

Devoir libre de Sciences Physiques n°6 du 27-01-2025

Problème n° 1 – Étude d'un cristal ionique

X MP 2005

Formulaire :

Énergie potentielle d'interaction de deux dipôles \vec{p}_1 et \vec{p}_2 séparés de \vec{r}

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} [r^2 (\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2) - 3 (\vec{p}_1 \cdot \vec{r}) (\vec{p}_2 \cdot \vec{r})]$$

Constantes fondamentales :

Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Vitesse des ondes EM dans le vide	$c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La température est de 298 K pour les données ci-dessous ; elle sera adoptée pour les calculs.

Données physiques :

• Masses molaires	M(Na) = 0,023 kg · mol ⁻¹ M(Cl) = 0,0355 kg · mol ⁻¹	
• Masse volumique	$\mu(\text{NaCl}) = 2165 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
• Constante diélectrique	eau : $\epsilon_r = 78$ benzène : $\epsilon_r = 2,3$	$\left. \frac{d\epsilon_r}{dT} \right _{298} = -0,359 \text{ K}^{-1}$
• Rayons ioniques (en pm)	Na ⁺ 100 Cl ⁻ 182	

Données thermodynamiques :

Énergies (en kJ · mol⁻¹)

• Enthalpie standard de formation de HCl(aq)	$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, aq) = -166,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie standard de formation de NaCl(s)	$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) = -411,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie standard de dissolution du cristal de chlorure de sodium NaCl(s) dans l'eau	$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{NaCl}) = 3,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie standard de sublimation du sodium Na	$L_s(\text{Na}) = 107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie de liaison de AB, D_{AB} , définie par l'enthalpie standard de la réaction : $\text{AB}(g) \rightarrow \text{A}(g) + \text{B}(g)$.	$D_{\text{H}_2} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $D_{\text{Cl}_2} = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie d'ionisation $\Delta_I H(\text{A})$ de l'élément A, assimilée à l'enthalpie standard de la réaction : $\text{A}(g) \rightarrow \text{A}^+(g) + e^-(g)$.	$\Delta_I H(\text{H}) = 1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_I H(\text{Na}) = 495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
• Enthalpie d'attachement électronique $\Delta_{\text{AE}} H(\text{A})$ de l'élément A, assimilée à l'enthalpie de la réaction : $\text{A}^-(g) \rightarrow \text{A}(g) + e^-(g)$.	$\Delta_{\text{AE}} H(\text{Cl}) = 348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiel standard :

$$E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = -2,714 \text{ V}$$

$$\frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = -7,72 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie standard molaire (en J · K · mol⁻¹) : $S^\circ(\text{Na}, s) = 51,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $S^\circ(\text{H}_2, g) = 130,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

A. Aspects structuraux du cristal de chlorure de sodium

Le système cristallin du chlorure de sodium est le réseau cubique faces centrées (cfc ou cubique F). C'est un cristal ionique : les ions chlorures Cl⁻ occupent les nœuds d'une maille cubique ainsi que les centres des faces, tandis que les ions sodium Na⁺ occupent les milieux des arêtes du cube et le centre de la maille (figure 1).

Résultats préliminaires.

1. Rappeler l'expression du potentiel électrostatique créé par une charge ponctuelle q_1 à la distance r de cette charge, ainsi que celle de l'énergie électrostatique U_2 d'interaction, dite coulombienne, de deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distantes de r_{12} .

2. Montrer que l'énergie coulombienne U_3 d'interaction de trois charges q_1 , q_2 et q_3 peut s'écrire sous forme

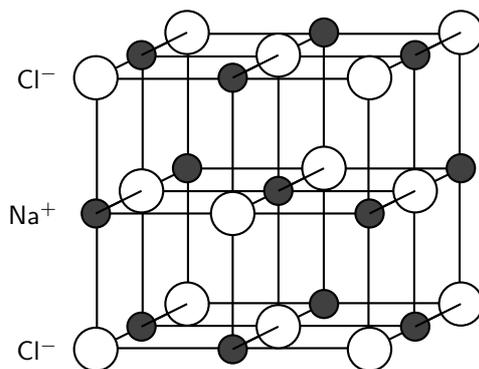


FIGURE 1 – Système cristallin du chlorure de sodium

de la somme $U_3 = \frac{1}{2} [q_1 (V_{2 \rightarrow 1} + V_{3 \rightarrow 1}) + q_2 (V_{1 \rightarrow 2} + V_{3 \rightarrow 2}) + q_3 (V_{1 \rightarrow 3} + V_{2 \rightarrow 3})]$, où $V_{i \rightarrow j}$ est le potentiel électrostatique créé par la charge q_i à la position de q_j .

3. En déduire que dans le cas d'un ensemble discret de N charges ponctuelles q_i , l'énergie coulombienne se met sous la forme $U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \neq i, j=1}^N V_{j \rightarrow i}$.

Dans le cristal, les anions et les cations sont empilés régulièrement avec une distance r entre anion et cation les plus proches, le côté de la maille cubique étant alors $a = 2r$. On se propose d'évaluer l'énergie électrostatique molaire du cristal. On suppose pour cela que la distribution de charge électrique de chacun des ions possède la symétrie sphérique : ils seront donc considérés comme ponctuels dans le calcul de leurs énergies coulombiennes.

4. Quel est le nombre de plus proches voisins d'un ion Na^+ ? Exprimer l'énergie d'interaction de l'ion Na^+ avec ses plus proches voisins en fonction de r .

5. Quel est le nombre d'ions Na^+ formant la seconde « couche » ? En préciser leur distance. Exprimer l'énergie d'interaction correspondante en fonction de r .

6. Évaluer de même l'énergie d'interaction de la troisième couche formée d'ions Cl^- . Montrer que l'énergie coulombienne U_+ d'un ion Na^+ dans le cristal se met sous la forme d'une série que l'on supposera convergente et dont on donnera les trois premiers termes.

7. Montrer que l'énergie coulombienne d'une mole de paires $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ est donnée par $U_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r}$, où \mathcal{N}_A est la constante d'Avogadro et α un nombre caractéristique de la structure cristalline. On admettra que α est positif.

La stabilité du cristal s'interprète par l'existence, en sus de l'interaction coulombienne, d'une interaction répulsive à très courte portée, ne s'exerçant qu'entre plus proches voisins, la configuration d'équilibre correspondant à un minimum de l'énergie molaire totale. On supposera que l'énergie polaire totale $U_{\text{tot}}(r)$ est correctement donnée au voisinage de cet équilibre par la somme $U_{\text{tot}} = U_{\text{coul}} + U_{\text{rep}}$, où U_{rep} est le potentiel correspondant à l'interaction répulsive. On notera r_0 la distance d'équilibre.

8. Quelle est l'allure de la fonction $U_{\text{tot}}(r)$ au voisinage de l'équilibre $r = r_0$?

9. Pour représenter l'interaction répulsive au voisinage de l'équilibre, on adopte pour son énergie molaire l'expression $U_{\text{rep}} = \mathcal{N}_A B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$, où ρ est un paramètre positif qui caractérise la portée de cette interaction et B une constante positive. Expliciter l'équation qui permet de déterminer r_0 en fonction des paramètres B et ρ .

10. Exprimer B puis l'énergie molaire du cristal U_{eq} à l'aide de r_0 et du paramètre ρ .

La paramètre ρ peut être déterminé à l'aide du coefficient de compressibilité χ du cristal, défini par $\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$, V étant le volume et P la pression.

11. Pour une distance r entre ions plus proches voisins, justifier que le volume molaire du cristal est donné par $V_{\text{mol}} = \mathcal{N}_A (2r^3)$. Exprimer alors χ en fonction de r et de dr/dP .

12. Le travail des forces externes de pression est égal à la variation de U_{tot} . Relier P à $\frac{dU_{\text{tot}}}{dr}$; en déduire

l'expression de χ en fonction de r_0 et de $U_0'' = \left. \frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} \right|_{r=r_0}$.

13. Montrer que ρ est donné par $\frac{\rho}{r_0} = \left(2 + \frac{18r_0^4}{\alpha\chi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^{-1}$.

14. Les déterminations expérimentales donnent $r_0 = 0,282 \text{ nm}$ et $\chi = 4,17 \times 10^{-11} \text{ N}^{-1} \cdot \text{m}^2$; pour un réseau cfc, $\alpha = 1,748$; calculer ρ/r_0 , ρ ainsi que le paramètre B .

15. On définit l'énergie réticulaire molaire par $E_R = -U_{\text{eq}}$; c'est l'énergie de cohésion rapportée aux ions séparés. La calculer (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et préciser la partie due à l'interaction coulombienne et celle due à l'interaction répulsive.

B. Dilatation thermique du cristal

Un test de validité de l'expression de l'énergie totale $U_{\text{tot}}(r)$ est fourni par l'étude du coefficient de dilatation thermique. Le lien est effectué à partir d'un modèle d'oscillateur anharmonique.

Un point matériel M de masse m est mobile sur un axe Ox . Il est soumis à des forces conservatives dont l'énergie potentielle $U(x)$ est donnée par : $U(x) = \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{3}ksx^3$ où k et s sont des constantes positives.

16. On se propose d'étudier le mouvement de M au voisinage de la position d'équilibre stable. Montrer que cela correspond à $|x| \ll 1/s$. Écrire l'équation du mouvement.

17. On cherche une solution de la forme $x(t) = A[\cos\omega_0 t + f(t)]$ avec $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, où $f(t)$ est une fonction inconnue du temps, A une constante, telles que $A \ll 1/s$ et $|f(t)| \ll 1$. Justifier qualitativement la forme choisie pour la solution cherchée. Écrire l'équation différentielle de $f(t)$; la linéariser en ne gardant que les termes du premier ordre en As et f .

18. Montrer que $f(t)$ est de la forme $a \cos 2\omega_0 t + b$ et déterminer les constantes a et b en fonction de s et A . En déduire le déplacement moyen $\langle x \rangle$ en fonction de s et A .

19. Exprimer l'énergie totale E de cet oscillateur en fonction de k et A , en se limitant au terme principal. Montrer que $\langle x \rangle$ est donné par $\langle x \rangle = \frac{s}{k} E$.

20. Pour une mole, écrire le développement limité, au voisinage de la position d'équilibre, de $\Delta E = U_{\text{tot}} - U_{\text{eq}}$ en fonction de $x = r - r_0$ au troisième ordre inclus; on posera $U_0'' = \left. \frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} \right|_{r=r_0}$ et $U_0''' = \left. \frac{d^3 U_{\text{tot}}}{dr^3} \right|_{r=r_0}$.

On suppose que tous les ions du cristal vibrent autour de leur position d'équilibre avec la même énergie moyenne, donnant une augmentation ΔE de l'énergie molaire. En utilisant le résultat obtenu pour l'oscillateur anharmonique, exprimer $\langle x \rangle = \langle r - r_0 \rangle$ en fonction de U_0'' , U_0''' et ΔE .

21. L'augmentation d'énergie due à une variation de température est donnée par $\Delta E = C_P \Delta T$, où C_P est la capacité thermique molaire. Expérimentalement, $C_P = 50,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est-elle compatible avec l'hypothèse que ΔE est due aux vibrations des ions? En déduire le coefficient de dilatation linéaire λ en fonction de U_0'' , U_0''' , C_P et r_0 .

22. Exprimer U_0'' et U_0''' en fonction de r_0 , ρ , α et $e^2/4\pi\epsilon_0$. Avec les données et résultats numériques de la partie, évaluer numériquement λ .

Les mesures donnent $\lambda = 44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Que vous suggère la comparaison?

C. Couplage vibration–champ électrique

L'application d'un champ électrique à un monocristal de chlorure de sodium se traduit par des déplacements des ions qui le composent.

Étude statique et oscillations libres. Soit $\vec{E} = E_0 \vec{e}_x$ le champ électrostatique imposé aux ions du cristal, par exemple en appliquant une ddp à des électrodes planes plaquées sur les faces opposées d'un échantillon parallélépipédique. Sous l'effet de ce champ, les ions Na^+ se déplacent en bloc selon (Ox) de δ_+ et les ions Cl^- de δ_- , le centre de masse de l'ensemble restant immobile. On pose $x = \delta_+ - \delta_-$.

23. Montrer que ces déplacements ioniques se traduisent par un moment dipolaire électrique réparti, de densité volumique $\vec{P} = P \vec{e}_x$ et exprimer P en fonction de la charge élémentaire e , de x et du nombre N de paires d'ions $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ par unité de volume.

24. L'expérience montre que la relation entre P et E est linéaire, de la forme $P = \epsilon_0 \chi_{\text{ion}} E$ où χ_{ion} est un coefficient positif caractéristique du cristal. En déduire que le groupe d'ions Na^+ est soumis à des forces de rappel élastique dont la moyenne par ion est de la forme $\vec{f} = -Kx \vec{e}_x$, les ions Cl^- étant soumis à des forces opposées. Exprimer la constante K en fonction de N , e , ϵ_0 et χ_{ion} .

25. Après suppression du champ \vec{E} , les deux groupes d'ions évoluent librement. Écrire l'équation du mouvement d'un ion Na^+ et celle d'un ion Cl^- ; on désignera par m_+ et par m_- leurs masses respectives.

Montrer que leur mouvement relatif est une oscillation à une pulsation ω_T que l'on explicitera en fonction de N , e , ε_0 , χ_{ion} et de m , masse réduite d'un couple d'ions.

Calculer numériquement ω_T en prenant $\chi_{\text{ion}} = 3,50$; en déduire la longueur d'onde λ_T du rayonnement électromagnétique correspondant.

Couplage avec une onde électromagnétique. Le champ électrique est maintenant celui d'une onde électromagnétique plane transverse : $\vec{E} = E\vec{e}_x$ avec l'expression $E = E_0 \exp i(\omega t - kz)$, de longueur d'onde très supérieure à la taille de la masse cristalline. Le cristal ne possède aucune propriété magnétique.

26. Soit $x(z, t)$ le déplacement relatif des ions. En tenant compte des résultats de l'étude précédente, écrire l'équation différentielle satisfaite par $x(z, t)$; en expliciter la solution en régime sinusoïdal permanent.

En déduire l'expression de la densité volumique de courant \vec{j}_{ion} associée en fonction de N , e , m , ω , ω_T et E .

27. En plus de leur déplacement, le champ électrique \vec{E} provoque dans chaque ion un déplacement du cortège électronique par rapport au noyau, ce qui se traduit pour chaque ion par l'apparition d'un moment dipolaire électrique proportionnel au champ. Par *unité de volume*, le moment dipolaire induit \vec{P}_{el} s'exprime par la relation $\vec{P}_{\text{el}} = \varepsilon_0 \chi_{\text{el}} \vec{E}$: pour les pulsations considérées dans cette étude, χ_{el} est une constante positive. À ces déplacements de charge électronique correspond un courant de densité volumique $\vec{j}_{\text{el}} = \frac{\partial \vec{P}_{\text{el}}}{\partial t}$. On pose $\varepsilon_{\text{el}} = 1 + \chi_{\text{el}}$.

Exprimer le champ magnétique \vec{B} de l'onde à l'aide de k , ω et E . Montrer que les équations de Maxwell imposent entre k et ω une relation de « dispersion » de la forme $k^2 c^2 = \varepsilon_{\text{el}} \omega^2 \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$ et exprimer ω_L^2 en fonction de ω_T^2 , N , e , m , ε_0 et ε_{el} .

28. Montrer qu'il existe dans le domaine des fréquences une « bande interdite » pour laquelle une onde électromagnétique ne peut se propager dans le cristal ionique. Quelle est dans ce cas l'allure de la dépendance spatiale de l'onde? Que peut-on prévoir lorsqu'une onde ayant une fréquence dans cette bande arrive perpendiculairement à la surface du cristal?

Interprétation des résultats expérimentaux.

29. Dans le domaine optique $\omega^2 \gg \omega_L^2$; exprimer dans ce cas la vitesse de phase $v = \omega/k$ de l'onde en fonction de c et ε_{el} . L'indice de réfraction du cristal est 1,55 pour $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$. En déduire la valeur numérique de ε_{el} .

30. On pose $\varepsilon_r = 1 + \chi_{\text{ion}} + \chi_{\text{el}}$; ce coefficient est appelé « constante diélectrique statique » et sa mesure par des méthodes électriques donne $\varepsilon_r = 5,90$. Montrer que $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_{\text{el}}}$.

Calculer ω_L et la longueur d'onde λ_L correspondante.

31. La figure 2 donne la réflectivité d'un cristal de chlorure de sodium à 100 K, mesurée en fonction de la longueur d'onde. Commenter la courbe obtenue à l'aide des résultats du modèle ci-dessus.

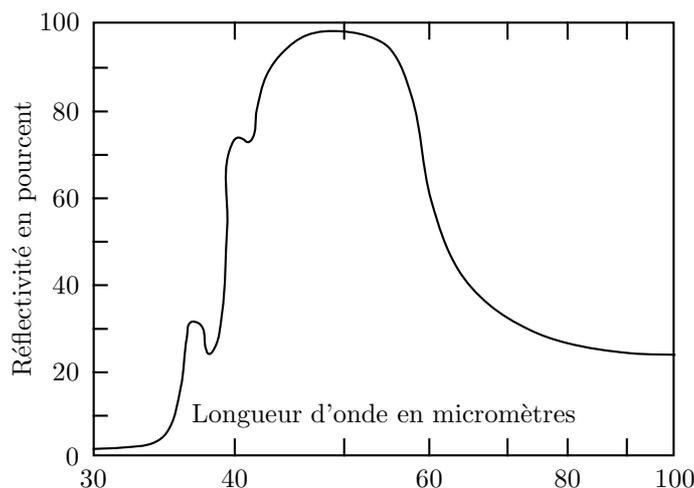


FIGURE 2 – Réflectivité d'un cristal de chlorure de sodium

D. Détermination des enthalpies d'hydratation grâce aux mesures thermodynamiques et électrochimiques

L'enthalpie standard de formation d'un ion est exprimée à partir de l'état de référence gaz, liquide ou solide (état le plus stable de l'élément considéré à 298 K). pour respecter la neutralité des phases, la mesure directe des enthalpies standard de formation des *ions isolés* en solution est impossible. un choix arbitraire d'échelle

s'impose en solution aqueuse, avec la convention $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$, à toute température, où $\text{H}^+(\text{aq})$ désigne le proton solvaté par l'eau. De même on fait l'hypothèse que l'enthalpie libre standard de formation du proton en solution aqueuse est nulle $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ à toute température. Enfin, l'entropie standard molaire absolue du proton en solution aqueuse est nulle $S^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$.

L'échelle des potentiels standard rédox nécessite une référence arbitraire : $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0$, compatible avec la convention $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$.

L'enthalpie standard de solvatation d'un ion correspond au transfert de l'ion à l'état gazeux standard (c'est-à-dire sous 1 bar) à l'ion en solution à l'état standard généralement considéré dans l'échelle des molalités ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) ou des concentrations ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Lorsque le solvant est l'eau on parle d'hydratation. Pour les mêmes raisons que précédemment, il faut donc faire un choix arbitraire d'échelle des enthalpies standard d'hydratation, et la convention courante est fixée par $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ pour définir l'échelle du proton. Cette convention pratique est néanmoins incompatible avec les données thermodynamiques mesurées, et on peut définir d'autres échelles.

32. Déterminer, en fonction des données, l'enthalpie standard d'hydratation du proton $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+)$ compatible avec ces données. Faire l'application numérique.

33. Déterminer, en fonction des données, l'enthalpie standard d'hydratation de l'ion chlorure Cl^- , $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-)$, et celle de l'ion sodium Na^+ , $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+)$ dans l'échelle du proton. Faire l'application numérique.

34. Dans l'échelle absolue on obtient une estimation de l'enthalpie d'hydratation du proton en prenant la valeur de l'enthalpie d'attachement du proton à un agrégat de molécules d'eau en phase gazeuse $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = -1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déduire la valeur de $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+)$ et de $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-)$ dans l'échelle absolue. Commenter le signe des enthalpies standard d'hydratation dans l'échelle absolue et indiquer pourquoi cette échelle est préférable à l'échelle du proton. Commenter la valeur de l'enthalpie standard de dissolution de NaCl , $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{NaCl})$ en liaison avec l'effet thermique observé lors de la dissolution de NaCl dans l'eau.

35. Déterminer, en fonction des données, l'enthalpie standard de formation de l'ion Na^+ en solution aqueuse, notée $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq}))$ et l'entropie standard molaire de $\text{Na}^+(\text{aq})$, $S^\circ(\text{Na}^+(\text{aq}))$. Faire l'application numérique.

E. Modèle d'interprétation de l'interaction ion-solvant

L'interaction ion-solvant S étant essentiellement de nature électrostatique, Born a proposé d'assimiler l'enthalpie libre de solvatation des ions à la différence, à pression et température fixées, entre l'énergie électrostatique de l'ion dans le solvant et l'énergie électrostatique de l'ion dans le vide ; cette différence vient de ce que le solvant est un milieu matériel. Dans cette partie, le milieu est traité comme un continuum ; on admettra que, pour des charges électriques données, le champ et le potentiel électrostatiques sont diminués dans un milieu homogène d'un facteur ϵ_r , indépendant du champ électrique mais dépendant du milieu et de sa température, avec $\epsilon_r > 1$; ce facteur est appelé « constante diélectrique ».

On considère l'ion comme une coquille sphérique de rayon R et de charge $Q = ze$, répartie uniformément, avec z entier, positif pour un cation et négatif pour un anion.

36. Exprimer le travail fourni pour ajouter une charge dq initialement située à l'infini, à une coquille sphérique de rayon R et de charge q uniformément répartie, plongée dans le vide.

37. En déduire l'expression de l'énergie électrostatique U_0 correspondant à une charge électrique totale Q .

38. Montrer que l'énergie électrostatique associée à l'ion dans le solvant s'écrit $U_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{z^2 e^2}{2R} \right)$.

39. Exprimer l'enthalpie libre de solvatation $\Delta_{\text{IS}} G$ pour une mole d'ions en fonction de ze , ϵ_r , ϵ_0 , R et \mathcal{N}_A . Montrer qu'elle est toujours négative.

On prend pour valeur de R le rayon de l'ion sodium Na^+ déduit de la structure cristalline, soit $R = 100 \text{ pm}$. Dans ces conditions, calculer $\Delta_{\text{IS}} G$ pour l'ion sodium Na^+ dans l'eau, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, puis dans le benzène, et comparer ces valeurs.

40. Exprimer l'enthalpie de solvatation, c'est-à-dire l'enthalpie de l'interaction ion-solvant, $\Delta_{\text{IS}} H$ en fonction de ze , ϵ_0 , ϵ_r , $\frac{d\epsilon_r}{dT}$, T , R et \mathcal{N}_A . Faire l'application numérique dans le cas de l'ion sodium dans l'eau Na^+_{aq} .

Comparer le résultat à la valeur obtenue pour $\Delta_{\text{hydr}} H^\circ(\text{Na}^+)$ déduite des données expérimentales en **31–34**. Quelle devrait être la valeur du rayon ionique pour obtenir un accord ?

F. Rôle de la température et couche de solvatation

L'évaluation précédente de l'enthalpie de saturation montre l'importance de la zone proche de l'ion. À ce niveau, la structure moléculaire du solvant doit être prise en compte et l'objectif de cette partie est une tentative de préciser le rôle particulier de ces molécules proches.

Chaque molécule de solvant est neutre et assimilée, en ce qui concerne les interactions électrostatiques, à un dipôle électrique de moment \vec{p} placé en son « centre ». En l'absence de champ électrique, l'agitation thermique

modifie en permanence l'orientation des molécules et, si leur rotation est libre, leurs dipôles ne présentent aucune orientation privilégiée. La présence d'un ion dans le solvant polaire tend au contraire à les orienter. Au voisinage de l'ion, une ou plusieurs couches de molécules orientées, dites « de solvation », peuvent l'entourer avant d'arriver à une zone où les dipôles associés aux molécules de solvant présentent une orientation plus désordonnée.

Évaluation du rôle de l'agitation thermique. Cette évaluation consiste à comparer l'énergie $k_B T$ caractéristique de l'agitation thermique à l'énergie d'interaction électrostatique entre un dipôle et l'ion.

41. L'énergie d'interaction d'un dipôle « ponctuel » \vec{p} avec un champ électrique \vec{E} est donnée par : $w_{\text{dip}} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. Quelle est l'orientation du dipôle qui rend cette énergie minimale ?

42. À une distance suffisamment grande de l'ion, une molécule polaire est entourée par le solvant et, pour une évaluation d'ordre de grandeur, il est raisonnable de traiter le milieu comme un continuum et de prendre comme champ \vec{E} agissant sur le dipôle le champ de l'ion divisé par ϵ_r (cf. partie **35**). Avec cette hypothèse, évaluer numériquement le rapport $pE/k_B T$ à une distance $r = 1$ nm de l'ion, avec un moment dipolaire effectif d'une molécule d'eau liquide égal à $7,5 \times 10^{-30}$ C · m. Qu'en conclure sur le rôle de l'agitation thermique à cette distance ?

43. Évaluer le même rapport pour le dipôle d'une molécule en contact avec l'ion ; on modélise pour cela une molécule d'eau par une sphère de rayon 150 pm avec le dipôle au centre, soit à la distance $r = 250$ pm du centre de l'ion et on prend comme champ électrique celui de l'ion non atténué par le solvant. Que permet de prévoir le résultat ?

Couche de solvation. Un test intéressant consiste à effectuer une comparaison avec les *microagrégats* que l'on construit *en phase gazeuse* et dont on peut contrôler la taille. Ainsi, on a pu mesurer les enthalpies de solvation de l'ion Na^+ en augmentant un à un le nombre n de molécules d'eau attachées à l'ion.

44. Pour $n = 4$, cette enthalpie molaire est de -305 kJ · mol⁻¹, pour $n = 6$, elle est de 401 kJ · mol⁻¹. Comparer à la valeur obtenue en **31–34** pour $\text{Na}^+(aq)$. Commenter.

45. Pour $n = 6$, on suppose que les six dipôles sont disposés autour de l'ion selon une structure octaédrique (figure 3), chacun à une distance de 250 pm du centre et orientés radialement. Calculer l'énergie d'interaction des dipôles avec l'ion ; on prendra pour valeur de chaque moment dipolaire celle d'une molécule d'eau isolée, soit $6,2 \times 10^{-30}$ C · m. Calculer de même l'énergie électrostatique totale d'interaction des dipôles entre eux.

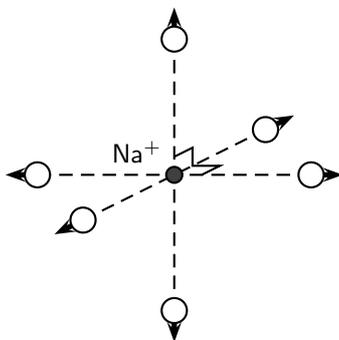


FIGURE 3 – Six dipôles disposés selon une structure octaédrique

Comparer l'énergie électrostatique totale molaire correspondant à l'assemblage de ce microagrégat à la valeur expérimentale de l'enthalpie, les effets entropiques étant négligés. Quel commentaire vous inspire cette comparaison ?

Problème n° 2 – La sidérite

Agro Veto 2009

La sidérite de formule brute FeCO_3 est un carbonate de fer II. Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuariers, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments). Elle a aussi été identifiée dans les matériaux extraterrestres (météorite, poussières interplanétaires).

Données :

Enthalpies standard de formation ΔH_f° et entropies molaires standard S_m° . On suppose ces données indépendantes de la température. Les valeurs sont fournies à 298 K.

	FeCO_{3s}	FeO_s	CO_{2gaz}
ΔH_f° en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-740	-260	-393
S_m° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	93	58	214

Constante des gaz parfait : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

A. Décomposition thermique de la sidérite

La décomposition de la sidérite joue un rôle important dans l'extraction du fer et dans la composition minérale des météorites. Cette décomposition est ici modélisée par l'équilibre hétérogène simplifié :



On prendra $T = 500 \text{ K}$.

- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à $T = 500 \text{ K}$ de la réaction de décomposition thermique de la sidérite. En déduire la pression de dioxyde de carbone à l'équilibre.
- Justifier qualitativement le signe de l'entropie standard de réaction.
- Quelle est l'influence de la température sur cet équilibre ? Justifier brièvement.
- Dans un récipient de 10 L vide d'air, on introduit à 500 K, n moles de carbonate de fer. Donner l'allure de la courbe donnant la pression P dans l'enceinte en fonction de n (n variant de 0 mol à 1 mol). Justifier de manière détaillée.
- Définir la variance d'un système physico-chimique et commenter brièvement le résultat du calcul de la variance pour l'équilibre de décomposition du carbonate de fer pour chaque domaine de la courbe $P(n)$.

B. Étude de la solubilité de la sidérite

L'étude de la solubilité de la sidérite dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable. Le dioxyde de carbone dans l'eau donne naissance à $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. H_2CO_3 est un diacide caractérisé par les couples : $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ de $pK_{a1} = 6,4$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ de $pK_{a2} = 10,3$.

6. Le produit de solubilité de la sidérite FeCO_{3s} est $K_s = 10^{-11}$ à 25 °C. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonates ? Montrer à l'aide d'un calcul de pH que la réaction de l'eau sur les ions carbonates ne peut pas être négligée.

7. On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonates. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en calculant le pH de la solution saturée.

8. On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle. Établir la relation entre la solubilité s de la sidérite, la concentration en ions oxonium H_3O^+ notée h , les constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et le produit de solubilité de la sidérite.

9. En supposant que $[A]$ est négligeable devant $[B]$ si $[A] < [B]$, montrer que la courbe $\log s = f(pH)$ peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment. Tracer la courbe $\log s = f(pH)$.

10. On étudie la solubilité de la sidérite en présence de dioxyde de carbone CO_2 dissous en solution sous forme de H_2CO_3 . Dans une solution saturée en carbonate de fer, en présence d'un large excès de FeCO_3 , on envoie un courant de dioxyde de carbone gazeux. L'apport de dioxyde de carbone gazeux est constant et fixe la concentration en dioxyde de carbone dissous telle que $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Montrer que la solubilité de la sidérite va augmenter. Quelle quantité de carbonate de fer peut-on dissoudre dans 1 L d'eau saturée en dioxyde de carbone ?

C. Étude d'une méthode de dosage du fer II dissous

Une méthode spectrophotométrique de routine de dosage des ions fer II dans les eaux souterraines utilise un complexe stable entre l'ion Fe^{2+} et l'orthophénantroline qu'on notera **oph**. On donne à 25°C : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$, $pK_{s1} = 38$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et on prendra $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$.

L'ion fer Fe^{2+} donne avec l'orthophénantroline un ion complexe $\text{Fe}(\text{oph})_p^{2+}$ selon une réaction quantitative. Il est possible de déterminer la valeur de l'indice de coordination p par spectrophotométrie en étudiant l'absorbance A de solutions obtenues en mélangeant des solutions stabilisées et tamponnées vers $pH = 3,5$ de sel de MOHR (sulfate d'ammonium-fer hexahydraté $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'orthophénantroline toutes les deux à la concentration $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. On note $V(\text{Fe}^{2+})$ et $V(\text{oph})$ respectivement les volumes versés de solution de sel de MOHR et de solution d'orthophénantroline. On définit également le rapport $r = V(\text{Fe}^{2+})/V_{\text{tot}}$ dans lequel $V_{\text{tot}} = 20 \text{ mL}$. L'absorbance est mesurée à $\lambda = 550 \text{ nm}$, c'est-à-dire à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe. On suppose que seul le complexe $\text{Fe}(\text{oph})_p^{2+}$ absorbe à cette longueur d'onde.

$V(\text{Fe}^{2+})$ en mL	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$V(\text{oph})$ en mL	18,0	17,0	16,0	15,0	14,0	13,0	12,0
A	0,50	0,75	1,00	1,25	1,17	1,08	1,00
r	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40

On rappelle la loi de BEER-LAMBERT donnant l'expression de l'absorbance en fonction ici uniquement de la concentration en complexe :

$$A = \varepsilon_\lambda^{25^\circ\text{C}} [\text{Fe}(\text{oph})_p^{2+}] \ell$$

où $\varepsilon_\lambda^{25^\circ\text{C}} = \varepsilon$ est le coefficient d'absorption molaire spécifique du complexe et ℓ la longueur de la cuve traversée par l'onde lumineuse.

11. Exprimer l'absorbance de la solution dans le cas où les nombres de moles initiaux sont tels que $n_0(\text{oph}) \geq pn_0(\text{Fe}^{2+})$. L'absorbance sera exprimée en fonction de ε , ℓ , c et r .

12. Exprimer l'absorbance de la solution dans le cas où $n_0(\text{oph}) \leq pn_0(\text{Fe}^{2+})$ en fonction entre autres, des grandeurs utilisées à la question précédente.

13. Quelle particularité présente la courbe $A = f(r)$ lorsque $n_0(\text{oph}) = pn_0(\text{Fe}^{2+})$? Exprimer alors $p = f(r)$ en ce point.

14. Tracer la courbe $A = f(r)$ à l'aide des valeurs expérimentales et en déduire l'indice de coordination p du complexe.

15. À l'aide des valeurs des deux potentiels standard donnés ci-dessous, justifier l'hypothèse selon laquelle la formation du complexe $\text{Fe}(\text{oph})_p^{2+}$ est quantitative.

$$E_a^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{ V} \quad \text{et} \quad E_b^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{oph})_p^{2+}) = 2,03\text{ V}$$

16. On cherche dans cette question à comprendre la valeur de l'indice de coordination p . Donner les configurations électroniques, à l'état fondamental, de l'atome de fer ($Z = 26$), de l'ion fer II Fe^{2+} et du krypton Kr de numéro atomique $Z = 36$. Le krypton est le gaz noble qui suit le fer dans la classification périodique. Sachant que d'une part l'ion fer II cherche à acquérir la structure électronique de valence du krypton et que d'autre part chaque molécule d'orthophénantroline assure deux liaisons ligand-cation métallique, justifier l'indice de coordination trouvé expérimentalement.

Afin de doser les ions fer II dans une eau souterraine, on utilise la procédure décrite ci-dessous. À $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'eau souterraine à doser, on ajoute 25 mL de solution tampon $pH = 3,5$ et 25 mL d'une solution d'hydroxylamine qui joue le rôle d'antioxydant. On ajoute alors avec une microburette des volumes connus v de solution d'orthophénantroline de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure à $\lambda = 550 \text{ nm}$ l'absorbance de la solution obtenue pour chaque valeur de v . Le volume équivalent est déterminé à partir de la courbe $A = f(v)$. On obtient $v_{eq} = 3 \text{ mL}$.

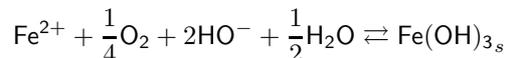
17. Déterminer les expressions de l'absorbance en fonction de v pour $v < v_{eq}$ et pour $v > v_{eq}$. On notera $V_0 = 100 \text{ mL}$ le volume initial.

18. Pourquoi avoir choisi $V_0 \gg v_{eq}$? En déduire l'allure de la courbe $A = f(v)$. Comment repère-t-on le volume équivalent sur la courbe $A = f(v)$?

19. Déterminer la concentration en ions fer II dans l'eau souterraine.

D. Cinétique de la réaction entre le dioxygène et le fer II

On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation du fer II en fer III par O_2 qui joue un grand rôle dans le cycle du fer dans les eaux des lacs ou les eaux souterraines. L'équation de la réaction sera écrite :



Pour déterminer la vitesse d'oxydation dans les conditions des eaux naturelles, le système tampon des eaux naturelles a été choisi c'est-à-dire qu'un mélange de gaz $O_2/CO_2/N_2$ dont la composition est fixée barbote dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ à $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La température est constante et égale à $25^\circ C$. Les concentrations sont choisies de telle sorte que $FeCO_3$ ne précipite pas et comme la concentration en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle fixée en dioxygène dissous $O_{2,aq} = k_H p_{O_2}$, on cherchera à montrer que la vitesse de disparition de Fe^{2+} peut se mettre sous la forme :

$$v = k [Fe^{2+}]^\alpha [HO^-]^\beta$$

Différentes expériences sont menées à différents pH constants et à pression partielle constante en dioxygène ($p_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$). Les résultats sont présentés dans le graphique ci-après sur lequel on a représenté les courbes $\ln [Fe^{2+}] / [Fe^{2+}]_0$ en fonction du temps t pour chacune des expériences menées à différents pH . Voir la figure 4.

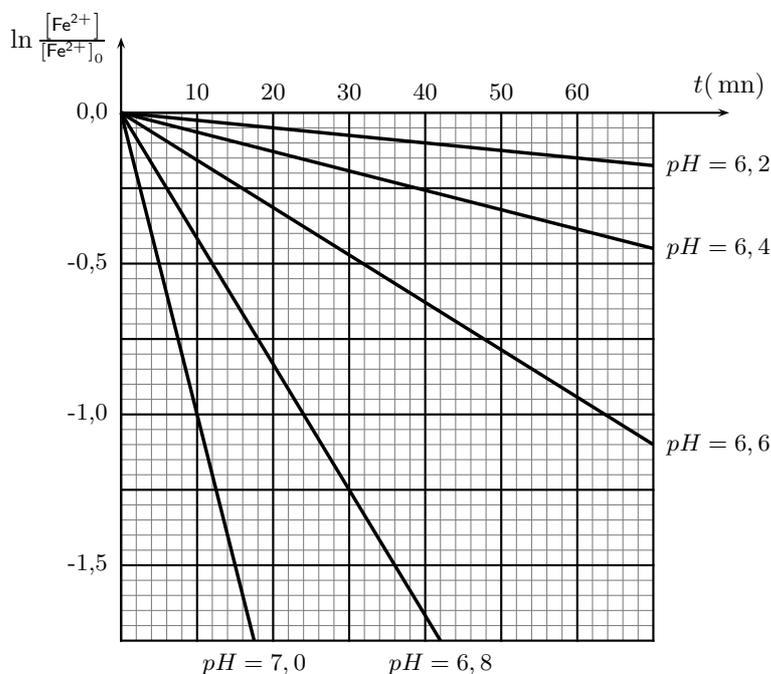


FIGURE 4 – Cinétiques de l'oxydation des ions Fe^{2+}

20. Montrer clairement que l'examen d'une seule des cinq expériences permet de déterminer un des deux ordres partiels α ou β . Déterminer cet ordre partiel.

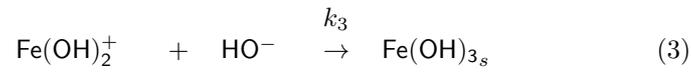
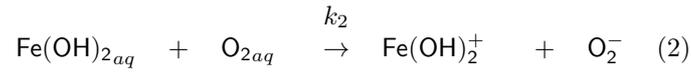
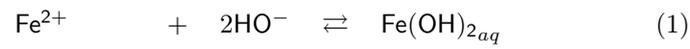
21. À l'aide d'une représentation graphique qui sera effectuée sur la copie, déterminer l'ordre partiel manquant. La procédure sera clairement explicitée.

22. Que vaut la constante de vitesse k dans les conditions de l'expérience à savoir $\theta = 25^\circ C$ et $p_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$?

23. Au laboratoire, les solutions de fer II sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation, en particulier, calculer les temps de demi-réaction à $pH = 6,0$ et à $pH = 4,0$.

24. Que faut-il faire pour évaluer l'influence de la pression partielle en dioxygène sur la cinétique de cette réaction ?

25. Une partie du mécanisme de la réaction étudiée est proposée ci-dessous. On précise que la première étape constitue un équilibre rapidement établi de constante d'équilibre K° tandis que la deuxième étape de constante de vitesse k_2 est l'étape cinétiquement déterminante. $Fe(OH)_{2,aq}$ représente une espèce solubilisée.



Montrer que cette partie de mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux. Quelle serait l'influence de la pression partielle en dioxygène selon ce mécanisme ?