

## 2<sup>nd</sup> principe appliqué aux transformations chimiques



### Questions de cours

*Pour apprendre le cours : vérifiez que vous savez répondre à chaque question.*

*Les questions en gras sont susceptibles d'être posées en khôlle (ce qui ne rend pas les autres questions inutiles à travailler).*

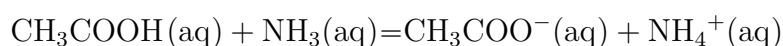
1. Définir l'entropie de réaction et l'entropie standard de réaction.
2. Comment peut-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  ?
3. Définir l'enthalpie libre de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction.
4. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction.
5. Quelle relation existe-t-il entre l'enthalpie libre standard de réaction et le quotient de réaction ?
6. Quelle relation existe-t-il entre l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre ? Retrouver le critère permettant de déterminer le sens d'évolution d'une réaction chimique isotherme et isobare.
7. Démontrer la relation de Van't Hoff. En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre d'une réaction chimique.



### Exercices de cours - Savoirs-Faire

#### SF 1 - Détermination d'un état final

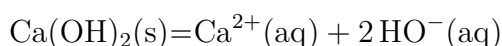
Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 10^{4,4}$ . A l'état initial, les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$  sont respectivement  $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Déterminer toutes les concentrations à l'état final.

#### SF1 bis

Considérons la réaction

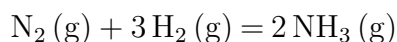


Sa constante d'équilibre vaut  $K_s = 10^{-5,2}$ . On se place dans  $V_0 = 1$  L de solution.

1. On part d'une quantité de matière initiale de solide  $n_0 = 50$  mmol. Déterminer l'état final.
2. On part maintenant d'une quantité de matière initiale de solide  $n'_0 = 5$  mmol. Déterminer l'état final.

### SF 2 - Calculer une constante d'équilibre à partir de grandeurs tabulées

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac, se déroulant en phase gazeuse :



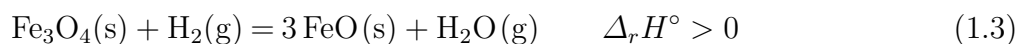
Données à 298 K :

Espèces	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	0,00	0,00	-46,210
$S_m^\circ$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	191,58	130,64	192,59
$C_p^\circ$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	29,13	28,84	35,66

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à 298 K.
2. Calculer l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K. Pouvait-on prévoir son signe ?
3. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K.
4. La constante d'équilibre  $K^\circ$  à 298 K.

### SF 3 - Déterminer l'effet d'une modification de T et de P sur un équilibre

Les équilibres (1), (2), (3), (4) et (5) suivants sont réalisés en introduisant, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :



Déterminer l'effet sur ces équilibres :

1. D'une élévation isobare de la température.
2. D'une augmentation isotherme de la pression.



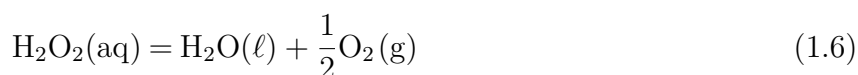
## Exercice phare

### Exercice 1 - Percarbonate de sodium

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 :  $O_2(g)/H_2O_2(aq)$  et  $H_2O_2(aq)/H_2O(\ell)$ . 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 :  $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ;  $\ln(2) = 0,7$

Espèces	$H_2O_2(aq)$	$O_2(g)$	$H_2O(\ell)$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-190	?	-290
$S_m^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	140	200	70

1. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction de dismutation. 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 de dismutation. 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  $K^\circ = 1,0.10^{19}$ , 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 de dismutation ? Une justification rigoureuse est attendue.
6. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre de dismutation ? Une justification rigoureuse est attendue.
7. Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

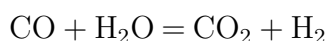


## Exercices en plus

### Exercice 2 - Réaction de conversion du monoxyde de carbone

*Exercice d'application classique*

On étudie la réaction de conversion du monoxyde de carbone :



tous les constituants étant gazeux.

On lit, dans les tables thermodynamiques, à 298 K :

Espèces	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-110,5	-241,8	-393,5	0
$S_m^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	197,6	188,7	213,7	130,6

1. Établir la relation donnant l'expression de  $K^\circ$  en fonction de  $T$  en faisant l'approximation d'Ellingham.

2. Faire l'application numérique à  $T = 1100$  K.
3. Calculer pour cette température la composition du système à l'équilibre obtenu à partir d'un mélange équimolaire de CO et H<sub>2</sub>O.

### Exercice 3 - Carbonate de magnésium

*Exercice d'application classique*

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  $V = 200$  L à 820°C, on place 5 mol de MgCO<sub>3</sub>(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<sub>3</sub> dans le même récipient. Déterminer la composition finale ainsi que la pression.

### Exercice 4 - Obtention de dioxygène par dissociation du peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



On introduit  $n = 0,05$  mol de BaO<sub>2</sub>(s) dans un récipient de volume  $V = 2,4$  L invariable, vide d'air. La température est portée à  $T = 1000$  K. Une fois l'équilibre atteint, on mesure une pression  $p = 0,166$  bar.

1. Déterminer la pression partielle en dioxygène  $p_{\text{O}_2}$  et les quantités de matière du réactif et des produits à l'équilibre.
2. Au système précédent, on ajoute :
  - Ou bien du dioxygène : que se passe-t-il ?
  - Ou bien de l'oxyde BaO(s) : que se passe-t-il ?
3. On reproduit l'expérience initiale en imposant d'autres valeurs de température et on constate que la pression mesurée à l'équilibre croît avec la température imposée. La réaction est-elle endo- ou exothermique ?
4. Quelles sont les espèces présentes si on maintient la pression constamment en-dessous de la pression d'équilibre ? Que peut-on dire si la pression est supérieure à la pression d'équilibre ?
5. Le système en équilibre de la question 1 est porté à  $T = 1200$  K. À cette température, la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(1200) = 1,245$ . Quelles sont la pression partielle en dioxygène  $p_{\text{O}_2}$  et les quantités de matière du réactif et des produits lorsque le système n'évolue plus ?
6. Dans le même récipient, à  $T = 1200$  K, on introduit  $n$  mol de dioxygène. La pression s'établit à 1,66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont les quantités de matière du réactif et des produits lorsque le système n'évolue plus ? Combien de moles de dioxygène a-t-on introduit ?

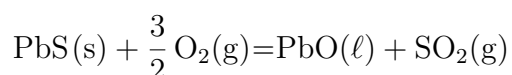


## Exercice pour aller plus loin ★★★

---

### Exercice 5 - Grillage du sulfure de plomb

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  $K^\circ$  de la réaction à 1273K. Conclure.
6. Exprimer le quotient réactionnel  $Q$  en fonction de la pression  $P$  et des quantités de matière  $n$  en  $\text{O}_2$ ,  $n'$  en  $\text{SO}_2$  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 :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg.m}^{-3}$

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,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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 <sub>p</sub> <sup>0</sup>	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.