Deuxième problème : chimie

Bref extrait du concours CCP MP 2003

PARTIE IIIB – Préparation du blanc de zinc.

1. Équilibrer l'équation de réaction. $\mathrm{ZnS_{(s)}} + \frac{3}{2}\mathrm{O_{2(g)}} = \mathrm{ZnO_{(s)}} + \mathrm{SO_{2(g)}}$

2. La réaction est-elle favorisée dans le sens de formation de ZnO et SO_2 à $T = 298$ K ?

Je ne vois pas d'autre façon de répondre à cette question que de répondre d'abord à la question 3. En effet, il s'agit de calculer la constante d'équilibre à la température de 298 K, ce qui suppose de calculer l'enthalpie libre de réaction.

3. Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K ?

Selon la loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0_{\mathrm{ZnO(s)}} + \Delta_f H^0_{\mathrm{SO_2(g)}} - \Delta_f H^0_{\mathrm{ZnS(s)}} = -455,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2(suite). Nous avons également : $\Delta_r S^0 = S^0_{\mathrm{ZnO(s)}} + S^0_{\mathrm{SO_2(g)}} - S^0_{\mathrm{ZnS(s)}} - \frac{3}{2} S^0_{\mathrm{O_2(g)}} = -72,71 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

et, par conséquent : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -433,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous en déduisons la valeur de la constante d'équilibre : $K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 1,3\times10^{76}$. À la température de 298 K, la réaction de formation de ZnO et SO_2 est donc totale. Il peut cependant se poser des problèmes de cinétique.

4. Grandeurs de réaction à 1000 K. Appliquons la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = C^0_{pm\,\mathrm{ZnO(s)}} + C^0_{pm\,\mathrm{SO_2(g)}} - C^0_{pm\,\mathrm{ZnS(s)}} - \frac{3}{2} C^0_{pm\,\mathrm{O_2(g)}} = 0,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Nous en déduisons : $\Delta_r H^0(1000\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \times (1000\text{ K} - 298\text{ K}) = -455,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} \Rightarrow \Delta_r S^0(1000\text{ K}) = \Delta_r S^0(298\text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \times \ln\frac{1000\text{ K}}{298\text{ K}} = -72,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Soit, finalement : $\Delta_r G^0(1000\text{ K}) = \Delta_r H^0(1000\text{ K}) - (1000\text{ K})\times\Delta_r S^0(1000\text{ K}) = -383,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5. La réaction est-elle totale ?

$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 1,1\times10^{20}$ à 1000 K. La réaction peut encore être considérée comme totale.

6. L'énergie libérée permet-elle d'atteindre 1000 K ?

La chaleur dégagée par la réaction chimique isobare a pour expression :

$$Q = \Delta H = \xi\,\Delta_r H = -455,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'énergie nécessaire pour élever la température des réactifs à 1000 K se calcule en considérant qu'il y a quatre mole de diazote pour une mole de dioxygène dans l'air.

$$Q' = \xi\left(C^0_{pm\,\mathrm{ZnS(s)}} + \frac{3}{2}C^0_{pm\,\mathrm{O_2(g)}} + 6C^0_{pm\,\mathrm{N_2(g)}}\right)\Delta T = 194,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < Q$$

La chaleur de réaction dégagée par la combustion est donc largement suffisante pour élever les réactifs à la température de 1000 K.

7. Température T_e de la réaction auto-entretenue.

$$\Delta_r H(298\text{ K}) = \left(C^0_{pm\,\mathrm{ZnS(s)}} + \frac{3}{2}C^0_{pm\,\mathrm{O_2(g)}} + 6C^0_{pm\,\mathrm{N_2(g)}}\right)(T_e - 298\text{ K}) \text{ soit } T_e = 1945 \text{ K, soit } 1672\ ^\circ\text{C}$$

Remarque : cette température est inférieure aux températures de sublimation des phases solides données en annexe, 1800°C pour ZnO et 1850°C pour ZnS.