

PROBLÈME ASSISTÉ

Durée de l'épreuve : 3 heures

CHIMIE

* * *

PROPOSITION DE CORRIGÉ

1 L'équilibre de Boudouard

- Pour obtenir une variation affine de l'enthalpie libre standard avec la température, on a supposé que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont indépendantes de la température, pour l'intervalle de températures considéré. Cela constitue l'approximation d'ELLINGHAM. Cette dernière est raisonnable tant qu'il n'y a pas de changement d'état des constituants dans l'intervalle de température envisagé, et que l'amplitude de l'intervalle de température n'est pas trop grande. Ces deux conditions sont bien remplies ici.
- Le coefficient directeur des droites $\Delta_r G^\circ = f(T)$ est égal à $-\Delta_r S^\circ$. Or, le signe de l'entropie standard peut se retrouver en regardant le signe de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants à l'état gazeux intervenant dans la réaction chimique. Cela nous donne :
 - pour la réaction (2) : $\Delta_r S^\circ > 0$, donc une droite décroissante
 - pour la réaction (3) : $\Delta_r S^\circ < 0$, donc une droite croissante
 - pour la réaction (4), la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants à l'état gazeux intervenant dans la réaction chimique est nulle. On peut donc écrire $\Delta_r S^\circ \approx 0$, d'où une droite ayant un coefficient directeur beaucoup plus faible (en valeur absolue) que les deux autres droites. On retrouve aussi cela par élimination, une fois l'attribution des deux premières courbes effectuée.
- Les coefficients directeurs des droites correspondantes aux équations (2) et (3) étant de signe opposés, les deux droites se coupent nécessairement. Notons T_1 le point d'abscisse auquel ces deux droites se coupent. Les enthalpies libres standard de ces deux réactions sont donc égales à cette température : $\Delta_r G^\circ_{(2)}(T_1) = \Delta_r G^\circ_{(3)}(T_1)$.
En outre, on remarque que l'équation (4) est combinaison linéaire de (2) et (3) :

$$(4) = \frac{1}{2}((2) + (3))$$

La relation de Hess permet d'écrire, pour les enthalpies libres standard :

$$\Delta_r G^\circ_{(4)}(T) = \frac{1}{2}(\Delta_r G^\circ_{(2)}(T) + \Delta_r G^\circ_{(3)}(T))$$

En $T = T_1$, cela donne :

$$\Delta_r G^\circ_{(4)}(T_1) = \Delta_r G^\circ_{(2)}(T_1) = \Delta_r G^\circ_{(3)}(T_1)$$

Donc les trois droites se rejoignent bien en cet unique point.

- L'équation (1) de la réaction de BOUDOUARD est aussi combinaison linéaire des équations (2) et (3) :

$$(1) = \frac{1}{2}((2) - (3))$$

La relation de Hess permet d'écrire, pour les enthalpies libres standard :

$$\Delta_r G^\circ_{(1)}(T) = \frac{1}{2}(\Delta_r G^\circ_{(2)}(T) - \Delta_r G^\circ_{(3)}(T))$$

Donc en $T = T_1$, comme $\Delta_r G^\circ_{(2)}(T_1) = \Delta_r G^\circ_{(3)}(T_1)$:

$$\Delta_r G^\circ_{(1)}(T_1) = 0$$

Comme on a unicité du point de concours des enthalpies libres standard des réactions d'équation (2) et (3), T_1 est aussi la température d'inversion de la réaction de BOUDOUARD.

- Dans le tableau, il manque l'enthalpie standard de formation du carbone graphite. Cette dernière est nulle puisque l'état standard de référence de l'élément carbone à la pression d'étude p et à la température d'étude T est le carbone graphite¹. En utilisant les autres données, il vient : $\Delta_r H^\circ = 174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = 177 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ = -3,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et enfin $K^\circ = 1,43$.
La valeur de la constante d'équilibre calculée avec les approximations énoncées question 1 est proche de la valeur calculée sans approximations. Cela valide donc l'utilisation de l'approximation d'ELLINGHAM dans ce cas précis.
- Pour la réaction d'équation (1), le quotient réactionnel² vaut :

$$Q_r = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)p^\circ} = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)n(\text{gaz})} \frac{p}{p^\circ}$$

avec $n(\text{gaz})$ la quantité totale de matière sous forme gazeuse. Dans l'état initial du système, le quotient réactionnel vaut $\frac{1}{30}$. Sa valeur étant inférieure à la valeur de la constante d'équilibre, l'enthalpie libre initiale est négative, et donc la réaction évolue dans le sens direct pour satisfaire au critère général d'évolution $\Delta_r G \delta \xi < 0$.

- L'état final du système est un état d'équilibre chimique puisque le carbone est introduit en excès. En notant ξ_f l'avancement final, on a, dans l'état final $Q_r = K^\circ$, soit :

$$K^\circ = \frac{(n_2 + 2\xi_f)^2}{(n_1 - \xi_f)(n_1 + n_2 + \xi_f)}$$

Il s'agit d'une équation du second degré en ξ_f . Une des deux solutions est $\xi_f = -35 \text{ mmol}$, qui est une solution incompatible avec le sens d'évolution de la réaction (sens direct) et incompatible avec la quantité initiale de monoxyde de carbone. L'autre solution est $\xi_f = 25 \text{ mmol}$ qui est donc la bonne solution (solution compatible).

On en déduit que : $n(\text{CO})_f = 60 \text{ mmol}$ et $n(\text{CO}_2)_f = 25 \text{ mmol}$.

- Les paramètres intensifs sont : la pression, la température et les fractions molaires en CO et CO_2 . Or, on a comme relations $Q_r = K^\circ$ (équilibre) et la somme des fractions molaires égale à un. Une fois la pression et la température fixées, le système ne possède donc plus aucun degré de liberté.
- Par rapport à la question précédente, on ajoute un paramètre intensif, la fraction molaire en diazote. Mais on n'a pas de nouvelle relation liant les paramètres intensifs. Par conséquent, à température et pression fixées, et à l'équilibre chimique, le nombre de degrés de liberté du système est égal à un.
- L'avancement a augmenté par rapport à l'évolution en l'absence de diazote. Pour atteindre l'état final en présence de diazote, on peut imaginer avoir d'abord atteint l'équilibre en l'absence de diazote puis avoir ajouté le diazote (état d'équilibre de la question 7). L'ajout de diazote fait, toutes choses égales par ailleurs, augmenter la quantité totale de gaz donc baisser le quotient réactionnel qui devient inférieur à K° (voir l'expression de Q_r question 6). Dès lors la réaction évolue dans le sens direct (pour satisfaire le critère d'évolution $\Delta_r G \delta \xi < 0$) ce qui entraîne donc une augmentation de l'avancement final. C'était donc prévisible.
- En se donnant comme paramètres intensifs connus deux des trois fractions molaires, on peut en déduire la troisième puisque la somme des trois est égale à l'unité. Si en plus la pression et la température sont fixées, le nombre de degrés de liberté du système est bien nul. L'état intensif du système est donc parfaitement caractérisé.
- Les coordonnées du point N appartenant à la droite AB d'équation $X + Y = 1$ sont $(1 - Y; Y)$. Les coordonnées du point M sont $(X; Y)$. La mesure algébrique du segment MN est donc égale à $1 - X - Y$, soit égale à z .
- Les points du segment OA sont caractérisés par $Y = 0$, donc une absence de monoxyde de carbone. Ils sont associés à des mélanges de dioxyde de carbone et de diazote en présence de carbone. De même, les points du segment OB sont associés à des mélanges de monoxyde de carbone et de diazote en présence de carbone. Enfin, les points du segment AB sont associés à des mélanges des deux oxydes de carbone, en l'absence de diazote (mais en présence de carbone).

1. Il est ici **impératif** de procéder à cette justification.

2. Attention à bien faire la différence entre le quotient réactionnel et la constante d'équilibre, et de ne pas confondre l'un avec l'autre.

14. La condition d'équilibre s'écrit $Q_r = K^\circ$. En passant aux fractions molaires :

$$K^\circ(T) = \frac{Y^2}{X} \frac{p}{p^\circ}$$

ce qui constitue bien une relation liant Y et X . On peut donc écrire $X = kY^2$ (où $k = k(T, p)$), ce qui constitue un arc de parabole d'axe OX.

15. On part d'une quantité totale de gaz égale à n , et on écrit le tableau d'avancement :

Constituant	C	CO ₂	CO	N ₂	gaz
État initial (quantité de matière / mol)	excès	nx_0	ny_0	nz_0	n
État courant (quantité de matière / mol)	excès	$nx_0 - n\tau$	$ny_0 + 2n\tau$	nz_0	$n(1 + \tau)$
État courant (fractions molaires)		$X = \frac{x_0 - \tau}{1 + \tau}$	$Y = \frac{y_0 + 2\tau}{1 + \tau}$	$Z = \frac{z_0}{1 + \tau}$	

avec $\tau = \xi/n$ où ξ est l'avancement de la réaction.

Remarquons que le rapport des quantités d'éléments azote et oxygène est conservé à tout moment. Cela peut s'écrire :

$$\frac{n(N)_0}{n(O)_0} = \frac{n(N)}{n(O)}$$

Comme on est en phase gazeuse (sauf pour le carbone graphite), le rapport des quantités de matière est égal au rapport des fractions molaires. Cela donne ainsi :

$$\frac{2z_0}{y_0 + 2x_0} = \frac{2Z}{2X + Y}$$

Sachant que $Z = 1 - X - Y$, et en réarrangeant l'expression ci-dessus :

$$X(2 - y_0) + Y(1 + x_0) - (y_0 + 2x_0) = 0$$

ce qui achève la preuve.

16. On augmente la pression dans un système initialement à l'équilibre et où tous les autres paramètres intensifs sont maintenus constants. Cela revient à augmenter la valeur du quotient réactionnel (voir l'expression de Q_r question 6). Pour satisfaire au critère d'évolution $\Delta_r G \delta \xi < 0$, le système doit évoluer dans le sens indirect (formation de dioxyde de carbone)³.
17. Augmenter la température à pression constante revient à augmenter la constante d'équilibre K° . En effet, on a vu que $\Delta_r H^\circ > 0$ (d'après la question 5), et donc, d'après la loi de Van't Hoff, si on augmente la température, on augmente la constante d'équilibre. Le quotient réactionnel reste inchangé. Pour respecter le critère d'évolution spontanée, la réaction évolue dans le sens direct de formation de monoxyde de carbone.

2 Étude cinétique de l'iodation de la propanone

1. On note que le volume contenu dans le bécher est égal à $V = 110$ mL. On note E la prise d'essai de chaque produit liquide ou solution introduite dans la fiole jaugée, et C la concentration de l'espèce dans la solution mère. Il vient :
- pour la propanone : $n = \rho V / M$, soit $n = 17,2$ mmol et $C_{PH} = 0,157$ mol/L (où M désigne la masse molaire de la propanone) ;
 - pour les ions hydrogène : $n = 2EC$ soit $n = 20$ mmol et $C_H = 0,182$ mol/L ;
 - pour les ions triiodure $n = 5$ mmol et $C = 0,0455$ mol/L.

3. On peut citer les lois de Chatelier, mais ces dernières sont hors-programme en France.

2. La concentration en ions triiodure est bien moins importante que celles en ions hydrogène et en propanone. Les ions triiodure sont limitants et les concentrations en propanone et ions hydrogène peuvent être considérées comme quasi-constantes. La vitesse de réaction, définie comme vitesse de disparition des ions triiodure, se met sous la forme :

$$r = k_{obs} \times [I_3^-]^\gamma$$

où $k_{obs} = k \times [PH]_0^\alpha \times [H^+]_0^\beta$. L'ordre total apparent est donc égal à γ .

3. On mesure l'absorbance de plusieurs solutions d'ions triiodure, de concentrations connues, préparées par dilutions précises de la solution (S4) - prise d'essai mesurée à la pipette jaugée, diluée dans une fiole jaugée - à une longueur d'onde donnée. En traçant l'absorbance en fonction de la concentration en ions triiodure, on devrait obtenir une droite, ce qui validerait la loi de BEER-LAMBERT.
4. Avant de commencer les mesures expérimentales sur les solutions à étudier, il convient de faire "un blanc".
5. La variation affine de l'absorbance, proportionnelle à la concentration en ions triiodure, indique que la réaction est d'ordre zéro par rapport à ces derniers : $\gamma = 0$. Avec les notations de l'énoncé, on a :

$$A = A_0 - p_1 \times t$$

soit :

$$[I_3^-] = [I_3^-]_0 - k_{obs,1} \times t$$

Dans l'expérience (2), seule change la concentration apportée en propanone, qui est divisée par deux. Par conséquent, la vitesse et la constante de vitesse et le coefficient directeur de la droite doivent être divisés par 2^α . On trouve $p_1/p_2 = 1/2$, ce qui donne donc $\alpha = 1$.

Dans l'expérience (3), seule change par rapport à l'expérience (1) la concentration en ions hydrogène qui est multipliée par deux. Par conséquent, la constante de vitesse et le coefficient directeur de la droite doivent être multipliés par 2^β . On trouve $p_3/p_1 = 2$, donc $\beta = 1$.

Tout cela permet d'écrire la loi de vitesse sous la forme : $r = k[H^+][PH]$.

6. Le mécanisme ne peut être constitué d'une seule étape élémentaire, sinon la vitesse dépendrait linéairement de la concentration en propanone, et ne dépendrait pas de la concentration en ions hydrogène (espèce qui ne figure pas parmi les "réactifs").
7. Pour appliquer l'approximation de l'équilibre quasi-stationnaire (AEQS) à un intermédiaire, il faut que celui-ci soit formé par des réactions difficiles, et consommé par des réactions faciles. L'intermédiaire PH_2^+ est formé facilement et consommé difficilement, et il n'est pas bon candidat pour l'AEQS. C'est la même chose pour l'intermédiaire IPH^+ qui n'est consommé qu'avec un équilibre, et est formé facilement. En revanche, l'énol EH est formé difficilement et consommé facilement : on va pouvoir lui appliquer l'AEQS.
8. En suivant le mécanisme proposé, la vitesse de disparition des ions triiodure est égale à $r = r_3$. En appliquant l'AEQS à l'énol, sa vitesse d'apparition est égale à sa vitesse de disparition, ce qui donne $r_2 = r_3$. Donc :

$$r = k_2 \times [PH_2^+]$$

Avec l'équilibre (1) rapidement établi, on a en outre :

$$K_1 = \frac{[PH_2^+] \times c^\circ}{[PH] \times [H^+]}$$

Il vient ainsi :

$$r = k_2 K_1 [PH] [H^+]$$

ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

9. La vitesse de disparition des ions triiodure n'a rien à voir avec celle de disparition de la propanone, ou celle de l'apparition de l'iodopropanone. La notion de vitesse de réaction n'a pas de sens ici puisque certains intermédiaires réactionnels s'accumulent dans le milieu.

3 Le molybdène

3.1 Étude cristallographique

1. La maille conventionnelle⁴ est représentée ci-dessous, FIGURE 1. Il y a un atome au centre de la maille, et 8 atomes aux sommets qui appartiennent chacun à 8 mailles différentes et comptent donc pour 1/8. La population p vérifie donc :

$$p = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

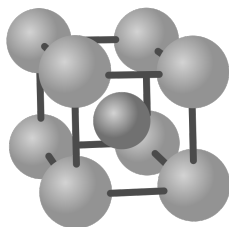


FIGURE 1: Maille conventionnelle pour la structure cubique centrée (source Wikipédia)

2. On se place dans le modèle classique des sphères dures. Ici, l'atome central est au contact des atomes situés aux sommets du cube. La relation liant r et a est donc : $2r = a\sqrt{3}/2$.
3. La compacité, que l'on notera C par la suite est le rapport du volume occupé par les atomes sur le volume total d'une maille : elle rend donc compte du caractère lacunaire d'une structure cristallographique. Ici, le volume de la maille est égal à a^3 (volume du cube), et le volume occupé vérifie ici : $p \times \frac{4}{3}\pi r^3$ (avec p la population).
On remplace ensuite r (ou a , au choix) par son expression en fonction de a (voir Q.2), et on trouve, tous calculs faits :

$$C = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi$$

REMARQUE : numériquement, cette compacité vaut environ 0,68, ce qui est bien évidemment inférieur à 1. Plus précisément, cette valeur est inférieure à la valeur de compacité pour une structure cubique face centrées qui est alors égale à environ 0,74. Il ne s'agit donc pas d'une structure compacte.

4. On applique la règle de remplissage de KLECHKOWSKI. Il vient : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

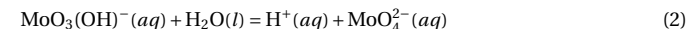
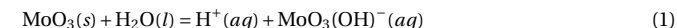
3.2 Thermodynamique du molybdène

5. On détermine le nombre d'oxydation du molybdène dans chacune des espèces à considérer⁵; plus ce nombre d'oxydation (NO) est important, plus le domaine recherché doit être haut en potentiel dans

4. Différente, comme souvent, de la maille élémentaire.

5. On parle du nombre (ou du degré) d'oxydation d'un élément dans un composé. On ne parle jamais du nombre d'oxydation d'un composé (cela n'a pas de sens).

le diagramme. En parallèle, on place les espèces acides à des pH plus faibles que les espèces basiques. Les réactions acido-basiques se font sans échange d'électrons, et donc avec des espèces où le nombre d'oxydation du molybdène est le même. C'est le cas pour deux couples, dont les réactions acido-basiques correspondantes sont les suivantes :



Les degrés d'oxydation de l'élément molybdène et les domaines de prédominance sont renseignés dans le tableau ci-dessous :

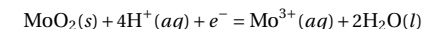
NO	0	III	IV	VI	VI	VI
Espèce	Mo(s)	Mo ³⁺ (aq)	MoO ₂ (s)	MoO ₃ (s)	MoO ₃ (OH) ⁻ (aq)	MoO ₄ ²⁻ (aq)
Domaine	F	D	E	A	B	C

6. On étudie le couple Mo³⁺ / Mo. Sur la droite frontière, le potentiel E^F vérifie⁶ :

$$E^F = E^\circ + \frac{\alpha(T)}{3} \log \frac{c_T}{c^\circ}$$

APPLICATION NUMÉRIQUE : avec $E^F = -0,24$ V, on trouve $c_T = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

7. Le pK_a du couple acido-basique MoO₃(OH)⁻(aq) / MoO₄²⁻(aq) se lit à l'abscisse de la frontière verticale délimitant leur deux domaines respectifs, car la réaction acido-basique ne fait intervenir l'échange que d'un seul proton. Donc la valeur du pK_a est de 6.
8. On écrit la demi-équation pour le couple correspond (en milieu acide par exemple) :



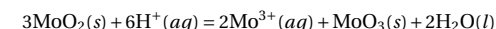
Le potentiel frontière a pour expression⁷ :

$$E^F = E^\circ - \alpha(T) \log \frac{c_T}{c^\circ} - 4\alpha(T)\text{pH}$$

Connaissant c_T grâce à la question précédente, on détermine le potentiel standard en se plaçant par exemple à pH = 0.

APPLICATION NUMÉRIQUE : $E^\circ = 0,38$ V.

9. L'espèce E se **dismute** en milieu très acide (pH < 0,7), et ce sont les espèces A et D qui dominent. L'équation de la réaction de dismutation se trouve en écrivant les deux demi-équations et en simplifiant les électrons :



10. Le domaine de prédominance de l'eau est celui situé entre les deux droites en pointillées. Pour les potentiels supérieurs, on se situe dans le domaine du dioxygène; et pour les potentiels inférieurs, on se situe dans le domaine du dihydrogène. On part de MoO₂(s), donc le domaine E. L'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium nous indique la présence d'eau, et surtout que l'on se place en milieu basique. On peut donc en déduire, en voyant le diagramme, que l'espèce E va donner l'espèce C et F pour un pH supérieur à 10 environ. Or, le domaine de l'espèce F, Mo(s), est incompatible avec le domaine de l'eau, ce qui implique, d'un point de vue thermodynamique, que Mo(s) va réagir avec l'eau pour donner l'espèce C avec dégagement de dihydrogène. Avec les seules données fournies (thermodynamiques), on devrait donc, finalement, avoir comme bilan l'espèce E réagit avec l'eau pour donner l'espèce C.

REMARQUE : il est cependant fort probable que la cinétique de la réaction entre Mo(s) et l'eau soit très défavorable...

6. Où $\alpha(T)$ est le fameux "0,06", mais qui n'a que du sens si on précise bien que c'est 0,06 V (dans le cas contraire, l'expression n'est pas homogène...). La température prise est bien entendue ici de 298 K.

7. Voir note 6.