H^\circ(298K) - T \Delta_n S^\circ(298K)$$

Cette approximation n'est valable que si aucun des constituants ne change d'état physique entre 298K et T.

$$5) \Delta_n H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_5OH_{(g)}) - \Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(g)}) - \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_4_{(g)})$$

$$= -235,1 + 241,8 - 52,5 = -45,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(C_2H_5OH_{(g)}) - S^\circ_{298}(H_2O_{(g)}) - S^\circ_{298}(C_2H_4_{(g)})$$

$$= 282,7 - 188,8 - 219,6 = -125,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$< 0 \text{ OK car } \sum_i \nu_i \bar{V}_i(g) = 1 - 1 - 1 = -1 < 0$$

(+ de désordre à gauche qu'à droite)

$$\Delta_n G^\circ_{400} = \Delta_n H^\circ - 400 \Delta_n S^\circ$$

$$= -45,8 - 400(-125,7 \cdot 10^{-3})$$

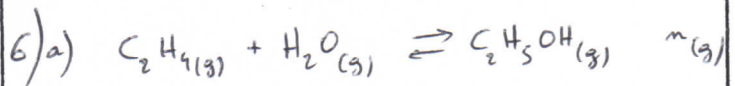
$$= 4,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

loi d'action des masses:  $\Delta_n G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_n G^\circ(T)}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow K_n = \exp\left(\frac{-4,48 \cdot 10^3}{8,314 \times 400}\right)$$

$$\boxed{K_n = 0,260}$$



EI	$n$	$n$	$0$	$2n$
EF	$n(1-x_{\bar{q}})$	$n(1-x_{\bar{q}})$	$n x_{\bar{q}}$	$n(2-x_{\bar{q}})$

$$Q_n = \frac{P_{C_2H_5OH} P^\circ}{P_{C_2H_4} P_{H_2O}} = \frac{x_{C_2H_5OH} P P^\circ}{x_{C_2H_4} P x_{H_2O} P}$$

$$Q_n = \frac{\frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{(g)}} P^\circ}{\frac{n_{C_2H_4}}{n_{(g)}} \frac{n_{H_2O}}{n_{(g)}} P} = \frac{n x P^\circ}{x(1-x) x(1-x) P}$$

$$Q_n = \frac{\alpha(2-x)}{(1-x)^2} \frac{P^\circ}{P} \Rightarrow \boxed{K^\circ = \frac{x_{\bar{q}}(2-x_{\bar{q}})}{(1-x_{\bar{q}})^2} \frac{P^\circ}{P}}$$

b)  $\Rightarrow \frac{PK^\circ}{P^\circ} (1-x_{\bar{q}})^2 = x_{\bar{q}}(2-x_{\bar{q}})$

$$\frac{PK^\circ}{P^\circ} - 2 \frac{PK^\circ}{P^\circ} x_{\bar{q}} + \frac{PK^\circ}{P^\circ} x_{\bar{q}}^2 = 2x_{\bar{q}} - x_{\bar{q}}^2$$

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{PK^\circ}{P^\circ}\right) x_{eq}^2 - 2 \left(1 + \frac{PK^\circ}{P^\circ}\right) x_{eq} + \frac{PK^\circ}{P^\circ} = 0 \quad (1)$$

ici  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$  et  $T = T_1 = 400 \text{ K} \Rightarrow K^\circ = K_1 = 0,260$

$$\Rightarrow 1,260 x_{eq}^2 - 2,520 x_{eq} + 0,260 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{eq} = 1,89 > 1 ! \text{ impossible} \\ x_{eq} = 0,103 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{eq} = 0,103}$$

7) a) loi de Van't Hoff: une élévation de température à  $P = c^te$  pour un système fermé (pas d'introduction de constituant) va faire évoluer l'équilibre dans le sens endothermique.

Or ici  $\Delta_r H^\circ = -45,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

$\Rightarrow$  la réaction est exothermique dans le sens 1 endothermique.

$\Rightarrow$  une élévation de  $T$  déplacera l'équilibre dans le sens 2 (déplacement car  $\nu = 3$ ).

b)  $T = 400 + 150 = 550 \text{ K}$

1<sup>ère</sup> méthode:  $\Delta_r G_{550}^\circ = \Delta_r H^\circ - 550 \Delta_r S^\circ$   
 $= -45,8 - 550(-125,7 \cdot 10^{-3})$   
 $= 23,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

loi d'action des masses:  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

$$\Rightarrow K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T_2)}{RT_2}\right) = \exp\left(\frac{-23,3 \cdot 10^3}{8,314 \times 550}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{K_2 = 6,08 \cdot 10^{-3}}$$

2<sup>ème</sup> méthode: relation de Van't Hoff:  $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow K_2 = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

$$K_2 = 0,260 \exp\left(\frac{+45,8 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{550} - \frac{1}{400}\right)\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{K_2 = 6,08 \cdot 10^{-3}}$$

L'équation du second degré (1) en  $x_{eq}$  devient, avec  $P = 1 \text{ bar}$  et  $K^\circ = K_2 = 6,08 \cdot 10^{-3}$

$$1,00608 x_{eq}^2 - 2,01216 x_{eq} + 0,00608 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{eq} = 2,00 > 1 ! \text{ impossible} \\ x_{eq} = 3,03 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{eq} = 3,03 \cdot 10^{-3}} < x_{eq} \text{ OK}$$

8) a) 1<sup>ère</sup> méthode: loi de Le Chatelier: une augmentation de pression à  $T = c^te$  pour un système fermé (pas d'introduction de constituant) déplace l'équilibre dans le sens qui s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de gaz.

ici  $\sum_i \nu_i(g) = 1 - 1 - 1 = -1 < 0$

$\Rightarrow$  une augmentation de  $P$  déplacera l'équilibre dans le sens 1.

2<sup>ème</sup> méthode:  $Q_n = \frac{x(2-x) P^\circ}{(1-x)^2 P} \rightarrow$  si  $P \uparrow$

$$K^\circ = K^\circ(T) = c^te \quad (T = c^te)$$

$$\Rightarrow Q_n < K^\circ \quad (\text{au préalable, on avait équilibre} \Rightarrow Q_n = K^\circ \text{ initialement})$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_n = RT \ln \frac{Q_n}{K^\circ} < 0$$

$\Rightarrow$  évolution dans le sens 1 si on augmente la pression  $\rightarrow$  OK loi de Le Chatelier

b) L'équation (1) du second degré en  $x_{eq}$  devient,  
avec  $P=10,0 \text{ bar}$  et  $K^0 = K_1 = 0,260$  (car  $T=T_1$ ):

$$3,60 x_{eq}^2 - 7,20 x_{eq} + 2,60 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{eq} = 1,53 > 1 ! \text{ impossible} \\ x_{eq} = 0,473 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{eq} = 0,473} > x_{eq,1} \quad \text{OK}$$

3) \* On a vu, que du point de vue thermo-  
dynamique, il faut travailler à forte  
pression et faible température pour favoriser  
la synthèse de l'éthanol (sens 1).

\* La pression est élevée ( $P=10 \text{ bars}$ ), ce  
qui est conforme aux prévisions.

\* Par contre, la température est assez  
élevée, ce qui n'est pas conforme aux  
prévisions. C'est certainement pour des  
raisons cinétiques que l'on travaille à une  
température assez élevée.

TROISIEME PROBLEME: Diagramme E-pH de l'élément fer

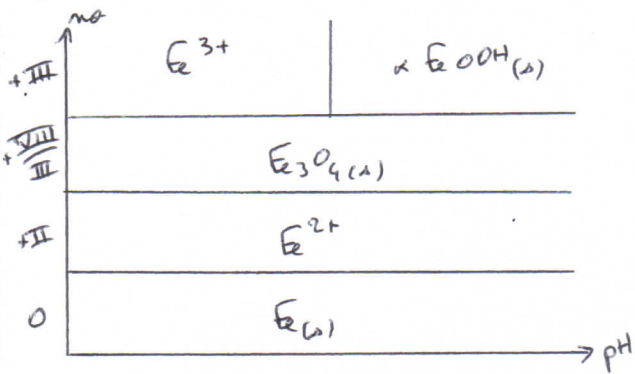
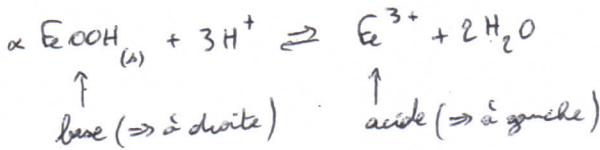
1) no de Fe dans:  $Fe_{(s)}$ : 0

$Fe_3O_4_{(s)}$ :  $+\frac{VIII}{III}$  (2 atomes à +III et 1 atome à +II)

$\alpha FeOOH_{(s)}$ : +III

$Fe^{2+}$ : +II

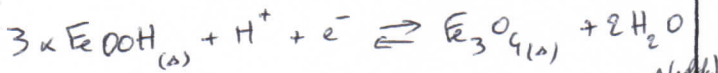
$Fe^{3+}$ : +III



+ on est haut dans le diagramme, + no grand:

- A:  $Fe_{(s)}$     B:  $Fe^{2+}$     C:  $Fe^{3+}$   
 D:  $\alpha FeOOH_{(s)}$     E:  $Fe_3O_4_{(s)}$

2)  $\alpha FeOOH_{(s)} / Fe_3O_4_{(s)}$



$$E = E^\circ(\alpha FeOOH / Fe_3O_4) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H^+]^2 \cdot 1^{3 \cdot 1} (solide)}{[\alpha FeOOH]_{(s)}^3 \cdot 1^{2 \cdot 2} (solide)}$$

$$\Rightarrow E = c - 0,06 pH$$

$$\Rightarrow \text{pente} = -0,06 V$$

3) On considère le couple acido-basique  $Fe^{3+} / \alpha FeOOH$



$$K^o = K_A = \frac{[H^+]^3 \cdot 1^{1 (solide)}}{[Fe^{3+}] \cdot 1^{2 \cdot 2} (solvant)}$$

Sur la frontière entre  $Fe^{3+}$  et  $\alpha FeOOH_{(s)}$ :

\*  $[Fe^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

\*  $3 \alpha FeOOH_{(s)} \Rightarrow K_A = \frac{[H^+]^3}{[Fe^{3+}]}$

$$\Rightarrow [H^+] = (K_A [Fe^{3+}])^{1/3} = (10^{+1,35} \cdot 10^{-6})^{1/3}$$
  

$$= 10^{-\frac{4,65}{3}} = 10^{-1,55} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-pH}$$

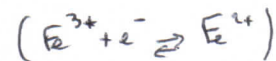
$$\Rightarrow \text{pH} = 1,35$$

4) \* on connaît déjà son abscisse:  $\text{pH} = 1,35$

\* sur la frontière entre  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ :

$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]^1 \cdot 1^1}{[Fe^{2+}]^1}$$



$$\Rightarrow E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$$

5) \*  $O_2/H_2O$ :  $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 \cdot 1^{1 \cdot 2} (solide)}{[O_2]^{1/2} \cdot 1^{2 \cdot 2} (solvant)}$$

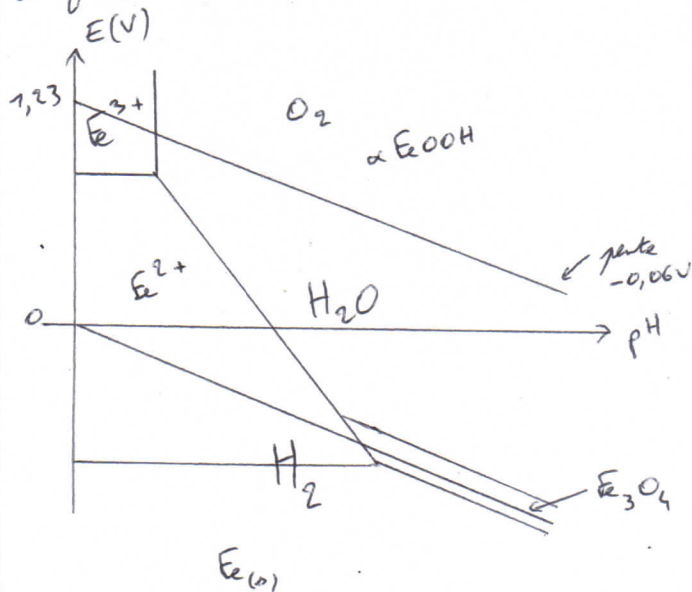
$$E = 1,23 - 0,06 pH$$

\*  $H^+/H_2$ :  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

$$E = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2} \cdot 1^{2 \cdot 2}}$$
  

$$= 0,00 - 0,06 pH \Rightarrow E = -0,06 pH$$

On superpose les diagrammes E-pH de l'eau et du fer :



\* Le domaine de  $Fe_{(s)}$  et le domaine de  $H_2O$  sont disjoints, donc même avec de l'eau désaerogénée, le fer est oxydé par l'eau.

\* Cependant, en milieu acide, l'oxydation de  $Fe_{(s)}$  par  $H_2O$  ne conduit qu'à  $Fe^{2+}$ , et pas à  $Fe^{3+}$ , car  $Fe^{2+}$  a un large domaine commun avec  $H_2O$ .

\* En milieu basique, l'oxydation de  $Fe_{(s)}$  par  $H_2O$  conduit sans difficulté à l'espèce la plus oxydée du fer, c'est-à-dire la goëthite  $\alpha FeOOH$ , car seul  $\alpha FeOOH$  a un large domaine commun avec  $H_2O$  en milieu basique.



QUATRIEME PROBLEME: Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham du zirconium (d'après banque PT 2003)

I-1) Approximation d'Ellingham: tant qu'il n'y a pas de changement d'état, on considère  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendants de la température.

I-2)  
 $\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) - T \Delta_r S^\circ(T^\circ)$

$\Rightarrow$  segments de droites

\* à  $T = T_{fus}(Zr) = 2133K$ , il y a fusion

du zirconium  $\Rightarrow$  changement d'état

$\Rightarrow$  changement d'équations

$\Rightarrow$  2 segments de droites

I-3) \*  $298K < T < 2133K$ :



$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ(ZrO_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(Zr_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

état standard de référence

$$\Delta_r H^\circ_1 = -1086 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

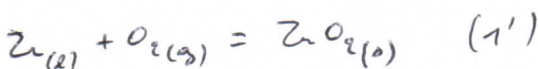
$$\Delta_r S^\circ_1 = S^\circ(ZrO_{2(s)}) - S^\circ(Zr_{(s)}) - S^\circ(O_{2(g)})$$

$$= 50,6 - 39,0 - 205,0 = -193,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$< 0$  OK  $\sum \nu_i \nu_i = -1 < 0$

$$\Delta_r G^\circ_1(T) = -1086 + 0,1934 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

\*  $2133K < T < 2700K$ :

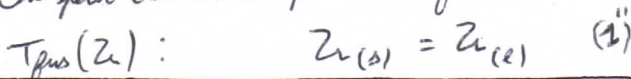


$$\Delta_r H^\circ_1' = \Delta_f H^\circ(ZrO_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(Zr_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

état standard de référence

$$\Delta_r S^\circ_1' = S^\circ(ZrO_{2(s)}) - S^\circ(Zr_{(l)}) - S^\circ(O_{2(g)})$$

On peut étudier l'équilibre de fusion de Zr à



$$\Delta_r H^\circ_{1''} = L_{fus}(Zr) = \Delta_f H^\circ(Zr_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(Zr_{(s)})$$

état standard de référence

$$\Delta_r S^\circ_{1''} = \frac{L_{fus}(Zr)}{T_{fus}(Zr)} = S^\circ(Zr_{(l)}) - S^\circ(Zr_{(s)})$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ_{1'} = \Delta_f H^\circ(ZrO_{2(s)}) - L_{fus}(Zr)$$

$$= \Delta_r H^\circ_1 - L_{fus}(Zr)$$

$$= -1086 - 20$$

$$= -1106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ_{1'} = S^\circ(ZrO_{2(s)}) - \left( S^\circ(Zr_{(s)}) + \frac{L_{fus}(Zr)}{T_{fus}(Zr)} \right) - S^\circ(O_{2(g)})$$

$$= \Delta_r S^\circ_1 - \frac{L_{fus}(Zr)}{T_{fus}(Zr)}$$

$$= -193,4 - \frac{20 \cdot 10^3}{2133}$$

$$= -202,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

OK  $\sum \nu_i \nu_i = -1 < 0$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{1'}(T) = -1106 + 0,2028 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I-4) \*  $(1'') = (1) - (1')$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{1''}(T) = \Delta_r G^\circ_1(T) - \Delta_r G^\circ_{1'}(T)$$

\* or  $\Delta_r G^\circ_{1''} = \Delta_r G^\circ_{1''} + RT \ln \frac{a_{Zr_{(l)}}}{a_{Zr_{(s)}}}$  (liquide)

$a_{Zr_{(s)}} = 1$  (solide)

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{1''}(T_{fus}) = \Delta_r G^\circ_{1''}(T_{fus})$$

$\uparrow$   
 $= 0$  à l'équilibre

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{1''}(T_{fus}(Zr)) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{1''}(2133K) = \Delta_r G^\circ_{1'}(2133K)$$

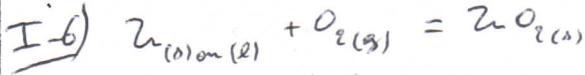
I-5)  $S^\circ(Zr_{(l)}) > S^\circ(Zr_{(s)})$  car le liquide est plus désordonné que le solide.

$$\Rightarrow \Delta_r S_1^{\circ} < \Delta_r S_2^{\circ}$$

$$\Rightarrow -\Delta_r S_1^{\circ} > -\Delta_r S_2^{\circ}$$

$$\Rightarrow \text{pente}(1') > \text{pente}(1)$$

$\Rightarrow$  la pente augmente.



$$Q_r = \frac{a_{ZrO_2(s)}}{a_{Zr(s)} a_{O_2(g)}} = \frac{P^{\circ}}{P_{O_2}}$$

1 (solide) / 1 (solide ou liquide)

$$K^{\circ} = \frac{P^{\circ}}{P_{O_2 \text{ eq}}} \quad (K^{\circ} = Q_r \text{ à l'équilibre})$$

loi d'action des masses:  $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ eq}}}{P^{\circ}}$

$\nearrow$   
correspond à la droite d'équilibre

Pour un point au-dessus de la droite:

$$P_{O_2} > P_{O_2 \text{ eq}}$$

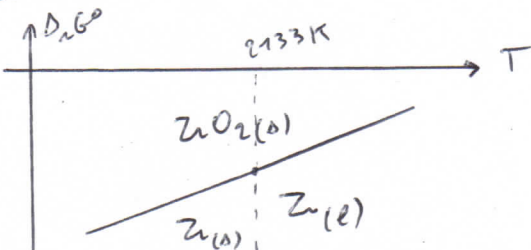
$$\text{et } \Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ eq}}}{P_{O_2}} < 0$$

$\Rightarrow$  évolution dans le sens 1

$\Rightarrow$  disparition de  $Zr$

$\Rightarrow$  au-dessus de la droite: domaine d'existence de  $ZrO_2$  (oxydant du couple  $ZrO_2/Zr$ ).

De même, en dessous de la droite, domaine d'existence de  $Zr$ .



II-1-a)  $\Delta_r H_2^{\circ} = 2 \Delta_f H^{\circ}(CO_{(g)}) - 2 \Delta_f H^{\circ}(C_{(s)}) - \Delta_f H^{\circ}(O_{2(g)})$

état standard de référence

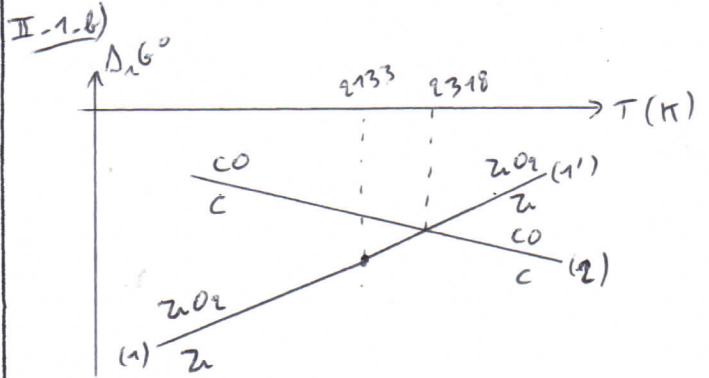
$$= 2 \times (-110) = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^{\circ} = 2S^{\circ}(CO_{(g)}) - 2S^{\circ}(C_{(s)}) - S^{\circ}(O_{2(g)})$$

$$= 2 \times 197,9 - 2 \times 5,7 - 205,0$$

$$= 179,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \text{OK } \sum \nu_i S_i^{\circ} > 0$$

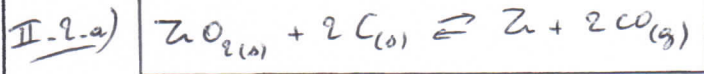
$$\Rightarrow \Delta_r G_2^{\circ} = -220 - 0,1794 T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$



intersection des 2 courbes:  $\Delta_r G_2^{\circ} = \Delta_r G_1^{\circ}$

$$\Rightarrow -220 - 0,1794 T = -1106 + 0,2028 T$$

$$\Rightarrow T = 2318 \text{ K}$$



A priori,  $Zr$  est solide ou liquide.

II-2-b) La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants. C'est aussi le nombre total de paramètres intensifs que l'on peut fixer librement sans rompre l'équilibre.

$$\nu = \text{nb de variables intensives} - \text{nb de relations entre ces variables}$$

$\uparrow$

$$P, T, \nu_{ZrO_2(l)}, \nu_{C(s)}, \nu_{Zr(l)}, \nu_{CO(g)}, \quad \uparrow \quad K^{\circ}(T) = Q_r$$

$$\Rightarrow \nu = 6 - 6$$

$$\Rightarrow \nu = 0$$

phases condensées  $\rightarrow \nu_{ZrO_2} = 1$   
 $\rightarrow \nu_C = 1$   
 $\rightarrow \nu_{Zr} = 1$   
 CO seul gaz  $\nu_{CO} = 1$

$P = P_{CO} = 1 \text{ bar}$

II-2-c)  $n=0 \Rightarrow$  on ne peut pas fixer arbitrairement la température pour que l'équilibre soit réalisé  $\Rightarrow$  l'équilibre précédent ne peut être réalisé qu'à une seule température, celle pour laquelle les 4 espèces  $ZrO_2$ , C, Zr et CO coexistent, c'est-à-dire à l'intersection des droites d'équilibre.

$$\Rightarrow T = 2318 \text{ K}$$

( $T > 2133 \text{ K} \Rightarrow$  Zr est liquide)

II-3-a) La réduction de la zirconine est réalisable selon:  $ZrO_{2(s)} + 2C_{(s)} \rightarrow Zr + 2CO_{(g)}$  (3)

\* D'après le diagramme,  $ZrO_2$  et C ont des domaines disjoints pour  $T > 2318 \text{ K}$ , ils vont donc réagir ensemble.

$\Rightarrow$  réduction de la zirconine pour  $T > 2318 \text{ K}$

$$T > 2318 \text{ K} > 2133 \text{ K} = T_{\text{fus}}(\text{Zr})$$

$\Rightarrow$  Zr est liquide

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\text{avec } Q_r = \frac{a_{CO(g)}^2 a_{Zr}^1}{a_{ZrO_2(s)}^1 a_{C(s)}^2}$$

(solide)      (solide)

$$Q_r = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} = 1 \quad (P_{CO} = 1 \text{ bar})$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ$$

$$\text{ou } (3) = (2) - (1') \quad \leftarrow \text{car Zr est liquide}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1'^\circ$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_r G^\circ &= \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1'^\circ \\ &= -220 - 0,1794T + 1106 - 0,2028T \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_3 = 886 - 0,3822T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

On a réduction de la zirconine (donc évolution dans le sens 1) si  $\Delta_r G_3 < 0$

$$\Rightarrow 886 - 0,3822T < 0$$

$$\Rightarrow T > 2318 \text{ K}$$

II-3-b) La réduction de la zirconine est possible si  $T > 2318 \text{ K}$ , donc  $T > T_{\text{fus}}(\text{Zr}) = 2133 \text{ K}$ , donc le zirconium obtenu est liquide.