

# Grandeurs de réaction

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-07

## Question de cours :

Principe de l'hydrodistillation. Vous vous appuyerez sur un exemple concret (vu en TP par exemple).

## Exercice 1.A : Le soufre à l'état gazeux

Le soufre à l'état gazeux est sous forme  $S_m$ . Pour déterminer la valeur de  $m$ , on considère l'équilibre de dissociation de la molécule de sulfure de dihydrogène  $H_2S$  en  $S_m$  et  $H_2$ , en phase gazeuse. À ma température  $T = 1362$  K, l'équilibre est atteint sous une pression totale de 1.00 bar à partir de  $H_2S$  pur, la pression partielle de dihydrogène est alors de 0.235 bar, le taux de dissociation du sulfure d'hydrogène est de 26.5 %.

- 1 Écrire l'équilibre relatif à la dissociation du sulfure d'hydrogène avec  $\nu_{H_2S} = -1$ .
- 2 Déterminer la valeur numérique de  $m$ .
- 3 Déterminer la constante d'équilibre  $K^o$  à la température considérée

## Exercice 2.A : Etude de la synthèse de l'ammoniac (inspiré de CCP TSI 2013)

L'ammoniac  $NH_3(g)$  est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes.

La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

### Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch.

- 1 Dans le procédé Haber-Bosch, justifier le fait que le fer soit finement divisé et déposé sur un support de silice et d'alumine.
- 2 Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous sa variété  $\alpha$  dans laquelle il cristallise selon une structure cubique centrée. Faire une représentation en perspective de la maille permettant de décrire cette structure.

### Détermination de la constante d'équilibre à 450 °C.

Afin de calculer le rendement de la synthèse, il est d'abord nécessaire de déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

- 3 À 723 K, l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac vaut  $-114.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Quelle caractéristique de la réaction peut être déduite de cette valeur ?
- 4 À 723 K, on a  $\Delta_r S^\circ = -245.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Justifier simplement le signe de l'entropie standard de réaction.
- 5 Les tables donnent les valeurs des deux grandeurs précédentes à 298 K. Indiquer, par exemple, quelle relation lie l'entropie standard de réaction à 723 K et l'entropie standard de réaction à 298 K.
- 6 Déterminer, à 723 K, la valeur de la constante d'équilibre  $K_r^\circ$  de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

### Détermination du rendement de synthèse.

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale  $P$  de 300 bar et à une température  $T$  de 723 K.

- 7 Relier la constante d'équilibre  $K_r^\circ$  aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
- 8 Relier la constante d'équilibre  $K_r^\circ$  aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.
- 9 En réalisant un tableau d'avancement (on notera  $n_0$  la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et de l'avancement  $\xi$  de la réaction.
- 10 On définit le rendement  $\rho$  de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement  $\rho$  de la synthèse en fonction de  $n_0$  et  $\xi$ .
- 11 En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et  $\rho$ .
- 12 Montrer alors que la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K_r^\circ = \frac{16 \cdot \rho^2 (2 - \rho)^2 (P^\circ)^2}{27 \cdot (1 - \rho)^4 P^2} \quad (2)$$

- 13 Calculer la valeur du rendement  $\rho$  dans les conditions de la synthèse.

### Commentaires sur les conditions de la synthèse

- 14 Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier. Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?
- 15 Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.
- 16 La synthèse industrielle s'effectue à 450 °C, une température relativement élevée. Quelle peut être, à votre avis, la raison de ce choix ?

# Grandeurs de réaction

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

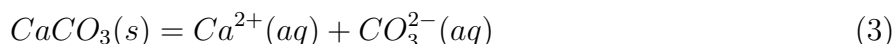
2018-11-07

## Question de cours :

Grandeurs de réaction : origine et expression.

## Exercice 1.B : Solubilité de la calcite

Soit la réaction :



- 1 À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à 298 K.
- 2 En déduire le produit de solubilité de la calcite.

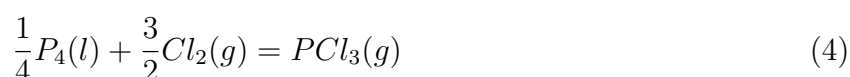
**Données :** À  $T = 298$  K : Les espèces sont des solutés dans le solvant eau.

Espèces chimiques	$CaCO_3(s)$	$Ca^{2+}(aq)$	$CO_3^{2-}(aq)$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-1128.8	-553.5	-527.9

## Exercice 2.B : Etude d'équilibres chimiques (inspiré de CCP PSI 2013)

L'oxychlorure de phosphore est un agent de chloration utilisé en chimie organique et un des points de départ potentiels pour la synthèse de l'acide phosphorique. La fabrication de l'oxychlorure de phosphore se réalise en deux étapes : préparation du  $PCl_3$ , puis son oxydation en  $POCl_3$ .

La réaction entre le phosphore liquide et le dichlore gazeux est réalisé en continu en proportion stoechiométrique, à la pression ( $P^\circ = 1$  bar) maintenue constante, dans un réacteur équipé d'une double enveloppe, connecté à un échangeur thermique. Le réacteur est préalablement alimenté en  $PCl_3$  liquide (provenant d'une fabrication antérieure) afin de garantir l'immersion du phosphore liquide. Le phosphore, introduit dans le fond du réacteur, se dissout progressivement dans la couche de  $PCl_3$  le surmontant. Le dichlore, préalablement stocké sous pression à basse température, est réchauffé puis détendu avant introduit dans le réacteur par une rampe de pulvérisation. Une régulation thermique maintient au sein du réacteur une température de 453 K, pour que se réalise la réaction :



- 1 Exprimer, puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction associés à (4) en supposant ces grandeurs indépendantes de la température. (L'état standard de référence de l'élément phosphore est  $P_4(s)$ ).

- 2 Ecrire la loi de variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^o$  en fonction de la température ; en déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_1^o$  à 453 K.
- 3 Justifier la température de travail, la présence d'une double enveloppe pour le réacteur, ainsi que la nécessité d'une régulation thermique.
- 4 Evaluer les débits massiques de phosphore et de dichlore nécessaires à la production d'une tonne de  $PCl_3$  par heure.

Dès sa formation,  $PCl_3$  réagit avec le dichlore pour donner simultanément du pentachlorure de phosphore  $PCl_5$ , selon la réaction :



pour laquelle l'affinité chimique standard s'écrit, en fonction de la température, sous la forme suivante :

$$A_2^o(T) = 88 - 1.17 \cdot T \text{ en kJ mol}^{-1} \quad (6)$$

- 5 Établir l'ensemble des paramètres intensifs permettant de déterminer l'état d'équilibre associé à la réaction (5). Écrire, à l'équilibre, les relations liant ces différents paramètres. En déduire le nombre de paramètres intensifs indépendants à l'équilibre.
  - 6 Décrire l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur le déplacement d'équilibre (5).
  - 7 Examiner, en utilisant l'affinité chimique, l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur le déplacement de l'équilibre (5).
  - 8 Déterminer, dans le cas d'un mélange équimolaire de  $PCl_3$  et de  $Cl_2$  (1 mol par exemple), la fraction molaire en  $PCl_5$  à l'équilibre, ainsi que les pressions partielles des différents gazs.
- L'équilibre est déplacé vers la droite par un ajout de dichlore gazeux.
- 9 Écrire la réaction du phosphore liquide avec  $PCl_5$  formé.
  - 10 Dresser le bilan des quatre questions précédentes afin d'optimiser la production de  $PCl_3$ , en minimisant celle de  $PCl_5$ .

Une colonne dite colonne de rectification (qui pourrait être comparée à une colonne de distillation) surmonte le réacteur, récupérant le mélange gazeux  $PCl_3 + PCl_5$ .

- 11 Proposer un mode de séparation des deux gazs. Préciser le mode de récupération de chacun d'eux.

La réaction d'oxydation de  $PCl_3$  s'effectue à pression atmosphérique dans un réacteur cylindrique analogue à celui précédemment présenté ;  $PCl_3$  est introduit en continu sous forme liquide et le dioxygène gazeux est injecté à la base. Le réacteur est régulé autour d'une température de 323 K.

### Données :

- $R = 8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Numéro atomique et masses molaires

Élément ou Composé	Oxygène	Phosphore	Chlore	Trichlorure de phosphore
Symbole	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	$PCl_3$
Numéro atomique <i>Z</i>	8	15	17	—
Mass atomique molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	16.0	31.0	35.5	137.5

- Température de changement d'état

Composé	$P_4$	$PCl_3$	$PCl_5$	$POCl_3$
Température de fusion (K)	317	179		275
Température d'ébullition (K)	553	349		378
Température de sublimation (K)			434	

- Données thermodynamique à 298 K

Composé	$Cl_2(g)$	$O_2(g)$	$P_4(l)$	$P_4(g)$	$PCl_3(l)$	$PCl_3(g)$	$POCl_3(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	0.0	0.0	46.5	58.9	-320	-287	-375
$S^\circ$ (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	223.1	205.0	144.4	279.8	217.1	311.8	364.6

# Grandeurs de réaction

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-07

## Question de cours :

Démonstration de la loi d'action des masses.

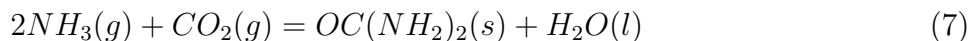
## Exercice 1.C : Synthèse de l'urée (inspiré de Mines-Ponts 2016)

L'urée est un composé organique de formule  $(NH_2)_2CO$ . L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C. L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de  $10 \text{ mol L}^{-1}$  en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

- 1 Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.
- 2 Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.
- 3 Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.
- 4 Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur  $\Delta_f H^\circ(uree(s)) = -333.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

L'urée est produite à partir d'ammoniac ( $NH_3$ ) et de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ( $NH_2COONH_4$ ) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

La réaction de formation de l'urée s'écrit :



- 5 Calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  à 298 K et commenter le signe obtenu.
- 6 Calculer l'entropie standard de la réaction  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K; 350K].

- 7 Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de  $\Delta_r G^\circ$ . En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50 °C. Déterminer la température d'inversion  $T_i$ , c'est-à-dire la température pour laquelle  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ .

- 8 Comment varie la constante de réaction en fonction de la température? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.
- 9 Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K.

- 10 Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction  $\xi_e$  et de la pression totale  $P_{tot}$  à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90 % (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

**Données :**

Composé	$C(s)$	$uree(s)$
$\Delta_{sub}H^o$ (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	720	110

Liaison	$H-H$	$C-N$	$N-H$	$C=O$	$O=O$	$N \equiv N$
$D$ (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	431	293	389	735	494	946

Composé	$NH_3(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$ure(s)$
$\Delta_f H^o$ (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-46.1	-393.5	-285.8	-333.2
$S^o$ (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	192.3	213.6	69.9	104.6

## Exercice 2.C : Frittage du nickel (inspiré de Centrale Supélec PC 2013)

Les matériaux frittés à base de nickel ont des applications commerciales importantes grâce à leur résistance à la corrosion et à leur propriétés mécaniques à basse et haute température. Le frittage est un procédé pyrometallurgique qui consiste, par chauffage d'une poudre (sans toutefois la mener jusqu'à la fusion), à souder les grains entre eux, assurant ainsi la cohésion de la pièce obtenue. Le choix de l'atmosphère dans laquelle le frittage est réalisé se fait de sorte à éviter toute oxydation (dans le cas d'un métal ou d'un alliage) ou réduction (dans le cas d'un oxyde ou carbonate). Le frittage du nickel et de ses alliages est réalisé dans une atmosphère contenant les gaz  $CO(g)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $H_2(g)$  et  $H_2O(g)$ .

- 1 Quelles espèces présentes dans l'atmosphère de frittage sont susceptibles d'oxyder le nickel? Écrire les équations des réactions correspondantes, ramenées à 1 mole de nickel, et établir l'expression de l'enthalpie libre standard associée à ces réactions. L'oxyde de nickel susceptible de se former est solide et la formation de carbone  $C(s)$  n'est pas envisagée.
- 2 À  $1000^\circ\text{C}$ , à quelle condition sur les rapports  $\frac{p(H_2)}{p(H_2O)}$  et  $\frac{p(CO)}{p(CO_2)}$  peut-on éviter l'oxydation du nickel lors de l'opération de frittage?

**Données :**

$$2Ni + O_2 = 2NiO(s) \quad \Delta_r G_1^o(T) = -479.4 + 189 \cdot 10^{-3}T \text{ (en } \text{kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(g) \quad \Delta_r G_2^o(T) = -483.6 + 88.8 \cdot 10^{-3}T \text{ (en } \text{kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (9)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2(g) \quad \Delta_r G_3^o(T) = 566.0 + 173 \cdot 10^{-3}T \text{ (en } \text{kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (10)$$