



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

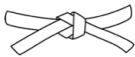



TD 8 – Thermodynamique

Équilibres chimiques

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



Flasher ou cliquer pour
accéder au corrigé

| Ceinture | | Proposition de parcours d'entraînement |
|---|------------------|---|
|  | Ceinture blanche | Applications + exercices 1 à 6, 8 |
|  | Ceinture jaune | Applications + exercices 1 à 9 |
|  | Ceinture rouge | Applications (★) + exercices 1, 2, 4, et 7 à 11 |
|  | Ceinture noire | Applications (★) + exercices 1, 2, 4, et 8 à 14 |

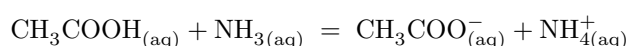
Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* seront interrogés en colle sur les applications 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 - Écrire l'équation de la réaction entre les ions Zn^{2+} (couple Zn^{2+}/Zn) et l'argent métallique (couple Ag^+/Ag) puis établir l'expression de sa constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard des deux couples.

Le raisonnement attendu s'appuie sur les enthalpies libres associées aux demi-équations d'oxydoréduction $\Delta_{1/2}G^\circ$.

8.2 - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et 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.

8.3 - 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. Le calcul numérique donne $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$.
- 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 $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

8.4 - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$. 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.

8.5 - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$. Exprimer le quotient réactionnel en fonction des diverses quantités de matière et de la pression P . Déterminer l'effet sur l'équilibre d'une des modifications suivantes du milieu réactionnel, au choix de l'interrogateur : 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.

Le quotient réactionnel a pour expression

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

où n_{gaz} est la quantité de matière totale de la phase gazeuse.

Attention, le principe de modération ne dit rien pour l'ajout de constituants inertes.

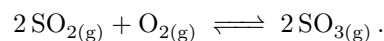
Analyse de corrigé

Exercice 1 : Optimisation de la production de SO₃



▷ 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_{gaz} .
- 3 - Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre SO₃ ?
- 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 SO₃ ? Commenter les compromis thermodynamiques, cinétiques et financiers que vous êtes amenés à faire.

Données : table thermodynamique à 298 K.

| | O _{2(g)} | SO _{2(g)} | SO _{3(g)} |
|--|-------------------|--------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | • | -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

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

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° 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° 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_3 .

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 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 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.

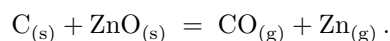
Exercice 2 : Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon

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 | $n_0 - \xi_F$ | | $n_0 - \xi_F$ | | ξ_F | | ξ_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

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

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,

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

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

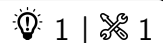
$$P_F = \frac{2n_0RT}{V}.$$

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 .

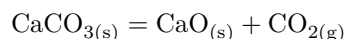
Composition finale d'un système, déplacements d'équilibre

Exercice 3 : Production industrielle de chaux vive



▷ Rupture d'équilibre.

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 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 K .

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

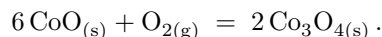
2 - Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure.

3 - Quelle quantité maximale de calcaire peut-on transformer en chaux dans ces conditions ?

Exercice 4 : Oxydation du monoxyde de cobaltinspiré oral banque PT |  2 |  2 | 

- ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
- ▷ Sens d'évolution d'un système chimique.

Le tétraoxyde de tricobalt Co_3O_4 est un intermédiaire important dans la synthèse de cobalt métallique. On l'obtient par chauffage à l'air libre du monoxyde de cobalt selon la réaction d'équation



1 - Exprimer le quotient réactionnel en fonction des grandeurs pertinentes.

On se place dans un premier temps à 850°C , où la constante d'équilibre vaut 0,75. Dans un volume V_0 initialement vide, on introduit 0,3 mol de O_2 et 1 mol de CoO à 450°C .

2 - Déterminer la pression partielle en dioxygène et les quantités de matière des solides une fois l'équilibre atteint pour $V_0 = 10 \text{ L}$.

3 - Partant des mêmes quantités de matière initiales, montrer que la réaction n'a pas nécessairement lieu. Déterminer la gamme de valeurs du volume V_0 permettant à la réaction d'avoir lieu.



4 - Partant des mêmes quantités de matière initiales, montrer qu'il est possible d'aboutir à une rupture d'équilibre. Déterminer la gamme de valeurs du volume V_0 menant à cette situation.

5 - Représenter graphiquement l'avancement final ξ_F en fonction du volume V_0 de l'enceinte, toujours pour les mêmes quantités de matière. Indiquer les domaines correspondant à l'absence de réaction, à une réaction équilibrée, ou à une rupture d'équilibre.

La réaction se fait industriellement à l'air libre à une température comprise entre 400 et 500°C . À ces températures, la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction est de l'ordre de 10^9 .

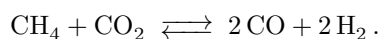
6 - Calculer la pression partielle $p_{\text{O}_2, \text{éq}}$ à l'équilibre.

7 - Que vaut la pression partielle en dioxygène dans l'air atmosphérique ? Commenter le choix d'opérer à l'air libre.

Exercice 5 : Valorisation du biométhane 1 |  1

- ▷ Déplacement d'équilibre.

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

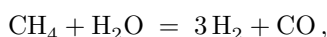
| espèces | $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ | $\text{O}_{2(\text{g})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ |
|--|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | -190 | ? | -290 |
| S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 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 7 : Vaporeformage du méthaneoral 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

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

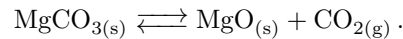
- 1 - Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction. Commenter leurs signes.
- 2 - Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou basse température ?
- 3 - Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ? Commenter le choix d'une pression de 30 bar.
- 4 - Exprimer la relation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

Exercice 8 : 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 MgCO_3 dans le même récipient. Déterminer la composition finale ainsi que la pression.

Exercice 9 : Formation de SiC par CVD

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

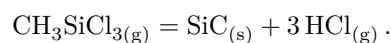
- 
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
 - ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
 - ▷ Énergie libérée par une réaction.

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 CH_3SiCl_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 | $\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)}$ | $\text{SiC}_{(s)}$ | $\text{HCl}_{(g)}$ |
|--|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹) | -529 | -73,2 | -92,3 |

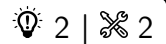
- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Commenter le signe de cette grandeur.
- 2 - Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction avec la température T .
- 3 - La constante d'équilibre de la réaction à T_0 vaut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

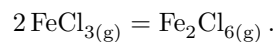
- 4 - Exprimer le quotient réactionnel Q_r de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard P° .
- 5 - Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et de α .
- 6 - En déduire 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 : 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 FeCl_3 et autant de dimère. On note n_{tot} la quantité de matière totale du système.

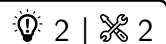
- 1 - Exprimer le quotient de réaction Q_r à un instant quelconque en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} .
- 2 - Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution 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 $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n$ à l'équilibre.

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 $\text{Fe}_{(\text{s})}$ peut s'oxyder ou bien au $\text{NO} + \text{II}$ (p.ex. sous forme de Fe^{2+}), ou bien au $\text{NO} + \text{III}$ (p.ex. sous forme de Fe^{3+}). On donne les constantes thermodynamiques suivantes :

- ▷ potentiel standard du couple Fe^{2+}/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 Fe^{3+}/Fe . Écrire la demi-équation associée à ce couple comme une combinaison linéaire des précédentes et en déduire son potentiel standard E_3° en fonction des données.

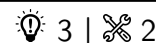
3 - En pratique, les ions Fe^{3+} ne sont stables qu'en milieu assez fortement acide. En milieu neutre, ils précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Procéder comme précédemment pour montrer que le potentiel standard E_4° du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}$ s'exprime sous la forme

$$E_4^\circ = E_3^\circ - 0,02 \text{ p}K_s + 0,18 \text{ p}K_e.$$

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 K^+, Cl^- à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 25°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 Hg_2Cl_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 AgCl/Ag), et de la demi-pile ②($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$). Ces deux processus mettent en jeu 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°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

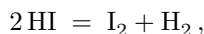
Exercice 13 : Étude d'un équilibre en phase gazeuse

oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 2



- ▷ Potentiel chimique ;
- ▷ Identité thermodynamique.

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse



réalisée à pression et température constante.

- 1 - Exprimer les potentiels chimiques de chacune des espèces.
- 2 - Définir l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques. L'exprimer en fonction du quotient de réaction.
- 3 - Rappeler l'identité thermodynamique en enthalpie libre. En déduire une relation entre le quotient de réaction à l'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction. Définir la constante d'équilibre de la réaction.

Exercice 14 : 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.
- 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.

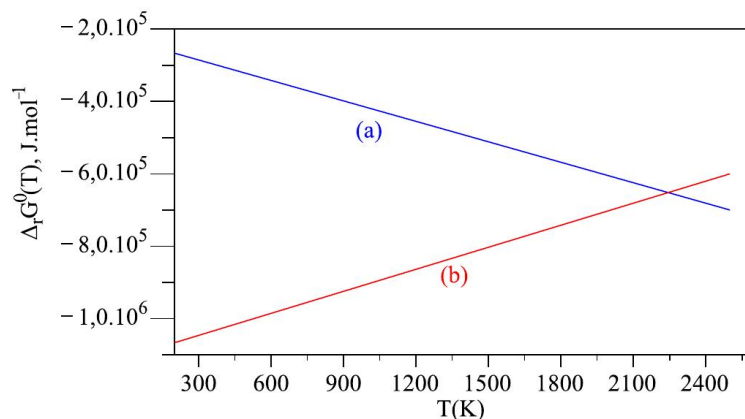


Figure 1 – Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

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.*