

**EXERCICE 1 : Magnésium (Centrale 2017 – extrait)****IV.A – Passage du carbonate de magnésium à l'oxyde de magnésium (étape 1 : calcination)**

Le carbonate de magnésium est un minéral blanc solide de formule  $\text{MgCO}_3$ . À une certaine température, on peut observer la réaction chimique décrite par l'équation suivante :



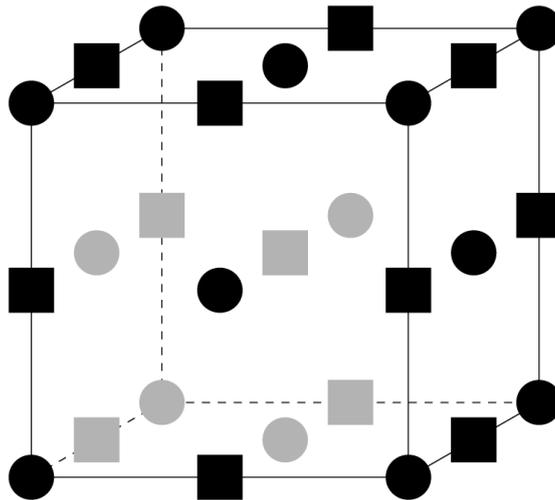
**IV.A.1)** À l'aide des données en fin d'énoncé, calculer l'enthalpie standard de réaction à la température  $T_0 = 298 \text{ K}$ . La réaction est-elle endothermique ? Exothermique ?

**IV.A.2)** La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (IV.1) à la température  $T_0 = 298 \text{ K}$  vaut  $K^\circ(T_0) = 4,4 \times 10^{-12}$ . En supposant  $\Delta_r H^\circ$  indépendant de la température, exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  en fonction de la température  $T$  et de  $R$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $T_0$  et  $K^\circ(T_0)$ .

On rappelle la relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ .

**IV.A.3)** Montrer alors que la réaction de calcination est thermodynamiquement favorisée en se plaçant à  $T > T_1$ ,  $T_1$  étant une température que l'on calculera et pour laquelle  $K^\circ(T_1) = 1$ .

**IV.A.4)** L'oxyde de magnésium est un cristal ionique. Il est constitué d'un réseau d'anions oxygène  $\text{O}^{2-}$  formant une structure cubique à faces centrées, les cations magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  occupant le centre du cube et le milieu de chacune de ses arêtes. Dans la figure 12, les ions  $\text{O}^{2-}$  sont représentés par des cercles (sommets et milieux des faces) et les ions  $\text{Mg}^{2+}$  par des carrés (centre du cube et milieux des arêtes).



**Figure 12** Maille du cristal d'oxyde de magnésium

- Vérifier que cette structure est bien en accord avec la formule de l'oxyde  $\text{MgO}$ .
- Déterminer la masse volumique de  $\text{MgO}$ . La valeur du paramètre de maille  $a$  est donnée à la fin du sujet.

**IV.B – Réduction de l'oxyde de magnésium par le silicium (étape 2)**

Une fois la calcination réalisée (étape 1), on récupère l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  que l'on réduit par le silicium suivant la réaction



On se place à  $1690 \text{ K} \leq T \leq 1990 \text{ K}$ .

**IV.B.1)** Écrire la réaction (IV.2) en complétant les états physiques des différents réactifs et produits.

**IV.B.2)** Exprimer la constante d'équilibre  $K_{\text{IV.2}}^\circ$  de cette réaction en fonction de  $T$ .

**IV.B.3)** Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (IV.2) ? Justifier.

**IV.B.4)** Calculer la constante de l'équilibre (IV.2) à  $T = 1700 \text{ K}$ . Conclure.

**IV.B.5)** Définir le quotient de réaction  $Q_r$ . L'exprimer pour la réaction (IV.2) en fonction de la pression  $P$  en magnésium gazeux et de  $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ , la pression standard.

Montrer que la réaction (IV.2) peut donc être envisagée à  $T = 1700 \text{ K}$  sous pression réduite. Ce résultat était-il prévisible ?

## Données

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	8	12	17
Symbole	H	O	Mg	Cl
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1,00	16,0	24,3	35,5

Table des enthalpies standard de formation à  $T_0 = 298 \text{ K}$

	MgCO <sub>3</sub> (s)	MgO(s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-1112	-601,6	-393,5

Équilibres chimiques et constantes associées

	Réaction	$K^\circ(T)$	Condition
(1)	Si <sub>(s ou ℓ)</sub> + O <sub>2(g)</sub> = SiO <sub>2(s ou ℓ)</sub>	$K_1^\circ = \exp\left(-21,04 + \frac{1,088 \times 10^5}{T}\right)$	298 K ≤ T ≤ 2500 K
(2)	2 Mg <sub>(s)</sub> + O <sub>2(g)</sub> = 2 MgO <sub>(s)</sub>	$K_2^\circ = \exp\left(-24,66 + \frac{1,443 \times 10^5}{T}\right)$	298 K ≤ T ≤ 923 K
(3)	2 Mg <sub>(l)</sub> + O <sub>2(g)</sub> = 2 MgO <sub>(s)</sub>	$K_3^\circ = \exp\left(-26,10 + \frac{1,455 \times 10^5}{T}\right)$	923 K ≤ T ≤ 1380 K
(4)	2 Mg <sub>(g)</sub> + O <sub>2(g)</sub> = 2 MgO <sub>(s)</sub>	$K_4^\circ = \exp\left(-48,59 + \frac{1,768 \times 10^5}{T}\right)$	1380 K ≤ T ≤ 2500 K

Divers

$$T_{\text{fusion}}(\text{Si}) = 1683 \text{ K}$$

$$T_{\text{fusion}}(\text{SiO}_2) = 2000 \text{ K}$$

$$\text{Paramètre de maille de MgO} : a = 4,21 \times 10^{-10} \text{ m}$$

### EXERCICE 2 : Obtention de l'argent par coupellation (e3a PSI – extrait)

Les données nécessaires à la résolution se trouvent en fin de texte

- 1.** Rappeler le sens de l'expression "approximation d'Ellingham".  
Elle sera appliquée dans toute la suite de cette partie.

L'argent est susceptible de s'oxyder en oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>.

**2\*a.** Ecrire la réaction (1) d'oxydation de l'argent solide rapportée à une demi-mole de dioxygène.

Calculer la variance du système à l'équilibre. Donner la signification physique du résultat trouvé.

**2\*b.** Démontrer la loi de Van't Hoff. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  à 298 K. Quelle est l'influence de la température sur l'oxydation de l'argent ?

**2\*c.** Calculer l'entropie standard de réaction de (1) ; commenter son signe.

Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_1^\circ$  en fonction de la température, dans l'intervalle [298 K - 1235 K].

**2\*d.** L'air sec sous une pression de 1 bar est-il susceptible de corroder l'argent à 298 K ? On raisonnera grâce à l'enthalpie libre de réaction.

**2\*e.** A partir de quelle température l'argent est-il stable dans l'air sec sous une pression de 1 bar ?

- 3.** Ecrire la réaction (2) d'oxydation de l'argent *liquide* rapportée à une demi-mole de dioxygène. Déterminer la variance de cet équilibre.  
Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_2^\circ(T)$  dans l'intervalle [1235 K – 1400 K].

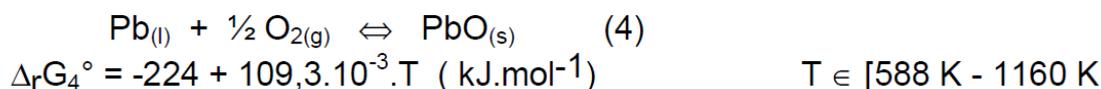
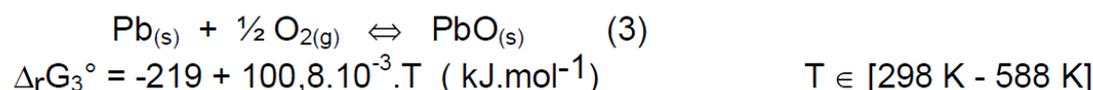
Vérifier la continuité des expressions de  $\Delta_r G^{\circ}_1$  et  $\Delta_r G^{\circ}_2$  à la température de 1235 K. Justifier théoriquement cette continuité.

**4.** Représenter sous forme graphique les enthalpies libres standard de réaction  $\Delta_r G^{\circ}_1$  et  $\Delta_r G^{\circ}_2$  en fonction de la température. Les échelles suivantes sont imposées :

- en abscisse 1 cm / 100 K (domaine de 0 à 1400 K),
- en ordonnée 1 cm / 20 kJ.mol<sup>-1</sup> (domaine de - 220 à 80 kJ.mol<sup>-1</sup>).

**5.** Discuter l'évolution de la pente des droites.

**6\*a.** Les enthalpies libres standard des réactions suivantes s'écrivent :



Représenter ces droites sur le graphe précédent.

(On remarquera à nouveau la continuité de  $\Delta_r G^{\circ}$ )

**6\*b.** Ecrire la réaction (5) relative à l'oxydation du plomb intervenant à une température supérieure à 1160 K. Déterminer l'expression de son enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^{\circ}_5$  en fonction de la température.

Ajouter le tracé de  $\Delta_r G^{\circ}_5$  sur le même graphe. Justifier l'évolution de la pente du tracé de part et d'autre de la température  $T = 1160 \text{ K}$ .

**7.** En pratique, l'oxydation du mélange plomb/argent est réalisée en insufflant un courant d'air sec sous une pression  $P = 1 \text{ bar}$ , à 1373 K. Justifier cette opération à l'aide des résultats précédents.

Proposer, à partir des données, une technique de récupération de l'argent qui explique le terme « coupellation » du titre de cette partie.

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Entropie molaire standard à 298 K : $S^{\circ} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Température de fusion $T_f (\text{K})$	Enthalpie standard de fusion: $\Delta_r H^{\circ}_f (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ag (s)	0	42,5	1235	11,3
Ag <sub>2</sub> O (s)	-31,0	121,3	décompositon	
PbO(s)	-219,0	66,5	1160	11,7
Pb (s)	0	64,8	588	5,0
O <sub>2</sub> (g)	0	205,0		

**Masses volumiques :** Argent liquide :  $\rho_{\text{Ag}(l)} = 9750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
Oxyde de plomb liquide :  $\rho_{\text{PbO}(l)} = 9500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

On rappelle la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{T^2}$ .