



BLAISE PASCAL  
PT 2019-2020

# Équilibres chimiques

## Révisions de PTSI

### Exercice 1 : Combustion du soufre

[💡 1 | ✂ 1]

1 Quantité de matière initiale de soufre solide :

$$n_S(0) = \frac{m}{M_S} = 9,4 \text{ mmol}.$$

Pour calculer les quantités de matière de chacun des gaz, on commence par calculer la quantité de matière totale en gaz avec la loi des gaz parfaits et on utilise ensuite les fractions molaires données pour calculer la quantité de matière de chaque gaz. Ainsi, d'après la loi des gaz parfaits,

$$n_{\text{gaz}}(0) = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,3 \times (273 + 25)} = 40 \text{ mmol}$$

🔥🔥🔥 **Attention !** aux unités avec la loi des gaz parfaits : pression en Pa et volume en  $\text{m}^3$ .

On en déduit alors

$$n_{\text{O}_2}(0) = x_{\text{O}_2} n_{\text{gaz}}(0) = 8,1 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_{\text{N}_2}(0) = x_{\text{N}_2} n_{\text{gaz}}(0) = 32 \text{ mmol}.$$

2 La réaction a lieu en milieu hétérogène (présence de solide et de gaz) : le tableau d'avancement doit impérativement être construit en quantité de matière.

	S	+	O <sub>2</sub>	=	SO <sub>2</sub>
état initial $t = 0$	$n_S(0)$		$n_{\text{O}_2}(0)$		0
état intermédiaire $t$ qcq	$n_S(0) - \xi(t)$		$n_{\text{O}_2}(0) - \xi(t)$		$\xi(t)$

Comme les nombres stœchiométriques sont égaux, le réactif limitant est celui qui est apporté en plus petite quantité de matière initiale : **il s'agit du dioxygène**. Comme c'est un gaz, alors **la réaction est forcément équilibrée ...** mais compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on pourra malgré tout la considérer quasi-totale.

3 À un instant  $t$  quelconque, la quantité de matière totale de gaz vaut

$$\begin{aligned} n_{\text{gaz}}(t) &= n_{\text{N}_2}(t) + n_{\text{O}_2}(t) + n_{\text{SO}_2}(t) \\ &= n_{\text{N}_2}(0) + [n_{\text{O}_2}(0) - \xi(t)] + \xi(t) \\ &= n_{\text{N}_2}(0) + n_{\text{O}_2}(0) \end{aligned}$$

ce qui conduit finalement à

$$n_{\text{gaz}}(t) = n_{\text{gaz}}(0)$$

La quantité de matière de gaz est constante tout au long de la réaction : lorsque  $\xi$  moles de O<sub>2</sub> sont consommées,  $\xi$  moles de SO<sub>2</sub> sont produites. D'après la loi des gaz parfaits, on en déduit que **la pression est constante tout au long de la transformation**.

4 Comme  $K^\circ \gg 10^4$  alors la réaction est quantitative. On pourra donc calculer toutes les quantités de matière comme si elle était totale, sauf celle du réactif limitant qui devra être calculée à partir de la loi d'action des masses. Du bilan de matière on déduit  $\xi_{\text{max}} = n_{\text{O}_2}(0) = 8,1 \text{ mmol}$ . Ainsi, à l'état final

$$n_{\text{S,f}} = n_S(0) - \xi_{\text{max}} \quad \text{d'où} \quad m_{\text{S,f}} = (n_S(0) - \xi_{\text{max}}) \times M_S = 40,6 \text{ mg}.$$

On en déduit de même la quantité de matière et la pression partielle en dioxyde de soufre en utilisant le fait que  $n_{\text{gaz}}$  et  $P$  sont constants tout au long de la réaction,

$$n_{\text{SO}_2, \text{f}} = \xi_{\text{max}} \quad \text{d'où} \quad p_{\text{SO}_2, \text{f}} = \frac{\xi_{\text{max}}}{n_{\text{gaz}}} P = 0,20 \text{ bar}$$

Enfin, d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{p_{\text{SO}_2, \text{f}}}{1 \times \frac{p_{\text{O}_2, \text{f}}}{p^\circ}} = K^\circ \quad \text{d'où} \quad p_{\text{O}_2, \text{f}} = \frac{p_{\text{SO}_2, \text{f}}}{K^\circ} = 5 \cdot 10^{-54} \text{ bar}$$

ce qui est bien absolument négligeable devant  $p_{\text{SO}_2, \text{f}}$  et légitime l'approximation de réaction quasi-totale.

*On peut même se poser des questions sur le sens de ces chiffres : la quantité de matière de  $\text{O}_2$  restant dans le flacon à la fin de la combustion serait de  $2 \cdot 10^{-55}$  mol ... et compte tenu de la valeur du nombre d'Avogadro cela fait moins que  $1/10^{22}$  atome ! Avant de croire cette valeur, il faudrait remettre en cause toutes les autres hypothèses, et en particulier celle de flacon hermétique.*

Pour terminer, on n'oublie pas non plus de rappeler la pression partielle en diazote même si elle ne change pas au cours de la réaction,

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P = 0,80 \text{ bar} .$$

## Exercice 2 : Production industrielle de chaux vive

[💡 2 | ✂️ 1 | ☹️]

**1** Comme on ne part que de calcaire, la réaction ne peut avoir lieu que dans le sens direct. Pour le « confirmer », calculons le quotient réactionnel  $Q$ . Les deux solides étant purs, leur activité vaut 1, et le quotient réactionnel est égal à l'activité en  $\text{CO}_2$ . Comme il s'agit d'un gaz parfait pur sa pression partielle est égale à la pression totale  $p$  dans l'enceinte, d'où

$$Q = \frac{p}{p^\circ} \quad \text{avec } p = 0 \text{ dans l'état initial, d'où } Q_0 = 0 < K.$$

Au cours de la réaction, du  $\text{CO}_2$  est produit et  $Q$  augmente pour se rapprocher de  $K$ . Deux situations sont possibles :

- ▷ si le dernier grain de calcaire disparaît,  $Q$  n'a pas atteint  $K$  et la transformation s'arrête : la dissociation est rigoureusement totale ;
- ▷ s'il y a suffisamment de calcaire alors la transformation s'arrête lorsque  $Q = K$ , l'état final est un état d'équilibre.

**2** Supposons l'équilibre atteint. Dans ce cas, la pression à l'équilibre vaut  $p_{\text{éq}} = K p^\circ$ , ce qui signifie d'après l'équation d'état des gaz parfaits que la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  produite par la réaction, égale à l'avancement à l'équilibre (se montre avec un tableau d'avancement), vaut

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{V K p^\circ}{RT} = 39 \text{ mmol} .$$

**Attention !** Dans l'équation d'état des gaz parfaits, les volumes s'expriment en  $\text{m}^3$  et les pressions en Pa.

Or le même bilan de matière montre que l'avancement maximal de la réaction  $\xi_{\text{max}}$  est égal à la quantité de matière initiale en calcaire, soit 10 mmol. On trouve donc  $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$ , ce qui est impossible, puisque cela voudrait dire qu'il reste une quantité de matière *négative* en réactif limitant. Il y a donc contradiction, l'hypothèse est fautive : **l'état d'équilibre ne peut pas être atteint et la réaction est rigoureusement totale**. Dans l'état final, le système ne contient plus du tout de  $\text{CaCO}_3$ , mais contient  $\xi_{\text{max}} = 10$  mmol de  $\text{CaO}$  solide et  $\xi_{\text{max}} = 10$  mmol de  $\text{CO}_2$  gazeux.

**3** Pour toute quantité de matière de calcaire  $n_0 < n$  la réaction est totale. En revanche, si  $n_0 > n$  alors l'équilibre chimique est atteint lorsque l'avancement est égal à  $n$  et l'excès de calcaire ne se transformera pas, quelle que soit sa quantité. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est  $n = 39$  mmol**.

## Exercices

### Exercice 3 : Dismutation de FeO

[💡 1 | ✂️ 0]

1 Les paramètres inconnus sont seulement  $T$  et  $P$  car les trois solides sont purs dans leur phase. L'unique relation entre ces inconnues à l'équilibre est la LAM. On en déduit que **le système est monovariant** :  $V = 2 - 1 = 1$ .

2 Quelle que soit les quantités de matière des différents solide, on a toujours  $Q = 1$ . Ainsi,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{c'est-à-dire} \quad \boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^\circ .}$$

L'équilibre est atteint lorsque  $\Delta_r G^\circ(T_{\text{éq}}) = 0$  d'où

$$\boxed{T_{\text{éq}} = \frac{56}{66 \cdot 10^{-3}} = 848 \text{ K} .}$$

3 Si  $T < T_{\text{éq}}$  alors  $\Delta_r G < 0$  et le système évolue en sens direct, c'est-à-dire qu'il y a disparition de FeO et formation de Fe et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . C'est le contraire pour  $T > T_{\text{éq}}$ . On en déduit que **FeO n'est stable qu'à haute température**.

### Exercice 4 : Équilibre de Boudouard

[💡 2 | ✂️ 1]

1 Les inconnues sont a priori la température, la pression et les deux fractions molaires en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ . Les relations entre ces inconnues lorsque l'équilibre est atteint sont la loi d'action des masses et  $x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$ . La variance est donc égale à  $4 - 2 = 2$ . On peut donc fixer température et pression, mais dans ce cas la composition du système à l'équilibre est imposée.

2 Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{1 \times (p_{\text{CO}_2}/p^\circ)} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ} .$$

En introduisant les fractions molaires  $x_i = n_i/(n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}})$  et la pression totale via la loi de Dalton  $p_i = x_i P$ , on trouve

$$Q = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \frac{P}{p^\circ} .$$

Ainsi,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = 5,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 .$$

Le système **évolue donc en sens inverse**.

3 Par définition,

$$\boxed{K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1,6 .}$$

4 Comme la pression totale est supposée constante, il est équivalent de déterminer les pressions partielles ou les fractions molaires puisqu'il y a proportionnalité. D'après la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint,

$$\frac{x_{\text{CO},\text{éq}}^2}{x_{\text{CO}_2,\text{éq}}} \frac{P}{p^\circ} = K^\circ .$$

De plus  $x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{CO}}$  ce qui permet d'écrire

$$\frac{x_{\text{CO},\text{éq}}^2}{1 - x_{\text{CO},\text{éq}}} \frac{P}{p^\circ} = K^\circ .$$

On en déduit l'équation polynômiale

$$x_{\text{CO},\text{éq}}^2 + K^\circ x_{\text{CO},\text{éq}} - K^\circ = 0$$

ce qui se résout en

$$\boxed{x_{\text{CO},\text{éq}} = \frac{-K^\circ + K^\circ \sqrt{K^\circ + 4}}{2} = 0,70 \quad \text{et} \quad x_{\text{CO}_2,\text{éq}} = 1 - x_{\text{CO},\text{éq}} = 0,30 .}$$

Une fraction molaire est toujours positive, ce qui permet de choisir correctement la racine du polynôme qui est physiquement pertinente.

### Exercice 5 : Dimérisation du perchlorure de fer (III)

[ 2 | 2 ]

1 Le quotient réactionnel s'exprime en fonction des pressions partielles

$$Q_r = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

Or les pressions partielles sont reliées aux quantités de matière et à la pression totale par

$$p_i = x_i p_{\text{tot}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}}$$

ce qui permet d'écrire

$$Q_r = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{FeCl}_3}^2} n_{\text{tot}} \left( \frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)$$

2 Initialement,  $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_{\text{FeCl}_3} = n_i$  et  $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$  donc

$$Q_{r,i} = \frac{n_i}{n_i^2} \times 2n_i \times \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad Q_{r,i} = 1 < K^\circ$$

Le système est donc hors équilibre et évolue en sens direct.

3 On procède par intégration de la relation de van't Hoff entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$ ,

$$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{d}{dT} \ln K^\circ \right) dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

ce qui donne

$$[\ln K^\circ]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ -\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

et ainsi

$$\ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

d'où on déduit enfin

$$\Delta_r H^\circ = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} R \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = -86,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

La réaction est donc exothermique.

4 La quantité de matière totale de gaz diminue en sens direct («  $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 1 - 2 < 0$  »), donc l'entropie standard de réaction est négative. Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

donc

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K^\circ = -90,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5 D'après le principe de modération de Le Châtelier, augmenter  $T$  entraîne une évolution dans le sens endothermique, qui est ici le sens indirect.

6 D'après la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint,

$$\frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{FeCl}_3}^2} n_{\text{tot}} \left( \frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right) = K^\circ(T_2)$$

Un bilan de matière permet de réécrire

$$\frac{\xi}{(n - 2\xi)^2} \times (n - \xi) \times \frac{1}{2} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{\alpha(1 - \alpha)}{2(1 - 2\alpha)^2} = K^\circ$$

Il faut ensuite développer etc. et tout calcul fait on trouve (= mon ordinateur dit que)  $\alpha = 0,46$ .

## Annales de concours

### Exercice 6 : Vaporeformage du méthane

[oral banque PT | 💡 1 | ✂ 1 ]

1 Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{d'où} \quad \boxed{\Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction de vaporeformage est donc **endothermique**, contrairement à la réaction de combustion. La combustion du méthane libère davantage d'énergie que le vaporeformage n'en consomme.

Question bizarre ... difficile de voir ce qu'apporte la comparaison des réactions.

2 D'après la loi de van't Hoff, une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction : il vaut donc mieux réaliser la transformation à **température élevée**.

3 D'après le principe de Le Châtelier, une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui diminue la quantité de matière de gaz : il s'agit ici du sens inverse, il vaut donc mieux réaliser la réaction **sous faible pression**. Le choix d'une pression de 30 bar semble donc étonnant !

Il semblerait que ce choix vienne d'impératifs industriels non pris en compte dans cet exercice : la purification du dihydrogène est plus simple sous forte pression.

4 Supposons le mélange initial stœchiométrique, et posons  $\xi_{\text{éq}} = \alpha n_0$ . Le bilan de matière donne

	CH <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	=	3 H <sub>2</sub>	+	CO		$n_{\text{gaz}}$
état initial	$n_0$		$n_0$		0		0		$2n_0$
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$3\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$2n_0 + 2\xi_{\text{éq}}$
	$= (1 - \alpha)n_0$		$= (1 - \alpha)n_0$		$= 3\alpha n_0$		$= \alpha n_0$		$= 2(1 + \alpha)n_0$

D'après la loi d'action des masses, à l'équilibre,

$$\frac{\left(x_{\text{H}_2} \frac{P}{p^\circ}\right)^3 \times x_{\text{CO}} \frac{P}{p^\circ}}{x_{\text{CH}_4} \frac{P}{p^\circ} \times x_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P}{p^\circ}} = \frac{x_{\text{H}_2}^3 \times x_{\text{CO}}}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = K$$

ce qui donne en remplaçant les fractions molaires

$$\frac{(1 - \alpha)^4}{3\alpha^2} \times \frac{1}{2(1 + \alpha)^2} \times \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = K$$

et finalement

$$\boxed{K = \frac{(1 - \alpha^4)}{6\alpha^2(1 + \alpha^2)} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2}$$

5 Numériquement, pour  $\alpha = 0,9$  et  $P = 30$  bar alors  $K = 35$ . On en déduit

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = a - bT,$$

les valeurs de  $a$  et  $b$  étant données par l'énoncé. En regroupant, il vient

$$(b - R \ln K)T = a \quad \text{d'où} \quad \boxed{T = \frac{a}{b - R \ln K} = 1217 \text{ K} = 944 \text{ }^\circ\text{C}}$$

### Exercice 7 : Synthèse de l'ammoniac

[oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2 ]

1 Les inconnues sont la température, la pression et les trois fractions molaires. Les relations entre ces inconnues sont la loi d'action des masses et la somme des fractions molaires égale à 1. On en déduit que **l'équilibre a une variance de 3 = 5 - 2**.

2 D'après la loi de Hess,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = -91,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= 2 S^\circ(\text{NH}_3) - S^\circ(\text{N}_2) - 3 S^\circ(\text{H}_2) = -197,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ , signe que la réaction est **exothermique**, et trouver  $\Delta_r S^\circ < 0$  est cohérent avec le fait que la quantité de matière de gaz diminue au cours de la transformation ( $\Delta \nu_{\text{gaz}} = -2$ ). L'enthalpie libre standard de la réaction vaut donc

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 12,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{donc} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 6,3 \cdot 10^{-4}.$$

La transformation est donc peu déplacée.

**3** Notons  $n_0$  la quantité de matière initiale en  $\text{N}_2$ , celle en  $\text{H}_2$  valant alors  $3n_0$ . On a

$$n_0 = \frac{p^\circ V_1}{RT} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Compte tenu de la valeur de  $K^\circ$ , on peut approximer  $\xi_{\text{éq}} \ll n_0$ . Le bilan de matière s'écrit

	$\text{N}_2$	+	$3 \text{ H}_2$	=	$2 \text{ NH}_3$
état initial	$n_0$		$3n_0$		0
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$3n_0 - 3\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$
état d'équilibre approximé	$\simeq n_0$		$\simeq 3n_0$		$2\xi_{\text{éq}}$

La quantité de matière de gaz dans l'état final vaut donc

$$n_{\text{gaz}} = 4n_0 - 4\xi_{\text{éq}} + 2\xi_{\text{éq}} = 4n_0 - 2\xi_{\text{éq}} \simeq 4n_0.$$

D'après la loi d'action des masses, dans l'état final,

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} p^{\circ 2} = K^\circ$$

Notons  $P$  la pression finale. On a par définition

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{4n_0} P = \frac{\xi_{\text{éq}}}{2n_0} P \quad p_{\text{N}_2} = \frac{n_0}{4n_0} P = \frac{1}{4} P \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3n_0}{4n_0} P = \frac{3}{4} P$$

On en déduit

$$\frac{\xi_{\text{éq}}^2}{\frac{1}{4} \times \frac{27}{64}} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2 = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{64}{27} \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}\right)^2 \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2 = K^\circ \quad \text{d'où} \quad \xi_{\text{éq}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \sqrt{K^\circ} n_0 \frac{P}{p^\circ}.$$

Or d'après l'équation d'état des gaz parfaits

$$P = \frac{4n_0 RT}{V_{\text{tot}}}$$

d'où on déduit

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \sqrt{K^\circ} n_0^2 \frac{RT}{p^\circ V_{\text{tot}}} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

On peut vérifier a posteriori  $\xi_{\text{éq}} \ll n_0$ , ce qui est cohérent avec l'hypothèse de transformation peu déplacée.

**4** L'énergie libérée par la réaction vaut

$$Q = \xi_{\text{éq}} |\Delta_r H^\circ| = 53 \text{ J}.$$

**5** La réaction est exothermique. D'après le principe de modération, si on augmente la température dans l'enceinte, elle évolue donc **en sens inverse**.

La réaction étudiée dans cet exercice se fait avec un rendement très faible car les conditions expérimentales envisagées ne coïncident pas du tout avec les conditions industrielles réelles où les pressions sont choisies de l'ordre de 500 bar. Ce choix fait par l'énoncé s'explique sans doute par l'impossibilité de mener les calculs à la main sans l'hypothèse  $\xi_{\text{éq}} \ll n_0$ .

**Exercice 8 : Grillage du sulfure de plomb**

[écrit CCP MP 2017 | 💡 2 | ✂ 1 | ⚙ ]

1 La température de 1161 K correspond à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO, ce qui modifie légèrement ses grandeurs standard de formation. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \Delta_{\text{fus}} H(\text{PbO}).$$

Finalement,

$$\Delta_r H^\circ = -383,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même,

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} S^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = S^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H(\text{PbO})}{T_{\text{fus}}(\text{PbO})}.$$

Finalement,

$$\Delta_r S^\circ = -74,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2 On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc la transformation est **exothermique**. Par ailleurs, il y a **consommation de gaz** au cours de la transformation ( $\Delta \nu_{\text{gaz}} = -1/2$ ), il est donc logique d'obtenir  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

3 D'après le principe de modération de Le Châtelier, le système réagit en évoluant dans le sens endothermique, qui est ici le **sens conduisant à la formation de PbS** et à la consommation de PbO.

*Ce résultat peut également être démontré avec la loi de Van't Hoff, mais l'ordre des questions laisse entendre que ce n'est pas demandé ici : le calcul de  $K^\circ$  ne vient qu'après.*

4 Par définition,  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  soit dans l'approximation d'Ellingham

$$\Delta_r G^\circ = -383 \cdot 10^3 - 74,2 \times T \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

5 Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7,5 \cdot 10^{11} \gg 1.$$

La transformation est donc quasi-totale, ce qui est favorable.

6 L'activité d'un gaz s'exprime par

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{n_i P}{N p^\circ}$$

où  $p_i = x_i P$  est sa pression partielle, et  $x_i = n_i/N$  sa fraction molaire. Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q = \frac{1 \times \frac{n' P}{N p^\circ}}{1 \times \left(\frac{n P}{N p^\circ}\right)^{3/2}} \quad \text{soit} \quad Q = \frac{n'}{n^{3/2}} \sqrt{\frac{N p^\circ}{P}}.$$

7 On raisonne à température fixée, donc  $K^\circ$  n'est pas modifiée. D'après la question précédente,  $Q$  diminue si  $P$  augmente, donc pour retrouver l'équilibre  $Q$  doit réaugmenter : le **système évolue en sens direct**.

8 La présence du diazote augmente  $N$  sans autre impact : elle tend donc à augmenter  $Q$  et ainsi à favoriser un déplacement de l'équilibre en sens inverse, **ce qui est défavorable à la réaction**. On utilise de l'air **pour des raisons économiques** : purifier du dioxygène coûte cher.

9 On décompose la transformation thermodynamique réelle en une suite de deux transformations : d'abord la transformation chimique isotherme puis l'échauffement des produits. Comme l'enthalpie est une fonction d'état,

$$\Delta H = n_0 \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{prod}}(T_{\text{fin}} - T_{\text{init}}) \underbrace{=}_\text{adiab} 0$$

Exprimons maintenant la capacité thermique des produits  $C_{p,\text{prod}}$ , en s'appuyant sur un bilan de matière.

	PbS	+	$\frac{3}{2}$ O <sub>2</sub>	=	PbO	+	SO <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>
EI	$n_0$		$\frac{3}{2}n_0$		0		0		$4 \times \frac{3}{2}n_0 = 6n_0$
EF	0		0		$n_0$		$n_0$		$6n_0$

Ainsi,

$$C_{p,\text{prod}} = \sum_{\text{produits}} n_i C_{p,i}^\circ = n_0 [C_p^\circ(\text{PbO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2)] = n_0 \times 260,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Finalement,

$$T_{\text{fin}} = T_{\text{init}} - \frac{n_0 \Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{prod}}} = 2747 \text{ K}.$$

Il s'agit d'une température très élevée, donc **très défavorable à la réaction** d'après la question 3.

**10** Même argument que précédemment : on ne veut pas que la température augmente trop car c'est défavorable, on a donc tout intérêt à partir d'une température initiale elle-même déjà basse.

### Exercice 9 : Formation de SiC par CVD [d'après écrit Centrale TSI 2016 | 💡 2 | ✂ 2 | ⊕ ]

**1** D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = -73,2 - 3 \times 92,3 + 529 = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**2** La loi de Van't Hoff s'écrit

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Ici,  $\Delta_r H^\circ > 0$  donc  $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$  c'est-à-dire que  $K^\circ$  est une fonction croissante de la température.

**3** Par séparation des variables et intégration entre  $T_0$  et  $T_1$ ,

$$\int_{K^\circ(T_0)}^{K^\circ(T_1)} d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)}$$

$$T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)}} = 862 \text{ K}$$

**4** Par définition,

$$Q_r = \frac{1 \times \left( \frac{p_{\text{HCl}}}{P^\circ} \right)^3}{\frac{p_{\text{MTS}}}{P^\circ}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{Q_r = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}} P^{\circ 2}}}$$

**5** Commençons par un bilan de matière.

	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	=	SiC	+	3 HCl
état initial	$n$		0		0
état quelconque	$n - \xi$		$\xi$		$3\xi$

Par définition, le taux de décomposition vaut  $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n$ . On en déduit les quantités de matière en fonction de  $\alpha$ ,

$$\boxed{n_{\text{MTS}} = (1 - \alpha)n \quad n_{\text{SiC}} = \alpha n \quad n_{\text{HCl}} = 3\alpha n.}$$

**6** Les pressions partielles s'expriment en fonction de  $\alpha$  :

$$p_{\text{MTS}} = \frac{n_{\text{MTS}}}{n_{\text{MTS}} + n_{\text{HCl}}} p \quad \text{soit} \quad p_{\text{MTS}} = \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha} p$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{MTS}} + n_{\text{HCl}}} p \quad p_{\text{HCl}} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha} p$$



D'après la loi d'action des masses,

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{27\alpha_{\text{éq}}^3}{(1+2\alpha_{\text{éq}})^2(1-\alpha_{\text{éq}})} \frac{p^2}{P^{\circ 2}} = K^\circ(T_1)}$$

Résoudre numériquement cette équation (qui n'est autre qu'un polynôme) donne accès à la valeur de  $\alpha_{\text{éq}}$ .

**7** Procédons à un bilan enthalpique au cours de la transformation, qui est isotherme car dans une enceinte thermostatée. Ainsi,

$$\underbrace{\Delta H}_{1^{\text{er}} P} = \underbrace{Q}_{\text{transf}} = \xi_{\text{éq}} \Delta_r H^\circ \quad \text{d'où} \quad \boxed{Q = \alpha_{\text{éq}} n \Delta_r H^\circ = 143 \text{ kJ}}$$

**8** La réaction se fait avec production de gaz en sens direct ( $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 3 - 1 > 0$ ) D'après le principe de modération, une augmentation de pression déplace donc l'équilibre en sens inverse, c'est-à-dire **diminue**  $\alpha_{\text{éq}}$ .

### Exercice 10 : Synthèse du trioxyde de soufre

[d'après écrit PT 2014 | 💡 2 | ✂ 2 | ⊗ ]

**1** L'approximation d'Ellingham consiste à **supposer que l'enthalpie et l'entropie de réaction sont indépendantes de la température**.

**2** Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

d'où par identification

$$\Delta_r H^\circ = b = -2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -a = -1,9 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Comme  $\Delta_r H^\circ < 0$  alors la réaction est exothermique, et il est normal de trouver  $\Delta_r S^\circ < 0$  car la réaction consomme globalement des gaz ( $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 2 - 3 < 0$ ).

**3** Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

donc  $K^\circ > 1$  si  $\Delta_r G^\circ = aT + b < 0$  soit

$$\boxed{T < -\frac{b}{a} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ K}}$$

**4** Par définition,

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

où  $G$  est l'enthalpie libre du système et  $\xi$  l'avancement de la réaction. Si  $\Delta_r G < 0$  alors le système évolue en sens direct ; si  $\Delta_r G > 0$  alors il évolue en sens inverse ; et si  $\Delta_r G = 0$  alors l'équilibre chimique est atteint.

**5** D'après la définition de  $K^\circ$ ,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{a}{R} - \frac{b}{RT}\right)$$

Comme  $b < 0$ , alors  $-b/R > 0$  et ainsi  $K^\circ$  diminue lorsque la température augmente. Ainsi, **une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens inverse alors qu'une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens direct**.

**6** Par définition, en notant  $p$  les pressions partielles,

$$Q = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} p^\circ$$

Or, pour le gaz  $i$ ,  $p_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$  avec  $x_i$  la fraction molaire. Finalement,

$$Q = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 P^2 / n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} P^3 / n_{\text{tot}}^3} p^\circ \quad \text{d'où} \quad \boxed{Q = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \frac{p^\circ}{P} n_{\text{tot}}}$$

7 La constante d'équilibre ne dépendant que de  $T$ , toutes les modifications envisagées sont sans impact sur  $K^\circ$ .

7.a Après augmentation de  $P$  et avant toute réponse du système, le quotient de réaction a diminué et devient inférieur à  $K^\circ$  : le système **évolue en sens direct** pour retrouver l'équilibre.

7.b Supposons que l'introduction de dioxygène se fasse à  $n_{\text{tot}} = \text{cte}$ . Dans ce cas, après introduction de  $n_{\text{O}_2}$  et avant toute réponse du système, le quotient de réaction a diminué, donc le système **évolue en sens direct** pour retrouver l'équilibre.

*Si on ne suppose pas  $n_{\text{tot}} = \text{cte}$ , la démonstration est nettement plus compliquée : avec les exigences actuelles, elle est faisable mais serait guidée. Notons  $\delta n$  la quantité de matière de dioxygène ajoutée, ce qui donne après ajout de dioxygène et avant toute réponse du système*

$$Q' = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 (n_{\text{O}_2} + \delta n)} \frac{p^\circ}{P} (n_{\text{tot}} + \delta n)$$

ou encore

$$Q' = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{\delta n}{n_{\text{O}_2}}\right)} \frac{p^\circ}{P} n_{\text{tot}} \left(1 + \frac{\delta n}{n_{\text{tot}}}\right) = K^\circ \frac{1 + \frac{\delta n}{n_{\text{tot}}}}{1 + \frac{\delta n}{n_{\text{O}_2}}} < K^\circ$$

*car on a nécessairement  $n_{\text{tot}} > n_{\text{O}_2}$  donc  $\delta n/n_{\text{tot}} < \delta n/n_{\text{O}_2}$ . Le système réagit donc à la modification en **déplaçant la réaction en sens direct** pour atteindre à nouveau l'équilibre.*

7.c L'ajout d'air ne change que la quantité de matière totale de gaz  $n_{\text{tot}}$ . Après remplacement et avant toute réponse du système, le quotient de réaction a augmenté, donc le système **évolue en sens inverse** pour retrouver l'équilibre.

8 D'après la question ??, utiliser une pression de 1 bar n'est pas le plus judicieux du point de vue de l'équilibre chimique. Pour que la réaction soit la plus déplacée possible dans le sens direct, il vaudrait mieux utiliser une pression élevée. On peut donc imaginer qu'une telle pression permet d'atteindre un rendement suffisant, et qu'elle est la plus simple à imposer dans un réacteur car il s'agit de la pression atmosphérique.

9 Comme le débit de gaz est très faible, on peut supposer que l'équilibre chimique est atteint lorsque le gaz quitte le réacteur. Cela permet d'expliquer la décroissance de  $\theta$  avec la température : nous avons établi à la question 5 que **la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente**, signe qu'il y a en proportion d'autant moins de  $\text{SO}_3$  que de  $\text{SO}_2$ .

10 Si le débit de gaz est plus important, l'équilibre chimique n'a pas forcément le temps d'être atteint avant que le gaz ne quitte le réacteur. Il y a donc un double effet de cinétique et de thermodynamique.

À basse température, même si la constante d'équilibre est plus élevée, le facteur limitant le taux de conversion est **la vitesse de réaction, qui est plus lente** à faible température. On interprète ainsi la variation à basse température. Au contraire, à haute température, **la réaction est suffisamment rapide pour que l'état de sortie du réacteur soit contraint par les propriétés de l'état d'équilibre**, et l'interprétation rejoint celle de la question précédente.

*Attention, il ne faut cependant pas dire qu'à haute température l'état d'équilibre est atteint : le taux de conversion dans le second cas n'atteint pas les valeurs du premier cas.*

Ainsi, la réaction à faible débit est sous contrôle thermodynamique alors que la réaction à débit élevé se fait sous contrôle cinétique.

11 Construisons le tableau d'avancement de la réaction en notant  $n_0 = 20$  mol la quantité de matière initiale en dioxyde de soufre et dioxygène.

	2 SO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	=	2 SO <sub>3</sub>
état initial	$n_0$		$n_0$		0
état final	$n_0 - 2\xi_F$		$n_0 - \xi_F$		$2\xi_F$

La valeur de  $\xi_F$  se détermine à partir du taux de conversion  $\theta = 0,5$ ,

$$\theta = \frac{2\xi_F}{n_0} \quad \text{soit} \quad \xi_F = \frac{\theta}{2} n_0 = 5 \text{ mol.}$$

Finalement,

$n_{\text{SO}_2,F} = 10 \text{ mol}$
$n_{\text{O}_2,F} = 15 \text{ mol}$
$n_{\text{SO}_3,F} = 10 \text{ mol}$
$n_{\text{N}_2,F} = 80 \text{ mol}$

**12** Raisonons sur une transformation fictive en deux temps, d'abord la transformation chimique formant les produits en quantités que l'on vient de déterminer, puis l'échauffement de ces produits jusqu'à atteindre la température de sortie  $T_s$ . Par un bilan enthalpique,

$$\Delta H \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} Q = 0$$

$$\underbrace{=}_{\text{transf}} \xi_F \Delta_r H^\circ + [n_{\text{SO}_2,F} C_P^\circ(\text{SO}_2) + n_{\text{O}_2,F} C_P^\circ(\text{O}_2) + n_{\text{SO}_3,F} C_P^\circ(\text{SO}_3) + n_{\text{N}_2,F} C_P^\circ(\text{N}_2)] (T_s - T_i)$$

ce qui donne

$$T_s = T_i - \frac{\xi_F \Delta_r H^\circ}{n_{\text{SO}_2,F} C_P^\circ(\text{SO}_2) + n_{\text{O}_2,F} C_P^\circ(\text{O}_2) + n_{\text{SO}_3,F} C_P^\circ(\text{SO}_3) + n_{\text{N}_2,F} C_P^\circ(\text{N}_2)}$$

**13** À la température  $T_s$ , la constante d'équilibre est plus faible qu'à la température  $T_i$ . Sous réserve que cela ne s'accompagne pas d'une destruction du  $\text{SO}_3$  formé, refroidir les gaz dans l'échangeur permet donc de « repartir de zéro » et d'obtenir globalement un meilleur rendement.