

DEVOIR LIBRE n° 3

L'usage de calculatrices est autorisé pour les 1^{er}, 2^{ème} et 4^{ème} problèmes, et interdit pour le 3^{ème} problème.

PREMIER PROBLEME : Le magnésium et certains de ses composés (d'après banque PT 1999)

L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.

Données : Numéro atomique de Mg : $Z = 12$
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Masses molaires : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

I) L'élément magnésium :

- 1) Donner la configuration électronique fondamentale de l'élément magnésium Mg ainsi que de l'ion Mg^{2+} .
- 2) A quelle colonne du tableau périodique l'élément magnésium appartient-il ? A quelle famille appartient-il ?

II) Déshydratation du dihydroxyde de magnésium :

Dans tout le problème, la vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait L'oxyde de magnésium solide MgO réagit sur l'eau vapeur et forme le dihydroxyde de magnésium solide.

- 1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
 Son enthalpie standard est supposée indépendante de la température T, on prend :

$$\Delta_r H^\circ = - 81,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$
- 2) a) Ecrire l'expression de la loi d'action des masses pour cette réaction (expression de la constante d'équilibre).
 b) Calculer la variance et en déduire le nombre de degrés de liberté du système à l'équilibre.
 c) En déduire une représentation graphique $P = f(T)$ des états d'équilibre du système étudié et définir sur le diagramme tracé (en précisant le raisonnement) les domaines d'existence des phases solides.
- 3) A $T_1 = 423 \text{ K}$, la pression de la vapeur d'eau en équilibre avec les 2 phases solides, MgO et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, est $P_1 = 1,0 \text{ bar}$.
 Calculer la pression P_2 de la vapeur d'eau en équilibre avec les 2 solides à $T_2 = 523 \text{ K}$.
- 4) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ dm}^3$ constant, on place une masse $m = 50,0 \text{ grammes}$ d'oxyde de magnésium (dont le volume est négligeable devant V), on fait le vide et on porte l'ensemble à la température T_1 .
 On introduit ensuite lentement et progressivement n moles de vapeur d'eau.
 A $T_1 = 423 \text{ K}$, la pression de vapeur saturante de l'eau est $P^* = 5,0 \text{ bars}$.
 a) Calculer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{\text{EI}}$ du système après l'introduction d'une très faible quantité de vapeur d'eau. Conclusion ?

- b) Déterminer la quantité minimum de vapeur d'eau n_1 (mole) à introduire pour observer l'existence de l'hydroxyde de magnésium.
- c) Déterminer la quantité minimum n_2 (mole) de vapeur d'eau à introduire pour observer la disparition de l'oxyde de magnésium.
- d) Déterminer la quantité minimum n_3 (mole) de vapeur d'eau à introduire pour observer la présence d'eau liquide.
- e) Tracer la courbe représentative $P = f(n)$ pour $n \leq 3$ moles.
- f) Préciser les phases solides présentes sur les différentes parties de ce tracé.

III) Le magnésium en solution aqueuse :

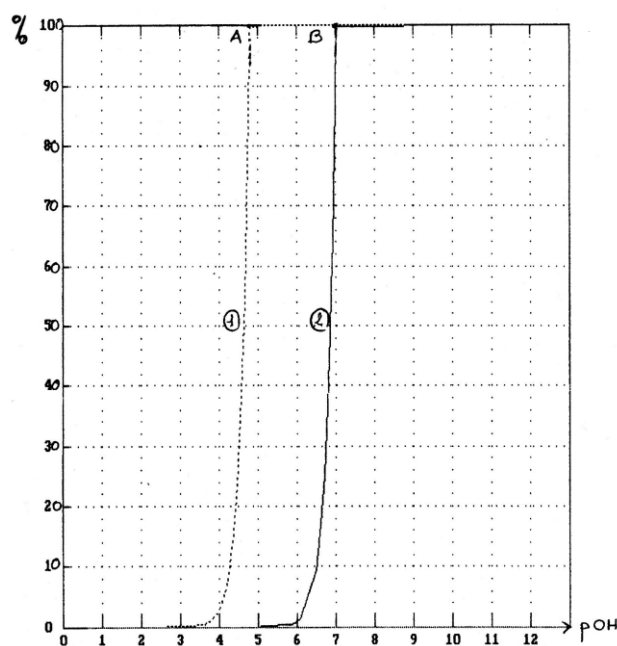
- 1) Données : En présence d'ions hydroxydes, les ions magnésium Mg^{2+} donnent un précipité blanc et les ions Fe^{2+} un précipité vert.

Expérience (1) : Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Fe^{2+} dans un tube à essai contenant de l'hydroxyde de magnésium, le précipité prend une teinte verte dès les premières gouttes.

- a) Donner le bilan de la réaction (1) traduisant cette observation.
- b) Que peut-on en conclure ?

- 2) On ajoute une solution d'ions hydroxydes à une solution équimolaire en ions Mg^{2+} et Fe^{2+} toutes deux à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On représente (tracé ci-contre) les pourcentages des cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pOH = -\log [OH^-]$.

- a) Identifier les 2 courbes tracées. Que représentent les 2 points anguleux A et B ?
- b) Déduire du tracé les produits de solubilité de $Mg(OH)_2$ (K_{s1}) et $Fe(OH)_2$ (K_{s2}).
- c) Déterminer la constante K^0_1 de la réaction (1). Commenter.



- 3) Données : Les ions magnésium Mg^{2+} forment avec l'ion éthylènediamminetétracétate (noté Y^{4-}) un complexe soluble MgY^{2-} de constante de formation $\beta = 10^{8,8}$. On prendra dans cette question $K_{s1} = 10^{-10,6}$ pour le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium.

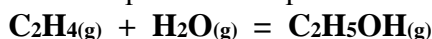
Expérience (2) : On introduit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydroxyde de magnésium dans 100 mL d'eau. On ajoute ensuite progressivement une solution très concentrée de Na_4Y , sel entièrement dissocié en ions. On observe la disparition totale du précipité.

- a) Donner l'équation bilan de la réaction de dissolution de ce précipité.
- b) Calculer sa constante d'équilibre K^0_2 .
Quelle quantité minimum en ion éthylènediamminetétracétate a-t-on introduite pour observer cette disparition ?

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

L'usage de calculatrice est autorisé pour ce problème.

On fait réagir en phase gazeuse, de l'éthylène (ou éthène) avec de la vapeur d'eau pour produire de l'éthanol. Cette réaction conduit à un état d'équilibre. L'équation de la réaction est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est notée K° .

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{(298)}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+ 52,5	-241,8	-235,1
$S^\circ_{(298)}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	219,6	188,8	282,7

où $\Delta_f H^\circ_{(298)}$ et $S^\circ_{(298)}$ représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie molaire standard à 298 K.

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

- 1) Définir l'expression « état standard ».
- 2) Déterminer, en justifiant, la variance du système à l'équilibre. Quelle conséquence déduire de la valeur obtenue ?
- 3) Etablir la relation entre les pressions partielles des constituants du mélange gazeux à l'équilibre et la constante K° .
- 4) Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham. On se placera dans ce cadre dans tout ce problème.
- 5) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K_1 = K^\circ_{(400)}$ à $T_1 = 400 \text{ K}$.
- 6) Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, on appelle taux d'avancement noté α , le nombre de moles d'éthanol formé par mole d'éthylène initial.
 - a) Exprimer la relation entre la constante K° , le taux d'avancement à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$, la pression totale P et la pression standard notée P° .
 - b) Calculer $\alpha_{\text{éq}1}$ à $T_1 = 400 \text{ K}$, sous $P_1 = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.
- 7) On veut étudier l'influence de la température T sur l'équilibre précédent.
 - a) Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre précédent est déplacé lors d'une élévation de température à pression constante, le système étant fermé.
 - b) Application : on élève la température de 150 K à partir de la valeur initiale $T_1 = 400 \text{ K}$. Déterminer la valeur K_2 de la constante K° à la nouvelle température. En déduire la valeur du coefficient de dissociation $\alpha_{\text{éq}2}$ une fois le nouvel état d'équilibre atteint.
- 8) On veut maintenant étudier l'influence de la pression totale P sur l'équilibre précédent.
 - a) Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre précédent est déplacé lors d'une augmentation de pression à température constante, le système étant fermé.
 - b) Application : on considère l'équilibre à $T_1 = 400 \text{ K}$ sous $P_1 = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$. On augmente la pression jusqu'à atteindre $P_3 = 10,0 \text{ bars}$, la température restant égale à 400 K. Calculer la valeur du coefficient de dissociation $\alpha_{\text{éq}3}$ une fois le nouvel état d'équilibre établi.
- 9) Expérimentalement, on travaille à 300 °C sous une pression de 70 bars. Ces conditions expérimentales sont-elles en accord avec les prévisions faites précédemment ?

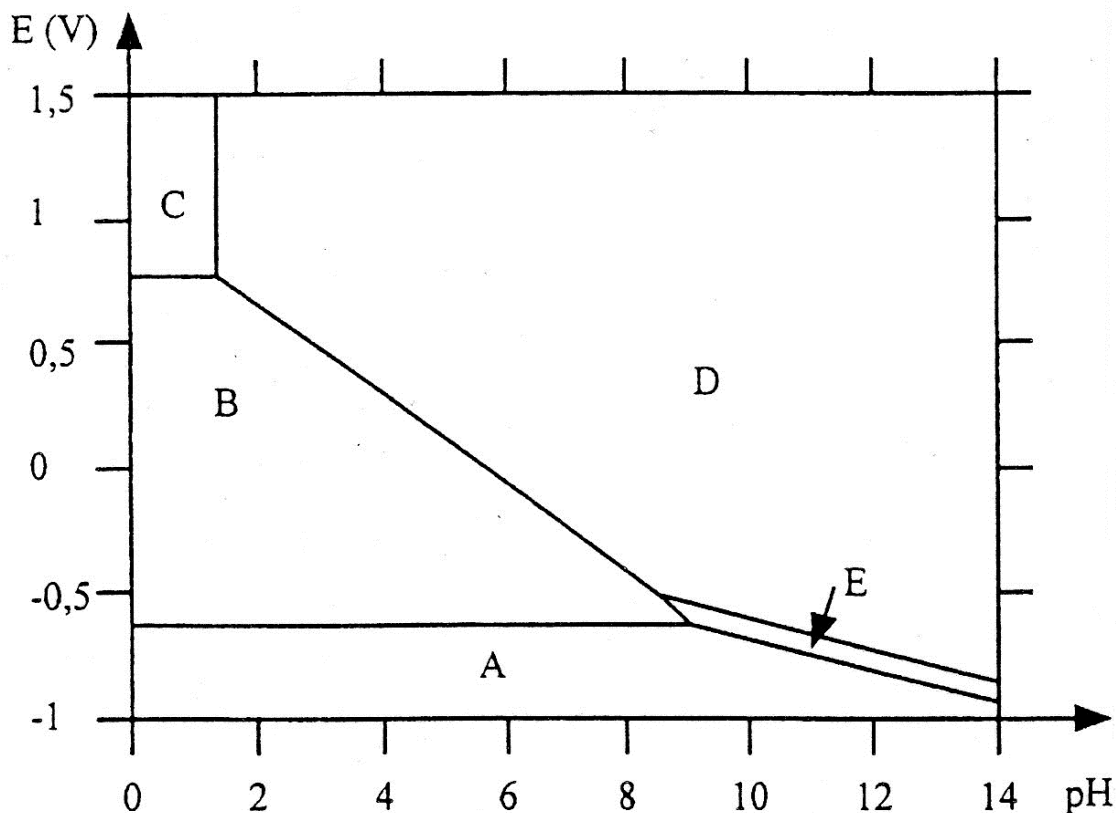
TROISIEME PROBLEME : Diagramme E – pH de l'élément fer

L'usage de calculatrices est interdit pour ce problème.

Le diagramme potentiel-pH ci-après a été tracé à 25 °C en considérant les espèces suivantes :

- solides : le fer α noté Fe ; l'oxyde magnétique Fe_3O_4 ; la goethite (oxyde de fer III) α FeOOH
- dissoutes : les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_3O^+ et OH^-

avec l'hypothèse de concentrations maximales en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.



- 1) Indiquer de quelles espèces du fer les domaines de prédominance ou d'existence A à E du diagramme sont représentatifs.
- 2) Calculer la pente du segment de droite correspondant à la coexistence de l'oxyde magnétique et de la goethite.
- 3) Calculer la valeur de pH à partir de laquelle on peut observer la formation de la goethite.
- 4) Calculer les coordonnées du point d'intersection des segments de droite délimitant les domaines B, C et D.
- 5) En considérant la position des droites représentatives des couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, pour des pressions gazeuses de 1 bar, que peut-on dire de l'oxydation du fer en Fe^{3+} et en FeOOH en l'absence de dioxygène ?

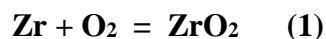
Données :

- Pour le couple acido-basique $\text{Fe}^{3+} / \alpha \text{FeOOH}$, $\text{pK}_A = -1,95$.
- $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ $E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
- On prendra $\frac{R T}{F} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$ en volts à 298 K

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

L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.

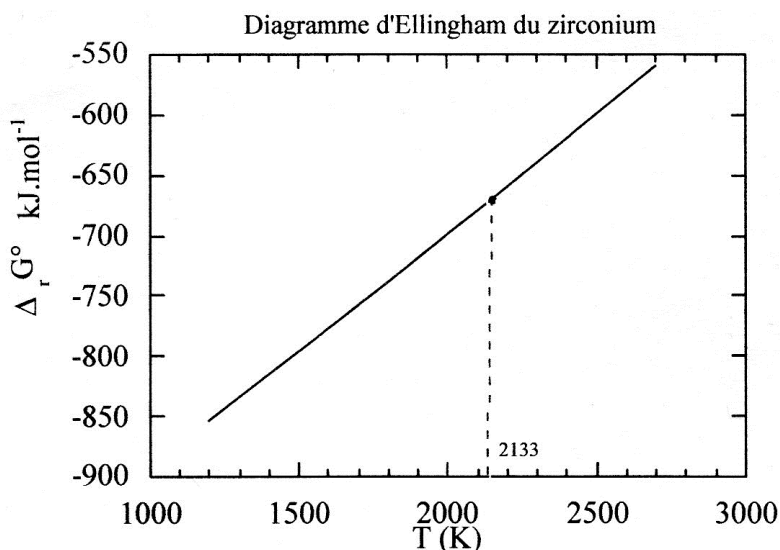
On se propose de construire le diagramme d'Ellingham relatif à la formation de la zircone ZrO_2 , selon la réaction d'équation bilan :



On souhaite également étudier les conditions standard de réduction de cet oxyde par le carbone.

La figure ci-dessous représente le diagramme d'Ellingham (courbes $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T , en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, et en prenant un coefficient stoechiométrique égal à -1 pour le dioxygène gazeux) associé à la réaction de formation de ZrO_2 , pour des températures comprises entre 1200 K et 2700 K. Il se compose de deux segments de droites, dont les équations sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} 1200 \text{ K} < T < 2133 \text{ K} & \Delta_r G^\circ_1 (T) = -1086 + 0,1934 T \quad \text{en kJ.mol}^{-1} \\ 2133 \text{ K} < T < 2700 \text{ K} & \Delta_r G^\circ_1' (T) = -1106 + 0,2028 T \quad \text{en kJ.mol}^{-1} \end{array}$$



I-1- En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? Nous travaillerons dans le cadre de cette approximation pour les questions suivantes.

I-2- Pourquoi le tracé du diagramme est-il constitué de deux droites distinctes ?

I-3- A l'aide du tableau de données thermodynamiques fournies, retrouver les deux équations des segments de droites données ci-dessus.

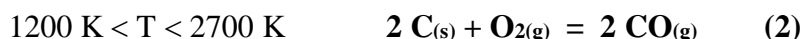
I-4- Justifier la continuité de $\Delta_r G^\circ_1 (T)$ à la température de 2133 K.

I-5- Justifier la variation de pente (peu visible sur le graphe) constatée à 2133 K.

I-6- Reproduire sur la copie l'allure du diagramme en indiquant les domaines d'existence de chaque phase solide. On montrera pour cela que le domaine de stabilité de l'oxydant se situe au-dessus de la courbe, et que le domaine de stabilité du réducteur se situe en dessous de la courbe.

II- On envisage la réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide, avec formation de monoxyde de carbone gazeux. On se place dans les conditions où les réactifs et les éventuels produits en phase condensée sont placés dans une atmosphère constituée de monoxyde de carbone pur (assimilé à un gaz parfait), sous une pression totale de 1 bar.

II-1- On souhaite superposer au diagramme d'Ellingham du zirconium, le diagramme d'Ellingham du carbone, correspondant à la réaction (2) :



II-1-a- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_2$ de cette réaction.

II-1-b- Superposer l'allure du diagramme obtenu au diagramme précédent en précisant les coordonnées du (des) point(s) remarquable(s).

II-2-a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide.

II-2-b- Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé.

II-2-c- L'équilibre précédent peut-il être réalisé ? Si oui, dans quelles conditions ?

II-3-a- La réduction de la zircone est-elle réalisable ? Si oui, dans quelles conditions ? Justifier votre réponse par le calcul de l'enthalpie libre de la réaction.

II-3-b- Sous quelle forme physique obtient-on le zirconium ?

DONNEES THERMODYNAMIQUES :

composé	$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	S° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	T_{fus} (en K) à P°	L_{fus} en kJ.mol^{-1}	$T_{\text{ébul}}$ ou T_{subl} (en K) à P°
$\text{Zr}_{(s)}$	0	39,0	2133	20	4682 (ébullition)
$\text{ZrO}_{2(s)}$	- 1086	50,6	2950	87	
$\text{C}_{(s)}$	0	5,7			3650 (sublimation)
$\text{CO}_{(g)}$	- 110	197,9			
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,0			

$\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation à 298 K

S° : entropie standard à 298 K

L_{fus} : enthalpie molaire standard de fusion

T_{fus} : température de fusion

$T_{\text{ébul}}$: température d'ébullition

T_{subl} : température de sublimation

$P^\circ = 1 \text{ bar}$