

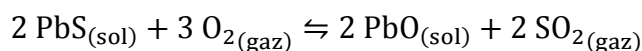


Exercices de thermochimie

Affinité chimique (2)

EXERCICE 1

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon une réaction, effectuée à 700 °C :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
2. Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?
3. Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence, sur cet équilibre, de la pression totale imposée sur le mélange réactionnel. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

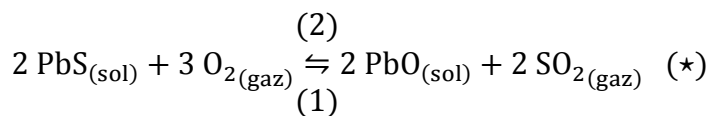
Dans les calculs, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits et les phases solides seront considérées comme non miscibles.

Données numériques : enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

	$\text{O}_{2(\text{gaz})}$	$\text{SO}_{2(\text{gaz})}$	$\text{PbS}_{(\text{sol})}$	$\text{PbO}_{(\text{sol})}$
$\Delta_f H^0$ (en kJ. mol ⁻¹)	0	-296,8	-100,4	-217,4

Solution

1. L'enthalpie standard de la réaction d'équation :



a pour valeur :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 2\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(\text{sol})}) + 2\Delta_f H^0(\text{SO}_{2(\text{gaz})}) - 2\Delta_f H^0(\text{PbS}_{(\text{sol})}) \\ &\quad - 3\Delta_f H^0(\text{O}_{2(\text{gaz})}) = -2 \times 217,4 - 2 \times 296,8 + 2 \times 100,4 \end{aligned}$$

D'où :

$$\Delta_r H^0 = -827,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La valeur négative de $\Delta_r H^0$ montre que cette réaction est exothermique.

2. La constante d'équilibre K^0 de cette réaction vérifie la relation :

$$\boxed{\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0} \text{ car } \Delta_r H^0 < 0$$

ce qui signifie que $K^0(T)$ décroît avec T . Il s'agit là d'un aspect de la loi de modération des équilibres : une augmentation de la température induit un déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de chaleur, c'est-à-dire dans le sens (2) pour une réaction exothermique ; une élévation de température ne favorise pas le grillage de la blende.

3. Considérons le milieu réactionnel, soumis à une pression totale P_e pour laquelle l'équilibre (★) est établi. Les fractions molaires des gaz sont alors notées x_{SO_2} et x_{O_2} , de sorte que les activités de ces gaz valent :

$$a_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} \times \frac{P_e}{P_0} \text{ et } a_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \times \frac{P_e}{P_0}$$

où $P_0 = 1$ bar désigne la pression standard.

Dans cet état d'équilibre, l'affinité chimique du système vaut :

$$\mathcal{A}_e(T) = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q_e$$

où $\Delta_r G^0(T)$ est l'enthalpie libre standard de la réaction (★) et Q_e son quotient de réaction à l'équilibre, dans lequel les activités a_{PbO} et a_{PbS} des phases solides non miscibles valent 1 :

$$Q_e = \frac{a_{\text{PbO}}^2 \times a_{\text{SO}_2}^2}{a_{\text{PbS}}^2 \times a_{\text{O}_2}^3} = \frac{x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{O}_2}^3} \times \frac{P_0}{P_e}$$

d'où

$$\boxed{\mathcal{A}_e(T) = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left(\frac{x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{O}_2}^3} \right) - RT \ln \left(\frac{P_0}{P_e} \right)}$$

Or, l'équilibre étant établi :

$$\boxed{\mathcal{A}_e(T) = 0}$$

d'où :

$$-\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left(\frac{x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{O}_2}^3} \right) = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_e} \right) \quad (**)$$

Réalisons, à partir de cet état, une rupture d'équilibre : la composition du milieu réactionnel n'étant pas modifiée (x_{SO_2} et x_{O_2} conservent les valeurs précédentes), la pression totale est portée à une valeur P et la température est maintenue à la valeur T . Dans ce cas, le quotient de réaction devient :

$$Q = \frac{x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{O}_2}^3} \times \frac{P_0}{P}$$

de sorte que l'affinité chimique du milieu devient :

$$\mathcal{A}(T) = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left(\frac{x_{\text{SO}_2}^2}{x_{\text{O}_2}^3} \right) - RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

c'est-à-dire, compte-tenu du résultat (**):

$$\mathcal{A}(T) = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_e} \right) - RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

d'où :

$$\boxed{\mathcal{A}(T) = RT \ln \left(\frac{P}{P_e} \right)}$$

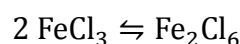
De fait, si la pression est augmentée par rapport à celle d'équilibre :

$$\boxed{P > P_e \Rightarrow \mathcal{A}(T) > 0}$$

l'équilibre est rompu : la réaction évolue dans le sens (1) de la formation de PbO . Il s'agit, à nouveau, d'une manifestation de la loi de modération des équilibres : une augmentation de pression induit un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz (c'est-à-dire vers la formation de SO_2) afin que la pression du milieu soit diminuée.

EXERCICE 2

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 , de constante K^0 à température donnée T :



On mesure, à deux températures : $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$ et sous la pression standard P_0 , la densité du mélange gazeux. On obtient respectivement $d_1 = 10,5$ et $d_2 = 9,6$.

On appelle α le taux de disparition de FeCl_3 à l'équilibre. On rappelle que α est le rapport de la quantité de FeCl_3 qui a réagi, sur la quantité initiale de FeCl_3 , seul dans le réacteur.

On rappelle que la densité d'un mélange gazeux est donnée par la formule : $d = \frac{M}{29}$, où M est la masse molaire du mélange gazeux (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 29 étant approximativement la masse molaire de l'air en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Montrer que : $d = \frac{5,6}{1-\alpha}$.
2. Calculer α_1 à 700 K et α_2 à 800 K.
3. Donner l'expression littérale de la constante $K^0(T)$ en fonction des pressions partielles à l'équilibre en FeCl_3 et Fe_2Cl_6 , puis en fonction de α .
4. Calculer la constante $K^0(T)$ aux deux températures.
5. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r H^0$, en la supposant indépendante de la température. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
6. On suppose, de même, que $\Delta_r S^0$ est indépendant de la température. Calculer $\Delta_r S^0$. Pourrait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^0$ a priori ?
7. Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur l'équilibre ? Justifier.

Données :

- Masses molaires : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

1. Soit n_0 le nombre initial de moles de FeCl_3 , parmi lesquelles n_r ont réagi. Par définition :

$$\alpha = \frac{n_r}{n_0} \Rightarrow n_r = \alpha n_0$$

C'est pourquoi le bilan de la réaction s'écrit :

$2 \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_6$	
n_0	0
$n_0(1 - \alpha)$	$\frac{n_0\alpha}{2}$

La masse molaire de FeCl_3 valant $M_{\text{FeCl}_3} = 162,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de Fe_2Cl_6 étant double, la masse totale du milieu réactionnel vaut :

$$m = n_0(1 - \alpha) + \frac{n_0\alpha}{2} \times 2M_{\text{FeCl}_3} = n_0 \times M_{\text{FeCl}_3}$$

tandis que le mélange contient un nombre total de moles :

$$n_t = n_0(1 - \alpha) + \frac{n_0\alpha}{2} = n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$$

Ce faisant, la masse molaire du mélange gazeux est définie par :

$$M = \frac{m}{n_t} = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{1 - \frac{\alpha}{2}}$$

ce qui lui confère la densité :

$$d = \frac{M}{29} = \frac{162,5}{29} \times \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2}}$$

d'où :

$$d = \frac{5,6}{1 - \frac{\alpha}{2}}$$

2. De cette relation, il ressort que :

$$d - \frac{\alpha d}{2} = 5,6 \Rightarrow \frac{\alpha d}{2} = d - 5,6 \Rightarrow \alpha = 2 \times \left(1 - \frac{5,6}{d}\right)$$

en raison de quoi :

$$d_1 = 10,5$$

d'où :

$$\alpha_1 = 0,93 \text{ à } T_1 = 700 \text{ K}$$

et

$$d_2 = 9,6$$

d'où :

$$\alpha_2 = 0,83 \text{ à } T_2 = 800 \text{ K}$$

3. Soient P_{FeCl_3} et $P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}$ les pressions partielles de FeCl_3 et de Fe_2Cl_6 respectivement et soit $P_0 = 1 \text{ bar}$ la pression standard. Les activités de ces deux gaz valent alors :

$$a_{\text{FeCl}_3} = \frac{P_{\text{FeCl}_3}}{P_0} \text{ et } a_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{P_0}$$

auquel cas la loi d'action des masses stipule que :

$$K^0(T) = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{a_{\text{FeCl}_3}^2} = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times P_0}{P_{\text{FeCl}_3}^2} \quad (*)$$

Le milieu réactionnel étant maintenu à la pression P_0 , il s'ensuit que :

$$P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_t} P_0 = \frac{\frac{n_0 \alpha}{2}}{n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} P_0 = \frac{\alpha}{2 - \alpha} P_0$$

et :

$$P_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_t} P_0 = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} P_0 = \frac{2(1 - \alpha)}{2 - \alpha} P_0$$

Auquel cas la relation (*) devient :

$$K^0(T) = \left(\frac{\alpha}{2 - \alpha}\right) \times P_0^2 \times \frac{(2 - \alpha)^2}{4P_0^2 \times (1 - \alpha)^2}$$

d'où :

$$\boxed{K^0(T) = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4(1 - \alpha)^2}}$$

4. Aux températures $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$, la constante K^0 prend les valeurs respectives :

$$K^0(T_1) = \frac{\alpha_1(2 - \alpha_1)}{4(1 - \alpha_1)^2} = \frac{0,93 \times 1,07}{4 \times (0,07)^2}$$

soit :

$$\boxed{K^0(T_1) = 50,8}$$

et :

$$K^0(T_2) = \frac{\alpha_2(2 - \alpha_2)}{4(1 - \alpha_2)^2} = \frac{0,83 \times 1,17}{4 \times (0,17)^2}$$

soit :

$$\boxed{K^0(T_2) = 8,4}$$

5. En notant $K^0(T_1) = K_1^0$ et $K^0(T_2) = K_2^0$, la loi de VAN T'HOFF précise que :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

d'où :

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} d(\ln K^0) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

d'où :

$$\ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

soit :

$$\boxed{\Delta_r H^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right)}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^0 = \frac{8,314 \times 700 \times 800}{800 - 700} \times \ln \left(\frac{8,4}{50,8} \right)$$

d'où :

$$\boxed{\Delta_r H^0 = -84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Le signe négatif trouvé pour $\Delta_r H^0$ montre que la réaction est exothermique.

6. A une température T donnée, l'enthalpie libre standard vaut :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0$$

soit :

$$\Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r G^0(T)}{T}$$

Notamment, pour $T = T_1 = 700 \text{ K}$, $\Delta_r G^0(T_1)$ est lié à la constante K_1^0 par la loi :

$$\Delta_r G^0(T_1) = -RT_1 \ln K_1^0$$

d'où :

$$\Delta_r S^0(T_1) = \frac{\Delta_r H^0(T_1)}{T_1} + R \ln K_1^0$$

$$\Delta_r S^0(T_1) = -\frac{84 \cdot 10^3}{700} + 8,314 \times \ln(50,8)$$

d'où :

$$\Delta_r S^0(T_1) = -87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La somme des coefficients stœchiométriques algébriques de l'équilibre ($2 \text{ FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_6$) :

$$\sum_i \nu_i = 1 - 2 = -1$$

présente heureusement le même signe que $\Delta_r S^0(T_1)$, la réaction étant effectuée en phase gazeuse.

7. La loi de VAN T'HOFF :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$$

car

$$\Delta_r H^0 = cte < 0$$

montre qu'une augmentation de température provoque une diminution de $K^0(T)$; la température n'est pas un facteur favorable à la dimérisation du chlorure de fer (III).

