

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

— Solutions —

Problème n° 1 – Étude d'un cristal ionique

X MP 2005

A. Aspects structuraux du cristal de chlorure de sodium

1. Les expressions demandées sont classiques, $V = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r}$ et $U_2 = q_2 V$ soit $U_2 = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$.

2. Remarquons le caractère symétrique de U_2 , qui permet d'écrire $q_i V_{j \rightarrow i} = q_j V_{i \rightarrow j}$; le facteur $\frac{1}{2}$ dans l'expression de U_3 évite de compter deux fois l'énergie d'interaction des particules i et j . On peut en effet écrire l'expression proposée $U_3 = \sum_{i>j} q_i V_j$, où V_j est le potentiel total créé au point où se trouve q_j par les charges q_i ($i \neq j$).

3. Le résultat précédent se généralise immédiatement sous la forme $U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i$, le potentiel V_i étant la

somme des effets des charges autres que la charge q_i , donc $V_i = \sum_{j \neq i, j=1}^N V_{j \rightarrow i}$ puisqu'on ne peut pas prendre en compte d'effet d'une charge sur elle-même. Ici encore, le facteur $\frac{1}{2}$ évite de compter deux fois les termes identiques $q_i V_{j \rightarrow i}$ et $q_j V_{i \rightarrow j}$ qui décrivent l'interaction des charges q_i et q_j .

4. Chaque ion sodium a six plus proches voisins, tous des ions chlorure. L'énergie d'interaction de l'ion sodium avec ces six plus proches voisins est $U_{ppv} = 6 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Sur le schéma de l'énoncé, les six plus proches voisins de l'ion Na^+ situé au centre de la maille sont les six ions Cl^- situés aux six centres des six faces du cube.

5. Une seconde couche de voisins de l'ion Na^+ central comporte les douze ions Na^+ situés aux centres des douze arêtes du cube. Ils sont situés à la distance $r' = \sqrt{2}r$ de l'ion central et l'énergie d'interaction correspondante prend la forme $U_{sc} = 12 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r}$.

6. La troisième couche est formée des huit ions chlorure situés aux huit sommets du cube, à la distance $r'' = \sqrt{3}r$ du centre, avec pour énergie potentielle $U_{tc} = 8 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r}$. On en déduit, en poursuivant l'opération de regroupement des ions de plus en plus distants, l'expression $U_+ = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$.

7. L'énergie coulombienne U_- d'un ion Cl^- avec le reste du cristal s'obtient à partir du résultat précédent en faisant la substitution $+e \rightarrow -e$, ce qui impose donc $U_- = U_+$. On en déduit qu'une mole de paires (Na^+ , Cl^-) a pour énergie $U_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \mathcal{N}_A (U_+ + U_-)$, qui prend évidemment la forme $U_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r}$ avec pour constante de Madelung $\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$.

8. Puisqu'on se trouve au voisinage d'un minimum, on s'attend à une forme en « cuvette » avec un développement de la forme $U_{\text{tot}}(r) = U_{\text{tot}}(r_0) + \frac{k_n}{n!} (r - r_0)^n$ où le premier ordre non nul n du développement est forcément pair ($n = 2p > 0$; $n = 2$ dans le cas le plus simple) et où $k_n > 0$.

9. L'existence du minimum impose $0 = -\mathcal{N}_A \frac{d}{dr} \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ soit $\frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$.

10. On a montré que $B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right)$. On en déduit ensuite la valeur de $U_{\text{eq}} = U_{\text{tot}}(r = r_0)$ sous la forme $U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \right)$ ou, après simplification, $U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$.

11. La maille conventionnelle du cristal, de volume $a^3 = (2r)^3$, renferme exactement quatre éléments stœchio-

métriques NaCl puisqu'elle comporte :

- un ion Na^+ au centre de la maille ;
- douze ions Na^+ aux centres des arêtes, partagés chacun entre quatre mailles adjacentes en comptant donc pour $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions Na^+ ;
- six ions Cl^- aux centres des faces, partagés chacun entre deux mailles adjacentes et comptant donc pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions Cl^- ;
- et enfin, huit ions Cl^- aux huit sommets du cube, partagés chacun entre huit cubes adjacents et comptant donc pour un seul ion Cl^- .

Finalement, le volume occupé par une mole de paires (Na^+, Cl^-) est bien $V_{\text{mol}} = \frac{1}{4} \mathcal{N}_A (2r)^3 = \mathcal{N}_A (2r^3)$. On en

déduit que $\chi = -\frac{6\mathcal{N}_A r^2}{2\mathcal{N}_A r^3} \frac{dr}{dP}$ ou enfin $\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}$.

12. Le travail des forces de pression exercé sur une mole du cristal vaut $-PdV = -6P\mathcal{N}_A r^2 dr$ qui est aussi égal à dU_{tot} , d'où $P = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A r^2} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr}$. On en déduit $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} - \frac{2}{r^3} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right)$ qui, au voisinage de l'équilibre $r = r_0$, prend la forme $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \frac{1}{r_0^2} U_0''$ puisque $\left. \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$. L'expression de $\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}$

s'en déduit, dans le cas de l'équilibre $r = r_0$, sous la forme $\chi = \frac{18\mathcal{N}_A r_0}{U_0''}$.

13. On a vu $\frac{dU_{\text{tot}}}{dr} = \mathcal{N}_A \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ donc $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$, qui s'écrit aussi $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2}{r^3} + \frac{1}{r_0^2 \rho} \exp\left(\frac{r_0 - r}{\rho}\right) \right)$. Pour $r = r_0$, il vient donc $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$.

On en déduit aisément l'expression $\frac{18r_0^4}{\alpha\chi} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$, soit aussi $\frac{\rho}{r_0} = \left(2 + \frac{18r_0^4}{\alpha\chi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^{-1}$.

14. On obtient $\frac{\rho}{r_0} = 0,114$ donc $\rho = 32,1 \text{ pm}$ et $B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right) = 1,06 \times 10^{-15} \text{ J}$.

15. On peut écrire $E_R = -(E_{\text{coul}} + E_{\text{rep}})$ avec $E_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = -859 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (terme coulombien

attractif) et $E_{\text{rep}} = \mathcal{N}_A B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = 97,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (terme répulsif) donc finalement l'énergie réticulaire du cristal prend la forme $E_R = 761 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B. Dilatation thermique du cristal

16. Une position d'équilibre correspond à $\frac{dU}{dx} = kx - ksx^2 = 0$; on a donc les deux solutions $x_1 = 0$ et $x_2 = 1/s$. Une telle position est stable si $\frac{d^2 U}{dx^2} = k(1 - 2sx) > 0$; on a alors $\left. \frac{d^2 U}{dx^2} \right|_{x_1} = k > 0$ tandis que $\left. \frac{d^2 U}{dx^2} \right|_{x_2} = -k < 0$. Rester au voisinage de la position d'équilibre stable x_1 impose donc de rester à distance de

$x_2 = 1/s$: il faut donc imposer la condition $|x| \ll \frac{1}{s}$. L'équation du mouvement s'écrit alors $m\ddot{x} = -\frac{dU}{dx}$ soit

$$m\ddot{x} + kx(1 - sx) = 0.$$

17. La solution proposée s'écarte peu (au maximum de $f(t)$ en valeur relative) de la solution harmonique de pulsation ω_0 qu'on obtiendrait si $s = 0$. On obtient $\ddot{x} = -A\omega_0^2 \cos\omega_0 t + A\ddot{f}$ donc $\omega_0^2 f + \ddot{f} = \omega_0^2 sA (\cos\omega_0 t + f)^2$ ou, puisque $|As| \ll 1$, $\omega_0^2 f + \ddot{f} \simeq \omega_0^2 sA \cos^2 \omega_0 t$.

18. La solution de cette équation différentielle linéaire à coefficients constants est la somme de la solution générale sans second membre, $f_h(t) = \lambda \cos(\omega_0 t + \varphi)$, et de la solution particulière $f_p(t) = a \cos 2\omega_0 t + b$ proposée par l'énoncé, qui convient sous réserve que $b - 2a \cos 2\omega_0 t = \frac{As}{2} (1 + \cos 2\omega_0 t)$. La solution générale de l'équation sans second membre ne nous intéresse pas ici puisqu'elle est déjà prise en compte dans la forme

proposée par l'énoncé; il ne reste donc à écrire que $a = -\frac{As}{6}$ et $b = \frac{As}{2}$. Le déplacement moyen est alors $\langle x \rangle = Ab$ soit $\langle x \rangle = \frac{A^2s}{2}$.

19. L'énergie de l'oscillateur peut s'écrire $E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{3}ksx^3$ avec pour terme cinétique principal, en négligeant les termes liés à $f(t)$, $\frac{1}{2}m\dot{x}^2 \simeq \frac{1}{2}mA^2\omega_0^2 \sin^2 \omega_0 t$ et pour terme potentiel principal $U(x) \simeq \frac{1}{2}kx^2 \simeq \frac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega_0 t$. On en déduit $E \simeq \frac{1}{2}kA^2$ et on peut encore écrire $\langle x \rangle = \frac{s}{k}E$.

20. Comme pour n'importe quelle fonction, le développement limité prend la forme $\Delta E = \frac{1}{2!}U_0''x^2 + \frac{1}{3!}U_0'''x^3$. On pourra donc utiliser les résultats développés ci-dessus en posant $k = U_0''$ et $s = -\frac{U_0'''}{2U_0''}$. En particulier, on

peut écrire $\langle x \rangle = \frac{s}{k}E$ sous la forme $\langle x \rangle = -\frac{U_0'''}{2U_0''^2}\Delta E$.

21. La dilatation globale du cristal entraîne une augmentation relative de toutes les longueurs données par le coefficient de dilatation linéaire λ (il s'agit d'un coefficient relatif, qui se mesure en K^{-1} , comme le montrent les applications numériques proposées à la question suivante), selon $\langle r - r_0 \rangle = \lambda r_0 \Delta T$. On en déduit $-\frac{U_0'''}{2U_0''^2}\Delta E = \lambda r_0 \Delta T$, ce qui est compatible avec le modèle de vibration des ions pour expliquer ΔT sous réserve que $C_P = -\frac{2U_0''^2}{U_0'''}\lambda r_0$, qui prend encore la forme $\lambda = -\frac{C_P U_0'''}{2r_0 U_0''^2}$.

22. On a déjà montré plus haut que $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ donc $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$ pour $r = r_0$, puisqu'on a montré que $B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$. Par dérivation, $\frac{d^3 U_{\text{tot}}}{dr^3} = \mathcal{N}_A \left(\frac{6\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} - \frac{B}{\rho^3} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ donc, pour $r = r_0$, on obtient $U_0''' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^4} \left(6 - \frac{r_0^2}{\rho^2} \right)$. On en déduit l'expression du coefficient de dilatation linéaire, $\lambda = \frac{C_P(r_0^2 - 6\rho^2)4\pi\epsilon_0 r_0}{2\mathcal{N}_A \alpha e^2 (r_0 - 2\rho)^2}$. Numériquement, $\lambda = 45,2 \times 10^{-6} K^{-1}$.

La bonne coïncidence avec la valeur mesurée valide le modèle choisi pour l'expression de l'énergie totale U_{tot} .

C. Couplage vibration–champ électrique

23. Avant tout déplacement, le moment dipolaire électrique est nul par symétrie dans le cristal. Après le déplacement causé par le champ \vec{E} , la position moyenne des ions Na^+ se déplace de $\delta\vec{r}_+ = \delta_+ \vec{e}_x$, celle des ions Cl^- se déplace de $\delta\vec{r}_- = \delta_- \vec{e}_x$ et le moment dipolaire d'une paire d'ions varie donc de $\delta\vec{p} = +e\delta\vec{r}_+ - e\delta\vec{r}_-$, soit aussi $\delta\vec{p} = e x \vec{e}_x$. Dans un volume unitaire, on compte N paires d'ions, donc $P = Nex$.

24. Les ions Na^+ acquièrent leur position d'équilibre (caractérisée par le déplacement x) sous l'action de deux forces : la force électrostatique $\vec{f}_{\text{el}} = eE\vec{e}_x$ due au champ électrique et la force de rappel \vec{f} demandée, qui vérifie donc $\vec{f} = -eE\vec{e}_x = -e\frac{P}{\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}\vec{e}_x$ qui prend bien la forme demandée sous réserve que $K = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}$. La force exercée sur les ions Cl^- est bien sûr opposée puisque le même raisonnement s'applique en changeant la charge de l'ion de $+e$ en $-e$.

25. En admettant que la force de rappel garde l'expression établie ci-dessus, on peut écrire le principe fondamental projeté sur l'axe (Ox) du mouvement $m_+ \ddot{\delta}_+ = -K(\delta_+ - \delta_-)$ et $m_- \ddot{\delta}_- = +K(\delta_+ - \delta_-)$ respectivement.

La somme de ces équation $\frac{d^2}{dt^2} (m_+ \delta_+ + m_- \delta_-) = 0$ permet de vérifier que le mouvement du centre d'inertie de chaque paire d'ions est uniforme; il est donc nul, au vu des conditions initiales. L'équation d'évolution de x prend alors la forme $\frac{d^2 x}{dt^2} = -K \left(\frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) x$, qui est une équation d'oscillateur harmonique à la pulsation $\omega_T =$

$\sqrt{\frac{K}{m}}$, avec $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-}$; on a donc encore $\omega_T = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}}$. Le volume $V_{\text{mol}} = \mathcal{N}_A (2r_0^3)$ comportant une

paire de mole d'ions, on a $N = \frac{\mathcal{N}_A}{V_{\text{mol}}}$ donc $\omega_T = \sqrt{\frac{e^2}{2r_0^3 m \epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}}$; on peut aussi écrire $m = \frac{1}{\mathcal{N}_A} \frac{M(\text{Na})M(\text{Cl})}{M(\text{Na}) + M(\text{Cl})} = 2,32 \times 10^{-26}$ kg donc $\omega_T = 2,82 \times 10^{13}$ rad · s⁻¹. On en déduit alors $\lambda_T = \frac{2\pi c}{\omega_T} = 6,69 \times 10^{-5}$ m.

26. Le mouvement d'un ion sodium est régi par l'équation différentielle $m_+ \frac{d^2 \delta_+}{dt^2} = -Kx + eE$, sous réserve de négliger la force magnétique due au champ \vec{B} associé au passage de l'onde.

La même équation écrite pour les ions Cl⁻ impose $m_- \frac{d^2 \delta_-}{dt^2} = Kx - eE$; puisque la longueur d'onde de l'onde étudiée est notablement inférieure à la dimension de la maille cristalline, on peut considérer que les valeurs de z dans $E(z, t)$ sont quasiment les mêmes pour deux ions d'une même maille. On peut alors déduire de ces deux équations la combinaison

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{K}{m}x + \frac{e}{m}E(z, t). \text{ En régime sinusoïdal permanent de pulsation } \omega, -\omega^2 x = -\frac{K}{m}x + \frac{e}{m}E(z, t) \text{ donc } x(z, t) = \frac{eE}{K - m\omega^2} \text{ qui s'écrit aussi } x(z, t) = \frac{eE}{m} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}.$$

La densité volumique de courants s'écrit alors $\vec{j}_{\text{ion}} = Ne\vec{v}_+ - Ne\vec{v}_-$ où \vec{v}_+ est la vitesse des ions Na⁺, \vec{v}_- celle des ions Cl⁻; on a aussi $\vec{v}_+ - \vec{v}_- = \dot{x}\vec{e}_x$ soit enfin $\vec{j}_{\text{ion}} = \frac{Ne^2}{m} \frac{i\omega}{\omega_T^2 - \omega^2} E\vec{e}_x$.

27. L'équation de Maxwell-Faraday $\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ ou $i\vec{k} \wedge \vec{E} = \omega \vec{B}$, avec $\vec{k} = k\vec{e}_z$ et $\vec{E} = E\vec{e}_x$ impose

$$\vec{B} = \frac{k}{\omega} E\vec{e}_y. \text{ Il reste alors à écrire l'équation de Maxwell-Ampère, } \text{rot} \vec{B} = \mu_0 (\vec{j}_{\text{el}} + \vec{j}_{\text{ion}}) + \epsilon_0 \mu_0 i\omega \vec{E} \text{ qui prend}$$

aussi, pour une telle onde, la forme $-ik\vec{e}_z \wedge \vec{B} = \frac{1}{c^2} \left[\left(\chi_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) + 1 \right] i\omega \vec{E}$; on peut encore écrire cette expression sous la forme $\frac{k^2}{\omega} \vec{E} = \frac{1}{c^2} \left[\left(\chi_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) + 1 \right] \omega \vec{E}$, qui ne peut admettre de solution à

champ \vec{E} non nul que sous réserve d'imposer la relation de dispersion $k^2 c^2 = \omega^2 \left[\epsilon_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]$ qui prend

$$\text{la forme demandée } k^2 c^2 = \epsilon_{\text{el}} \omega^2 \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \text{ sous réserve de poser } \omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 \epsilon_{\text{el}}}.$$

28. Il ne peut y avoir propagation que si $k^2 > 0$, donc si $\omega_L^2 - \omega^2$ et $\omega_T^2 - \omega^2$ sont de même signe. Comme on a montré que $\omega_L^2 > \omega_T^2$, il ne peut y avoir propagation qu'aux hautes fréquences ($\omega > \omega_L > \omega_T$, le numérateur et le dénominateur de l'expression de $k^2 c^2$ étant négatifs) ou encore aux basse fréquences ($\omega < \omega_T < \omega_L$, le numérateur et le dénominateur de l'expression de $k^2 c^2$ étant positifs). La bande interdite correspond aux

pulsations intermédiaires $[\omega_T; \omega_L]$. Dans le cas d'une onde ayant sa fréquence (et sa pulsation) dans la bande interdite, $k^2 < 0$ et k est imaginaire pur; la dépendance spatiale de l'onde est celle d'une onde évanescente, de

la forme $\exp(\pm \text{Im}(k)z)$; le signe à prendre en compte doit décrire une décroissance effective de l'amplitude du signal au fur et à mesure qu'on s'éloigne de sa source. Si une onde dont la pulsation figure dans la bande interdite éclaire le cristal, elle ne peut se propager; la conservation de l'énergie électromagnétique impose donc la réflexion totale de l'onde sur la surface du cristal.

29. Si $\omega^2 \gg \omega_L^2 > \omega_T^2$, on peut écrire $k^2 c^2 \simeq \epsilon_{\text{el}} \omega^2$ donc $v = \frac{\omega}{k} \simeq \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\text{el}}}}$; on identifie donc $\sqrt{\epsilon_{\text{el}}}$ et l'indice

optique n du cristal, d'où $\epsilon_{\text{el}} = n^2 = 2,40$. D'après l'énoncé, ce résultat ne dépend pas de la fréquence de l'onde, dans le domaine exploré ici.

30. On a vu que $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 \epsilon_{\text{el}} \omega_T^2} = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 \epsilon_{\text{el}}} \frac{m\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}{Ne^2}$ soit encore $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = 1 + \frac{\chi_{\text{ion}}}{\epsilon_{\text{el}}} = \frac{1 + \chi_{\text{ion}} + \chi_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{el}}}$, donc

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{\text{el}}}. \text{ Numériquement, } \omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{\text{el}}}} = 4,42 \times 10^{13} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \text{ donc } \lambda_L = \frac{2\pi c}{\omega_L} = 4,26 \times 10^{-5} \text{ m}.$$

31. Les calculs effectués ci-dessus prévoient une bande interdite (donc avec une forte réflectivité du cristal) pour $\lambda \in [\lambda_L; \lambda_T]$ soit $\lambda \in [43 \mu\text{m}; 67 \mu\text{m}]$; c'est exactement ce qu'on constate sur la courbe proposée par l'énoncé, qui valide le modèle développé ici.

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

32. On cherche l'enthalpie de la réaction (R) de bilan $\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$; on connaît par ailleurs les enthalpies des réactions suivantes :

- formation du proton, $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + e^-$: $\Delta H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(aq)) = 0$;
- ionisation de l'hydrogène, $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$: $\Delta H_2^\circ = \Delta_I H^\circ(\text{H}) = 1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- liaison de l'hydrogène, $\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}(g)$; $\Delta H_3^\circ = D_{\text{H}_2} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a alors (R) = (1) – (2) – $\frac{1}{2}$ (3), donc $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(aq)) - \Delta_I H^\circ(\text{H}) - \frac{1}{2} D_{\text{H}_2}$; numériquement,

on obtient $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = -1529 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

33. La première réaction recherchée (R') a pour bilan $\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}^-(aq)$; on l'inclut dans l'ensemble de réactions ci-après :

- réaction (1), $\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g)$, $\Delta H_1^\circ = -\Delta_{\text{AE}} H(\text{Cl}) = -348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (2), $\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$, $\Delta H_2^\circ = \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = 0$ dans l'échelle du proton ;
- réaction (3), $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$, $\Delta H_3^\circ = \Delta_I H^\circ(\text{H}) = 1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (4), $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}(g)$, $\Delta_r H_4^\circ = \frac{1}{2} D_{\text{H}_2} = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (5), $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$, $\Delta_r H_5^\circ = \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le bilan de ces six réactions est celle de formation de $\text{HCl}(aq)$, espèce totalement soluble, puisque leur somme s'écrit $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ avec $\Delta H_6^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, aq) = -166,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On en déduit $\Delta H_6^\circ = \Delta H_{(R')}^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$, d'où on déduit l'expression et la valeur numérique demandées,

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, aq) + \Delta_{\text{AE}} H(\text{Cl}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_I H^\circ(\text{H}) - \frac{D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}}{2} = -1468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La seconde réaction cherchée (R'') a pour bilan $\text{Na}^+(g) \rightarrow \text{Na}^+(aq)$; on peut encore l'obtenir comme bilan des réactions de la liste ci-après :

- réaction (1), $\text{Na}^+(g) + e^- \rightarrow \text{Na}(g)$, $\Delta H_1^\circ = -\Delta_I H(\text{Na}) = -495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (2), $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}(s)$, $\Delta H_2^\circ = -L_s(\text{Na}) = -107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (3), $\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}(s)$, $\Delta H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) = -411,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (4), $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$, $\Delta H_4^\circ = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{NaCl}) = 3,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (5), $\text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{Cl}^-(g)$, $\Delta H_5^\circ = -\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) = 1468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (6), $\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}(g) + e^-$, $\Delta H_6^\circ = \Delta_{\text{AE}} H^\circ(\text{Cl}) = 348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (7), $\text{Cl}(g) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$, $\Delta H_7^\circ = -\frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} = -121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a donc $\Delta H_{(R'')}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ + \Delta H_7^\circ$, ce qui mène encore à l'expression littérale demandée,

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = -\Delta_I H(\text{Na}) - L_s(\text{Na}) + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{NaCl}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta_{\text{AE}} H^\circ(\text{Cl}) - \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2}$$

et à la valeur numérique $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

34. Comme on l'a vu en établissant les deux expressions ci-dessus, $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) = f_{\text{Cl}}(T) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+)$ tandis que $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = f_{\text{Na}}(T) + \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+)$, la fonction $f_A(T)$ ne dépendant que de l'atome A et pas du choix d'échelle. Passant de l'échelle du proton à l'échelle absolue, on obtient donc $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 - 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou enfin la valeur

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

tandis que $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) = -1468 + 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou enfin la valeur

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Cl}^-) = -378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les deux enthalpies d'hydratation sont alors **de même signe**, elles sont **exothermiques**, ce qui rend compte de manière satisfaisante de la formation de liaisons entre les ions et leur solvant. Cette **échelle absolue** est donc préférable sur le plan qualitatif à l'échelle du proton, pour laquelle le décalage est **très élevé** et dépend du **signe de l'ion** étudié, menant à des valeurs numériques sans signification chimique directe. Enfin, on peut remarquer que l'enthalpie de dissolution de NaCl dans l'eau est légèrement positive; cette dissolution est donc légèrement **endothermique**. On peut donc s'attendre à deux effets thermiques pour cette réaction :

- menée dans des conditions adiabatiques, elle se traduira par un léger **refroidissement** de la solution au fur et à mesure de la dissolution
- la dissolution sera **favorisée à haute température**, par application de la loi de Van't Hoff.

35. Les deux demi-équations rédox $\text{H}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(g)$ et $\text{Na}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$ ont pour bilan réactionnel $\text{H}^+(aq) + \text{Na}(s) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Na}^+(s)$; cette réaction (E) a pour enthalpie standard $\Delta H_{(E)}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq))$ (les trois autres enthalpies de formation du bilan étant nulles par convention) tandis que son entropie standard

est donnée par $\Delta S_{(E)}^\circ = S^\circ(\text{Na}^+(aq)) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(g)) - S^\circ(\text{Na}(s))$. Par ailleurs, cette réaction est, comme tout bilan rédox, caractérisée par la condition d'équilibre $E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) + \frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}} = E^\circ(\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)) + \frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}$, ce que l'on peut encore écrire sous la forme $\frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln K = E^\circ(\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)) - E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s))$, où K est la constante thermodynamique de la réaction (E). Comme de plus $RT \ln K = -\Delta G_{(E)}^\circ$ et $\frac{d}{dT} \Delta G_{(E)}^\circ = -\Delta S_{(E)}^\circ$, on arrive aux deux relations $e\mathcal{N}_A E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = \Delta H_{(E)}^\circ - T \Delta S_{(E)}^\circ$ et $e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = -\Delta S_{(E)}^\circ$, d'où aussi les deux relations demandées, pour l'entropie

$$S^\circ(\text{Na}^+(aq)) = S^\circ(\text{Na}(s)) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(g)) - e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) \text{ et pour l'enthalpie}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq)) = e\mathcal{N}_A \left[E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) - T \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) \right].$$

À la température de 298 K, l'application numérique mène à

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq)) = -239,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } S^\circ(\text{Na}^+(aq)) = 60,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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

36. Lors du déplacement demandé, la charge dq est soumise aux effets de la coquille sphérique, caractérisée par le champ radial (pour des raisons de symétrie) donné par $\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$ (au vu du théorème de Gauss) en coordonnées sphériques de centre O (au centre de la coquille) ; le potentiel électrostatique associé est $V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$ (si on le prend nul à l'infini).

Pour ajouter la charge dq , l'opérateur doit exercer une force $d\vec{f}$ opposée à la force électrostatique et le travail fourni est aussi opposé au travail de la force électrostatique : $\delta W = -\delta W_{\text{el}} = dE_p$ où l'énergie potentielle électrostatique varie depuis sa valeur initiale nulle à l'infini jusqu'à sa valeur finale $\frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$ à la surface de la

coquille sphérique déjà formée. Il reste donc $\delta W = \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$.

37. La charge q tant uniformément répartie sur une surface de rayon R constant, on définit l'énergie électrostatique demandée comme la somme des travaux de constitution de la coquille à partir de charges initialement toutes prises à l'infini : $U_0 = \int_{q=0}^Q \delta W$ donc $U_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2R}$.

38. D'après l'énoncé, toutes les équations de l'électrostatique dans un solvant sont décrites en faisant la substitution $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_r$; compte tenu de $Q = ze$, il vient donc $U_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{z^2 e^2}{2R}$.

39. La solvatation mène de l'ion libre (énergie U_0) à l'ion solvaté (énergie U_s) ; assimilant l'enthalpie libre de réaction à la variation d'énergie électrostatique molaire, $\Delta_{\text{IS}} G = \mathcal{N}_A (U_s - U_0)$ prend la forme

$$\Delta_{\text{IS}} G = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right). \text{ Puisque } \epsilon_r > 1, \text{ cette enthalpie est toujours négative : la solvatation est toujours}$$

thermodynamiquement favorisée. Dans l'eau, $\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} G = -683 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; dans le benzène,

$$\Delta_{\text{Na}^+, \text{C}_6\text{H}_6} G = -392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Le deuxième cas est nettement moins favorable car le benzène est un}$$

solvant peu polaire qui solvate moins bien les ions que l'eau.

40. La relation de Gibbs-Helmholtz $\Delta H^\circ = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)$ pour la solvatation donne

$$\Delta_{\text{IS}} H = -T^2 \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T\epsilon_r} \right) \text{ donc } \Delta_{\text{IS}} H = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r R} \left(1 + \frac{T}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right). \text{ Pour } T = 298 \text{ K, on trouve}$$

$$\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} H = -3,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'accord est très peu satisfaisant (il s'en faut de deux ordres de grandeur) et le modèle doit être, en l'état,

rejeté. pour obtenir un accord, il faudrait un rayon R' tel que $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = \frac{\mathcal{N}_A e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r R'} \left(1 + \frac{T}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right)$ ou, après

calcul, $R' = 1,16 \text{ pm}$, ce qui n'est pas raisonnable.

F. Rôle de la température et couche de solvation

41. L'énergie $w_{\text{dip}} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ est minimale lorsque le dipôle \vec{p} est aligné avec et de même sens que le champ électrique \vec{E} .

42. On peut écrire $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$ donc $\frac{pE}{k_B T} = 3,4 \times 10^{-2} \ll 1$ à 298 K. L'énergie électrostatique étant complètement négligeable devant l'énergie thermique, les effets de l'agitation thermique sont prépondérants et la disposition des molécules d'eau à cette distance de l'ion est désordonnée.

43. Cette fois-ci, $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ donc $\frac{pE}{k_B T} = 42 \gg 1$ à 298 K. L'énergie électrostatique étant prépondérante, les effets de l'alignement électrostatique sont prépondérants et la disposition des molécules d'eau à cette distance de l'ion est régulière.

44. À la question 31–35, on évaluait l'enthalpie standard de formation de l'ion Na^+ à partir du sodium neutre. La comparaison proposée ne semble donc pas pertinente ; on souhaite en fait faire la comparaison du modèle des microagrégats avec l'enthalpie d'hydratation de Na^+ , établie à la question 31–34. Nous poursuivrons dans ce cadre, avec donc comme base de comparaison $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ au lieu de $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq)) = -239,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Remarquons que les ordres de grandeur sont analogues.

La comparaison confirme l'ordre de grandeur du modèle des microagrégats, le nombre n des molécules d'eau associées vérifiant $n \simeq 6$ puisque $404,6 \sim 401$. Toutefois, la différence des modèles ne permet pas de conclure de façon définitive.

45. Les six dipôles ont la même énergie d'interaction avec l'ion central, $w = -pE$ avec $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. On trouve donc en tout $U_{\text{ion-d}} = 6w$ soit $U_{\text{ion-d}} = -8,56 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Les interactions entre dipôles sont de deux natures. Entre dipôles situés à la distance $2r$ l'un de l'autre, l'expression rappelée par l'énoncé fournit $w_{2r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2r)^5} [-p^2(2r)^2 + 3p^2(2r)^2]$ puisque $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$, l'un de ces deux vecteurs étant aligné avec \vec{r} ; il reste donc $w_{2r} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4r^3}$. De telles interactions sont au nombre de trois, le long des trois axes de symétrie de l'octaèdre formé par les molécules d'eau. D'autre part, entre dipôles situés à la distance $\sqrt{2}r$ l'un de l'autre, la même expression fournit $w_{\sqrt{2}r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\sqrt{2}r)^5} [3p^2r^2]$ puisque $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 = 0$ et $\vec{p}_1 \cdot \vec{r} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{r} = pr$. Il reste donc $w_{\sqrt{2}r} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4\sqrt{2}r^3}$. De telles interactions sont au nombre de douze, le long des douze arêtes de l'octaèdre. Finalement, $U_{\text{d-d}} = 3w_{2r} + 12w_{\sqrt{2}r}$ prend la forme

$$U_{\text{d-d}} = \frac{3p^2}{16\pi\epsilon_0 r^2} (1 + 6\sqrt{2}) = 1,57 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

L'énergie électrostatique totale molaire est $U = N_A (U_{\text{ion-d}} + U_{\text{d-d}})$ donc $U = -421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On retrouve à nouveau une estimation raisonnable de l'ordre de grandeur de l'enthalpie d'hydratation évaluée à $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui valide le modèle de solvation par un assemblage ionique de six dipôles. On peut aussi affirmer que l'ion Na^+ forme, dans l'eau, un ion complexe de coordinence 6 et de formule brute $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$; en effet, l'enthalpie d'hydratation évaluée ici est bien du même ordre de grandeur qu'en enthalpie de liaison ordinaire (moins toutefois que l'enthalpie attendue pour six liaisons covalentes, comme le montre la comparaison avec les valeurs de D_{H_2} et D_{Cl_2} données en début d'énoncé).

Problème n° 2 – La sidérite

Agro Veto 2009

A. Décomposition thermique de la sidérite

1. On a $\Delta_r H^\circ = 87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 179 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, l'enthalpie libre standard est $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 500 \text{ K}$. La constante d'équilibre est $K = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = 1,83$. Pour l'équilibre étudié, il y a deux solides d'activité égale à 1 et un gaz. La constante d'équilibre est donc : $K = \frac{p_{\text{CO}_2 \text{ eq}}}{p^\circ}$. La pression d'équilibre est : $p_{\text{eq}} = 1,83 \text{ bar}$.

2. On a vu que $\Delta_r S^\circ > 0$. Ceci s'explique car $S_{\text{sol}}^\circ < S_{\text{liq}}^\circ \ll S_{\text{gaz}}^\circ$. Dans la réaction de décomposition, il est produit du gaz puisque $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = +1$.

3. La loi de VAN'T HOFF indique que $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. L'enthalpie standard de réaction est positive donc $\frac{d \ln K}{dT} > 0$. Si la température augmente, alors la constante d'équilibre augmente. Ceci s'interprète avec la loi de modération en disant que la réaction dans le sens direct est endothermique, elle consomme de l'énergie lorsqu'elle se déroule dans le sens direct. Si on augmente la température, l'équilibre tend à s'opposer à cette augmentation en se déplaçant dans le sens qui consomme l'énergie apportée à savoir le sens direct.

4. L'enthalpie libre de réaction est $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$ avec $K = \frac{p_{\text{CO}_2 \text{ eq}}}{p^\circ}$ et $Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$. Comme le dioxyde de carbone est le seul gaz, en utilisant la loi des gaz parfaits $pV = nRT$, on a $\Delta_r G = RT \ln \frac{n}{n_{\text{eq}}}$. Si $n < n_{\text{eq}}$, alors $\Delta_r G < 0$ et la réaction se déroule dans le sens de la décomposition de façon totale puisqu'on ne peut pas atteindre le nombre de moles à l'équilibre, la pression augmente donc proportionnellement au nombre n selon $n = \frac{pV}{RT}$. Avec la pression à l'équilibre, on calcule par la loi des gaz parfaits $n_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{eq}} V}{RT} = 0,44 \text{ mol}$. Une fois que le nombre de moles introduit dépasse la valeur n_{eq} alors la réaction ne s'effectue plus. On ne fait qu'accumuler des moles de carbonates de fer II. L'évolution de la pression est représentée sur le graphique de la figure 1.

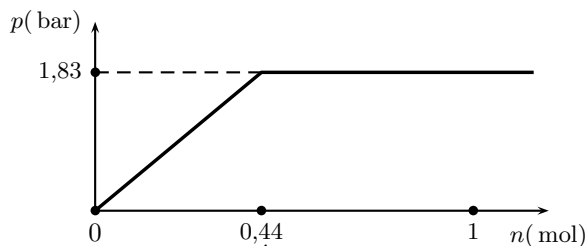
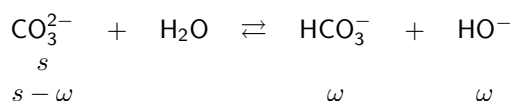


FIGURE 1 – Évolution de la pression

5. La variance d'un système physico-chimique représente le nombre de paramètres intensifs qu'on peut librement fixer sans empêcher la réalisation d'un état d'équilibre. Ici, le système présente 3 phases (deux phases solides et une phase gaz) qui ne comportent qu'un seul constituant chacune. Il n'y a pas de variables intensives de composition de ce fait. Le nombre total de paramètres intensifs est représenté par la pression et la température. mais, ces deux paramètres sont liés par le fait qu'à l'équilibre on a $K(T) = \frac{p}{p^\circ}$. On ne dispose donc que d'un seul paramètre intensif indépendant. La variance est donc : $v = 1$. Ce résultat est dans la logique de ce que l'on a vu avant sur le graphique d'évolution de la pression puisque la température était fixée à $T = 500 \text{ K}$, la pression pour l'équilibre était automatiquement fixée à $p_{\text{eq}} = 1,83 \text{ bar}$. Toute valeur différente de la pression qui serait imposée entraînerait la rupture de l'équilibre et les déplacement de la réaction jusqu'à la disparition d'un des constituants.

B. Étude de la solubilité de la sidérite

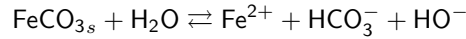
6. La solubilité de la sidérite résulte de l'équilibre : $\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Si on néglige les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate, un tableau d'avancement élémentaire conduit à $K_s = s^2$. On trouve que $s = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Avec les données fournies, on constate que CO_3^{2-} est une dibase. On considère uniquement sa première basicité. Considérons la réaction suivante :



Cette réaction possède comme constante d'équilibre, la constante $K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-3,7}$. Négliger les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate revient à considérer que cette réaction possède un avancement ω très faible devant s . On écrit donc que $K_{b2} = \frac{\omega^2}{s - \omega} \simeq \frac{\omega^2}{s}$. On trouve donc que $\omega \simeq \sqrt{K_{b2}s} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$! Cette

valeur est supérieure à s trouvée précédemment. Cela montre de toute évidence que le calcul que nous venons d'effectuer de la solubilité n'est pas raisonnable du tout.

7. On va négliger la seconde basicité des ions carbonates. On doit donc envisager - au vu de la question précédente - la formation quantitative de HCO_3^- . La nouvelle réaction prépondérante résulte de la superposition de l'équation de dissolution $\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ et de $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$. Cette réaction est donc :



Sa constante d'équilibre est $K' = K_{b2}K_s$. Un tableau d'avancement très simple nous permet d'écrire, si l'on appelle s' la nouvelle valeur de la solubilité que $K_{b2}K_s = s'^3$. On trouve $s' = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution saturée s'obtient très vite puisque $s' = [\text{HO}^-]$. On trouve $pH = 9,1$. Cette valeur confirme bien que l'on a eu raison au départ de considérer la seconde basicité de CO_3^{2-} comme négligeable puisque le pH obtenu est loin du domaine d'existence de H_2CO_3 qui est $[0; 6,4]$.

8. La solubilité des ions carbonates correspond à la somme des concentrations de toutes les formes que CO_3^{2-} peut créer par réaction avec d'autres constituants du mélange. On a donc par définition : $s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. En utilisant les constantes d'acidité, on a $K_{a1} = \frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ et $K_{a2} = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$. On en déduit que $[\text{HCO}_3^-] = \frac{h}{K_{a2}} [\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} [\text{CO}_3^{2-}]$. La solubilité vérifie alors la relation $s = \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}\right) [\text{CO}_3^{2-}]$. Comme d'autre part, $s = [\text{Fe}^{2+}]$, on peut écrire la relation attendue grâce à la définition du produit de solubilité $K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$. On trouve : $s^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)$.

9. Nous allons donc distinguer les trois domaines de prédominance de H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Si on suppose que $pH \leq 6,4$, on a $s^2 = \frac{K_s h^2}{K_{a1}K_{a2}}$ et en passant à la version logarithmique de cette loi, on arrive à $\log s = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2} - pK_s - 2pH)$, l'équation s'écrit numériquement $\log s = 2,85 - pH$. Maintenant étudions le domaine de prédominance de l'ion hydrogénocarbonate, on a $s^2 = \frac{K_s h}{K_{a2}}$ d'où $\log s = \frac{1}{2}(pK_{a2} - pK_s - pH)$. on arrive à : $\log s = -0,35 - \frac{1}{2}pH$. Enfin, pour $pH \geq 10,3$, on a $s^2 = K_s$ d'où $\log s = -\frac{1}{2}pK_s$. La droite représentative est horizontale (elle ne dépend pas du pH) d'équation : $\log s = -5,50$. Le graphique d'évolution de la solubilité est représenté sur la figure 2.

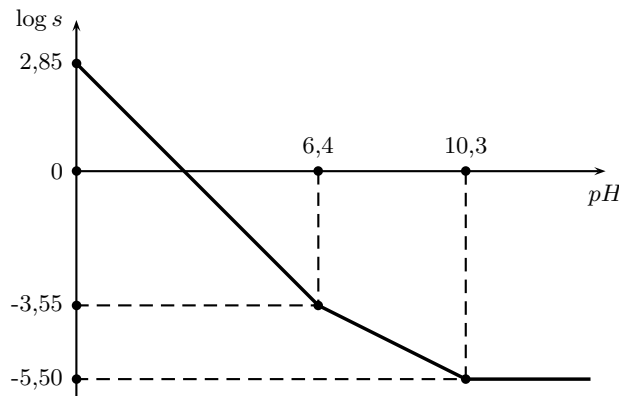
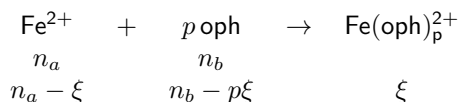


FIGURE 2 – Solubilité du carbonate de fer en fonction du pH

10. L'acide H_2CO_3 étant un diacide faible, on peut considérer qu'il ne sera pas beaucoup dissocié. Vérifions le en considérant sa réaction sur l'eau : $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Un tableau d'avancement très simple, on note h la concentration d'ions H_3O^+ nous permet d'écrire que $K_{a1} = \frac{h^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ en négligeant la seconde acidité. Connaissant la valeur de la concentration en H_2CO_3 , on en déduit que $h = \sqrt{0,05 \times K_{a1}} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve $pH = 3,85$. Cette valeur du pH est bien dans le domaine de prédominance de H_2CO_3 ($0 \leq pH \leq 6,4$). L'hypothèse faite est donc justifiée. On utilise la portion de droite $\log s = 2,85 - pH$ pour trouver que la solubilité est : $s = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

11. On étudie la réaction quantitative (totale) de formation du complexe entre les ions fer II et l'orthophénantroline. On effectue un tableau d'avancement :



Si $n_b > pn_a$, cela signifie que l'orthophénantroline est en excès et donc que l'avancement final sera $\xi_f = n_a$, ici en nombre de moles. La concentration en complexe s'écrit alors $[\text{Fe(oph)}_p^{2+}] = \frac{n_a}{V_{tot}} = \frac{cV_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{tot}} = rc$. L'absorbance est donc : $A_1 = \varepsilon \ell cr$.

12. Maintenant, c'est le contraire. L'orthophénantroline est en défaut et l'avancement est $\xi_f = \frac{n_b}{p}$. On en déduit que $[\text{Fe(oph)}_p^{2+}] = \frac{n_b}{pV_{tot}}$. Comme $n_b = cV_{oph} = c(V_{tot} - V_{\text{Fe}^{2+}})$, on en déduit que $[\text{Fe(oph)}_p^{2+}] = \frac{c}{p}(1 - r)$ et que l'absorbance est alors : $A_2 = \varepsilon \ell c \frac{1-r}{p}$.

13. La courbe $A = f(r)$ lorsque $n_0(\text{oph}) = pn_0(\text{Fe}^{2+})$ est nécessairement continue, on doit donc avoir un maximum qui correspond à $r = \frac{1-r}{p}$, c'est-à-dire que : $p = \frac{1}{r} - 1$. Grâce au maximum de la courbe, on peut déterminer l'indice de coordination p du complexe.

14. La courbe $A = f(r)$ est donnée à la figure 3. On détermine les deux équations des deux droites $A_1 = 5r$ et $A_2 = 1,68(1 - r)$. La recherche de l'intersection des deux courbes donne : $p = 3$. 3 molécules d'orthophénantroline entourent un ion Fe^{2+} .

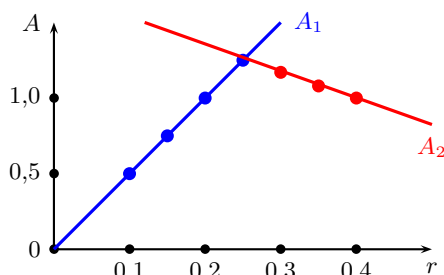
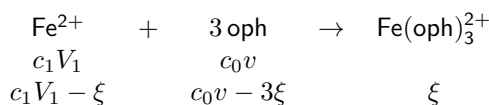


FIGURE 3 – Détermination de l'indice de coordination

15. On écrit la formule de NERNST pour chaque couple rédox. $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} : E_a = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$. Pour l'autre couple rédox, on a $\text{Fe}^{3+} + p \text{ oph} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe(oph)}_p^{2+} : E_b = 2,03 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{oph}]^p}{[\text{Fe(oph)}_p^{2+}]}$. L'équilibre de formation du complexe est une combinaison linéaire des deux précédentes : $\text{Fe}^{2+} + p \text{ oph} \rightleftharpoons \text{Fe(oph)}_p^{2+}$. Sa constante d'équilibre de formation est $K = \frac{[\text{Fe(oph)}_p^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{oph}]^p}$. En traduisant l'unicité du potentiel rédox à l'équilibre $E_a = E_b$, on trouve que $K = 10^{\frac{2,03-0,77}{0,06}}$. L'application numérique conduit à : $K = 10^{21}$. Il était justifié de considérer la réaction de formation du complexe comme totale dans les questions précédentes.

16. La structure électronique du fer est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Celle des ions fer II s'en déduit en sachant que ce sont les électrons de la couche la plus externe qui sont enlevés lors de l'ionisation. Ici, il s'agit des électrons en $4s^2$. Pour Fe^{2+} , on a : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ou $\dots 4s^1 3d^5$. Pour le krypton, cela donne : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. Par rapport aux ions fer Fe^{2+} , il manque en fait 12 électrons. Chaque molécule d'orthophénantroline apporte 4 électrons puisqu'il y a deux liaisons ligand-cation et que chaque liaison compte deux électrons, on voit donc bien qu'il était logique d'avoir trouvé $p = 3$ comme nombre de molécules d'orthophénantroline pour complexer l'ion fer II.

17. Nous allons effectuer un tableau d'avancement adapté à la réaction de complexation.



Avant l'équivalence, l'orthophénantroline est en défaut donc $\xi = c_0 v / 3$. En notant $V_{tot} = V_0 + v$ le volume total, on a $A = \varepsilon \ell \frac{c_0 v}{3(V_0 + v)}$. Après l'équivalence, ce sont les ions fer II qui sont en défaut et $\xi = c_1 V_1$. On trouve donc que l'absorbance est donnée par $A = \varepsilon \ell \frac{c_1 V_1}{V_0 + v}$.

18. On a choisi $V_0 \gg v_{eq}$ pour négliger l'effet de dilution et ainsi rendre plus facilement interprétables la

courbe de l'absorbance. La forme de l'absorbance est alors linéaire en v avant l'équivalence puis constante car on a : $A = \varepsilon \ell \frac{c_0}{3V_0} v$ et $A = \varepsilon \ell \frac{c_1 V_1}{V_0}$.

19. À partir de qui a été traité précédemment, l'équivalence s'obtient facilement pour $c_1 V_1 = \frac{c_0 v_{eq}}{3}$. On trouve numériquement que $c_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

20. Lorsqu'une courbe logarithmique est une fonction affine du temps, on peut rapidement tester un ordre 1. On travaille dans chaque cas pour un pH fixé, c'est-à-dire pour une concentration $[\text{HO}^-]$ elle aussi fixée. La loi cinétique proposée peut donc se réécrire $v = -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_{app} [\text{Fe}^{2+}]^\alpha$ où l'on note $k_{app} = k [\text{HO}^-]^\beta$ la constante apparente de vitesse de la réaction. En supposant $\alpha = 1$, on écrit l'équation différentielle $\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} + k_{app} [\text{Fe}^{2+}] = 0$. Cette équation possède la solution évidente : $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 \exp -k_{app} t$. Cela correspond bien à la loi logarithmique proposée $\ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = -k_{app} t$. On peut donc écrire que : $\alpha = 1$.

21. Pour la détermination de β , on mesure pour chaque réaction proposée la constante de vitesse apparente k_{app} par utilisation de la pente des droites fournies par l'énoncé. On peut écrire que $\log k_{app} = \log k + \beta \log [\text{HO}^-]$. En utilisant la définition du pH de la solution ainsi que le produit ionique de l'eau, on arrive à $\log k_{app} = \log k + \beta(pH - pK_e)$. La résolution graphique attendue consiste à tracer $\log k_{app} = f(pH)$. Les mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

pH	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0
k_{app} en mn^{-1}	0,0025	0,0064	0,016	0,042	0,100
$\log k_{app}$	-2,60	-2,20	-1,80	-1,40	-1,00

L'étude graphique nous conduit très rapidement à : $\beta = 2$.

22. Prenons par exemple, la vapeur $pH = 7$. On a $\log k_{app} = -1$ et comme $\log k_{app} = \log k + 2(pH - pK_e)$, on trouve que $\log k = 13$. La constante de vitesse est par conséquent : $k = 10^{13} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mn}^{-1}$.

23. Au laboratoire, les solutions de fer II sont conservées en milieu acide car on voit très clairement que plus $[\text{HO}^-]$ sera faible plus la cinétique de la réaction d'oxydation sera lente. Plus le pH est bas, plus la durée de conservation de la solution sera importante. C'est ce que nous allons montrer en calculant les temps de demi-réaction demandés. Rappelons qu'un temps de demi réaction correspond à $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 \exp -k_{app} t_{1/2}$. On démontre donc que $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$. Pour $pH = 6$, on trouve $k_{app} = 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ et donc $t_{1/2} = 693 \text{ mn}$, cela fait environ 12 heures. Pour $pH = 4$, on trouve $k_{app} = 10^{-7} \text{ mn}^{-1}$ ce qui correspond à $t_{1/2} = 6,9 \times 10^6 \text{ mn}$. Cette valeur correspond à un peu plus de 10 ans!

24. Pour évaluer l'influence de la pression partielle en dioxygène sur la cinétique de cette réaction, il faut maintenir un milieu tamponné pour fixer le pH puis mettre sous une atmosphère autre que l'air ambiant le milieu réactionnel en assurant P_{O_2} constante. On pratique ensuite comme avant la mesure de k_{app} , on en déduit la nouvelle valeur de k et on compare celle trouvée avant. Pour une faire une étude fiable, il faudrait bien sûr renouveler l'expérience pour différentes pressions en dioxygène.

25. Dans ce mécanisme, il faut tenir du compte du fait que l'étape (2) est limitante. on a donc $v = v_2 = k_2 [\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{aq}}] [\text{O}_{2\text{aq}}]$. L'équilibre (1) est considéré comme réalisé en permanence, on peut donc écrire à toute date que $K^\circ = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{aq}}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$. On en déduit que : $v = (k_2 K^\circ [\text{O}_{2\text{aq}}]) [\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$. On voit donc que $k = k_2 K^\circ [\text{O}_{2\text{aq}}]$. Le mécanisme rend bien compte des observations expérimentales et plus la pression en dioxygène sera élevée plus l'oxydation des ions Fe^{2+} sera élevée. Il aurait été surprenant que ce soit l'inverse puisque l'on parle, ici, d'une réaction d'oxydation dont l'acteur principal est le dioxygène.