



BLAISE PASCAL  
PT 2023-2024

TD 8 – Thermodynamique

Correction

# Équilibres chimiques

## Analyse de corrigé

### Exercice 1 : Optimisation de la production de SO<sub>3</sub>

💡 1 | ✂ 1 | Ⓜ 1



▷ Déplacement d'équilibre.

### Exercice 2 : Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon

oral banque PT | 💡 1 | ✂ 1 | Ⓜ 1



▷ Composition à l'équilibre;  
▷ Rupture d'équilibre.

## Composition finale d'un système, déplacements d'équilibre

### Exercice 3 : Production industrielle de chaux vive

💡 1 | ✂ 1



▷ Rupture d'équilibre.

- 1 Comme le réactif limitant est un solide, 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 CO<sub>2</sub> produite par la réaction, égale à l'avancement à l'équilibre (se montre avec un tableau d'avancement), vaut

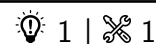
$$\xi_{\text{éq}} = \frac{V K p^\circ}{RT} = 39 \text{ mmol}.$$

🔥🔥🔥 **Attention !** Dans l'équation d'état des gaz parfaits, les volumes s'expriment en m<sup>3</sup> 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 CaCO<sub>3</sub>, mais contient  $\xi_{\text{max}} = 10$  mmol de CaO solide et  $\xi_{\text{max}} = 10$  mmol de CO<sub>2</sub> 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.**

## Exercice 4 : Valorisation du biométhane



▷ Déplacement d'équilibre.

1 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times 110,5 + 2 \times 0 - (-73,1 - 393,5) = 246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est donc **endothermique**, il faut donc lui apporter de l'énergie pour qu'elle ait lieu de manière isotherme. Comme la réaction produit globalement des gaz ( $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 4 - 2 > 0$ ), alors l'entropie standard de réaction est **positive**.

2 D'après le principe de modération, une hausse de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit ici le **sens direct**. Quantitativement, la loi de van't Hoff indique

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

Partant d'un état d'équilibre ( $Q = K^\circ$ ), on a juste après perturbation et avant toute réponse du système  $Q < K^\circ$  donc le système évolue bien en sens direct pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble **intéressant de travailler à haute température** pour augmenter le rendement, ce qui permet de plus d'améliorer la cinétique de la réaction.

3 D'après le principe de modération, une hausse de pression déplace l'équilibre dans le sens réduisant la quantité totale de gaz, soit ici le **sens inverse**. Quantitativement, le quotient de réaction s'écrit (en omettant la pression standard  $p^\circ$ )

$$Q = \frac{(x_{\text{CO}} P)^2 \times (x_{\text{H}_2} P)^2}{x_{\text{CH}_4} P \times x_{\text{H}_2} P} = \frac{x_{\text{CO}}^2 x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2}} P^2$$

Ainsi, partant d'un état d'équilibre, on a juste après perturbation et avant toute réponse du système  $Q' > K^\circ$  donc le système évolue bien dans le sens inverse pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble **préférable de travailler à basse pression** pour optimiser le procédé.

## Exercice 5 : Percarbonate de sodium

écrit PT 2018 | 1 | 1 |



▷ Grandeurs standard de réaction ;

▷ Optimisation d'un équilibre.

1 Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{m,H}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{m,O}_2}^\circ - S_{\text{m,H}_2\text{O}_2}^\circ = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On trouve  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui est cohérent avec la **formation de gaz** lors de la réaction.

2 L'enthalpie standard de formation de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  est nulle car il s'agit d'un **corps pur simple pris dans son état standard de référence**.

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On trouve  $\Delta_r H^\circ < 0$ , signe que la réaction est **exothermique**.

4 Dans l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température, donc

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{d'où} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right).$$

Comme  $K^\circ \gg 1$ , la réaction est très favorable aux produits et l'eau oxygénée est thermodynamiquement instable.

5 D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

Ainsi, augmenter la température diminue la constante d'équilibre sans changer le quotient réactionnel : ce dernier doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, **le système évolue donc en sens inverse**.

6 Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q_r = \frac{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/c^\circ} = \frac{(x_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/c^\circ} \sqrt{P}$$

avec  $x_{\text{O}_2}$  la fraction molaire de dioxygène et  $P$  la pression totale. Ainsi, augmenter la pression augmente le quotient réactionnel sans modifier la constante d'équilibre : le quotient de réaction doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, **le système évolue là aussi en sens inverse**.

*En fonction du temps d'épreuve et du nombre de questions que vous estimez abordables, vous pouvez également utiliser le principe de modération de le Châtelier pour justifier ... mais vous n'aurez probablement pas tous les points de la question.*

7 En conclusion des réponses précédentes, il faut se placer à haute température et haute pression pour minimiser la décomposition.

*Néanmoins, le choix d'une haute température doit être fait avec précaution car elle pourrait accélérer la cinétique de la transformation.*

### Exercice 6 : Vaporeformage du méthane

oral banque PT | 💡 1 | ✂️ 2



- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Optimisation d'un équilibre ;
- ▷ Composition d'un système à l'équilibre.

1 Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} \Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ = 216 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$$

La réaction de vaporeformage est donc **endothermique** puisque  $\Delta_r H^\circ < 0$ , et il est cohérent de trouver  $\Delta_r S^\circ > 0$  car il y a production de gaz ( $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 4 - 2 > 0$ ).

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	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$ $= (1 - \alpha)n_0$		$n_0 - \xi_{\text{éq}}$ $= (1 - \alpha)n_0$		$3\xi_{\text{éq}}$ $= 3\alpha n_0$		$\xi_{\text{éq}}$ $= \alpha n_0$		$2n_0 + 2\xi_{\text{éq}}$ $= 2(1 + \alpha)n_0$

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

$$\frac{\frac{27\alpha^3}{8(1+\alpha)^3} \times \frac{\alpha}{2(1+\alpha)}}{\frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)} \times \frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)}} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = \frac{27\alpha^4}{4(1+\alpha)^2(1-\alpha)^2} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha^2)^2} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2$$

et finalement

$$K = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha^2)^2} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2.$$

5 Numériquement, pour  $\alpha = 0,5$  et  $P = 30$  bar alors  $K = 675$ . 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

$$(b - R \ln K)T = a \quad \text{d'où} \quad T = \frac{a}{b - R \ln K} = 1400 \text{ K} = 1130^\circ\text{C}.$$

À la température à laquelle le vaporeformage est réalisé, le taux d'avancement est donc inférieur à 50%. On peut néanmoins s'interroger sur l'hypothèse de mélange stœchiométrique : un excès de réactif tend à déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits, il paraîtrait donc judicieux de travailler avec un excès de vapeur d'eau qui est un réactif gratuit. C'est d'ailleurs ce que sous-entend l'énoncé qui évoque une seconde réaction entre CO et H<sub>2</sub>O.

### Exercice 7 : Carbonate de magnésium

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓢ



- ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
- ▷ Rupture d'équilibre.

1 Tableau d'avancement :  $n_0 = 5$  mol dans cette question.

	MgCO <sub>3</sub>	=	MgO	+	CO <sub>2</sub>
Initial	$n_0$		0		0
Final	$n_0 - \xi_F$		$\xi_F$		$\xi_F$

Si l'équilibre est atteint (ce qui n'est pas sûr car le réactif limitant est un solide), alors

$$\frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{MgO}}}{a_{\text{MgCO}_3}} = K \quad \text{soit} \quad \frac{1 \times P_{\text{éq}}/p^\circ}{1} = K.$$

On aurait donc  $P_{\text{éq}} = Kp^\circ = 0,4$  bar ce qui donne une quantité de matière

$$n_{\text{CO}_2} = \xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}}V}{RT} = 0,88 \text{ mol}.$$

Comme  $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}} = n_0$ , alors l'équilibre est atteint :  $\xi_F = \xi_{\text{éq}}$ .

2 La chute de pression indique qu'une augmentation de température déplace l'équilibre en sens inverse, qui est donc le sens endothermique d'après la loi de van't Hoff. On en déduit que la réaction écrite en sens direct est exothermique, soit

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

Dans ce cas particulier, il est encore plus simple de le démontrer avec la relation de van't Hoff :

$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{d(P/p^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

car augmenter  $T$  diminue  $P$ .

3 On a cette fois  $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$  donc il y a rupture d'équilibre. La pression finale vaut

$$P_F = \frac{\xi_{\text{max}} RT}{V} = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ bar}.$$

**Exercice 8 : Formation de SiC par CVD**d'après écrit Centrale TSI 2016 |  2 |  2

- ▷ Déplacement d'équilibre;
- ▷ Composition d'un système à l'équilibre;
- ▷ Énergie libérée par une réaction.

1 D'après la loi de Hess,

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

Comme  $\Delta_r H^\circ > 0$  alors la réaction est **endothermique**.

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  $T_1$ ,

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

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

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

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

4 Par définition,

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

5 Commençons par un bilan de matière.

	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	=	$\text{SiC}$	+	$3 \text{HCl}$
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  $\alpha$ ,

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

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,

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

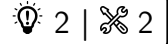
Résoudre numériquement cette équation (qui n'est autre qu'un polynôme) donne accès à la valeur de  $\alpha_{\text{éq}}$ .


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

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

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 9 : Dimérisation du perchlorure de fer (III)



-  ▷ Sens d'évolution d'un système ;  
▷ Relation de van't Hoff ;  
▷ Déplacement d'équilibre.

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

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

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

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

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)  $\alpha = 0,46$ .

### Exercice 10 : Grillage du sulfure de plomb

écrit CCP MP 2017 | 💡 2 | ✂ 2 | ☢



- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
- ▷ Température de flamme.

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

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

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

• **Versión longue et plus précise** : D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

donc  $K^\circ$  est une fonction décroissante de la température. Ainsi, partant d'un état d'équilibre, et juste après l'élévation de température, le quotient de réaction est inchangé alors que la constante d'équilibre a diminué. Le système évolue donc en sens inverse pour retrouver l'équilibre.

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,

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

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,

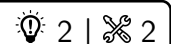
$$T_{\text{fin}} = T_{\text{init}} - \frac{n_0 \Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{prod}}} = 2747 \text{ K}.$$

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.

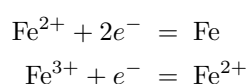
## Thermodynamique de l'oxydoréduction

### Exercice 11 : Potentiels standard des couples du fer



- ▷ Enthalpie libre associée à une demi-équation redox ;
- ▷ Combinaisons linéaires.

1 Pour les couples redox, on a



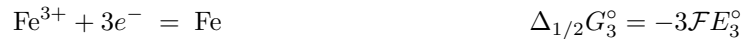
$$\begin{aligned} \Delta_{1/2} G_1^\circ &= -2FE_1^\circ \\ \Delta_{1/2} G_2^\circ &= -FE_2^\circ \end{aligned}$$



Le produit de solubilité est par définition la constante d'équilibre de la réaction de dissociation,



2 La demi-équation associée au couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  s'écrit



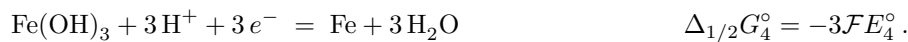
qui est la somme des deux précédentes. On en déduit

$$\begin{aligned} \Delta_{1/2} G_3^\circ &= \Delta_{1/2} G_1^\circ + \Delta_{1/2} G_2^\circ \\ -3\mathcal{F}E_3^\circ &= -2\mathcal{F}E_1^\circ - \mathcal{F}E_2^\circ \end{aligned}$$

et finalement

$$E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = -0,041 \text{ V.}$$

3 La demi-équation relative au couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}$  s'écrit



Cette demi-équation est la combinaison linéaire de



La dernière réaction est l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau, d'où la constante d'équilibre  $1/K_e$ . Par combinaison linéaire, on en déduit

$$-3\mathcal{F}E_4^\circ = -RT \ln K_s - 3\mathcal{F}E_3^\circ + 3 \times RT \ln K_e$$

ce qui donne

$$E_4^\circ = E_3^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s - 3 \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_e.$$

En prenant la forme numérique approchée, on en déduit

$$E_4^\circ = E_3^\circ - 0,06 \text{ p}K_s + 0,18 \text{ p}K_e = 0,20 \text{ V.}$$

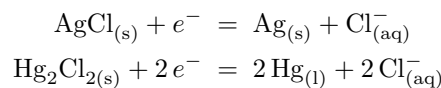
## Exercice 12 : Détermination électrochimique de grandeurs standard

💡 3 | ✂ 2

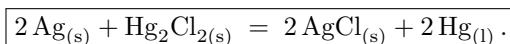


▷ Thermodynamique de l'oxydoréduction ;  
▷ Pile.

1 Les deux demi-équations s'écrivent



2 Les électrons se déplacent dans le circuit du pôle  $\ominus$  vers le pôle  $\oplus$ , soit de la demi-pile ① vers la demi-pile ② : on en déduit donc que la demi-pile ① est l'anode, lieu de l'oxydation, et la demi-pile ② la cathode, lieu de la réduction. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit donc



3 La réaction de fonctionnement n'implique que des espèces pures dans leur phase, donc le quotient de réaction est toujours égal à 1. Ainsi,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln 1 = \Delta_r G^\circ.$$

Comme la réaction de fonctionnement met en jeu l'échange de deux électrons, alors

$$\Delta_r G = -2\mathcal{F} \Delta E_N \quad \text{d'où} \quad \Delta_r G^\circ = -2\mathcal{F}e,$$

puisque l'écart entre les potentiels de Nernst des deux demi-piles est par définition égal à la force électromotrice  $e$  de la pile.

Rappelons que l'enthalpie standard de réaction est donnée par l'écart des potentiels standard des deux couples ... mais pas par celui des potentiels de Nernst ! C'est pour cette raison que la réponse à la question n'est pas évidente.

4 Par définition,  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ , et comme

$$e = -\frac{1}{2\mathcal{F}} \Delta_r G^\circ \quad \text{alors} \quad \frac{de}{dT} = \frac{1}{2\mathcal{F}} \Delta_r S^\circ.$$

On en déduit

$$\Delta_r S^\circ = -66,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

En reprenant la valeur à 298 K, on en déduit

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = -2\mathcal{F}e + 2\mathcal{F}T \frac{de}{dT} \quad \text{soit} \quad \Delta_r H^\circ = -28,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_f H^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}) - \Delta_r H^\circ = -225,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'enthalpie standard de formation de Ag et Hg est nulle car ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.

De même,

$$S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2S_m^\circ(\text{AgCl}) + S_m^\circ(\text{Hg}) - 2S_m^\circ(\text{Ag}) - \Delta_r S^\circ = 325,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

## Pour approfondir

### Exercice 13 : Obtention de l'aluminium à partir de l'alumine

écrit PT 2015 | 💡 3 | ✂ 1



▷ Grandeurs standard de réaction.

1 Avec des nombres stœchiométriques entiers :



2 Par définition de l'enthalpie libre,

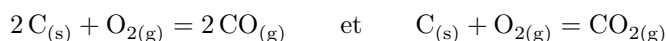
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

3 Il s'agit d'une **droite affine**.

4 Il y a consommation de gaz dans le sens direct donc  $\Delta_r S^\circ < 0$ . C'est donc la courbe (b) de pente positive ( $- \times - = +$ ) qui représente  $\Delta_r G_1^\circ$ .

5 L'aluminium change d'état à 930 K. Si Al est solide la loi de Hess donne  $\Delta_r H^\circ = -1116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , si il est liquide alors  $\Delta_r H^\circ = -1101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  : l'ordonnée à l'origine ne change que très peu. De même, l'entropie standard de formation augmente de  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ / T_{\text{fus}} = 11,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , à comparer à la pente lue graphiquement de l'ordre de  $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  : là encore le changement est faible. La courbe n'est donc **pas rigoureusement une droite**, mais l'impact du changement d'état est **trop faible pour être visible** sur la figure.

6 Les deux réactions envisagées sont

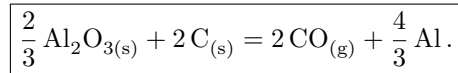


Sachant que  $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ ,

$$\boxed{\text{NO}_C(\text{CO}) = +\text{II} \quad \text{et} \quad \text{NO}_C(\text{CO}_2) = +\text{IV}.}$$

La réaction formant  $\text{CO}_2$  donne un bilan nul sur les nombres stoechiométriques des gaz, son entropie de réaction est donc très faible, et en tout cas bien plus faible que celle de la réaction formant  $\text{CO}$  qui produit du gaz. Or on constate sur la figure que la pente de la courbe représentative de  $\Delta_r G_2^\circ$  est **du même ordre de grandeur** en valeur absolue que celle de  $\Delta_r G_1^\circ$ , qui consomme des gaz : on en déduit que c'est probablement la réaction formant  $\text{CO}$  qui est associée à la courbe (a).

**7** La combinaison linéaire se détermine en sachant le dioxygène n'intervient pas dans la réaction :  $(3) = (2) - (1)$ . Ainsi, l'équation de réaction s'écrit



Par définition,  $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$  donc **obtenir  $K^\circ > 1$  implique  $\Delta_r G^\circ < 0$** .

**8** La question est étrangement formulée : si on ne part que des réactifs et que l'équilibre est atteint, il y aura toujours une réduction partielle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Compte tenu de la tournure de l'énoncé, on peut légitimement penser que « réaction théoriquement possible » signifie pour l'auteur de l'énoncé «  $K^\circ > 1$  ». Dans ce cas, en raisonnant par combinaison linéaire,

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ.$$

Ainsi,  $\Delta_r G_3^\circ < 0$  si la courbe (b) est au dessus de la courbe (a), donc **pour  $T > 2200 \text{ K}$  environ**.

**9** La température opératoire étant nettement plus faible, c'est probablement **l'électrolyse qui est préférée**.