CENTRE NATIONAL D'ENSEIGNEMENT À DISTANCE

INSTITUT DE VANVES

Agrégation interne de sciences physiques

Corrigé du devoir de thermodynamique chimique

Corrigé
du devoir n°4

A. Naudin-Roy

1-5381-CT-PA-04-07
648

Correction du Problème de Thermodynamique 2006/2007

Première partie : l'IODE

-A- Architecture de la matière

-I- L'élément iode

-1- I (Z =53)
-a- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$
-b- L'élément iode appartient à la famille des halogènes : $ns^2\ np^5$ ici n = 5

-2- 5s 5p:
$Z^* = Z - \sigma(5s\ 5p) = 53 - (6 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 28 \times 1) = 7,60$

-3- $I + e^- \rightarrow I^-$: $-E_{ae}$
$E_{ae} = E(I) - E(I^-) = 7\,E(5s\ 5p\ ,\ I) - 8\,E(5s\ 5p,\ I^-) = 13,7$ eV

$$E(5s\ 5p\ ,\ I) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{5s\,5p}^*}{n_5^*}\right)^2 = -13,6 \cdot \left(\frac{7,60}{4,0}\right)^2 = -49,10\ \text{eV}$$

$$E(5s\ 5p,\ I^-) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{5s\,5p}^*}{n_5^*}\right)^2 = -13,6 \cdot \left(\frac{7,60-0,35}{4,0}\right)^2 = -44,68\ \text{eV}$$

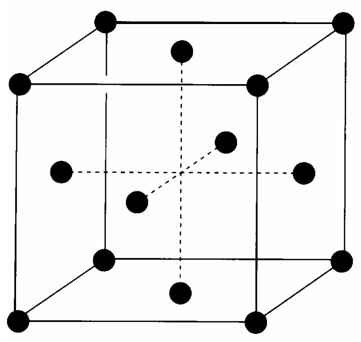
$\Delta_r H° = N_a\ .\ E_{ae} = 1320$ kJ . mol^{-1} >> 259,2 kJ . mol^{-1} (valeur expérimentale), on peut donc en conclure que le modèle de Slater est imparfait .

-II- Le diiode

-4-

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}:$$

-5- CFC



-a- L'indice de coordination d'une telle structure est de 12

-b-

$V = a\ .\ b\ .\ c = 3,40\ .\ 10^{-28}\ m^3$ $N = 8\,\frac{1}{8} + 6\,\frac{1}{2} = 4$

$$\mu = \frac{m}{V} = \frac{N\ M(I_2)}{N_a\ V} = 4,95\ 10^3\ \text{kg m}^{-3}$$

-c- Le Motif est une molécule de diode .Le cristal moléculaire a donc une cohésion assurée par des forces intermoléculaires de Van der Waals du type interaction dipôle instantané -dipôle instantané.

Chaque molécule a 12 molécules plus proches voisines et la liaison est commune à deux molécules :

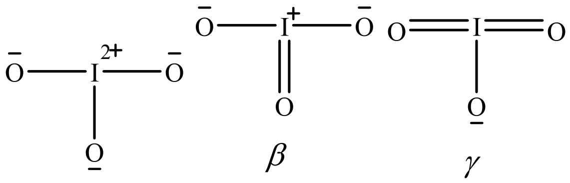
$I_2\,(s) = I_2\,(g)$: $\Delta_{sub}H° = 6 \,.\, E(VderW)$

AN: $E(VderW) = 10{,}4\ kJ\,.\,mol^{-1}$

-III- Les ions iodate et triiodure

-6-

-a-

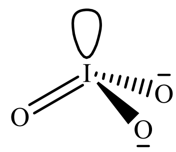


α β 3 mésomères γ 3 mésomères

Les mésomères qui ont le plus forts poids sont ceux qui ont le moins de séparation de charges : soient 3 .

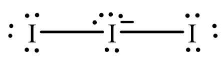
-b- Méthode VSEPR : AX_3E_1 X = O

Sa géométrie est une pyramide trigonale :



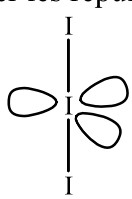
-7-

-a-



-b- Méthode VSEPR : AX_2E_3

Sa géométrie est linéaire, ce afin de minimiser les répulsions des paires libres .



-B- Réactions en solution aqueuse

-I- Solubilité du diiode

-8- $K_s = \dfrac{\left[I_{2,aq}\right]_{eq}}{C^0\left(a_{I_{2,solide}}\right)_{eq}}$ donc $s_0 = \left[I_{2,aq}\right]_{eq}$ = K_s $C°$ = 1,3 . 10^{-3} mol . L^{-1}

-9-

-a- I_2 (aq) + I^- (aq) = I_3^- (aq)

I_3^- (aq) + 2 e^- = 3 I^- (aq) (1) $E_1 = 0{,}54 + 0{,}03\ \log\left(\dfrac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right)$

3 I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I_3^- (aq) (2) $E_2 = 0{,}79 + 0{,}03\ \log\left(\dfrac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}\right)$

Comme à l'équilibre : $E_1 = E_2$, on en déduit $0{,}79 - 0{,}54 = 0{,}03\ \log\left(\dfrac{[I_3^-]^2[I_3^-]}{[I_2]^3[I^-]^3}\right) = 0{,}03\ \log(K_f)^3$

D'où $K_f = 600$

-b-

$s = [I_2]_{eq} + [I_3^-]_{eq}$

$[I_2]_{eq} = Ks$

$[I^-]_{eq} = C_0 - [I_3^-]_{eq}$

$[I_3^-]_{eq} = K_f\,[I_2]_{eq}\,[I^-]_{eq}$

On en déduit $[I_3^-]_{eq} = \dfrac{K_f \cdot Ks \cdot C_0}{1 + K_f \cdot Ks} = 4{,}4\ .\ 10^{-2}$ mol . L^{-1}

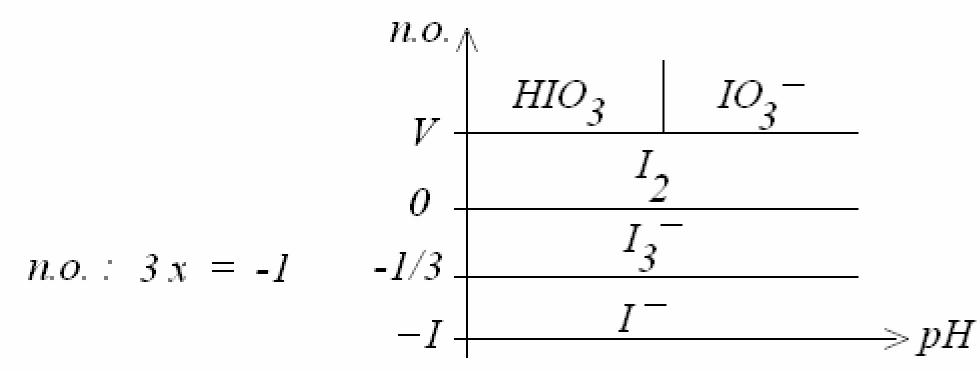
$s = 4{,}5\ .\ 10^{-2}$ mol . L^{-1} >> $s_0 = 1{,}3\ .\ 10^{-3}$ mol . L^{-1} : $\dfrac{s}{s_0} = 34{,}6$

-II- Diagramme E-pH de l'eau d'iode

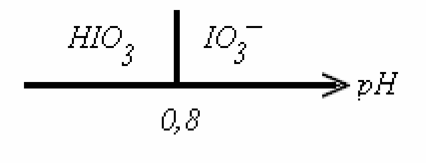
-10-

-a- $C = 2\,[I_2]_{eq} + 3\,[I_3^-]_{eq} + [I^-]_{eq} + [HIO_3]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$

-b-



-11-



-12-

-a- I_3^- (aq) + 2 e^- = 3 I^- (aq) (1)

$$E_1 = 0{,}54 + 0{,}03\ \log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right)$$

Convention: C = $[I^-]_{eq}$ + 3 $[I_3^-]_{eq}$ $[I^-]_{eq}$ = 3 $[I_3^-]_{eq}$

D'où : $[I^-]_{eq} = \dfrac{C}{2}$ $[I_3^-]_{eq} = \dfrac{C}{6}$

E_1 = 0,60 V

-b- 3 I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I_3^- (aq) (2)

$$E_2 = 0{,}79 + 0{,}03\ \log\left(\frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}\right)$$

Convention : C = 2 $[I_2]_{eq}$ + 3 $[I_3^-]_{eq}$ 2 $[I_2]_{eq}$ = 3 $[I_3^-]_{eq}$

D'où : $[I_2]_{eq} = \dfrac{C}{4}$ $[I_3^-]_{eq} = \dfrac{C}{6}$

E_2 = 0,75 V

-c- pH ≤ 0,8 Couple : HIO_3 / I_2

2 HIO_3 (aq) + 10 H_3O^+ + 10 e^- = I_2 (aq) + 16 H_2O (3)

$$E_3 = 1{,}17 + 0{,}006\ \log\left(\frac{h^{10}\cdot[HIO_3]^2}{[I_2]}\right)$$

Convention : C = 2 $[I_2]_{eq}$ + $[HIO_3]_{eq}$ 2 $[I_2]_{eq}$ = $[HIO_3]_{eq}$

D'où : $[I_2]_{eq} = \dfrac{C}{4}$ $[HIO_3]_{eq} = \dfrac{C}{2}$

E_3 = 1,16 - 0,06 pH

PH = 0,8 : E_3(pH = 0,8) = 1,11 V

pH ≥ 0,8 IO_3^- / I_2

2 IO_3^- (aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- = I_2 (aq) + 6 H_2O (4)
+ 12 H_2O +12 H_2O
2 IO_3^- (aq) + 12 H_3O^+ + 10 e^- = I_2 (aq) + 18 H_2O

$$E_4 = E°_4 + \frac{0,06}{10} \log \frac{\left[IO_3^-\right]^2 h^{12}}{\left[I_2\right]}$$

Convention : $C = 2\,[I_2]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$ $2\,[I_2]_{eq} = [IO_3^-]_{eq}$

D'où : $[I_2]_{eq} = \dfrac{C}{4}$ $[IO_3^-]_{eq} = \dfrac{C}{2}$ $C = 0,1\ mol.L^{-1}$

$E_4 = E°_4 – 0,006 – 0,072\ pH$

Calculons $E°_4$ par continuité:

$E_3\ (pH = 0,8\ ) = 1,11 = E_4\ (pH = 0,8\ ) = E°_4 – 0,006 – 0,072\ (0,8)$ $E°_4 = 1,17\ V$

$E_4 = 1,17 - 0,072\ pH$

-13- Diagramme potentiel-pH

-14- On constate l'intersection de (2) et (4)

$0,75 = 1,17 - 0,072\ pH_{24}$ $pH_{24} = 5,8$

Si le $pH > pH_{24}$, on a dismutation de I_2 en I_3^- et IO_3^- :

$8\ I_2\ (aq) + 9\ H_2O = 5\ I_3^-\ (aq) + IO_3^-\ (aq) + 6\ H_3O^+$

Etudions le couple IO_3^- / I_3^- : $E_5^0 = \dfrac{5E_3^0 + \frac{1}{3}E_2^0}{5 + \frac{1}{3}} = 1,15\ V$

$3\ IO_3^-\ (aq) + 18\ H_3O^+ + 16\ e^- = I_3^-\ (aq) + 27\ H_2O$ (5)

$$E_5 = 1,15 + 0,00375\ \log\left(\frac{h^{18} \cdot \left[IO_3^-\right]^3}{\left[I_3^-\right]}\right)$$

Convention : $C = 3\,[I_3^-]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$ $3\,[I_3^-]_{eq} = [IO_3^-]_{eq}$

D'où : $[I_3^-]_{eq} = \dfrac{C}{6}$ $[IO_3^-]_{eq} = \dfrac{C}{2}$

$E_5 = 1,14 - 0,067\ pH$

(1) et (5) se coupent : $0,60 = 1,14 - 0,0675\ pH_{15}$ $pH_{15} = 8,0$

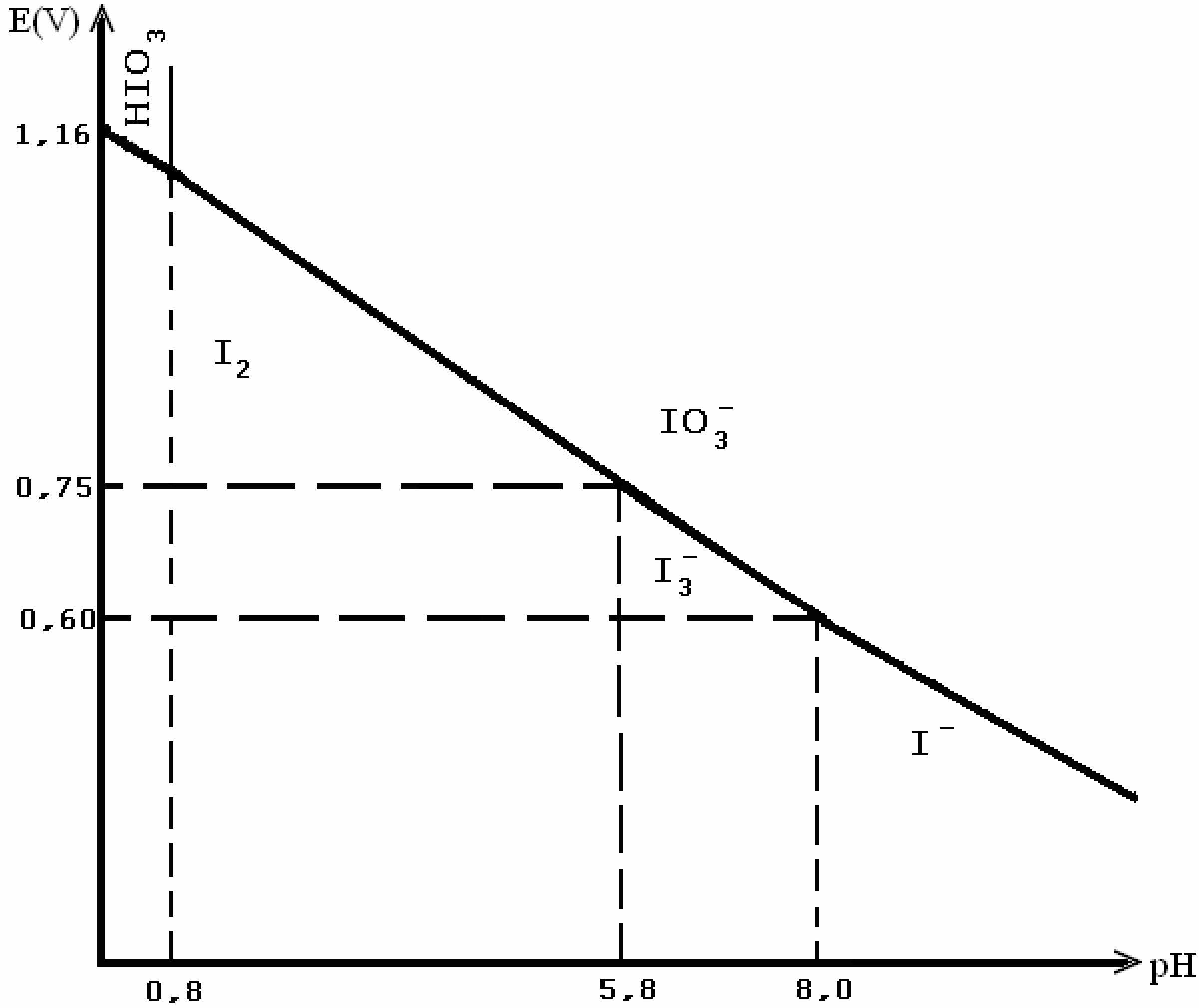
Pour $pH > pH_{15}$, on a dismutation de I_3^- en I^- et IO_3^- :

$I_3^-\ (aq) + 3\ H_2O = 2\ I^-\ (aq) + IO_3^-\ (aq) + 2\ H_3O^+$

Etudions le couple : IO_3^- / I^- qui peut être tracé par continuité, puisque nous avons besoin que de la pente :

$IO_3^-\ (aq) + 6\ H_3O^+ + 6\ e^- = I^-\ (aq) + 9\ H_2O$ (6)

$$E_6 = E_6° + 0,001\ \log\left(\frac{h^6 \cdot \left[IO_3^-\right]}{\left[I^-\right]}\right) = E_6° - 0,06\ pH$$



-16- En milieu basique, on a I_2 et I_3^- qui se dismutent en I^- et IO_3^-, le diiode solide se dissout plus facilement :
$3\ I_2\,(s) + 6\ HO^- = 5\ I^-\,(aq) + IO_3^-\,(aq) + 3\ H_2O$

-C- Thermodynamique et cinétique chimiques

-17- H_2 (g)	+	I_2(g)	=	2 HI (g)	appelons α le taux de conversion
EI C_0		C_0		0	
Eq $C_0(1\text{-}\alpha)$		$C_0(1\text{-}\alpha)$		$2C_0\alpha$	

Les gaz étant supposés parfaits : P = CRT

$$K^0(T) = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = \frac{4C_0^2\alpha^2}{C_0^2\left(1\text{-}\alpha^2\right)} = \frac{4\alpha^2}{\left(1\text{-}\alpha^2\right)}$$

$\Delta_rG° = -RT\ln K^0(T) = 22{,}5\ kJ\ .\ mol^{-1}$

-18- $\Delta\nu_{gaz} = 0$: la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

-19- $A = A°(T) - RT\ \ln Q \qquad Q = \dfrac{n_{HI}^2}{n_{H_2}\cdot n_{I_2}}$

$$dA = -RT\, d\ln Q \quad \rightarrow \quad dA = RT\frac{dn_{H_2}}{n_{H_2}}$$

un ajout de dihydrogène : $dn_{H_2} > 0$ implique $dA > 0$, donc une évolution dans le sens direct (sens 1).

-20- A l'équilibre $v_{equilibre} = 0 = v_1 - v_{-1} = k_1 [H_2]_{eq} . [I_2]_{eq} - k_{-1} [HI]^2_{eq} \Rightarrow K°(T)=\frac{k_1}{k_{-1}} = 64$

Deuxième partie : l'EAU

-21- $\mu^*(\text{eau},l) = \left(\dfrac{\partial G^*(\text{eau},l)}{\partial n_{\text{eau}}}\right)_{T,P}$

-22-

-a- dG = - S* (eau, *l*) dT + V* (eau, *l*) dP + μ* (eau, *l*) dn $_{\text{eau}}$

dG est une différentielle totale

$S_m^*(\text{eau},l) > 0$

$$\left(\frac{\partial \mu^*(\text{eau},l)}{\partial T}\right)_P = -\,S_m^*(\text{eau},l)$$

→ Théorème de Schwartz

$$\frac{\partial}{\partial n_{\text{eau}}}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{eau}}}\right)$$

$$\boxed{-\,S_n^*(\text{eau},l) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\mu^*(\text{eau},l)\right)\right)_P}$$

-b-

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu^*(\text{eau},l)}{T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu^*(\text{eau},l)}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{T^2}\,\mu^*(\text{eau},l)$$

$$= -\,\frac{\mu^*(\text{eau},l) - TS_m^*(\text{eau},l)}{T^2}$$

$$\boxed{-\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu^*(\text{eau},l)}{T}\right)_P = -\,\frac{H_m^*(\text{eau},l)}{T^2}}$$

-23-

$S_m^*(\text{eau},l) > 0$

$$\left(\frac{\partial \mu^*(\text{eau},l)}{\partial T}\right)_P = -\,S_m^*(\text{eau},l)$$

Donc si T augmente μ*(eau, *l*) diminue

-24-

$dG = -S^*dT + V^*dP + \mu^*(\text{eau},l)\,dn(\text{eau})$

$V^* = \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\,n(\text{eau})}$

$$V_m^*(\text{eau}, l) = \left(\frac{\partial \mu^*(\text{eau}, l)}{\partial P} \right)_T$$

-25-

$$\mu^*\left(\text{eau}, g, T, P(\text{eau}, g)\right) = \mu^o(\text{eau}, g, T) + RT \ln \frac{P^*(\text{eau}, g)}{P^o}$$

-26-

$$\mu(\text{eau}, l) = \mu(\text{eau}, g)$$

$$\mu^o(\text{eau}, l, T) = \mu^o(\text{eau}, g, T) + RT \ln \frac{P^*(\text{eau}, g)}{P^o}$$

-27-

$$\ln P^* = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \rightarrow \quad \text{La pente donne } \frac{\Delta_{vap} H^o}{R}$$

Dérivons par rapport à P = constante

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^o(\text{eau}, l, T) - \mu^o(\text{eau}, g, T)}{RT} \right) \right]_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P^*(\text{eau}, g)}{P^o} \right)_P$$

$$\frac{H^o(\text{eau}, g, T) - H^o(\text{eau}, l, T)}{RT^2} = \frac{1}{P^*(\text{eau}, g)} \frac{dP^*(\text{eau}, g)}{dT}$$

$$\boxed{\frac{dP^*(\text{eau}, g)}{P^*(\text{eau}, g)} = \frac{\Delta_{vap} H^o}{RT^2} dT}$$

-28-

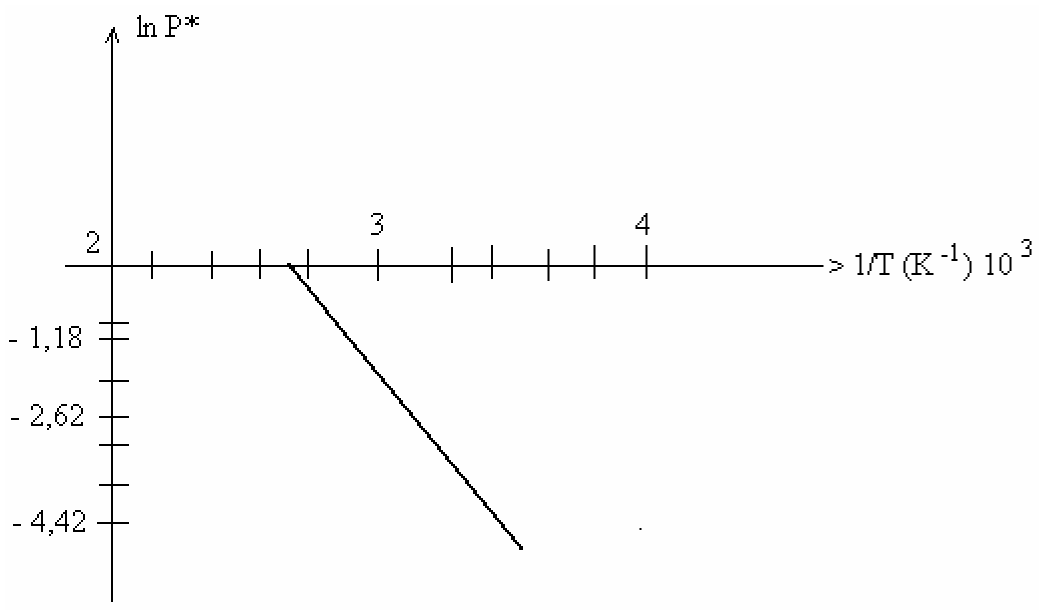
Si T augmente $\Delta_{vap} H^o > 0$ $\rightarrow$ P*(eau, g) augmente

-29-

$$\ln P^* = \frac{\Delta_{vap} H^o}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) + \text{constante}$$

Traçons $\ln P^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ $\rightarrow$ La pente donne $\frac{\Delta_{vap} H^o}{R}$

P* (eau, g) (bar)	0,012	0,073	0,307
Ln P*	- 4,42	- 2,62	- 1,18
θ (°C)	10	40	70
T(K)	283	313	343
$\frac{1}{T}(K^{-1})$	$3{,}53.10^{-3}$	$3{,}19.10^{-3}$	$2{,}92.10^{-3}$



$$-\frac{\Delta_{vap}H^{o}}{R} = -\frac{5225{,}8}{8{,}314}$$

$$\boxed{\Delta_{vap}H^{o} = 44\,\mathrm{kJ.mol^{-1}}}$$

-30-

-a- $A - B(g) = A(g) + B(g)$

-b- $\Delta_l H^o > 0$

-31-

-a-

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta_F H^o(eau,g)} H_2O(g)$$

$\Delta_l H^o(H-H)$ $\qquad$ $\frac{1}{2}\Delta_l H^o(O-O)$

$-2\Delta_l H^o(O-H)$

$2H(g) \quad + \quad O(g)$

$$\Delta_F H^o(eau,g) = \Delta_l H^o(H-H) + \frac{1}{2}\Delta_l H^o(O-O) - 2\Delta_l H^o(O-H)$$

$= 435 + 250 - 2 \times 460$

$= -235\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$

-b-

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta_F H^o(eau,g)} H_2O(g)$$

$$\Delta_F G = \Delta_F G^o + RT\ \ln\frac{3\sqrt{3}}{2}$$

$H_2O(l)$ $\qquad$ $\Delta_V H°(eau)$

$\Delta_F H°(eau, g) = \Delta_F H°(eau, l) + \Delta_V H°(eau)$

$\Delta_F H°(eau, g) = -235 - 44 = -279\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$

-32-

$$\Delta_F G^\circ(\text{eau},l) = \underbrace{\Delta_F H^\circ(\text{eau},l)}_{(1)} - T\underbrace{\Delta_F S^\circ(\text{eau},l)}_{(2)}$$

(1) $\Delta_F H^\circ(\text{eau}, l) = - 279 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(2) $\Delta_F S^\circ(\text{eau}, l) = S_m(\text{eau}, l) - S_m(H_2, g) - \frac{1}{2} S_m(O_2, g)$

$$= 70 - 130 - \frac{205}{2}$$
$$= - 162{,}5 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_F G^\circ(\text{eau}, l) = - 279.10^3 + 162{,}5\ T \quad \text{J.mol}^{-1}$

$T = 298$ K

$\Delta_F G^\circ(\text{eau}, l) = - 230{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_F G = \Delta_F G^\circ + RT \ln \frac{a(\text{eau},l)\sqrt{P^\circ}}{\sqrt{P_{O_2}}\ P_{H_2}}$$

$a(\text{eau}, l) = 1$

$P^\circ = 1$ bar

$$\left.\begin{array}{r} P_{H_2} + P_{O_2} = 1\,\text{bar} \\ \\ P_{H_2} = 2\,P_{O_2} \end{array}\right] \begin{array}{l} P_{O_2} = \frac{1}{3}\text{bar} \\ \\ P_{H_2} = \frac{2}{3}\text{bar} \end{array}$$

$$\Delta_F G = \Delta_F G^\circ + RT \ln\frac{3\sqrt{3}}{2}$$

$$\boxed{\Delta_F G = -228{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}} \quad \rightarrow\ A_F > 0$$

Evolution spontanée $A_F\, d\xi > 0$

$A_F > 0$ donc $d\xi > 0$: sens 1, réaction thermodynamiquement possible.

<u>b</u> cette réaction ne se produit pas spontanément

<u>c</u> problème de cinétique : blocage cinétique

-33-

<u>Anode</u> $\quad H_2O \rightarrow 2H^+(aq) + \frac{1}{2} O_2(g) + 2\overline{e}$

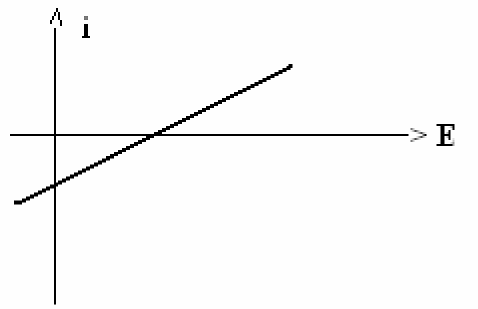
<u>Cathode</u> $\quad 2H^+(aq) + 2\overline{e} \rightarrow H_2(g)$

Bilan $\quad H_2O \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$

-34-

-a- Acide = électrolyte

-b-



$E_a^{'}\left[Cl^- \rightarrow Cl_2\right] = 1{,}36 + 0{,}1 = 1{,}46\,V$

$E_a^{''}\left[HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-}\right] = 2{,}16 + 0{,}5 = 2{,}66\,V$

Or O_2 / H_2O $E_a = 1{,}23 + n_a$ V

n: car système lent

→ On préfère utiliser l'acide sulfurique

-35-

-a- Il y a des surtensions

-b- $\Delta U = E_a - E_c$ $E_a = E° (H^+ / H_2) - 0{,}06\ pH + n_c$ $\boxed{E_a = -0{,}1 - 0{,}06\,pH}$

$E_c = E° (O_2 / H_2O) - 0{,}06\ pH + n_a$ $\boxed{E_c = 1{,}23 - 0{,}06\,pH + n_a}$

$\Delta U = -0{,}1 - 0{,}06\ pH - 1{,}23 + 0{,}06\ pH - n_a$

$\Delta U = -1{,}33 - n_a \geq 2$

$\boxed{n_a \leq 0{,}67\,V}$

-c-

$2H^+ + 2\overline{e} \rightarrow H_2(g)$

$2\,F \rightarrow M_{H_2}$

$\Delta q = i\,\Delta t \rightarrow m_{H_2}$

$$m_{H_2} = \frac{i\,\Delta t\ \ M_{H_2}}{2F} \rightarrow \frac{m_{H_2}}{\Delta t} = \frac{i\ M_{H_2}}{2F}$$

<u>AN</u> : $\frac{m_{H_2}}{\Delta t} = \frac{1 \text{ x } 2}{2 \text{ x } 96500} = 1{,}04.10^{-5}\,g.s^{-1}$

$M_{H_2} = 2\,g\,mol^{-1}$

$\frac{n_{H_2}}{\Delta t} = 5{,}2.10^{-6}\ mol\,s^{-1}$

$\frac{m_{O_2}}{\Delta t} = \frac{m_{H_é}}{2\,\Delta t} = 2{,}6.10^{-6}\ mol\,s^{-1}$

-d-

H_2 : synthèse de ammoniac

Na (sodium) + eau → dégagement de H_2