



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

TD 8 – Thermochimie

Équilibres chimiques

- Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- Difficulté technique et calculatoire ;
- Exercice important.

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés

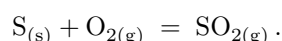


Révisions de PTSI

Exercice 1 : Combustion du soufre

[1 | 1]

On introduit dans un creuset à combustion une masse $m = 0,30$ g de fleur de soufre (soufre pur solide se présentant sous forme d'une poudre jaune). On enflamme le soufre avec un bec bunsen et on place immédiatement le creuset dans un flacon de volume $V = 1,0$ L contenant de l'air sous pression initialement de $P = 1,0$ bar. On referme hermétiquement le flacon. On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air avec une flamme bleue caractéristique. On modélise cette transformation par une réaction chimique d'équation bilan



On rappelle que l'air est un mélange constitué de 80 % de diazote et 20 % d'oxygène. Les pourcentages correspondent aux fractions molaires. Bien qu'étant présent dans le flacon, le diazote n'est ni un réactif ni un produit de la transformation.

Même si la température augmente légèrement pendant la combustion avant de redescendre ensuite, on admet pour simplifier qu'elle est toujours voisine de $T = 25$ °C. À cette température, la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^\circ = 4 \cdot 10^{52}$.

Données :

- ▷ masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0$ g · mol⁻¹ et $M_{\text{S}} = 32,1$ g · mol⁻¹ ;
- ▷ constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J · mol⁻¹ · K⁻¹.

- 1 - Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote contenues dans le flacon.
- 2 - Construire le tableau d'avancement de la réaction. Identifier le réactif limitant. La réaction peut-elle être totale ou est-elle forcément équilibrée ?
- 3 - Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?
- 4 - Déterminer la composition finale du système : masse restante de soufre et pression partielle des différents gaz.

Exercice 2 : Production industrielle de chaux vive

[2 | 1 |]

La chaux vive, solide blanc de formule CaO, est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire CaCO₃ dans un four à $T = 1100$ K. On modélise cette transformation par la réaction



La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 0,358$ à 1100 K.

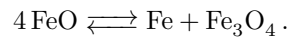
- 1 - Dans un récipient de volume $V = 10$ L préalablement vide, on introduit 10 mmol de calcaire à température constante $T = 1100$ K. Déterminer le sens d'évolution. Quels sont les états finaux possibles ?
- 2 - Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure.
- 3 - Quelle quantité maximale de calcaire peut-on transformer en chaux dans ces conditions ?

Exercices

Exercice 3 : Dismutation de FeO

[💡 1 | ✂ 0]

On considère l'équilibre entre solides



L'enthalpie libre standard exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est reliée à la température exprimée en K par

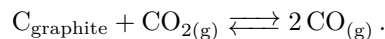
$$\Delta_r G^\circ(T) = -56 + 66 \cdot 10^{-3} T.$$

- 1 - Calculer la variance du système. En déduire que l'équilibre ci-dessus ne peut s'observer sous une pression P qu'à une seule température $T_{\text{eq}}(P)$.
- 2 - Montrer que pour un tel système on a toujours $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T)$. En déduire la température $T_{\text{eq}}(1 \text{ bar})$.
- 3 - Que se passe-t-il si $T > T_{\text{eq}}$? $T < T_{\text{eq}}$? En déduire dans quel domaine de température l'oxyde ferreux FeO est stable.

Exercice 4 : Équilibre de Boudouard

[💡 2 | ✂ 1]

On considère la réaction



pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction vaut à 1000 K $\Delta_r G^\circ = -4,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On prépare un mélange contenant 1,6 mol de monoxyde de carbone, 0,4 mol de dioxyde de carbone, et du carbone graphite en excès. La température et la pression totale sont maintenues constantes, égales respectivement à 1000 K et 1 bar.

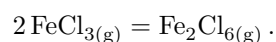
- 1 - Déterminer la variance du système. Est-il possible d'imposer la température et la pression tout en préservant l'état d'équilibre ?
- 2 - Calculer $\Delta_r G$ pour le système considéré. Le système évolue-t-il ? Dans quel sens ?
- 3 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
- 4 - Déterminer l'état final d'équilibre en calculant les pressions partielles de CO et CO₂.

Donnée : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 5 : Dimérisation du perchlorure de fer (III)

[💡 2 | ✂ 2]

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation du perchlorure de fer (III),



On note $K^\circ(T)$ sa constante d'équilibre à température donnée T . La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$. À la température $T_1 = 650 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 175$ et à la température $T_2 = 750 \text{ K}$ elle vaut $K^\circ(T_2) = 20,8$. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Initialement, le système maintenu à la température T_2 contient une quantité de matière n_1 de monomère FeCl₃ et autant de dimère. On note n_{tot} la quantité de matière totale du système.

- 1 - Exprimer le quotient de réaction Q_r à un instant quelconque en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} .
- 2 - Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution spontané du système.
- 3 - Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dimérisation $\Delta_r H^\circ$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- 4 - Indiquer le signe de l'entropie standard de dimérisation $\Delta_r S^\circ$. Déterminer sa valeur.
- 5 - Partant d'un état d'équilibre du système, quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante ?

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à 750 K, initialement vide. On y introduit une quantité de matière n de chlorure de fer III gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $p_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$. On note ξ l'avancement de la transformation.

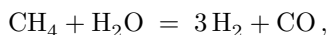
- 6 - Calculer la valeur du taux de dimérisation $\alpha = \xi_{\text{eq}}/n$ à l'équilibre.

Annales de concours

Exercice 6 : Vaporeformage du méthane

[oral banque PT | 💡 1 | ✂ 1]

Le reformage du méthane vise à produire du dihydrogène à partir du méthane présent dans le gaz naturel ou le biométhane. Le vaporeformage consiste à faire réagir ce dernier avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. Cette transformation a lieu à une température comprise entre 840 à 950 °C et sous une pression de 20 à 30 bar. La première étape se modélise par la réaction étudiée dans cet exercice,



et se poursuit par une seconde réaction entre le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau. Pour la réaction étudiée, on donne

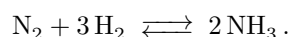
$$\Delta_r G^\circ = 227 \cdot 10^3 - 216 T \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

- 1 - Déterminer l'enthalpie standard de la réaction. Pour la combustion du méthane, $\Delta_r H^\circ = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: comparer les signes et les valeurs numériques.
- 2 - Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou basse température ?
- 3 - Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ? Commenter le choix d'une pression de 30 bar.
- 4 - Exprimer la constante de réaction K en fonction du taux d'avancement α .
- 5 - Pour quelle température obtient-on $\alpha = 0,9$?

Exercice 7 : Synthèse de l'ammoniac

[oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2]

Une enceinte maintenue à la température $T = 400 \text{ °C}$ est séparée en deux compartiments de volume identique 1 L. À l'état initial, le premier contient du diazote à la pression 1 bar et le second du dihydrogène à la pression 3 bar. On réunit les deux compartiments, et il y a formation d'ammoniac selon la réaction



- 1 - Calculer la variance de cet équilibre.
- 2 - Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction en supposant qu'elles ne dépendent pas de la température. Interpréter leur signe et en déduire la constante de réaction. Commenter.
- 3 - Calculer l'avancement final de la réaction ainsi que les pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre.
- 4 - Déterminer l'énergie libérée au cours de la réaction.
- 5 - Comment évolue la réaction si on augmente la température dans l'enceinte ?

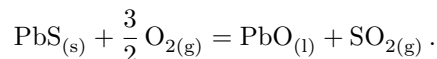
Données : table thermodynamique à 298 K.

	N ₂	H ₂	NH ₃
Enthalpie standard de formation (kJ · mol ⁻¹)			-45,9
Entropie standard (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	191,3	130,5	192,6

Exercice 8 : Grillage du sulfure de plomb

[écrit CCP MP 2017 | 💡 2 | ✂ 1 | ⊗]

Le plomb métallique peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb, appelé galène. La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb. On s'intéresse dans cet exercice à l'étape de grillage où le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation se produit :



Dans tout l'exercice, on se place dans le domaine $1161 \text{ K} < T < 1387 \text{ K}$.

- 1 - Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction sont différentes pour T supérieure ou inférieure à 1161 K. Les calculer.
- 2 - La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- 3 - Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
- 4 - Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction en fonction de la température T .
- 5 - Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction à 1273 K. Conclure.
- 6 - Exprimer le quotient réactionnel Q en fonction de la pression P et des quantités de matière n en O₂, n' en SO₂ et N pour la totalité des gaz.

7 - Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?

8 - On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels utilisent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air, sont portés à 1273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide et total de la réaction permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

9 - En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

10 - On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950 °C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950 °C et 1114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

Données							
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$							
Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$							
Températures de fusion sous une pression de 1 bar :							
$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbS}) = 1\,387 \text{ K}$							
Données thermodynamiques à 298 K :							
Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O ₂ (g)	C(s)	CO ₂ (g)	SO ₂ (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol ⁻¹)	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2
Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹							
Composé	PbS (s)	O ₂ (g)	PbO (l)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)		
C_p^0	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1		
On supposera que, dans le domaine de température étudié, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.							
Les phases solides sont non miscibles.							

Exercice 9 : Formation de SiC par CVD

[d'après écrit Centrale TSI 2016 | 💡 2 | ✂️ 2 | Ⓜ️]

Document 1 :

La face optique des miroirs des instruments spatiaux peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir ainsi une surface polissable parfaite.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyl-trichlorosilane MTS CH₃SiCl₃ est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à température élevée et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes : une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux suivie d'une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide. La transformation peut être modélisée par l'équation bilan globale



On donne ci-dessous les enthalpies standard de formation à $T_0 = 298 \text{ K}$ des trois espèces chimiques impliquées dans la réaction ; on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que l'on considérera que ces enthalpies standard ne dépendent pas de la température. Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ comme valeur de la constante des gaz parfaits.




Composé	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})$	$\text{SiC}(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-529	-73,2	-92,3

- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Commenter le signe de cette grandeur.
- 2 - Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température T .
- 3 - La constante d'équilibre de la réaction à T_0 vaut $K^\circ(T_0) = 2,9 \cdot 10^{-20}$. Déterminer la valeur de la température T_1 pour laquelle $K^\circ(T_1) = 10$.

On se place désormais à cette température. On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T_1 , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0 \text{ mol}$ de MTS. On définit le taux de décomposition α du MTS est défini par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à $p = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

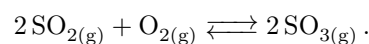
- 4 - Exprimer le quotient réactionnel Q_r de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard P° .
- 5 - Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et de α .
- 6 - En déduire une équation dont la résolution donne la valeur $\alpha_{\text{éq}}$ à l'équilibre. La résolution, non demandée, donne $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$.
- 7 - Calculer le transfert thermique Q échangé au cours de la réaction.
- 8 - Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$?

Exercice 10 : Synthèse du trioxyde de soufre

[d'après écrit PT 2014 |  2 |  2 | ]

Quelques questions ont été légèrement modifiées pour les rendre conformes au programme actuel.

L'acide sulfurique H_2SO_4 – autrefois appelé vitriol – est utilisé dans le traitement des minerais, la fabrication d'engrais ou des batteries au plomb. Il est préparé industriellement à partir de trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$, lui-même synthétisé par oxydation du dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$ selon le « procédé de contact » :



Dans le domaine de température envisagé, l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

- 1 - Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit

$$\Delta_r G^\circ = aT + b \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a = 1,9 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ b = -2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

- 2 - Indiquer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Commenter les signes de ces deux grandeurs.
- 3 - Préciser dans quel domaine de température la constante d'équilibre K° est supérieure ou égale à 1.
- 4 - Définir l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$. Énoncer en fonction de $\Delta_r G$ le critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système fermé, en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur, lorsque seules les forces de pression travaillent.

Dans la suite, on fait varier un seul paramètre à la fois.

- 5 - Indiquer, en justifiant brièvement la réponse, l'influence sur l'équilibre d'une élévation de la température.
- 6 - Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P et des quantités de matière n_{O_2} , n_{SO_2} , n_{SO_3} et n_{tot} (quantité totale de gaz).
- 7 - Indiquer en justifiant soigneusement chaque réponse l'influence sur l'équilibre
 - 7.a - d'une augmentation de la pression ;
 - 7.b - de l'introduction de dioxygène pur à T et P fixées ;
 - 7.c - de l'introduction d'air (20 % de dioxygène et 80 % de diazote) en lieu et place du dioxygène, c'est-à-dire à n_{O_2} , T et P fixées.

Industriellement, la réaction a lieu à 1 bar en présence d'un catalyseur.

8 - Justifier le choix de cette pression.

Le dioxygène étant utilisé en excès, on appelle taux de conversion final le rapport $\theta = n_{\text{SO}_3}^f / n_{\text{SO}_2}^i$ où $n_{\text{SO}_3}^f$ désigne la quantité finale de trioxyde de soufre et $n_{\text{SO}_2}^i$ la quantité initiale de dioxyde de soufre. Lorsque le débit de gaz circulant dans le réacteur est très faible, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	99	98	89	75	50	25	9	< 1

9 - Commenter ces résultats en interprétant l'évolution de θ avec la température.

Pour un débit de gaz circulant dans le réacteur plus important, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	29	48	62	57	36	14	5	< 1

10 - Commenter ces résultats. On parle de réaction « sous contrôle cinétique » ou « sous contrôle thermodynamique », à quel débit ces situations correspondent-elles ? Expliquer.

La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre se déroule dans quatre réacteurs consécutifs. Dans un premier réacteur à température initiale $T_i = 400$ °C, on introduit 20 mol de dioxyde de soufre, 20 mol de dioxygène et 80 mol de diazote. La transformation a lieu de manière adiabatique isobare, avec un taux de conversion final de 50 %.

11 - Déterminer l'avancement final et la composition du mélange à la sortie du premier réacteur.

On note $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction et $C_P^\circ(\text{SO}_2)$, $C_P^\circ(\text{SO}_3)$, $C_P^\circ(\text{O}_2)$ et $C_P^\circ(\text{N}_2)$ les capacités calorifiques molaires standard isobares, supposées indépendantes de la température.

12 - Trouver l'expression littérale de la température T_s à la sortie du réacteur.

13 - On trouve $T_s = 633$ °C. Expliquer l'intérêt de refroidir les gaz à l'aide d'un échangeur avant de réitérer cette opération dans le second réacteur et de recommencer la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.