



BLAISE PASCAL  
PT 2023-2024

## TD 8 – Thermodynamique

# Équilibres chimiques

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



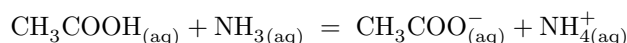
Flasher ce code pour  
accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Questions de cours + exercices 1 à 5, 7
	Ceinture jaune	Questions de cours + exercices 1 à 8
	Ceinture rouge	Questions de cours (★) + exercices 1, 2, 6 à ?? et 11
	Ceinture noire	Questions de cours (★) + exercices 1, 2, et 7 à 13

### Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT\* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

#### 8.1 - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 10^{4.4}$ . À l'état initial, les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$  sont respectivement  $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer toutes les concentrations à l'équilibre, en faisant les approximations qui s'imposent.

#### 8.2 - Considérons la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium,



Sa constante d'équilibre vaut  $K_s = 10^{-5.2}$ . On se place dans  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de solution.

- Déterminer l'expression littérale de l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  à l'équilibre. Numériquement,  $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$ .
- On part d'une quantité de matière initiale de solide  $n_0 = 50 \text{ mmol}$ . Déterminer toutes les quantités de matière dans l'état final.
- Reprendre la question pour  $n'_0 = 5 \text{ mmol}$ .

**8.3** - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre  $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$ . L'enthalpie de réaction vaut  $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quel est l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre ? Répondre d'abord qualitativement (principe de modération), puis justifier le résultat avec la loi de van't Hoff.

**8.4** - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre  $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$ . Quelques lignes de calcul permettent de montrer que le quotient de réaction peut s'écrire en fonction des quantités de matière et de la pression  $P$

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left( \frac{p^\circ}{P} \right)^2 n_{\text{tot}}^2,$$

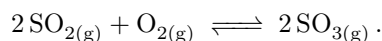
où  $n_{\text{tot}}$  est la quantité de matière totale de la phase gazeuse. Déterminer l'effet sur l'équilibre d'une des modifications suivantes du milieu réactionnel : extraction d'ammoniac ? augmentation de pression ? ajout d'un constituant gazeux inerte sans modification de pression ? Répondre d'abord qualitativement (principe de modération), puis justifier le résultat par le calcul.

## Analyse de corrigé

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

▷ Déplacement d'équilibre.

On s'intéresse à une étape de la production de soufre industriel, modélisée par la réaction



- 1 - Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K. Commenter le signe de ces grandeurs.
- 2 - Donner l'expression du quotient réactionnel  $Q_r$  de la réaction en fonction des quantités de matière des espèces impliquées et de la quantité de matière totale de la phase gazeuse notée  $n_{\text{gaz}}$ .
- 3 - Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> ?
- 4 - Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la pression totale favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre ?
- 5 - Toutes choses égales par ailleurs, l'ajout d'un gaz inerte favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre ?
- 6 - Quel(s) choix industriel(s) recommanderiez-vous pour optimiser la production de SO<sub>3</sub> ? Commenter les compromis thermodynamiques, cinétiques et financiers que vous êtes amenés à faire.

Données : table thermodynamique à 298 K.

	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	•	-296,8	-395,7
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205,0	248,1	256,7

**Correction** — 1 - Avec la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = -197,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(\text{SO}_3) - S_m^\circ(\text{O}_2) - 2 S_m^\circ(\text{SO}_2) = -187,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Question d'analyse 1** - Pourquoi l'enthalpie de formation du dioxygène n'est-elle pas renseignée dans les données ?

Ainsi, on trouve que la réaction est **exothermique** car  $\Delta_r H^\circ < 0$  et il est normal d'avoir  $\Delta_r S^\circ < 0$  puisque la réaction **consomme globalement des gaz**.

**Question d'analyse 2** - À quoi sait-on que la réaction « consomme globalement » des gaz ?

2 - Le quotient de réaction s'écrit

$$Q_r = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2}/p^\circ)^2 \times (p_{\text{O}_2}/p^\circ)} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_3} P}{n_{\text{gaz}} p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{SO}_2} P}{n_{\text{gaz}} p^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{O}_2} P}{n_{\text{gaz}} p^\circ}\right)} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \frac{p^\circ}{n_{\text{gaz}} P}$$

**Question d'analyse 3** - Pourquoi a-t-on des carrés dans l'écriture du quotient de réaction ?

**Question d'analyse 4** - Justifier la façon dont apparaissent les quantités de matière des gaz dans le calcul.

3 - D'après la loi de van't Hoff,

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

donc la constante d'équilibre  $K^\circ$  est une fonction décroissante de la température.

**Question d'analyse 5** - Détailler le calcul de la dérivée montrant que le signe de  $d(\ln K^\circ)/dT$  renseigne bien sur le sens d'évolution de  $K^\circ$  avec  $T$ .

Ainsi, juste après l'augmentation de température et avant toute réponse du système, le quotient de réaction est inchangé et la constante d'équilibre a diminué. Le système évolue donc **en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui est défavorable à la production de SO<sub>3</sub>.

**Question d'analyse 6** - Pourquoi considère-t-on le quotient de réaction inchangé par l'augmentation de température ?

4 - Juste après augmentation de pression et avant toute réponse du système, le quotient de réaction a diminué alors que la constante d'équilibre est inchangée. Le système évolue donc **en sens direct** pour retrouver l'équilibre, ce qui est favorable à la production de  $\text{SO}_3$ .

**Question d'analyse 7** - Pourquoi considère-t-on la constante d'équilibre inchangée par l'augmentation de pression ?

5 - Juste après ajout d'un gaz inerte et avant toute réponse du système, le quotient de réaction a augmenté alors que la constante d'équilibre est inchangée. Le système évolue donc **en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui est défavorable à la production de  $\text{SO}_3$ .

**Question d'analyse 8** - Quelle grandeur intervenant dans le quotient de réaction varie lors de l'ajout du gaz inerte ?

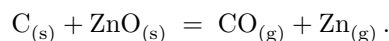
6 - Compte tenu de ce qui précède, il serait thermodynamiquement favorable de travailler :

- ▷ à faible température ... mais cela ralentit la réaction, un compromis est donc à trouver avec la cinétique ;
- ▷ sous forte pression ... mais l'utilisation de compresseurs est énergivore, un compromis financier est donc nécessaire ;
- ▷ avec du dioxygène pur ... mais utiliser directement de l'air contenant du diazote serait bien plus économique.

**Exercice 2 : Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon**oral banque PT |  1 |  1 | 


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

La réduction de l'oxyde de zinc par le charbon est une étape de la métallurgie du zinc par voie sèche, modélisée par l'équation bilan



La réaction a lieu dans un four porté à 1300 K, où la constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 11,8$ . Pour cet exercice, on raisonne sur une enceinte à 1300 K initialement vide, de volume invariable  $V = 10\text{ L}$ , dans laquelle on apporte  $n_0$  mol de carbone graphite et  $n_0$  mol d'oxyde de zinc.

- 1 - Déterminer la pression  $P_{\text{éq}}$  à l'équilibre. En déduire l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  à l'équilibre.
- 2 - On prend  $n_0 = 0,5\text{ mol}$ . Atteint-on l'équilibre ? Quelle est la pression régnant dans l'enceinte ?
- 3 - Déterminer la pression dans l'enceinte pour  $n_0$  variant de 0 à 1 mol et la représenter graphiquement. Préciser dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

 **Correction** — Construisons d'abord le tableau d'avancement de la réaction.

	C	+	ZnO	=	CO	+	Zn
I	$n_0$		$n_0$		0		0
F	$n_0 - \xi_F$		$n_0 - \xi_F$		$\xi_F$		$\xi_F$

1 - Lorsque l'équilibre est atteint, on a d'après la loi d'action des masses

$$\frac{\left(x_{\text{CO}} \frac{P_{\text{éq}}}{p^\circ}\right) \times \left(x_{\text{Zn}} \frac{P_{\text{éq}}}{p^\circ}\right)}{1 \times 1} = K^\circ$$

Sachant que  $x_{\text{CO}} = x_{\text{Zn}} = 1/2$ , on a donc

$$\left(\frac{P_{\text{éq}}}{2p^\circ}\right)^2 = K^\circ \quad \text{d'où} \quad \boxed{P_{\text{éq}} = 2p^\circ \sqrt{K^\circ} = 6,87\text{ bar.}}$$

**Question d'analyse 1** - Montrer que  $x_{\text{CO}} = x_{\text{Zn}} = 1/2$ .

Ainsi, d'après l'équation d'état des gaz parfaits appliquée dans l'état d'équilibre,

$$P_{\text{éq}}V = 2\xi_{\text{éq}}RT \quad \text{soit} \quad \boxed{\xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}}V}{2RT} = 0,318\text{ mol.}}$$

**Question d'analyse 2** - Expliquer la présence du facteur 2 dans l'équation d'état.

2 - Dans ce cas,  $\xi_{\text{max}} = n_0 > \xi_{\text{éq}}$  : on atteint donc l'équilibre, et la pression régnant dans l'enceinte est égale à  $P_{\text{éq}}$ .

**Question d'analyse 3** - Pourquoi la pression dans l'enceinte ne dépend-elle pas de  $n_0$  ?

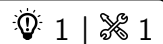
**3** - Pour toute valeur  $n_0 \geq \xi_{\text{éq}}$ , l'équilibre est atteint et la pression dans l'enceinte est la pression d'équilibre  $P_{\text{éq}}$ . En revanche, pour toute valeur  $n_0 < \xi_{\text{éq}}$  il y a rupture d'équilibre, on a alors  $\xi_F = \xi_{\text{max}} = n_0$  et ainsi

$$P_F = \frac{2n_0RT}{V}.$$

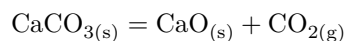
**Question d'analyse 4** - Pourquoi faut-il refaire le calcul de la pression dans le cas de rupture d'équilibre ?**Question d'analyse 5** - Faire le tracé de  $P$  en fonction de  $n_0$ .

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

### Exercice 3 : Production industrielle de chaux vive



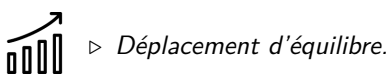
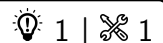
La chaux vive, solide blanc de formule  $\text{CaO}$ , est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire  $\text{CaCO}_3$  dans un four à  $T = 1100 \text{ K}$ . On modélise cette transformation par la réaction



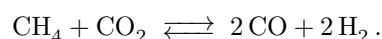
La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K = 0,358$  à  $1100 \text{ K}$ .

- 1** - Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  préalablement vide, on introduit  $10 \text{ mmol}$  de calcaire à température constante  $T = 1100 \text{ K}$ . 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 ?

### Exercice 4 : Valorisation du biométhane



L'une des pistes envisagées pour valoriser le biogaz produit la méthanisation consiste à le convertir en dihydrogène par reformage à sec selon la réaction en phase gazeuse






Ce procédé fait à l'heure actuelle l'objet de recherches pour résoudre les difficultés qu'il pose sur le plan de la cinétique et du rendement énergétique, mais il s'avère d'autant plus prometteur qu'il permet de consommer du  $\text{CO}_2$ .

- 1** - Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- 2** - Prévoir qualitativement l'effet d'une augmentation isobare de température sur l'équilibre. Le retrouver par le calcul. Commenter.
- 3** - Prévoir qualitativement l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur l'équilibre. Le retrouver par le calcul. Commenter.

Données : enthalpies standard de formation à  $298 \text{ K}$ .

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -73,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**Exercice 5 : Percarbonate de sodium**écrit PT 2018 |  1 |  1 | 

- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Optimisation d'un équilibre.

Le percarbonate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$  est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples redox :  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ . Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



Nous allons dans la suite de cette partie étudier cette réaction du point de vue thermodynamique.

Données :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $\ln(2) = 0,7$

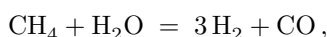
espèces	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-190	?	-290
$S_m^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	140	200	70

- 1 - Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1). Justifier son signe.
- 2 - Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.
- 3 - Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?
- 4 - Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. On obtient  $K^\circ = 1,0 \cdot 10^{19}$ , en déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.
- 5 - Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.
- 6 - Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.
- 7 - Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

**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.

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

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

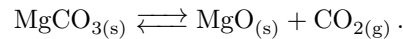
- 1 - Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction. Commenter leurs signes.
- 2 - Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou basse température ?
- 3 - Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ? Commenter le choix d'une pression de 30 bar.
- 4 - Exprimer la relation entre la constante de réaction  $K$  et le taux d'avancement  $\alpha$ .
- 5 - Pour quelle température obtient-on  $\alpha = 0,5$  ? Commenter.

**Exercice 7 : Carbonate de magnésium**

oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 1 | Ⓜ️

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

On s'intéresse à l'équilibre




À 820 °C, sa constante d'équilibre vaut  $K = 0,4$ .

- 1 - Dans un récipient initialement vide de volume  $V = 200 \text{ L}$  à 820 °C on place 5 mol de  $\text{MgCO}_{3(s)}$ . Déterminer la composition à l'équilibre ainsi que la pression.
- 2 - En augmentant légèrement la température, on constate une légère diminution de la pression. Déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction.
- 3 - On place cette fois 0,5 mol de  $\text{MgCO}_3$  dans le même récipient. Déterminer la composition finale ainsi que la pression.

**Exercice 8 : Formation de SiC par CVD**

d'après écrit Centrale TSI 2016 | 💡 2 | ✂️ 2

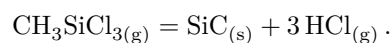
- 
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
  - ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
  - ▷ Énergie libérée par une réaction.

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

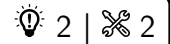
- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Commenter le signe de cette grandeur.
- 2 - Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température  $T$ .
- 3 - La constante d'équilibre de la réaction à  $T_0$  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  $\alpha$  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  $p = P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

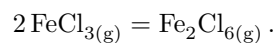
- 4 - Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard  $P^\circ$ .
- 5 - Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de  $n$  et de  $\alpha$ .
- 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 9 : Dimérisation du perchlorure de fer (III)



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

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  $\text{FeCl}_3$  et autant de dimère. On note  $n_{\text{tot}}$  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  $p_{\text{tot}}$ .
- 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  $750 \text{ K}$ , 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  $\xi$  l'avancement de la transformation.

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

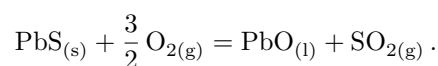
### Exercice 10 : Grillage du sulfure de plomb

écrit CCP MP 2017 | 2 | 2 |



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

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  $1161 \text{ K}$ . Les calculer.

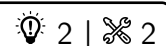


- 2 - La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- 3 - Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
- 4 - Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction en fonction de la température  $T$ .
- 5 - Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  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  $O_2$ ,  $n'$  en  $SO_2$  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 <sub>2</sub> (g)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	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 <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>							
Composé	PbS (s)	O <sub>2</sub> (g)	PbO (l)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (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.							

## Thermodynamique de l'oxydoréduction

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



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

Selon la force de l'oxydant avec lequel il est mis en contact, le fer métallique  $\text{Fe}_{(s)}$  peut s'oxyder ou bien au  $\text{NO} + \text{II}$  (p.ex. sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$ ), ou bien au  $\text{NO} + \text{III}$  (p.ex. sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$ ). On donne les constantes thermodynamiques suivantes :

- ▷ potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  :  $E_1^\circ = -0,447 \text{ V}$  ;



- ▷ potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $E_2^\circ = 0,771 \text{ V}$  ;
- ▷ produit de solubilité de l'hydroxyde de fer III  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :  $K_s = 10^{-38}$ .

1 - Écrire les demi-équations ou équations définissant les trois constantes ci-dessus. En déduire l'expression de leur enthalpie libre standard en fonction de la donnée.

2 - Pour étudier une oxydation forte du fer métallique, le plus simple est de raisonner directement sur le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$ . Écrire la demi-équation associée à ce couple comme une combinaison linéaire des précédentes et en déduire son potentiel standard  $E_3^\circ$  en fonction des données.

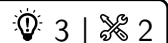
3 - En pratique, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ne sont stables qu'en milieu assez fortement acide. En milieu neutre, ils précipitent sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Procéder comme précédemment pour montrer que le potentiel standard  $E_4^\circ$  du couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}$  s'exprime sous la forme

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

On rappelle qu'à 298 K,

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V} .$$

## Exercice 12 : Détermination électrochimique de grandeurs standard



- ▷ Thermodynamique de l'oxydoréduction ;
- ▷ Pile.

Des connaissances sur les piles sont nécessaires pour traiter cet exercice. Toutes relèvent du programme de PTSI, mais nous n'avons encore rien révisé à ce sujet cette année.

On s'intéresse à la pile dont la constitution est décrite ci-dessous :

- ▷ Demi-pile ①, pôle  $\ominus$  : électrode d'argent  $\text{Ag}_{(s)}$  recouverte d'une couche de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$  insoluble ;
- ▷ Demi-pile ②, pôle  $\oplus$  : électrode au calomel, dans laquelle du mercure  $\text{Hg}_{(l)}$  est en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ , un fil de platine trempant dans le mercure pour permettre de relier l'électrode au circuit ;
- ▷ Les deux électrodes trempent dans une solution de chlorure de potassium  $\text{K}^+, \text{Cl}^-$  à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

À  $25^\circ\text{C}$ , la tension à vide de cette pile vaut  $e = 46,0 \text{ mV}$ , et des mesures à des températures voisines ont permis de déterminer le coefficient de température

$$\frac{de}{dT} = -0,346 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} .$$

L'objectif de l'exercice est de déterminer à partir de ces mesures les grandeurs standard de formation du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Donnée : constante de Faraday  $\mathcal{F} = 9,7 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	$\text{Hg}_{(l)}$	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{AgCl}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			-127,1
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	76,0	42,6	96,2

1 - Écrire la demi-équation de fonctionnement de la demi-pile ①(couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ), et de la demi-pile ②( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ). Ces deux processus mettent en jeu  $\text{Cl}^-$ , échangé à l'interface avec la solution.

2 - À partir des données de polarité de la pile, déterminer le sens de déplacement des électrons dans le circuit. En déduire la réaction de fonctionnement de la pile.

3 - Montrer que l'enthalpie libre **standard** de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à  $25^\circ\text{C}$  est donnée par  $\Delta_r G^\circ = -2\mathcal{F}e$ .

4 - Exprimer le coefficient de température de la pile en fonction de  $\Delta_r H^\circ$  et/ou  $\Delta_r S^\circ$ . Déterminer les valeurs de ces deux grandeurs.

5 - En déduire l'enthalpie standard de formation et l'entropie molaire standard du calomel à 298 K.

## Pour approfondir

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

écrit PT 2015 | 3 | 1



- ▷ Grandeurs standard de réaction.

La poudre d'aluminium brûle très facilement. La réaction est exothermique.

Données :

▷ Enthalpies de formation à 298 K, exprimées en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$\text{Al}_{(s)}$	$\text{Al}_{(l)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
0	10,6	-1674	0	0	-110	-393

▷ Température de fusion de l'aluminium sous 1 bar : 930 K ;

▷ Enthalpie de fusion de l'aluminium à 930 K :  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 10,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**1** - Écrire une équation pour la réaction (1) entre le dioxygène et l'aluminium. Le coefficient stœchiométrique du dioxygène sera choisi égal à 1. Suivant la température, l'aluminium se trouve à l'état solide ou à l'état liquide.

**2** - Rappeler l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température  $T$ , de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de réaction et de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$ .

On considère que, sur un intervalle de température restreint, en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  avec la température.

**3** - Indiquer, dans le cadre de cette approximation, quel type de courbe représente la variation de la fonction  $\Delta_r G^\circ$  avec la température en l'absence de changement d'état.

Notons  $\Delta_r G_1^\circ$  l'enthalpie libre standard de la réaction (1) sur l'intervalle [250 K; 2500 K].

**4** - Compte tenu des états physiques des réactifs et produits apparaissant dans l'équation de la réaction (1), prévoir le signe de  $\Delta_r S_1^\circ$ . Attribuer alors la courbe (a) ou (b) de la figure 1 à  $\Delta_r G_1^\circ(T)$  en justifiant votre choix.

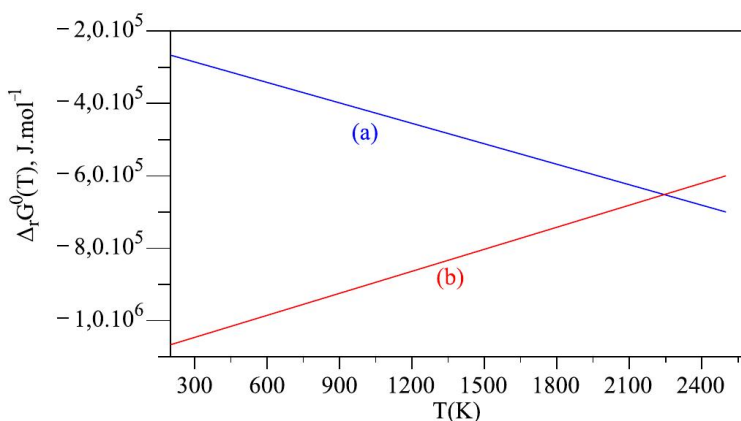


Figure 1 – Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

**5** - Déterminer si la courbe obtenue est une simple droite. Argumenter la réponse.

L'évolution de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_2^\circ(T)$  en fonction de la température pour une réaction (2) entre le carbone et l'oxygène a également été représentée sur la figure 1. La représentation a été rapportée à une mole de dioxygène.

**6** - Proposer deux équations pour les réactions correspondant aux réactions du dioxygène sur le carbone, formant dans le premier cas du dioxyde de carbone gazeux, dans le second cas du monoxyde de carbone gazeux. Indiquer le degré d'oxydation de l'élément carbone dans chacun des deux produits envisagés. Compte tenu de l'allure de la courbe, justifier que la courbe (a) ou (b) est attribuée à la réaction (2) d'obtention de l'oxyde présentant le carbone avec le degré d'oxydation le plus faible.

**7** - Écrire alors par combinaison linéaire des réactions (1) et (2) une équation pour la réaction du carbone sur l'oxyde d'aluminium. Indiquer la condition thermodynamique (à propos de l'enthalpie libre standard de réaction) qui doit être vérifiée pour que la constante d'équilibre de la réaction soit supérieure à 1.

**8** - Prévoir à partir de quelle température la réduction de l'oxyde d'aluminium est théoriquement possible. Justifier votre raisonnement à partir de la figure 1.

**9** - L'électrolyse de l'alumine a lieu à 1230 K. D'après vous, quelle méthode (électrolyse ou réduction par le carbone) est industriellement utilisée pour obtenir de l'aluminium ?

Le sujet se poursuit justement par l'étude de l'électrolyse, qui fait appel à l'oxydoréduction.