






BLAISE PASCAL
PT 2020-2021

TD 15 – Thermodynamique

Équilibre chimique

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

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés

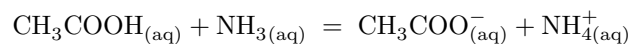


Questions de cours

15.1 - Établir la loi d'action des masses et définir K° à partir de $\Delta_r G^\circ$. On partira de l'expression de $\Delta_r G$ en termes des potentiels chimiques.

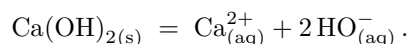
L'expression $\mu_i(T, P, composition) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ est à connaître mais admise.

15.2 - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{4,4} \simeq 2,5 \cdot 10^4$. 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.



15.3 - 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.

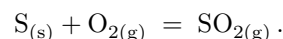
- ▷ Déterminer l'expression littérale de l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ à l'équilibre. Numériquement, $\xi_{\text{éq}} \simeq 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- ▷ On part d'une quantité de matière initiale de solide $n_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$. Déterminer toutes les quantités de matière dans l'état final.
- ▷ Reprendre la question pour $n'_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Exercice 1 : Combustion du soufre

 1 |  1

-  ▷ Composition à l'équilibre ;
- ▷ Réaction hétérogène.

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



On suppose la réaction réalisée à $T = 25^\circ \text{C}$ où $K^\circ = 4 \cdot 10^{52}$.

Données :

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

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

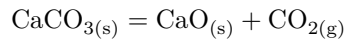
Exercice 2 : Production industrielle de chaux vive

💡 2 | ✂ 1 | Ⓢ



- ▷ Rupture d'équilibre ;
- ▷ Réaction hétérogène.

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 $T = 1100 \text{ K}$. Déterminer le sens d'évolution. Quels sont les états finaux possibles ?
- 2 - Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure.
- 3 - Quelle quantité maximale de calcaire peut-on transformer en chaux dans ces conditions ?

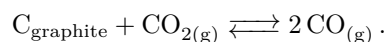
Exercice 3 : Équilibre de Boudouard

💡 2 | ✂ 1



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

On considère la réaction



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

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

- 1 - Déterminer la variance du système. Est-il possible d'imposer la température et la pression tout en préservant l'état d'équilibre ?
- 2 - Calculer $\Delta_r G$ pour le système considéré. Le système évolue-t-il ? Dans quel sens ?
- 3 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
- 4 - Déterminer l'état final d'équilibre en calculant les pressions partielles de CO et CO_2 .

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

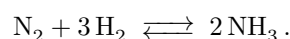
Exercice 4 : Synthèse de l'ammoniac

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2



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

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



Données : table thermodynamique à 298 K .

	N_2	H_2	NH_3
Enthalpie standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			-45,9
Entropie standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	191,3	130,5	192,6

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

Exercice 5 : Le percarbonate de sodium

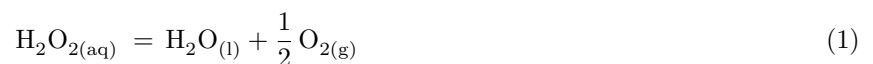
écrit PT 2018 | 💡 1 | ✂ 1 | Ⓢ



- ▷ 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° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	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.

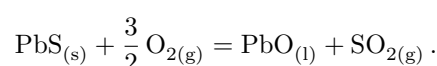
Exercice 6 : Grillage du sulfure de plomb

écrit CCP MP 2017 | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓢ



- ▷ 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 K. Les calculer.

2 - La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

3 - Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

4 - Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction en fonction de la température T .

5 - Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction à 1273 K. Conclure.

6 - Exprimer le quotient réactionnel Q en fonction de la pression P et des quantités de matière n en 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 ?

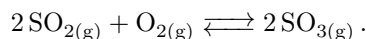
10 - On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950°C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950°C et 1114°C . Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

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

Exercice 7 : Synthèse du trioxyde de soufreadapté écrit PT 2014 |  2 |  2 | 

- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Optimisation d'un équilibre ;
- ▷ Compétition entre thermodynamique et cinétique.

L'acide sulfurique H_2SO_4 – autrefois appelé vitriol – est utilisé dans le traitement des minerais, la fabrication d'engrais ou des batteries au plomb. Il est préparé industriellement à partir de trioxyde de soufre $\text{SO}_{3(\text{g})}$, lui-même synthétisé par oxydation du dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{g})}$ selon le « procédé de contact » :



Dans le domaine de température envisagé, l'approximation d'Ellingham est vérifiée : l'enthalpie libre standard de réaction s'écrit

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

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

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

- 4 - Indiquer, en justifiant brièvement la réponse, l'influence sur l'équilibre d'une élévation de la température.
- 5 - Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P et des quantités de matière n_{O_2} , n_{SO_2} , n_{SO_3} et n_{tot} (quantité totale de gaz).
- 6 - Indiquer en justifiant soigneusement chaque réponse l'influence sur l'équilibre
 - 6.a - d'une augmentation de la pression ;
 - 6.b - de l'introduction de dioxygène pur à T et P fixées ;
 - 6.c - de l'introduction d'air (20 % de dioxygène et 80 % de diazote) en lieu et place du dioxygène, c'est-à-dire à n_{O_2} , T et P fixées.
- 7 - Industriellement, la réaction a lieu à 1 bar en présence d'un catalyseur. Justifier le choix de cette pression.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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