

DS N°5 – Corrigé Chimie

1.

L'approximation d'ELLINGHAM consiste à négliger l'influence de la température sur l'évolution de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$; $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ est alors une fonction affine de T. Ceci n'est acceptable que si aucune espèce chimique ne change d'état dans l'intervalle de température étudié.

2. a. $2\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ (1)

La variance de ce système est 1 : l'activité de $\text{Ag}_{(s)}$ vaut 1 ainsi que celle de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$; il faut connaître $P_{\text{O}_2} = P_{\text{totale}}$ et T ; il existe une loi d'action de masse à l'équilibre : $K^\circ = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2\text{éq}}}\right)^{1/2}$, celui-ci est donc déterminé si l'on fixe l'un des paramètres intensifs du système (T ou P_{O_2} ici).

b. La loi de Vant'hoff se démontre à partir de la loi d'action de masse :

$\frac{\Delta_r G^0}{T} = -R \ln(K^\circ)$ que l'on dérive par rapport à T ; puis on utilise la relation

de Gibbs-Helmholtz fournie dans le texte, $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$, et on

obtient finalement $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$.

$\Delta_r H_1^0$ est en fait égale à l'enthalpie standard de formation de l'oxyde d'argent, donc $\Delta_r H_1^0 = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et la réaction d'oxydation est (légèrement) exothermique.

R : Une augmentation de température correspond donc à une diminution de K° : l'équilibre est moins déplacé dans le sens de formation de l'oxyde pour une température élevée (loi de modération).

c. $\Delta_r S_1^0 = 121.3 - (2 \cdot 42.5 + \frac{1}{2} \cdot 205.0) = -66.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$; cette entropie de formation de l'oxyde est négative ce qui est cohérent puis que le système $\{2\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}\}$ contenant une demi-mole de gaz est plus désordonné que le système $\{\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}\}$ à la même température.

Avec l'approximation d'ELLINGHAM,

$$\Delta_r G_1^0 = -31000 + 66.2T \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)} \quad (1')$$

d. L'air sec sous un bar contient environ 20% de dioxygène, soit $P_{\text{O}_2} = 0.2$ bar ; l'enthalpie libre s'écrit $\Delta_r G = \frac{1}{2} RT \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2\text{éq}}}{P_{\text{O}_2}}\right)$, puisque les activités des solides valent 1.

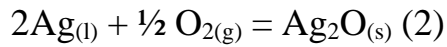
En utilisant $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^\circ(T)$ et la relation (1'), il vient :

$$P_{\text{O}_2,\text{éq}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ bar ;}$$

$\Delta_r G$ est donc négative et la réaction a lieu : l'argent est corrodé.

e. L'argent sera stable pour une température telle que $\Delta_r G \geq 0$, soit $P_{O_2, \text{éq}} \geq 0.2$ bar. L'utilisation de K° et de (1') donne $T \geq 425$ K.

3.



La variance de ce système est 1 : l'activité de $\text{Ag}_{(l)}$ vaut 1 ainsi que celle de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$; il faut connaître $P_{O_2} = P_{\text{totale}}$ et T ; il existe une loi d'action de masse à l'équilibre, celui-ci est donc déterminé si l'on fixe l'un des paramètres intensifs du système (T ou P_{O_2} ici).

Il faut tenir compte de l'enthalpie de changement d'état de l'argent ; comme l'on garde l'hypothèse d'ELLINGHAM, $\Delta_r H_1^0 (298) = \Delta_r H_1^0 (1235)$ et $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - 2 \Delta_r H_f^0 = -53.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour toute température supérieure à 1235K.

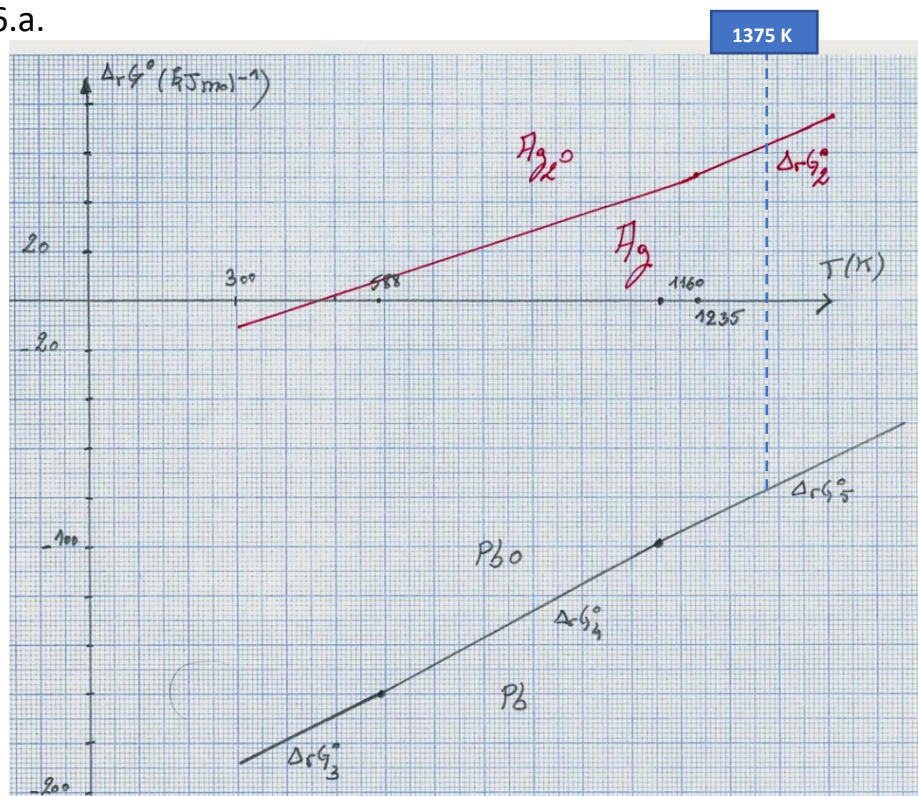
D'autre part $\Delta_r S_f^0 = \Delta_r H_f^0 / T_f = 9.1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - 2 \Delta_r S_f^0 = -84.4 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Finalement $\Delta_r G_2^0 = -53600 + 84.4T$ en J.mol^{-1} .

On vérifie ci-dessous lors du tracé la continuité de l'enthalpie libre standard lors du changement d'état. En effet, l'enthalpie libre molaire de l'argent liquide est égale à celle de l'argent solide sous P° à 1235 K (équilibre de changement d'état) : c'est d'ailleurs ce que nous avons écrit pour calculer $\Delta_r S_f^0$.

4. et 6.a.



5.

Oui la pente doit être plus élevée après la fusion car la phase liquide est plus désordonnée que la phase solide, donc l'entropie standard de (2) est plus négative que celle de (1).

6. b. $\text{Pb}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{PbO}_{(l)}$; la pente sera maintenant moins grande puisqu'ici c'est un produit qui passe dans un état moins ordonné : l'entropie standard sera donc moins négative ;

$$\Delta_r S_5^0 = -109.3 + \frac{11700}{1160} = -99.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Avec la loi de Hess, $\Delta_r H_5^0 = -224 + 11.7 = -212.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit :

$$\Delta_r G_5^0 = -212300 + 99.2T \text{ J.mol}^{-1}, \text{ on vérifie là encore la continuité de } \Delta_r G_5^0.$$

7.

A cette température seul le plomb sera oxydé : les positions des deux couples sur le tracé sont assez significatives : $\Delta_r G_5^0$ est assez négatif à 1375 K et $K_5^\circ \gg 1$. $\Delta_r G_2^0$ est assez positif et $K_2^\circ \ll 1$. Les AN donnent : $K_5^\circ = 765$ et $K_2^\circ = 4 \cdot 10^{-3}$.

D'après les températures de fusion PbO et Ag seront liquides ; or d'après les données, la masse volumique de l'argent liquide est supérieure à celle de PbO liquide : on pourra recueillir l'argent dans une « coupelle », d'où le titre de l'exercice.