

Centrale 2008 MP Physique-Chimie

Partie I : L'humidité dans l'air

I-A- Pression de vapeur saturante

I-A-1- L'expression de la constante d'équilibre est $K^\circ(T) = \frac{a_{H_2O}^{vap}}{a_{H_2O}^{liq}}$. L'activité de l'eau

liquide vaut $a_{H_2O}^{liq} = 1$. L'activité de l'eau dans la phase vapeur vaut $a_{H_2O}^{vap} = \frac{p_{H_2O}}{p^\circ} = \frac{p_{H_2O}^{sat}}{p^\circ}$.

I-A-2- On utilise la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_{H_2O}^\circ(T)}{RT^2}$.

I-A-3- On intègre la relation précédente $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{a - bT}{RT^2}$ entre deux températures T_0

et T pour obtenir $K^\circ(T) = K^\circ(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^b \exp\left(-a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$. On en déduit

$$p_{H_2O}^{sat}(T) = p^\circ K^\circ(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^b \exp\left(-a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \text{ qui est bien de la forme demandée avec } \eta = b \text{ et}$$

$v = a$. L'allure de $p_{H_2O}^{sat}(T)$ est celle d'une fonction croissante.

Application numérique :

$$p_{H_2O}^{sat}(100^\circ\text{C}) = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ bar}$$

Dans les conditions normales de pression, la température d'ébullition de l'eau étant 100°C , il est cohérent de trouver que la pression de vapeur saturante est 1 bar.

$$p_{H_2O}^{sat}(20^\circ\text{C}) = 0,24 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

I-B- Isothermes de l'eau, diagramme de Clapeyron

I-B-1- Pour obtenir de l'eau liquide à des températures supérieures à 100°C , il faut augmenter la pression.

I-B-2- Entre les points A et B , l'eau est sous forme liquide. Entre C et D , elle est sous forme de vapeur. Entre les points B et C , on observe un équilibre entre les phases liquide et vapeur.

La courbe de rosée est la courbe GE , la courbe d'ébullition est la courbe FE . E est le point critique.

I-B-3- v_M est le volume massique d'un système à l'équilibre comportant phases liquide et vapeur, v_B est le volume massique de l'eau liquide, v_C est le volume massique de l'eau vapeur. On

peut écrire la relation : $v_M = x_{liq} v_B + (1 - x_{liq}) v_C$. Soit $x_{liq} = \frac{v_C - v_M}{v_C - v_B} = \frac{MC}{BC}$.

En exploitant la figure 1, on trouve :

$$v_M = 0,01 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v_C = 0,045 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v_B = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Pour un système de point figuratif M , la masse de liquide, pour une masse totale $m_{H_2O} = 1 \text{ kg}$, est

$$m_{H_2O}^{liq} = x_{liq} m_{H_2O} = \frac{v_C - v_M}{v_C - v_B} m_{H_2O} = 0,81 \text{ kg}, \text{ celle de vapeur est } m_{H_2O}^{vap} = m_{H_2O} - m_{H_2O}^{liq} = 0,19 \text{ kg}.$$

Le volume de la phase liquide est $V_{liq} = m_{H_2O}^{liq} v_B = 1,6 \text{ L}$, celui de la phase vapeur est

$$V_{vap} = v_M m_{H_2O} - V_{liq} = 8,4 \text{ L}.$$

Le système de point figuratif B est uniquement constitué d'eau liquide, son volume est donc 2 L.

Le système de point figuratif C est uniquement constitué d'eau vapeur, son volume est donc 45 L.

I-C- Mesure du taux d'humidité dans l'air

I-C-1-a- La transformation pour le gaz parfait avec γ constant étant supposée adiabatique réversible, elle suit la loi de Laplace $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$. Ainsi, avec les grandeurs à l'entrée de la tuyère et au niveau du miroir, $p_{atm}^{1-\gamma} T_{atm}^\gamma = p_{mir}^{1-\gamma} T_{mir}^\gamma$.

I-C-1-b- L'apparition de buée indique que la vapeur est saturante. Ainsi $p_{H_2O}^{mir} = p_{H_2O}^{sat}(T_{mir})$.

I-C-1-c- L'expression de l'humidité relative du mélange à l'entrée du dispositif est donnée par :

$$HR(T_{atm}) = 100 \frac{p_{H_2O}^{atm}}{p_{H_2O}^{sat}(T_{atm})} = 100 \left(\frac{T_{mir}}{T_{atm}} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_{mir})}{p_{H_2O}^{sat}(T_{atm})}, \text{ la loi de Laplace étant valable aussi pour les}$$

pressions partielles.

En utilisant l'expression de la pression de vapeur saturante :

$$HR(T_{atm}) = 100 \left(\frac{T_{mir}}{T_{atm}} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma} - \eta} \exp \left(-v \left(\frac{1}{T_{mir}} - \frac{1}{T_{atm}} \right) \right).$$

I-C-1-d- L'application numérique conduit à une humidité relative de 59%.

I-C-2-a- Au point B , la vapeur devient saturante et on observe la première goutte de liquide.

Entre les points A et B , l'humidité absolue ne varie pas alors que l'humidité relative augmente.

Entre les points B et C , l'humidité relative n'évolue alors que l'humidité absolue diminue.

I-C-2-b- Etant données la symétrie de révolution autour de l'axe Oz et l'invariance par translation selon Oz , le champ électrique peut s'écrire $\vec{E} = E(r) \vec{u}_r$. En appliquant le théorème de

Gauss à la surface fermée cylindrique de rayon r , on obtient $E(r) = \frac{Q}{2\pi\epsilon L r}$.

I-C-2-c- La capacité du condensateur a pour expression $C = \frac{Q}{U}$. La différence de potentiel U

s'écrit $U = \int_P^M -dV = \int_{R_1}^{R_2} E(r)dr = \frac{Q}{2\pi\epsilon L} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$. Finalement, $C = \frac{2\pi\epsilon L}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$.

I-C-2-d- L'eau absorbée par le condensateur reste à l'intérieur du diélectrique. Il faudrait pouvoir l'évacuer.

I-C-2-e- La puissance électrique fournie est dissipée par effet Joule et sert à évaporer l'eau contenue dans le diélectrique.

I-C-2-f- Le courant circulant selon l'axe Oz , dans la relation $R = \frac{\rho l}{s}$, $l = L$ et $s = 2\pi R_1 e$. La résistance R vaut alors 16Ω .

I-C-2-g La puissance dissipée par effet Joule est $P_J = Ri^2 = 0,16 \text{ W}$.

L'énergie nécessaire à la vaporisation de la gouttelette d'eau est $E_{vap} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{H_2O} \Delta_{vap} H_{H_2O}^\circ$.

Le temps nécessaire à la vaporisation est donc $t = \frac{E_{vap}}{P_J} = 8,1 \text{ s}$.

I-C-2-h- On doit faire circuler le courant à partir de $T_B = 23^\circ\text{C}$.

I-C-2-i- En choisissant sur la droite les deux points de coordonnées $(39^\circ\text{C}; 3,3 \text{ k}\Omega)$ et $(90^\circ\text{C}; 3,6 \text{ k}\Omega)$, on détermine $R_0 = 3 \cdot 10^3 \Omega$ et $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. La petite taille de la figure ne permet pas une détermination bien précise...

I-C-3-a- En remarquant les deux ponts diviseurs de tension, on écrit $u_1 = \frac{R(\theta)}{R(\theta) + R_0} E$ et

$u_2 = \frac{E}{2}$. Ainsi, $U_1 = K(u_1 - u_2) = \frac{EK}{2} \frac{\alpha\theta}{2 + \alpha\theta}$. Un inconvénient (suggéré par la suite...) peut être que U_1 ne dépend pas linéairement de θ .

I-C-3-b- La tension à la sortie du multiplieur est kU_1U_2 . En sortie du sommateur,

$$U_2 = U_1 + kU_1U_2. \text{ Ainsi, } U_2 = \frac{U_1}{1 - kU_1} = \frac{EK}{2} \frac{\alpha\theta}{2 + \alpha\theta \left(1 - \frac{EKk}{2}\right)}.$$

On peut pallier le défaut précédent en faisant $EKk = 2$.

I-C-4-a- Exprimons, dans un premier temps, la fonction de transfert complexe

$$\underline{H} = \frac{U_{C(HR)}}{\underline{E}} = \frac{1}{1 + R' C j \omega - LC \omega^2}, \text{ que l'on peut mettre sous la forme } \frac{H_0}{1 + j \frac{\omega}{Q \omega_0} - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2} \text{ avec}$$

$$H_0 = 1, \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ et } Q = \frac{1}{R'} \sqrt{\frac{L}{C}}.$$

$$\text{On a alors } U_{C(HR)} = |\underline{H}| E_0 = \frac{E_0}{\left[\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right)^2 + \left(\frac{\omega}{Q \omega_0} \right)^2 \right]^{1/2}}.$$

Pour que $U_{C(HR)}$ présente un maximum, il faut que $\frac{dU_{C(HR)}}{d\omega} = 0$, soit $\left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 = 1 - \frac{1}{2Q^2}$. Cette

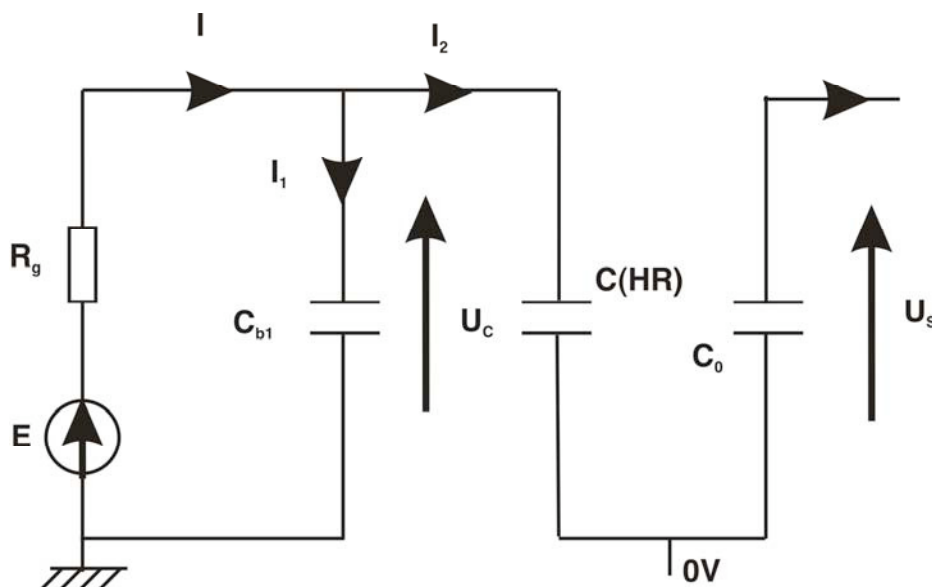
relation n'a de sens physique que si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Dans le cas de l'existence d'un maximum, $\omega_{\max} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$. L'écart relatif est alors

$$\frac{|\omega_{\max} - \omega_0|}{\omega_0} = \left| 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \right| = 5 \cdot 10^{-6} \approx 0. \text{ Il est légitime de confondre } \omega_0 \text{ et } \omega_{\max}.$$

I-C-4-b- Le montage équivalent de ce système est l'ensemble des deux capacités $C(HR)$ et $C_{\text{câble}}$ en parallèle. La capacité mesurée est alors la somme $C(HR) + C_{\text{câble}}$. La mesure dépend donc du câble de connexion.

I-C-4-c- Le schéma électrique équivalent est donné par la figure ci-dessous :



On remarque que $U_{cb1} = U_{C(HR)} = E - r_g i = U_C$. De plus, $i = i_1 + i_2 = (C_{b1} + C(HR)) \frac{dU_C}{dt}$.

Ainsi, après résolution de l'équation différentielle, les condensateurs étant initialement déchargés

(dans le sujet, seul C_0 est supposé déchargé...), on obtient $U_C = E \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$ avec

$\tau = r_g (C_{b1} + C(HR))$. Au bout d'un temps très long, $U_C = E$.

Après un temps très long, la charge portée par le câble 1 est $Q_{C_{b1}} = C_{b1}E$, celle portée par le capteur est $Q_{C(HR)} = C(HR)E$. Le câble 2 n'est jamais chargé. Etant données les conventions d'orientation

des courants, $Q_{C_0} = -Q_{C(HR)}$. Ainsi, $U_S = -\frac{Q_{C(HR)}}{C_0} = -\frac{C(HR)}{C_0}E$. La mesure ne dépend plus des

câbles de connexion. En revanche, l'amplificateur opérationnel doit saturer assez vite.

Partie II : Autour de l'eau

II-A Etude d'un mélange binaire eau-hydrazine

II-A-1- On utilise la définition du potentiel chimique :

$$\mu_{1l} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial n_{1l}} \right)_{n_{2l}, T, P} = \mu_{1l}^\circ + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2$$

II-A-2- L'équilibre du corps (1) sous les deux phases se traduit par :

$$\mu_{1l} = \mu_{1v}$$

Pour le corps (1) pur :

$$* x_{1l} = 1 \text{ et } \mu_{1l} = \mu_{1l}^\circ,$$

$$* \text{ dans la phase vapeur, } P_1 = P_{1S}.$$

$$\text{Ainsi, } \mu_{1l}^\circ = \mu_{1v}^\circ + RT \ln\left(\frac{P_{1S}}{P^\circ}\right).$$

Pour le corps (1) en mélange, on peut alors écrire :

$$\mu_{1l}^\circ + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2 = \mu_{1v}^\circ + RT \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right).$$

En utilisant la relation précédemment établie :

$$\ln\left(\frac{P_{1S}}{P^\circ}\right) + \ln(x_{1l}) - A(1 - x_{1l})^2 = \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right).$$

Finalement :

$$P_1 = P_{1S} x_{1l} \exp\left(-A(1 - x_{1l})^2\right).$$

II-A-3- De la même façon :

$$P_2 = P_{2S}(1 - x_{1l}) \exp(-Ax_{1l}^2).$$

La pression de la phase vapeur est la somme

$$P(x_{1l}) = P_1 + P_2 = P_{1S}x_{1l} \exp(-A(1 - x_{1l})^2) + P_{2S}(1 - x_{1l}) \exp(-Ax_{1l}^2).$$

La courbe $P(x_{1l})$ s'appelle la courbe d'ébullition.

II-A-4- Dans le cas où $A = 0$, chacune des pressions partielles suit la loi de Raoult et

$P(x_{1l}) = P_1 + P_2 = P_{1S}x_{1l} + P_{2S}(1 - x_{1l})$. Le mélange binaire étudié est alors considéré comme un mélange idéal, le terme d'interaction disparaissant dans l'expression de G_l .

II-A-5-a- Lorsque la courbe d'ébullition présente un extremum, on est en présence d'un azéotrope.

II-A-5-b- Après calcul (un peu long), on trouve l'expression demandée avec :

$$Q(x_{1l}, A) = 2x_{1l}^2 - 2x_{1l} - \frac{1}{A}.$$

Les deux racines du polynôme $Q(x_{1l}, A)$ sont données par $x_{1l} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{2}{A}}}{2}$. L'une est négative,

l'autre supérieure à 1. $Q(x_{1l}, A)$ ne s'annule donc pas sur l'intervalle $]0, 1[$.

II-A-5-c- Montrons qu'il existe une condition sur A pour que $P(x_{1l})$ présente un extremum sur l'intervalle $]0, 1[$.

Supposons que $P(x_{1l})$ ne présente pas d'extremum. Sur l'intervalle $]0, 1[$, $Q(x_{1l}, A) < 0$. Puisque

$P_{2S} > P_{1S}$, $P(0) > P(1)$. La fonction est alors strictement décroissante et $\frac{dP}{dx_{1l}}$ est négative sur

l'intervalle $]0, 1[$. Il faut donc que $P_{2S} \exp(-Ax_{1l}^2) - P_{1S} \exp(-A(1 - x_{1l})^2) > 0$, pour tout x_{1l} . La

condition la plus contraignante est obtenue pour $x_{1l} = 1$. Ainsi $P(x_{1l})$ ne présente pas d'extremum

si $P_{2S} \exp(-A) - P_{1S} > 0$, soit si $A < \ln\left(\frac{P_{2S}}{P_{1S}}\right)$.

Réciproquement, $P(x_{1l})$ présente un extremum sur l'intervalle $]0, 1[$ si $A > \ln\left(\frac{P_{2S}}{P_{1S}}\right)$.

II-A-5-d- La courbe $P(x_{1l})$ présente un extremum lorsque $\frac{dP}{dx_{1l}}(x_0) = 0$, soit lorsque

$$-P_{1S} \exp(-A(1 - x_0)^2) + P_{2S} \exp(-Ax_0^2) = 0. \text{ Après calcul, on trouve } A = \frac{1}{2x_0 - 1} \ln\left(\frac{P_{2S}}{P_{1S}}\right).$$

II-A-6-a L'expression de la fraction massique est donnée, avec des notations évidentes, par

$$w_0 = \frac{m_{1l}}{m_{1l} + m_{2l}}. \text{ Celle de la fraction molaire s'écrit}$$

$$x_0 = \frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} = \frac{\frac{m_{1l}}{M_1}}{\frac{m_{1l}}{M_1} + \frac{m_{2l}}{M_2}} = \frac{M_2 w_0}{M_1 (1 - w_0) + M_2 w_0}.$$

L'application numérique donne $x_0 = 0,616$.

REMARQUE : il faut donner 3 chiffres significatifs pour pouvoir répondre quantitativement à la question II-A-6-d-, ce qui n'est pas suggéré par les données fournies.

II-A-6-b- Le paramètre numérique A vaut alors 2,20 (sans unité).

II-A-6-c- La fraction molaire en hydrazine de la phase vapeur en équilibre est telle que

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_{1v}}{1 - x_{1v}} = \frac{P_{1s}}{P_{2s}} \frac{x_{1l}}{1 - x_{1l}} \exp\left(-A\left((1 - x_{1l})^2 - x_{1l}^2\right)\right).$$

L'application numérique donne $\frac{P_1}{P_2} = 8,98$. Ainsi $x_{1v} = 0,90$.

II-A-6-d- Déterminons dans un premier temps la valeur de x'_0 à partir de l'expression de A

déterminée au II-A-5-d- : $x'_0 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{A} \ln \left(\frac{P'_{2s}}{P'_{1s}} \right) \right) = 0,612$.

La variation relative de la composition est alors de 0,006 soit 0,6%, tout à fait négligeable.

II-B- Synthèse de l'eau

II-B-1- L'enthalpie standard de réaction est la somme pondérée par les coefficients stoechiométriques algébriques des enthalpies molaires standard de formation :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = -429,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même, l'entropie standard de réaction est la somme pondérée par les coefficients stoechiométriques algébriques des entropies molaires standard :

$$\Delta_r S^\circ(T_0) = -89,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On remarque que $\Delta_r H^\circ(T_0) < 0$, la réaction est exothermique.

De même $\Delta_r S^\circ(T_0) < 0$, résultat cohérent avec le fait que la réaction se fait avec diminution de la quantité totale de matière gazeuse.

II-B-2-a- La température d'inversion est telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de réaction s'écrit, en l'absence de tout changement d'état : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T \Delta_r S^\circ(T_0)$. On trouve ainsi $T_i = 4827 \text{ K}$.

L'énergie d'agitation thermique exprimée en eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ J}$) est alors $E_0 = 0,42 \text{ eV}$.

II-B-2-b- La capacité thermique standard de réaction est la somme pondérée par les coefficients stoechiométriques algébriques des capacités thermiques molaires standard :

$$\Delta_r c_p^\circ(T_0) = -19,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

II-B-2-c- On ne se place pas, dans cette question, dans l'approximation d'Ellingham. Ainsi, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$, où $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont à déterminer à partir des lois de Kirchhoff.

L'intégration entre les températures T_0 et T de $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT}(T) = \Delta_r c_p^\circ$ conduit à :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r c_p^\circ(T - T_0).$$

De même, l'intégration entre les températures T_0 et T de $\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT}(T) = \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T}$ conduit à :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \Delta_r c_p^\circ \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

Ainsi, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T \Delta_r S^\circ(T_0) + \Delta_r c_p^\circ \left(T - T_0 - T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right)$.

II-B-2-d- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ serait

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T \Delta_r S^\circ(T_0)$. La fonction $f(T)$ représente donc l'écart absolu à

l'approximation d'Ellingham. Elle s'écrit : $f(T) = \Delta_r c_p^\circ \left(T - T_0 - T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right)$.

II-B-2-e- Calcul de l'écart relatif.

$f(T_1) = 10,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ(T_1) = -330,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. D'où, $\left| \frac{f(T_1)}{\Delta_r G^\circ(T_1)} \right| = 0,03$.

L'écart relatif étant de 3%, il est légitime de se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

II-B-3-a- Pour déterminer v , on utilise l'approximation du régime quasi-stationnaire pour

toutes les espèces intermédiaires x telles que $H^\bullet$, $HO^\bullet$ et O , à savoir $\frac{d[x]}{dt} = 0$. Ainsi :

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = 0 = 2k_1[H_2] - k_2[H^\bullet][O_2] + k_3[O][H_2] + k_4[HO^\bullet][H_2] - k_5[H^\bullet],$$

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = 0 = k_2[H^\bullet][O_2] + k_3[O][H_2] - k_4[HO^\bullet][H_2] - k_6[HO^\bullet],$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_2 [H^\bullet][O_2] - k_3 [O][H_2].$$

On extrait alors de ces trois relations :

$$[O] = \frac{k_2 [H^\bullet][O_2]}{k_3 [H_2]} \quad [H^\bullet] = [HO^\bullet] \frac{k_4 [H_2] + k_6}{2k_2 [O_2]}$$

$$[HO^\bullet] = \frac{4k_1 k_2 [H_2][O_2]}{k_5 k_6 + k_4 k_5 [H_2] - 2k_2 k_4 [H_2][O_2]}.$$

Finalement l'expression de la vitesse de formation de l'eau est :

$$v = \frac{d[H_2O]}{dt} = k_4 [HO^\bullet][H_2] = \frac{4k_1 k_2 k_4 [H_2]^2 [O_2]}{k_5 k_6 + k_4 k_5 [H_2] - 2k_2 k_4 [H_2][O_2]}$$

qui est bien l'expression demandée avec $n = 2$, $m = 1$, $\alpha = 4k_1 k_2 k_4$, $\beta = k_5 k_6$, $\gamma = k_4 k_5$ et $\delta = 2k_2 k_4$.

II-B-3-b- L'emballlement de la réaction se produit lorsque la vitesse de formation de l'eau devient très grande, à la limite infinie. On a donc la relation :

$$\beta + \gamma [H_2] - \delta [H_2][O_2] = 0.$$

En considérant que $[H_2]$ et $[O_2]$ correspondent aux quantités de matière des deux espèces H_2 et

O_2 divisées par le volume du système et dans l'hypothèse de gaz parfaits, alors $[H_2] = \frac{P_{H_2}}{RT}$ et

$$[O_2] = \frac{P_{O_2}}{RT} \text{ avec :}$$

-pour un mélange stoechiométrique $P_{H_2} = 2P_{O_2}$,

- $P_{ex} = P_{H_2} + P_{O_2}$, P_{ex} étant la pression d'explosion recherchée.

P_{ex} est donc solution de l'équation $\beta + \frac{2}{3}\gamma \frac{P_{ex}}{RT} - \frac{2}{9}\delta \left(\frac{P_{ex}}{RT}\right)^2 = 0$ et finalement, en ne conservant

que la racine positive, $P_{ex} = \frac{3}{2\delta} \left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 2\beta\delta} \right) RT$.

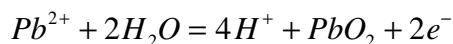
II-C- Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau

II-C-1- Le segment $[B, G]$ correspond à la frontière entre les éléments du couple acido-basique $Pb^{2+} / Pb(OH)_2$. C'est une frontière verticale telle que $h = 10^{-pH} c^\circ$ vérifie :

$$\text{D'où, } pH = \frac{1}{2} \left(2pK_e - pK_s - \log \left(\frac{c_0}{c^\circ} \right) \right) = 6,45$$

L'ordonnée des points A et B est le potentiel $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c_0}{c^\circ} \right) = -0,16 \text{ V}$.

Pour le couple PbO_2 / Pb^{2+} , la demi-équation rédox s'écrit :



et le potentiel a pour expression :

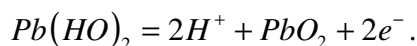
$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^4}{c_0 c^{\circ 3}} \right).$$

Ainsi, au point G pour lequel $pH = 6,45$, $E_2(G) = 0,72 \text{ V}$.

Finalement les coordonnées de B sont $(6,45; -0,16 \text{ V})$ et celles de G sont $(6,45; 0,72 \text{ V})$.

II-C-2- D'après la question précédente, la pente du segment $[F, G]$ vaut $-0,12 \text{ V} / pH$.

II-C-3- Pour le couple $PbO_2 / Pb(OH)_2$, la demi-équation rédox s'écrit :



Soit E_3° le potentiel standard de ce couple à $pH = 0$.

Le potentiel du couple $PbO_2 / Pb(OH)_2$ est aussi celui du couple $Pb^{2+} / Pb(OH)_2$, pour lequel

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \frac{h^2}{c^{\circ 2}}. \text{ Ainsi :}$$

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^4}{\frac{K_s}{K_e^2} \frac{h^2}{c^{\circ 2}} c^{\circ 3}} \right) = E_2^\circ + 0,06 \left(\frac{1}{2} pK_s - pK_e \right) - 0,06 pH \\ &= E_3^\circ - 0,06 pH \end{aligned}$$

$$\text{Finalement } E_3^\circ = E_2^\circ + 0,06 \left(\frac{1}{2} pK_s - pK_e \right) = 1,10 \text{ V}.$$

II-C-4- L'expression de l'affinité chimique de la réaction est

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\frac{p_{H_2} [Pb^{2+}] c^\circ}{p^\circ h^2} \right). \text{ Or, } A^\circ = -\Delta_r G^\circ = -(\Delta_r G_4^\circ - \Delta_r G_1^\circ), \text{ avec :}$$

-pour la demi-équation rédox $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$, $\Delta_r G_1^\circ = -2FE_1^\circ$,

-pour la demi-équation rédox $2H_3O^+ + 2e^- = 2H_2O + H_2$, $\Delta_r G_4^\circ = 0$.

Ainsi, $A^\circ = -2FE_1^\circ = 25,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Finalement, $A = 30,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II-C-5- L'affinité chimique d'un système est nulle lorsque celui-ci est à l'équilibre. La

condition s'écrit ici : $\frac{p_{H_2} [Pb^{2+}] c^\circ}{p^\circ h^2} = \exp\left(\frac{A^\circ}{RT}\right)$. Ainsi, la valeur du pH est :

$$pH = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{p_{H_2} [Pb^{2+}]}{p^\circ c^\circ} \exp\left(-\frac{A^\circ}{RT}\right)\right) = 2,7$$

II-C-6- L'équation bilan de l'action de l'acide chlorhydrique sur le plomb est écrite dans le sens de l'oxydation du plomb. On a trouvé que, dans les conditions de l'expérience, l'affinité chimique du système est positive. Cela indique que d'un point de vue thermodynamique la réaction se fait spontanément dans le sens direct. D'un point de vue thermodynamique (seulement), l'acide chlorhydrique est donc capable d'oxyder le métal plomb.

II-C-7- La (petite) figure 14 suggère que pour le couple H_2O / H_2 la surtension sur le mercure est de l'ordre de -0,6 V, celle sur le plomb étant de l'ordre de -0,4 V.

II-C-8- Le palier observé sur la partie cathodique de la courbe intensité-potentiel du couple Pb^{2+} / Pb concerne la cinétique de réduction des ions Pb^{2+} . Cette cinétique est limitée par le transfert des charges en solution, en particulier des ions Pb^{2+} . Elle dépend des phénomènes de diffusion, de convection, de migration sous l'effet du gradient de champ créé par les électrodes au sein de la solution et donc de la concentration en ions Pb^{2+} .

Remarque : on n'observe pas de palier sur les trois courbes relatives à la réduction de l'eau sur le mercure, le plomb et le platine. En effet, l'espèce à réduire dans ce cas est le solvant présent instantanément en quantité non limitante.

On observe le même phénomène pour les deux courbes relatives à l'oxydation des métaux plomb et platine : la réaction d'oxydation se faisant directement sur le métal, elle ne nécessite pas de transport de charges.

II-C-9- La surtension cathodique observée sur le plomb pour la réduction de l'eau fait qu'il n'existe pas de potentiel mixte permettant la circulation d'un courant et donc l'oxydation du plomb et la réduction de l'eau. Cinétiquement, l'oxydation du plomb par l'acide chlorhydrique est quasi impossible.

II-C-10- Lorsqu'on touche le plomb avec un fil de platine, c'est le platine qui devient la zone cathodique du dispositif. La réduction de l'eau se fait sur le platine, le plomb étant oxydé. La figure 14 suggère qu'il existe un potentiel mixte permettant de faire circuler une intensité de l'ordre de 1 mA. L'oxydation du plomb en milieu chlorhydrique est alors cinétiquement possible.