DM09 : Thermochimie - Électrostatique (Temps indicatif 45min+1h30)

Merci d'indiquer le temps passé à faire ce DM, ainsi que les aides éventuelles utilisées.

Exercice 1: On vit sur la Lune

Des données extraites de tables thermodynamiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous. On donne :

— les températures de fusion T_{fus} et d'ébullition T_{eb} ;

— les enthalpies molaires de changement d'état $\Delta_{\text{fus}}H_m$ et $\Delta_{\text{eb}}H_m$;

— l'enthalpie standard de formation à 298 K : $\Delta_f H^\circ$;

— l'entropie standard de formation à 298 K : S_f°.

On suppose que les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard de formation S_f° sont indépendantes de la température T dans les domaines d'étude, en l'absence de changement d'état.

Composé	T_{fus}(K)	$\Delta_{\text{fus}}H_m$(kJ mol^{-1})	T_{eb}(K)	$\Delta_{\text{eb}}H_m$(kJ mol^{-1})	$\Delta_f H^\circ$(kJ mol^{-1})	S_m°(J K^{-1} mol^{-1})
Si(s)	1683	46	2628	297		19
SiO_2(s)	1883	8	2503	8	-910	40
O_2(g)						205
H_2O		6				

On donne le nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}, et la constante des gaz parfaits $R = 8{,}31$ J K^{-1} mol^{-1}.

1.1 Composition chimique du sol lunaire

Le sol lunaire est essentiellement constitué de silicates, c'est-à-dire de composés combinant la silice SiO_2(s) à d'autres oxydes métalliques. Dans la majorité d'entre eux, on trouve l'ion tétraédrique $(SiO_4)^{4-}$.

La silice cristalline irrite la peau, les yeux et les poumons et présente donc, sous forme de poussière, un grave danger.

1. Le silicium Si a pour numéro atomique $Z = 14$ et l'oxygène O a pour numéro atomique $Z = 8$. Indiquer les structures électroniques de ces deux éléments dans leur état fondamental et décrire leur couche de valence. Quelle est la valence principale du silicium ? Citer un autre élément de la même colonne de la classification périodique que le silicium.

2. Le silicium possède 3 isotopes stables de nombre de masse $A = 28$, $A = 29$ et $A = 30$. Sa masse molaire atomique moyenne lunaire vaut $M(\text{Si}) = 28{,}1$ g mol^{-1}. Sachant que l'abondance isotopique de ^{28}Si vaut 93,23 %, en déduire celles des deux autres isotopes. Que vaut la masse molaire de la silice en supposant que la masse molaire atomique moyenne lunaire de l'oxygène vaut $M(\text{O}) = 16{,}0$ g mol^{-1} ?

3. Le silicium de masse volumique $\mu = 2330$ kg m^{-3} cristallise dans un système cubique à faces centrées (cfc). Le silicium occupe tous les sites cfc et occupe un site tétraédrique sur deux. Faire un schéma de la maille cubique élémentaire en plaçant les atomes de silicium. Combien y a-t-il d'atomes par maille ? Quelle est la coordinence ? Que vaut le paramètre de maille a en admettant que la masse molaire atomique vaut 28,1 g mol^{-1} ?

1.2 Production de dioxygène à partir du sol

Pour obtenir l'oxygène nécessaire à la respiration humaine, certains scientifiques, proposent d'obtenir le gaz dioxygène par réduction de la silice des roches lunaires en la portant à haute température. La réaction peut s'écrire :

$$SiO_2(\text{s}) = Si(\text{s}) + O_2(\text{g})$$

4. En déduire les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction pour le domaine de température $T < 1683$ K et pour le domaine de température $1683\text{ K} < T < 1883$ K. Commenter le signe.

5. En déduire les valeurs de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction pour le domaine de température $T < 1683$ K et pour le domaine de température $1683\text{ K} < T < 1883$ K. Commenter le signe.

6. Exprimer pour le domaine de température $1683\,\mathrm{K} < T < 1883\,\mathrm{K}$, l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de la réaction en fonction de la température. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K° à $T = 1880\,\mathrm{K}$? Quelle serait la pression du dioxygène obtenue en situation d'équilibre ?

7. Pour une température $1883\,\mathrm{K} < T < 2503\,\mathrm{K}$, on peut établir que la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G^\circ(T) = 948 - 0,205T$ en $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

   Dans une situation, où seul le dioxygène est gazeux, à quelle valeur k de la constante d'équilibre correspondrait la nécessité de la respiration humaine ? Est-ce possible dans ce domaine de température ?

8. Pour $2503\,\mathrm{K} < T < 2628\,\mathrm{K}$, la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G^\circ(T) = 940 - 0,202T$ en $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Enfin, pour $T > 2628\,\mathrm{K}$ la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G^\circ(T) = 1237 - 0,315T$ en $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Rechercher la température à laquelle on obtient la constante d'équilibre k précédente. En admettant que la température nécessaire à la respiration est proche de cette valeur, sous quelles formes seraient les composés ? Conclure sur la pertinence de la méthode envisagée.

Exercice 2: Nuages électriques (modélisation simple)

L'espace est rapporté, en coordonnées cartésiennes, à un repère orthonormé direct (Ox, Oy, Oz) de base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$. On considèrera, dans tous les calculs, la permittivité du milieu égale à ϵ_0.

2.1 Nuage plan

On considère (figure 1), dans le vide et loin de toute autre charge, un nuage électrique plan Π suffisamment étendu pour le considérer infini, d'épaisseur négligeable, d'équation $z = +h$ et chargé avec la densité surfacique négative σ constante.

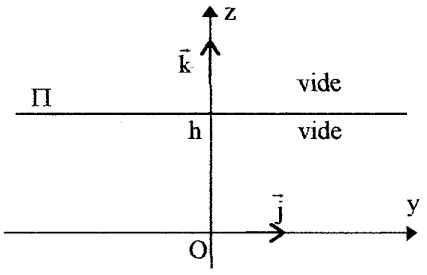


FIGURE 1

1. Déterminer le vecteur champ électrique $\vec{E}_\Pi(M)$ créé par Π en tout point M n'appartenant pas à Π.
2. En déduire le potentiel $V_\Pi(M)$ en prenant $V_\Pi(+h) = V_0$.
3. Tracer $E_\Pi(z)$ et $V_\Pi(z)$ et commenter.

2.2 Nuage en couche épaisse

On considère maintenant (figure 2), toujours dans le vide et loin de toute autre charge, une couche infinie C chargée avec la densité volumique constante ρ positive et comprise entre les plans $z = 0$ et $z = +\ell$.

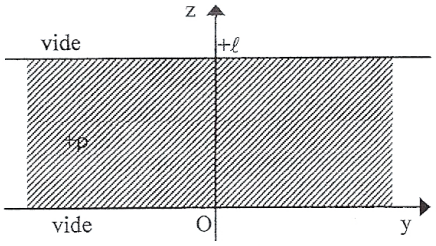


FIGURE 2

4. Justifier que le champ électrique en $z = \ell/2$ est nul.

5. Établir l'expression du champ électrique $\vec{E}_C(M)$ crée par C en tout point M de l'espace. On pourra poser $E_0 = \dfrac{\rho\ell}{2\epsilon_0}$.
6. En déduire le potentiel $V_C(M)$ créé par la couche si $V_C(z = +\ell/2) = 0$.
7. Tracer $E_{zC}(z)$ et $V_C(z)$. Commenter.

2.3 Atmosphère terrestre

2.3.1 Modèle du demi-espace infini limité par un plan chargé

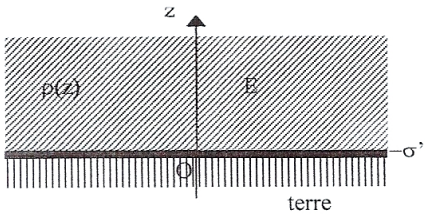


FIGURE 3

Bien que la Terre soit de forme sphérique, ses grandes dimensions permettent, avec une approximation raisonnable, de considérer dans ce modèle la surface comme plane.
L'atmosphère est un demi-espace $E(z > 0)$ chargé avec la densité volumique de charge, à l'altitude z : $\rho(z) = \dfrac{\sigma'}{\chi}\exp\left(-\dfrac{z}{\chi}\right)$ où σ'est une constante positive homogène à une charge surfacique et χ une constante positive homogène à une longueur.

E est limité par un plan Σ infini d'équation $z = 0$, qui symbolise la surface du sol. Le plan Σ est chargé avec la densité surfacique négative $-\sigma'$. On admet en outre, dans ce modèle, que le champ électrique est nul à l'intérieur de la Terre.
On donne : $\sigma' = 6{,}19 \times 10^{-10}\,\mathrm{C\,m^{-2}}$.

8. Calculer la charge totale contenue dans une colonne cylindrique, perpendiculaire à $\sum$, s'étendant de $z = 0^-$ (par valeurs négatives, donc la colonne contient les charges correspondantes du plan Σ) à $z \to \infty$
9. Déterminer le champ $\vec{E}_{E\Sigma}(M)$ créé, en tout point $M(z)$ (avec z différent de 0), par l'ensemble des répartitions E et Σ.
10. En admettant que le potentiel V_∞, pour $z \to \infty$, est nul, déterminer $V_{E\Sigma}$ en tout point M.
11. Tracer $E_{E\Sigma}(z)$ et $V_{E\Sigma}(z)$.
12. Calculer $E_{E\Sigma}$ pour $z \to 0^+$.

2.3.2 Modèle sphérique à densité volumique de charge constante

On estime que la répartition volumique des charges dans les premières couches de l'atmosphère terrestre (entre les altitudes $z = 0$ et z_1) a en moyenne la valeur positive ρ_0.

On estime également que la norme du champ électrique $\vec{E}_T$, dirigé vers le centre de la Terre, vaut E_0 au niveau du sol.
Données : $\rho = 9{,}16 \times 10^{-14}\,\mathrm{C\,m^{-3}}$; $E_0 = 70\,\mathrm{V\,m^{-1}}$; $z_1 = 2{,}0\,\mathrm{km}$ et $z_1 \ll R_T$ (rayon de la Terre).

13. Déterminer la norme du vecteur champ électrique $\vec{E}_T(z)$ à l'altitude z telle que $0 \leq z \leq z_1$. On donnera une expression simplifiée dans le cas présent où $z/R_T \ll 1$.
14. Sachant que le potentiel au niveau du sol ($z = 0$) est V_0' ; déterminer le potentiel $V_T(z)$.
15. Exprimer la différence de potentiel $\Delta V(z)$ entre l'altitude z et le sol.
16. Calculer $\Delta V(z_1)$.