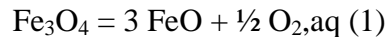


Thermodynamique et équilibres de phases (1 heure / F. Brunet / 20 points)

Réduction de l'eau de mer par hydratation des péridotites océaniques à l'axe des dorsales

I.- On considère l'équilibre redox suivant entre la magnétite (Fe_3O_4) et la wuestite (FeO) en conditions hydrothermales:



où $\text{O}_{2,\text{aq}}$ est une espèce gazeuse dissoute dans l'eau.

- a) Ecrire le potentiel chimique de ces trois composés à $25^\circ\text{C}/1 \text{ bar}$ en prenant comme état de référence pour les phases solides, les corps purs correspondants à $25^\circ\text{C}/1 \text{ bar}$, et pour le gaz dissous, l'état de référence de votre choix que vous indiquerez. **(3 points)**
- b) Ecrire la relation entre ces différents potentiels chimiques lorsque l'équilibre (1) est respecté. Montrer que la co-existence stable des deux oxydes, en milieu aqueux, impose une activité fixe d' O_2 en solution, notée $a_1^{\text{O}_2}$ et dont vous donnerez l'expression. **(3 points)**

II.- On s'intéresse maintenant à l'équilibrage entre une péridotite et de l'eau de mer en contexte océanique. Par souci de simplification, tous les calculs vont être réalisés à $25^\circ\text{C}/1 \text{ bar}$ alors que l'hydrothermalisme océanique se produit à quelques centaines de bars et de degrés.

- a) Montrer que la production conjointe de serpentine, de brucite et de magnétite (formules chimiques fournies) à partir de la réaction entre l'olivine et l'eau de mer est consommatrice d'oxygène. La réaction correspondante sera notée *réaction 2*. **(3 points)**
- b) On considère que tous les minéraux et l'eau sont dans leur état de référence. Pour l'oxygène aqueux, on prendra le même état de référence que celui que vous avez proposé à la *question 1*. Exprimer la variation d'énergie libre de Gibbs (G) de cette réaction à $25^\circ\text{C}/1 \text{ bar}$, notée $\Delta_2 G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$, en fonction de l'activité de di-oxygène en solution, notée $a_2^{\text{O}_2}$. **(3 point)**
- c) Plutôt que d'exprimer $\Delta_2 G(25^\circ\text{C}/1 \text{ bar})$ en fonction de $a_2^{\text{O}_2}$, on va normaliser cette activité à l'activité d' O_2 en solution, $a_1^{\text{O}_2}$, qu'imposerait le couple $\text{FeO} / \text{Fe}_3\text{O}_4$, si celui-ci était stable. Exprimer alors $\Delta_2 G(25^\circ\text{C}/1 \text{ bar})$ en fonction de α où $\alpha = a_2^{\text{O}_2} / a_1^{\text{O}_2}$ et des potentiels chimiques appropriés. **(2 points)**
- d) Que pouvez-vous dire de la stabilité relative de la magnétite par rapport à la wuestite, en conditions hydrothermales, lorsque $\alpha > 1$. Quel est le signe de $\Delta_2 G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$ lorsque que $\alpha > 1$? Commenter. **(2 points)**

- e) Montrer que si $\alpha \leq 1$, la *réaction 2* ne consomme plus d'oxygène. (2 points)
- f) En vertu de l'équilibre $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{2,\text{aq}} + \text{O}_{2,\text{aq}}$ en solution, par quoi peut s'accompagner la consommation d'oxygène liée à la *réaction 2*. Commenter. (2 points)

Formules chimiques et données pour application numérique

N.B. Ci-après, $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$ indique l'énergie libre de Gibbs de formation du composé à partir de ses éléments constitutifs aux conditions standard.

Olivine, $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_2\text{SiO}_4$: $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 460 \text{ kcal/mole}$

Serpentine, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 965 \text{ kcal/mole}$

Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 200 \text{ kcal/mole}$

Magnétite, Fe_3O_4 : $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 242 \text{ kcal/mole}$

Wuestite, FeO : $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 70 \text{ kcal/mole}$

Eau, H_2O : $\Delta_f G(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = - 57 \text{ kcal/mole}$

1 calorie = 4,18 joules.
