

TD 4 : thermodynamique chimique- Chapitre 3  
Evolution d'un système chimique

**Exercice 1 : Étude thermodynamique d'une réaction de destruction des ions perchlorate**

On étudie ici la réaction modélisée par l'équation suivante :



**Q 1.** Énoncer la loi de Hess.

**Q 2.** Calculer  $\Delta_r H^\circ$ , l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température  $T_1 = 298$  K. La réaction est-elle endothermique ? exothermique ?

**Q 3.** La constante d'équilibre de la réaction (1) à la température  $T_1 = 298$  K vaut  $K^\circ(T_1) = 6,43 \times 10^{-2}$ .

En faisant l'hypothèse que  $\Delta_r H^\circ$  est indépendant de la température (approximation d'Ellingham), exprimer  $K^\circ(T)$  en fonction des températures  $T$  et  $T_1$ , de  $R$ ,  $K^\circ(T_1)$  et de  $\Delta_r H^\circ$ .

**Q 4.** Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ(T_0)$  à la température  $T_0 = 210$  K.

Par la suite, nous prendrons comme valeur :  $K^\circ(T_0) = 1,7 \times 10^{-4}$ .

**Q 5.** Sur Terre, la pression atmosphérique au sol est de l'ordre de la pression standard  $P^\circ$  tandis que sur Mars, elle vaut environ  $8 \times 10^2$  Pa. La valeur de la constante d'équilibre à  $T_0 = 210$  K (température moyenne de surface sur Mars) est-elle influencée par les conditions de pression qui règnent sur Mars ? Justifier la réponse.

**Q 6.** Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  de la réaction (1) en fonction des activités des constituants, puis en fonction de la pression partielle de dioxygène  $P_{\text{O}_2}$  et de  $P^\circ$ .

**Q 7.** Calculer la pression d'équilibre en dioxygène  $P_{\text{O}_2, \text{eq}}$  associée à la réaction (1) à la température  $T_0$ .

**Q 8.** En réalité, il existe sur Mars un ensemble de mécanismes fixant la pression partielle en dioxygène gazeux : à  $T_0 = 210$  K, cette dernière vaut  $P'_{\text{O}_2} = 0,80$  Pa. À  $T_0 = 210$  K et pour une pression en dioxygène égale à 0,80 Pa, dans quel sens la réaction (1) est-elle thermodynamiquement possible ? Justifier la réponse avec soin.

Données :  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation (à  $T_1 = 298$  K)

Perchlorate de potassium solide  $\Delta_f H^\circ_{\text{KClO}_{4(s)}} = -432,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chlorate de potassium solide  $\Delta_f H^\circ_{\text{KClO}_{3(s)}} = -397,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dioxygène gazeux  $\Delta_f H^\circ_{\text{O}_{2(g)}} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Exercice 2 :** Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive)  $\text{CaO}_{(s)}$  et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte)  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :



**1.** Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

**2.** Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  ainsi que l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.

Enthalpies standards de formation  $\Delta_f H^\circ$  et entropies molaires standards  $S_m^\circ$  à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CaO <sub>(s)</sub>	-600	105
CaCO <sub>3(s)</sub>	-1100	225
CO <sub>2(g)</sub>	-350	270

3. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

4. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1 000 K ?

A 1100 K, on introduit  $n = 1,0$  mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume  $V$ . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :  $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

5. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.

6. Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 1,0 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra  $\frac{1}{RT} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} \text{J}^{-1} \text{mol}$ .

7. On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra  $RT \approx 9,1 \cdot 10^3 \text{Jmol}^{-1}$

8. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression  $P$  dans le réacteur en fonction de son volume variable.

**Exercice 3** : À l'échelle industrielle, la synthèse du complexe  $\text{AuCl}_4^-$  est réalisée dans un réacteur,

préalablement vidé d'air, dans lequel un courant de dichlore gazeux en excès à la pression  $P = 10$  bar est envoyé sur des copeaux d'or, l'enceinte étant maintenue à une température constante de 250 °C.

La réaction, très rapide, permet la synthèse de l'espèce  $\text{AuCl}_3$  gazeuse qui est entraînée par le courant de dichlore gazeux dans un tube incliné menant à un réservoir réfrigéré à température ambiante où se dépose le solide  $\text{AuCl}_3$ , l'excès de dichlore gazeux étant recyclé vers le réacteur.

À partir de 100 g d'or métallique, on obtient 121 g de chlorure d'or  $\text{AuCl}_3$  solide (identifié par diffraction des rayons X).  $\text{AuCl}_{3(s)}$  est ensuite transformé quantitativement en  $\text{AuCl}_{4(aq)}^-$  par dissolution en milieu aqueux chlorhydrique concentré.

**Q37.** À partir entre autres des données, discuter du choix de la température de 250 °C maintenue dans l'enceinte du réacteur lors de la synthèse du chlorure d'or (III).

**Q38.** Justifier les conditions de pression élevée utilisées dans l'enceinte du réacteur permettant la synthèse quantitative du chlorure d'or (III).

**Q39.** Calculer et commenter le rendement obtenu lors de la synthèse.

**Données :**

Masses molaires atomiques

Element	Cl	Au
$M(\text{g mol}^{-1})$	35,5	197,0

**Enthalpies standard de formation** (supposées indépendantes de la température)

Composé	Cl <sub>2(g)</sub>	Au <sub>(s)</sub>	AuCl <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	0	0	-115

**Exercice 4 :** La combustion du carburant dans un moteur thermique automobile conduit à la formation de monoxyde de carbone, gaz toxique inodore et incolore. Le pot catalytique vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement.

Le monoxyde de carbone y est oxydé en dioxyde de carbone au contact d'éléments catalyseurs qui contiennent des métaux nobles comme le platine, le palladium ou le rhodium.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme un métal inactif en catalyse, contrairement aux autres métaux nobles précédemment cités. C'est en 1987 qu'une équipe de recherche japonaise a mis en évidence non seulement les propriétés de catalyse remarquables de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, mais aussi que l'or était le seul métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, voire à plus basse température.

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température  $T$  et à la pression totale  $P$  fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

**Q 1.** Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.

**Q 2.** Calculer la valeur de la constante thermodynamique  $K^\circ(T)$  de cet équilibre chimique dans le cas particulier où  $T = 298$  K.

**Q 3.** L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dioxygène par le paramètre  $\sigma$ , égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note  $\alpha$ .

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre  $\alpha_e$  à la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T)$  à la température  $T$ , à la pression totale  $P$  du mélange gazeux, à la pression standard  $P^\circ$  et à la proportion initiale de dioxygène  $\sigma$ .

**Q 4.** Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction  $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1+\sigma-\frac{\alpha}{2})}{(1-\alpha)^2(\sigma-\frac{\alpha}{2})}$  en fonction de  $\alpha$  pour différentes valeurs de  $\sigma$ , dans une échelle semilogarithmique.

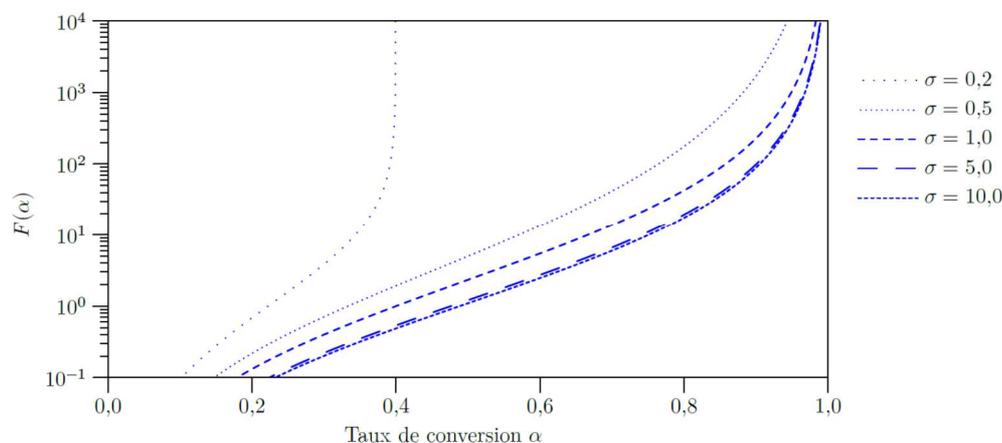


Figure 1

**Q 5.** Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène  $\sigma$  pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Données thermodynamiques à 298 K

	O <sub>2</sub> (g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		-110,6	-393,5
Entropie molaire standard $S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	204,8	197,6	213,7

#### Exercice 5 :

On supposera que dans le domaine de température étudié, l'enthalpie standard de formation et l'entropie molaire standard sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état.

**Q 23.** Le plomb solide cristallise dans un réseau cubique face centrée. Calculer le paramètre de maille  $a$ .

**Q 24.** A 800°C, sous quel(s) état(s) peut-on trouver du plomb ?

**Q 25.** Écrire les réactions du dioxygène de l'air sur le plomb solide conduisant aux oxydes PbO(s), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s) et PbO<sub>2</sub>(s) à température ambiante. On prendra un coefficient stoechiométrique de 1 pour le dioxygène.

**Q 26.** Préciser la valeur du nombre d'oxydation du plomb dans ces oxydes. Commenter la valeur pour Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s).

**Q 27.** Calculer la constante d'équilibre à 298 K de la réaction conduisant à PbO(s) à partir des données thermodynamiques fournies en fin d'énoncé.

**Q 28.** Calculer la variance de chacun de ces trois équilibres. Quel serait l'effet d'une diminution de la pression en dioxygène à température constante ?

La figure 3 donne les domaines d'existence du plomb et de ses oxydes dans un diagramme  $RT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) = f(T)$

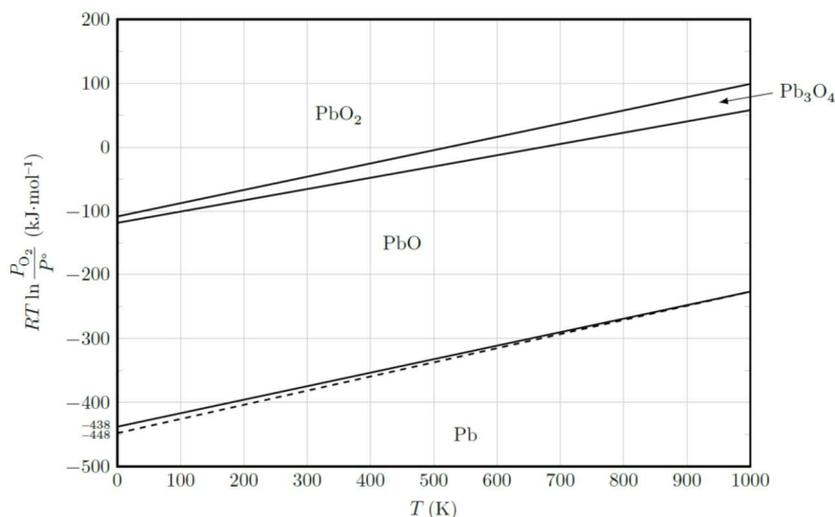


Figure 3 Domaines d'existence

**Q 29.** Retrouver la valeur de la constante d'équilibre calculée à la question 27.

**Q 30.** Quel(s) composé(s) du plomb peut(vent) être présent(s) à 500 °C ?

#### Données

Pb : masse volumique : 11,35 gcm<sup>-3</sup> Masse molaire atomique : 207,2 g·mol<sup>-1</sup>

$T_{\text{eb}}(P=1\text{bar}) = 1749^\circ\text{C}$   $T_{\text{fus}}(P=1\text{bar}) = 327^\circ\text{C}$

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (JK <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
Pb(s)	0	64,5
PbO(s)	-218,0	66,5
O <sub>2</sub> (g)	0	205,0

**Exercice 6 :**

En phase gazeuse, le fluorure d'hydrogène HF existe en partie sous forme d'assemblage supramoléculaire, noté  $(\text{HF})_n$ . L'étude porte sur l'évolution d'un système dans un récipient fermé ne renfermant initialement que l'assemblage  $(\text{HF})_n$ . La dissociation de cet assemblage est modélisée par la réaction d'équation  $(\text{HF})_n = n \text{ HF}$ . La mesure, à une température de 298 K et à la pression  $P = 1$  bar, de la densité du mélange réactionnel gazeux conduit aux résultats suivants

— valeur initiale de la densité :  $d_i = 4,14$  ;

— valeur finale de la densité :  $d_f = 2,07$ .

**Q 16.** Évaluer la masse molaire de l'air. Établir la relation entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la masse molaire de l'air dans le cadre du modèle des gaz parfaits.

**Q 17.** Dédurre de ces résultats la valeur du nombre  $n$  de molécules de fluorure d'hydrogène HF dans l'assemblage  $(\text{HF})_n$ .

**Q 18.** Déterminer la valeur du taux de dissociation de l'assemblage  $(\text{HF})_n$  sous 1 bar et à 298 K et de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de cet édifice à cette température.

**Q 19.** Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation sous 1 bar si on augmente la température. Justifier précisément.

**Q 20.** Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation à 298 K si on augmente la pression. Justifier précisément.

**Données**

Masses molaires atomiques ( $\text{g mol}^{-1}$ )    H : 1    O : 16    N : 14    F : 19