

Devoir maison 4 – 8 janvier 2013 :**Thermodynamique chimique****1. Dissociation du peroxyde de baryum**

La dissociation du peroxyde de baryum se fait suivant l'équation-bilan suivante : $2 \text{BaO}_{2(s)} = 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

On a mesuré, pour différentes températures, la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre d'un système contenant du dioxyde de baryum, du monoxyde de baryum et du dioxygène ; les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

T (°C)	727	794	835	927
P(O ₂) (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

On suppose que l'on se place dans l'approximation d'Ellingham dans tout ce problème. Les gaz sont supposés parfaits, et les solides non miscibles.

Données : $M(\text{Ba}) = 137,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Définir la variance d'un système à l'équilibre. La calculer pour le système modélisé par l'équation précédente. Commenter la valeur trouvée.
- Est-il possible de fixer indépendamment :
 - La température et la pression du système à l'équilibre ?
 - La température et le volume du système à l'équilibre ?
 On justifiera ces réponses.
- On considère un état d'équilibre du système chimique du système, à température fixée.
 - On impose désormais une pression inférieure à la pression d'équilibre. Ce changement de pression fait-il disparaître une ou des phases ? Si oui lesquelles ?
 - Quel est le nombre de degré de liberté (= variance réduite) du système dans cette condition ?
- A partir des valeurs du tableau, prévoir le signe de l'enthalpie standard de réaction, puis déterminer sa valeur.
- Prévoir le signe de l'entropie standard de la réaction. Justifier.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à $T = 727^\circ\text{C}$, puis celles de l'enthalpie libre standard de réaction à 727°C et celle de l'entropie standard de réaction.
- Dans un récipient indilatable, vide d'air, de volume $V = 2,4 \text{ L}$, on introduit 8,45 g de dioxyde de baryum. La température est portée à 727°C .
 - Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque la réaction s'arrête. A-t-on atteint un état d'équilibre chimique ?
 - A l'état final du a), on ajoute du dioxygène gazeux. Se produit-il une réaction ? Si oui, dans quel sens ? Quand la réaction s'arrête-t-elle ?
 - Même question si on ajoute une petite quantité de monoxyde de baryum.
- Dans le même récipient indilatable, initialement vide, de volume $V = 2,4 \text{ L}$, on introduit cette fois 0,50 g de dioxyde de baryum, la température étant toujours fixée à 727°C . Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque la réaction s'arrête. L'état final est-il un état d'équilibre chimique ?
- On considère le système dans l'état final de la question 7.a).
 - On le porte à 927°C . Quelles sont les quantités de matière des constituants lorsque le système cesse d'évoluer ?
 - On introduit ensuite, à l'état final de la question précédente, une quantité a mol de dioxygène gazeux. La pression s'établit à la valeur 1,66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont alors les quantités de matière des constituants ? Calculer la valeur de a .
- Dans l'enceinte de volume $V = 2,4 \text{ L}$, maintenue à 835°C , on introduit une quantité n de dioxyde de baryum $\text{BaO}_{2(s)}$. On attend que le système n'évolue plus et on mesure la pression dans l'enceinte. On effectue la manipulation pour différentes valeurs de n : tracer la courbe $P = f(n)$. On calculera les valeurs particulières de n et de P apparaissant sur le graphe. On pourra s'aider des questions 7 et 8.

2. Du minerai aux applications : le cuivre (Centrale MP 2012)

Le cuivre est un des métaux les plus anciennement utilisés par l'homme (depuis sans doute dix millénaires), d'abord en parallèle avec des outils de pierre puis, allié à l'étain, sous forme de bronze, par exemple dans l'Égypte ancienne, à l'époque du sphinx et des pyramides de Gizeh. L'actualité a récemment mis en évidence la forte augmentation du cours commercial du cuivre: en effet, avec une production annuelle mondiale de l'ordre de 15 à 20 millions de tonnes, les réserves de minerai connues devraient être épuisées dans peu de temps.

Le cuivre a pris le nom de l'île de Chypre, où il fut d'abord extrait. Métal de couleur rouge, caractérisé par d'excellentes conductivités thermique et électrique, assez peu oxydable dans les conditions ordinaires de son emploi, le cuivre est aussi relativement peu toxique; il est logiquement utilisé pour de nombreuses applications, pur ou sous forme d'alliage. Ce sujet illustre diverses étapes de la fabrication et de la caractérisation d'un élément métallique à base de cuivre, depuis l'extraction du minerai jusqu'à la caractérisation physico-chimique de la structure cristalline du métal fini.

I. Du minerai au métal

I.A – Un minerai de cuivre, la chalcopryrite (5/2)

La chalcopryrite est un minerai mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe, S).

I.A.1) Une analyse massique *grossière* du minerai montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse, $\approx 1/3$, $< 1/3$, $> 1/3$ respectivement en Cu, Fe, S). En déduire les valeurs approchées de x et y . Adoptant pour valeurs exactes de x et y les plus petits entiers voisins de ceux-ci, préciser les proportions en masse exacte de soufre, fer et cuivre dans la chalcopryrite.

I.A.2) La structure cristalline de la chalcopryrite peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} . Représenter la maille correspondante et faire figurer sur cette maille les sites tétraédriques disponibles pour l'insertion des cations du fer et du cuivre. Quel est le nombre de sites tétraédriques disponibles pour chaque ion sulfure ?

I.A.3) Dans la chalcopryrite, les ions du fer et du cuivre occupent respectivement chacun une certaine fraction des sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées formée par les ions sulfure. Quelle est cette proportion ? Quelle est la coordinence des cations fer et cuivre dans cette structure ?

I.A.4) Avant l'étude détaillée de la structure du cristal de chalcopryrite (par diffraction de faisceaux de neutrons), deux structures concurrentes ont été proposées:

- dans la structure (A), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +III ;
- dans la structure (B), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +II.

Quel est, dans chacun des deux cas, le nombre d'oxydation des ions du cuivre ?

On a en fait identifié la structure (A). Déterminer les structures électroniques de l'état fondamental des atomes de soufre et de cuivre. Pouvait-on prévoir simplement les nombres d'oxydation pris par ces éléments dans la chalcopryrite (A) ?

I.B – Obtention du cuivre métallique

Le passage de la chalcopryrite au cuivre métallique peut être réalisé par plusieurs procédés. L'un d'eux débute par le grillage de la chalcopryrite, produisant des sulfures de cuivre solides Cu_2S et de fer FeS . Le sulfure de cuivre est alors traité par l'oxygène gazeux, produisant directement du cuivre métallique et de l'oxyde de soufre SO_2 gazeux. On notera $P(X)$ la pression partielle de l'espèce X .

I.B.1) (*) Écrire l'équation de la réaction passant de Cu_2S à Cu. Définir, calculer et commenter brièvement sa variance v . La réaction est menée industriellement sous une pression partielle d'oxygène $P(\text{O}_2) = 0,2$ bar. Quelle est, à votre avis, la raison de ce choix ?

I.B.2) On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Tracer le diagramme donnant la valeur, à l'équilibre chimique, de $x = \ln \frac{P(\text{SO}_2)}{P(\text{O}_2)}$ en fonction de $1/T$ pour $T \in [300 \text{ K}, 1200 \text{ K}]$. En utilisant, par exemple, la notion d'affinité, démontrer que la courbe d'équilibre sépare le plan $(1/T ; x)$ en deux domaines correspondant à l'existence exclusive d'un des deux solides Cu_2S ou Cu.

I.B.3) Pour quelle pression partielle de SO_2 peut-on, par cette réaction, produire du cuivre métallique à $T = 900 \text{ K}$?

I.C – Raffinage du cuivre métallique (5/2)

Le procédé de synthèse du cuivre métallique se poursuit par électroraffinage : le cuivre Cu obtenu par la réaction précédente, qui contient encore diverses impuretés métalliques (fer Fe, zinc Zn, argent Ag), est disposé dans une solution aqueuse électrolytique de sulfate de cuivre acidifiée et sert d'électrode (E_1). L'autre électrode (E_2) est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une

différence de potentiel $U = U_{E_1} - U_{E_2}$ (en pratique, $|U| < 0,4 \text{ V}$) et il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Du fait de l'existence de la tension U , le cuivre et certains autres métaux de l'électrode (E_1) sont oxydés et passent en solution. D'autres métaux tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui sont séchées et valorisées.

I.C.1) La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode (E_2). Préciser le signe de U . L'électrode (E_1) est-elle une anode ou une cathode ?

I.C.2) Quelle masse maximale de cuivre peut-on espérer récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ? Sur quelle électrode récupère-t-on ce cuivre ?

I.C.3) À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode (E_1). Expliquer, pour chacun de ces trois métaux, si on le récupère sous forme *métallique* ou sous forme *oxydée*, et si on le récupère dans les *boues solides* de fond de cuve ou dans la *solution électrolytique*.

IV – Étude thermodynamique d'un alliage du cuivre

Les alliages de cuivre Cu et de nickel Ni (cupronickels), très résistants à la corrosion, ont été utilisés depuis très longtemps, notamment pour la production de pièces de monnaie (voir **figure 3**), mais aussi pour des applications en construction navale. Cet alliage présente la particularité d'une miscibilité complète des deux métaux l'un dans l'autre, à l'état liquide mais aussi à l'état solide (les deux métaux cristallisent dans le même système cubique à faces centrées, et présentent des rayons atomiques voisins).



Figure 3 Pièces de monnaie (grecque antique et suisse moderne) en cupronickel (75% Cu, 25% Ni)

Les masses molaires atomiques de ces deux éléments sont notées M_{Cu} et M_{Ni} . Les potentiels chimiques des métaux liquides purs à la température T sont notés $\mu_{\text{Cu}}^{\ell*}(T)$ et $\mu_{\text{Ni}}^{\ell*}(T)$, ceux des solides purs $\mu_{\text{Cu}}^{\text{s}*}(T)$ et $\mu_{\text{Ni}}^{\text{s}*}(T)$. La totalité de l'étude est effectuée sous la pression constante $P = P^{\circ} = 1 \text{ bar}$; on note R la constante molaire des gaz parfaits.

IV.A – Potentiels chimiques dans des solutions idéales

IV.A.1) La solution liquide de nickel et de cuivre est considérée comme une solution idéale; on note x la fraction molaire de cuivre dans cette solution liquide, et $1 - x$ celle du nickel. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(x, T)$ du cuivre liquide dans la solution en fonction de x , T et des données de l'énoncé.

IV.A.2) On note aussi ω la *fraction massique* du cuivre dans cette même solution, $\omega = m(\text{Cu})/m$, où m est la masse de la solution de cuivre et de nickel et $m(\text{Cu})$ la masse de cuivre qu'elle contient. Exprimer $\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(\omega, T)$ en fonction de ω , T et des données de l'énoncé ; on montrera en particulier que:

$$\mu_{\text{Cu}}^{\ell}(\omega, T) = \alpha(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{\omega} \right)$$

et on précisera la fonction $\alpha_{\ell}(T)$ et la constante réelle β en fonction de M_{Cu} , M_{Ni} et $\mu_{\text{Cu}}^{\ell*}(T)$.

IV.A.3) On note enfin ω' la fraction massique du cuivre dans la *solution solide idéale* de cuivre et de nickel qui cristallise en contact avec la solution liquide idéale des mêmes métaux. Le potentiel chimique $\mu_{\text{Cu}}^{\text{s}}(\omega', T)$ du cuivre solide dans la solution s'exprime sous la forme :

$$\mu_{\text{Cu}}^{\text{s}}(\omega', T) = \alpha_{\text{s}}(T) - RT \ln \left(1 - \beta + \frac{\beta}{\omega'} \right).$$

Justifier le lien entre $\alpha_{\text{s}}(T)$ et $\mu_{\text{Cu}}^{\text{s}*}(T)$

IV.B – Fusion d'alliages de cupronickel

IV.B.1) On étudie à la température T et sous la pression P° l'équilibre entre une solution liquide idéale et une solution solide idéale de cuivre et de nickel. Montrer que les grandeurs T , ω et ω' sont reliées par deux relations, que l'on exprimera.

IV.B.2) Une étude expérimentale de la fusion d'alliages de cupronickel permet la mesure, sous 1 bar et pour plusieurs compositions différentes de l'alliage solide, des températures de début de fusion ϑ_d et de fin de fusion ϑ_f . Ces résultats expérimentaux sont reportés sur la courbe, **figure 4**. L'axe horizontal est doublement gradué, en termes de fraction molaire du

cuivre dans l'alliage (x ou x' selon la phase, en haut du diagramme) ou en termes de fraction massique du cuivre (ω ou ω' , en bas du diagramme). Par une simple lecture sur cet axe, évaluez, par une méthode que vous préciserez, le rapport M_{Ni}/M_{Cu} .

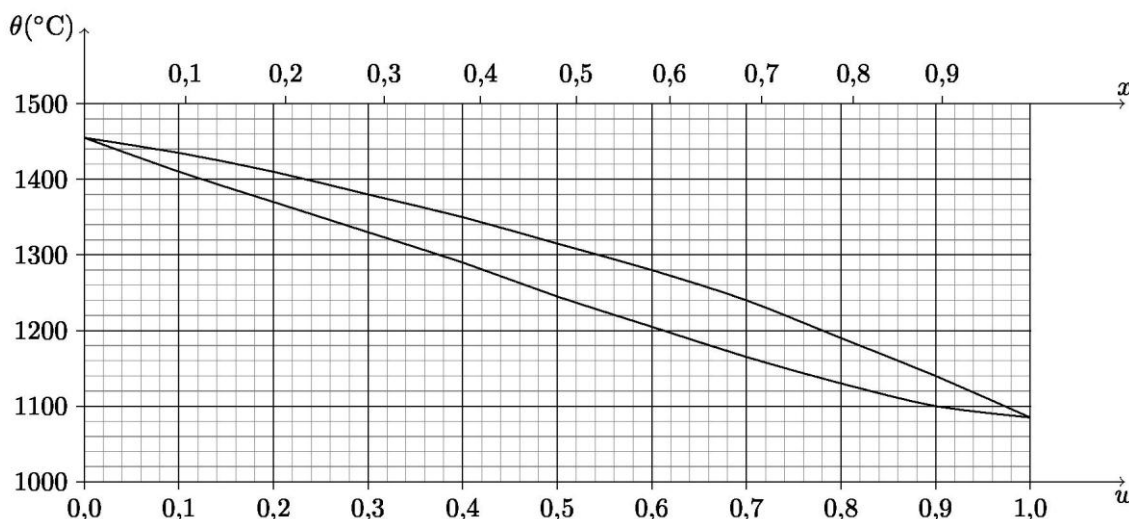


Figure 4 Fusion d'un alliage de cupronickel

IV.B.3) On considère une masse $m = 100$ g d'un alliage cupronickel à 75% de cuivre (en masse) ; comment doit-on choisir sa température pour qu'à l'équilibre ce système soit diphasé ?

On choisit une température égale à 1200 °C. Donner, à l'équilibre, les masses de cuivre et de nickel présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide. On pourra procéder par analogie avec l'étude des diagrammes binaires d'ébullition isobare des mélanges liquides.

IV.C – Grandeurs caractéristiques de fusion du cuivre

IV.C.1) À partir du diagramme **figure 4**, déterminer les températures **absolues** de fusion sous 1 bar du nickel pur T_{Ni}^{fus} et du cuivre pur T_{Cu}^{fus} .

IV.C.2) Pour une transformation physico-chimique caractérisée par les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ (enthalpie de réaction), $\Delta_r S^\circ(T)$ (entropie de réaction) et $\Delta_r G^\circ(T)$ (enthalpie libre de réaction), déterminer les expressions de $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$ et $\frac{d(\frac{\Delta_r G^\circ}{T})}{dT}$ en fonction de $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$ et T .

IV.C.3) On considère l'équilibre entre une phase solide de cupronickel (fraction massique de cuivre ω') et la phase liquide associée (fraction massique ω), à la température T . On appelle $\Delta_{fus} H^\circ$ l'enthalpie molaire de fusion du cuivre sous 1 bar, considérée comme indépendante de la température dans le domaine de température de 1000 °C à 1500 °C. Montrer que, dans le cadre de l'ensemble des hypothèses ci-dessus, on peut écrire:

$$\Delta_{fus} H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cu}^{fus}} \right) = R \ln \left(\frac{1 - \beta + \frac{\beta}{\omega}}{1 - \beta + \frac{\beta}{\omega'}} \right)$$

où le coefficient β a été défini à la question **IV.A.2** ; on prendra ici $\beta - 1 = 8,3 \times 10^{-2}$.

IV.C.4) En expliquant soigneusement la méthode adoptée et les mesures effectuées, déduire des courbes de la **figure 4** une estimation des valeurs numériques des enthalpie et entropie molaires de fusion $\Delta_{fus} H^\circ$ et $\Delta_{fus} S^\circ$ du cuivre.

Ces valeurs diffèrent assez sensiblement de celles usuellement tabulées à partir de mesures relatives au cuivre pur. Pouvez-vous proposer une explication à cet écart ?

Données numériques

1. Propriétés des éléments et matériaux soufre, fer et cuivre.

Soufre	Numéro atomique	$Z_S = 16$
	Masse molaire atomique	$M_S = 32,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Fer	Numéro atomique	$Z_{Fe} = 26$
	Masse molaire atomique	$M_{Fe} = 55,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{Fe} = 7,87 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Cuivre	Numéro atomique	$Z_{Cu} = 29$
	Masse molaire atomique	$M_{Cu} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{Cu} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

2. Grandeurs physiques et constantes universelles.

Constante molaire des gaz parfaits

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Données thermodynamiques : enthalpies de formation, entropies molaires standard à 298 K.

Espèce chimique	État	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
Cu	solide		+ 33,0
Cu ₂ S	solide	- 80,0	+ 121
O ₂	gaz		+ 205
SO ₂	gaz	- 297	+ 248

4. Données électrochimiques: potentiels standard à 298 K.

Couple	E°	Couple	E°
Cu ²⁺ /Cu _{solide}	0,34 V	Zn ²⁺ /Zn _{solide}	-0,76 V
Ag ⁺ /Ag _{solide}	0,80 V	Fe ²⁺ /Fe _{solide}	-0,44 V