



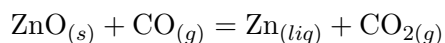
TD 13 : $\Delta_d \chi_q$ Equilibres...

Les indispensables

Exercice 1

D'après Oral CCP 07

On considère la réaction suivante :



Pour une température de 1000 K, la constante est de $K^\circ = 0,03$.

- 1 - Prédire l'évolution de la réaction si l'on fait varier la pression.
- 2 - Dans une enceinte maintenue à une pression de 10^5 Pa, on place une mole de $\text{ZnO}_{(s)}$ et une mole de $\text{CO}_{(g)}$. Déterminer les pressions partielles finales.

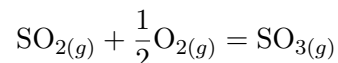
Données : $R = 8,31$ SI

Exercice 2

D'après E3A 05

La production industrielle d'acide sulfurique repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 en trioxyde de soufre SO_3 (procédé dit de contact) en présence de catalyseur. Le dioxyde de soufre provient soit de l'oxydation directe du soufre liquide finement pulvérisé, soit des gaz issus des fours de calcination de sulfures métalliques, tels pyrite (FeS) ou galène (PbS).

La réaction d'oxydation de SO_2 , réalisée dans un convertisseur où règne la pression P , a pour équation-bilan :



- 1 - A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, évaluer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- 2 - Qualifier la réaction.
- 3 - Comment choisir la température pour favoriser la synthèse de SO_3 ?
- 4 - Comment choisir la pression qui doit régner dans l'enceinte pour

optimiser la production de $\text{SO}_{3(g)}$.

Données à 298 K : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

molécule	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-296,9	-395,7	0
$C_{pm} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	51,1	76,6	34,2

Exercice 3

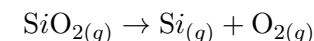
D'après E3A 18

On envisage la condensation de la silice et on souhaite vérifier que cette réaction est exothermique.

On donne l'enthalpie standard de sublimation du silicium à 298K : $\Delta_{sub} H^\circ(\text{Si}) = 399 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et on indique quelques enthalpies standard de formation ci-dessous :

	$\text{Si}_{(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K})$	0	-911	0

De plus l'enthalpie de la réaction suivante, notée A :



est notée $\Delta_r H^\circ = 1094 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

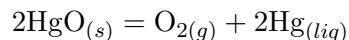
- 1 - Rappeler la définition d'une transformation de condensation. Quelle est le nom de la transformation inverse ?
- 2 - Pourquoi les enthalpies standard de formation du silicium et du dioxygène sont-elles nulles ?
- 3 - Que dire de la variation d'une fonction d'état ? Quelle conséquence cela a-t-il sur un cycle ?
- 4 - Établir l'expression littérale puis calculer la valeur numérique de l'enthalpie standard de condensation de la silice $\text{SiO}_{2(g)}$. Conclure.
- 5 - Comment serait déplacé l'équilibre de la réaction A si on augmentait la pression extérieure ? justifier.

Pour s'entraîner

Exercice 4

D'après Mines Ponts 10

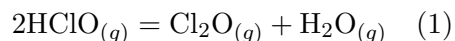
Dans une enceinte initialement vide de volume $V = 10,0 \text{ L}$, on introduit 2,00 moles de HgO et on chauffe à $\theta = 480^\circ\text{C}$. On s'intéresse à la réaction suivante



- 1 - Déterminer l'enthalpie de réaction et commenter son signe.
 - 2 - Sachant que la constante de réaction vaut $K = 0,05$, déterminer le taux de dissociation de HgO (noté α) une fois l'équilibre atteint. Le taux de dissociation est le rapport entre la quantité de HgO disparu à l'équilibre sur la quantité initialement présente.
 - 3 - Déterminer l'influence de la pression et de la température sur cette équilibre.
- Données : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{HgO}) = -91 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice 5

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux, de pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$, peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl_2O et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



de constante d'équilibre $K_1^\circ(298\text{K}) = 11,1$

- 1 - Calculer, à 298 K, l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ(298\text{K})$ de la réaction (1) et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(298\text{K})$ de la même réaction. Le signe de $\Delta_r S_1^\circ(298\text{K})$ était-il prévisible ?
- 2 - En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ(298\text{K})$ de la réaction (1). Commenter le résultat obtenu. Déterminer enfin la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux $\Delta_f H^\circ(\text{HClO})$ en phase gazeuse à 298 K.
- 3 - Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G_1$ dans le cas où initialement on dispose d'un système fermé de volume V contenant de

l'acide hypochloreux HClO pur sous une pression partielle $p(\text{HClO}) = 0,060 \text{ bar}$. Préciser alors le sens d'évolution du système.

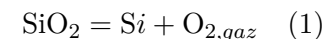
- 4 - Justifier que la réaction a lieu à pression totale constante.
 - 5 - Calculer alors les pressions partielles de chaque espèce obtenues à l'équilibre.
 - 6 - Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ? Justifier la réponse.
- Données :

molécule	$\text{HClO}_{(g)}$	$\text{Cl}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_r H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-	80,3	-241,3
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	236,6	266,1	188,7

Exercice 6

D'après CCP 18

Pour obtenir l'oxygène nécessaire à la respiration humaine sur la Lune, certains scientifiques proposent d'obtenir le gaz dioxygène par réduction de la silice des roches lunaires en la portant à haute température. La réaction (1) peut s'écrire :



- 1 - En déduire les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) pour le domaine de température $T < 1683 \text{ K}$ et pour le domaine de température $1683 \text{ K} < T < 1883 \text{ K}$. Commenter le signe.
- 2 - En déduire les valeurs de l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de la réaction (1) pour le domaine de température $T < 1683 \text{ K}$ et pour le domaine de température $1683 \text{ K} < T < 1883 \text{ K}$. Commenter le signe.
- 3 - Exprimer pour le domaine de température $1683 \text{ K} < T < 1883 \text{ K}$, l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre à $T = 1880 \text{ K}$? Quelle serait la pression du dioxygène obtenue en situation d'équilibre ?
- 4 - Pour une température $1883 \text{ K} < T < 2503 \text{ K}$, on peut établir que la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G_1^\circ(T) = 948 - 0,205T$ en kJ.mol^{-1} .

Dans une situation, où seul le dioxygène est gazeux, à quelle valeur K de la constante d'équilibre correspondrait la nécessité de la respiration humaine ? Est-ce possible dans ce domaine de température ?

5 - Pour $2503 \text{ K} < T < 2628 \text{ K}$, la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G_1^\circ(T) = 940 - 0,202T$ en kJ.mol^{-1} . Enfin, pour $T > 2628 \text{ K}$, la variation d'enthalpie libre associée à la réaction vaut $\Delta_r G_1^\circ(T) = 1237 - 0,315T$ en kJ.mol^{-1} . Rechercher la température à laquelle on obtient la constante d'équilibre K précédente.

6 - En admettant que la température nécessaire à la respiration est proche de cette valeur, sous quelles formes seraient les composés ? Pour favoriser cette réaction, faut-il se placer à basse ou haute pression. Conclure sur la pertinence de la méthode envisagée.

Données

composé	$T_{\text{fusion}} \text{ (K)}$	$\Delta H_{\text{fus}}^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$T_{\text{eb}} \text{ (K)}$	$\Delta H_{\text{vap}}^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Si}_{(s)}$	1683	46	2628	297
$\text{SiO}_{2(s)}$	1883	8	2503	8

- $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_{2(s)}) = -910 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $S_m^\circ(\text{Si}_{(s)}) = 19 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{SiO}_{2(s)}) = 40 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
 $S_m^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- Composition de l'atmosphère terrestre : 80% de $\text{N}_{2(g)}$ et 20% de $\text{O}_{2(g)}$.

Exercice 7

D'après CCinP 20

On supposera l'enthalpie et l'entropie standards de réaction comme des grandeurs indépendantes de la température. Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du "clinker" qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son "clinker" est fabriqué dans un four à 1700 K par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de

l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Il y a formation de gaz carbonique CO_2 .

1 - Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .

2 - Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour une mole de silicate formée. Commenter son signe.

3 - Calculer, à partir des données, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ pour une mole de silicate formé. Commenter son signe.

4 - En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction peut s'écrire :

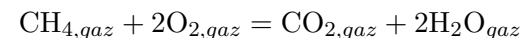
$$\Delta_r G^\circ = 419 \cdot 10^3 (1 - T/T_i)$$

On précisera la valeur de T_i .

5 - Commenter le choix industriel. Évaluer la constante d'équilibre de la réaction à 1700 K .

6 - Calculer l'énergie thermique nécessaire Q_p pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur (à 1700 K , 1 bar).

Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -830 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K . Elle est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stoechiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2 .

7 - Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standards sont indépendantes de la température.

8 - On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2). Quelle est la quantité n de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ? Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (aucun calcul supplémentaire n'est requis).

Atome	Hydrogène H	Carbone C	Oxygène O	Silicium Si	Calcium Ca
Masse atomique (g · mol ⁻¹)	1	12	16	28	40

Constituant	CO ₂ , gaz	CaCO ₃ , solide	SiO ₂ , solide	Ca ₃ SiO ₅ , solide
Enthalpie molaire de formation (kJ · mol ⁻¹)	- 393	- 1 206	- 910	- 2 930
Entropie standard molaire (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	213,6	92,29	41,28	130,5

Constituant	N ₂ , gaz	O ₂ , gaz	H ₂ O, gaz	CH ₄ , gaz	CO ₂ , gaz
Capacité thermique molaire isobare standard (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

donnant l'avancement de la réaction à l'équilibre sous la forme $K = f_3(x)$.
 4 - Le tableau suivant regroupe les résultats numériques, avancements et pressions à l'équilibre (en bar), correspondants aux 3 cas précédents. En comparant les fonctions f_1 , f_2 et f_3 , justifier la valeur plus faible de l'avancement à l'équilibre dans le cas 2 par rapport au cas 1, et sa valeur plus forte dans le cas 3 par rapport au cas 1. Donner une interprétation physique à ces évolutions.

cas	P _{eq}	x
(1)	2,00	0,693
(2)	3,21	0,605
(3)	2,00	0,769

Pour performer

Exercice 8

D'après Mines-Ponts 07

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction en phase gazeuse suivante :



A $T = 525 \text{ K}$, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 1,85$

1 - Cas n°1. On met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525 \text{ K}$ maintenue constante, 1 mole de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $P_{\text{tot}} = 2 \text{ bar}$. Déterminer l'équation donnant l'avancement x de la réaction à l'équilibre sous la forme $K = f_1(x)$

2 - Dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K , on place une mole de PCl_5 . Le volume de l'enceinte est constant et tel qu'avant toute réaction on a : $P_{\text{tot}}(0) = 2 \text{ bar}$. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction une fois l'équilibre atteint sous la forme $K = f_2(x)$. Exprimer la pression finale $P_{\text{tot}}(x)$ du système en fonction de cet avancement.

3 - Cas n°3. On met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K , 1 mole de PCl_5 et 1 mole d'argon (Ar), gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $P_{\text{tot}} = 2 \text{ bar}$. Déterminer l'équation