Équilibres chimiques

Extrait du programme de TSI1

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. **La transformation de la matière**	
Transformation chimique. Réaction chimique : équation de réaction, avancement, constante thermodynamique d'équilibre.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
Evolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une réaction chimique unique : activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	**Déterminer une constante d'équilibre.** Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens d'évolution spontané d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Extrait du programme de TSI2

La partie **1** traite de la thermodynamique de la transformation chimique. Le but de cette partie est double : d'une part aborder les transferts thermiques d'un système engagé dans une transformation chimique, et d'autre part utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique.

Les grandeurs standard de réaction sont introduites. On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. D'une part, le calcul de ces grandeurs à 298 K à partir de tables de données thermodynamiques rend possible une estimation du transfert thermique d'un système engagé dans une transformation physico-chimique qui peut être confrontée à l'expérience.

Le critère d'évolution spontanée d'un système chimique se fait par comparaison entre la constante thermodynamique d'équilibre et le quotient de réaction, sans que celui-ci soit relié au deuxième principe. La variation de la constante d'équilibre avec la température est décrite par la loi de Van't Hoff.

Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. L'étude de tout ou partie d'une unité de synthèse industrielle est conduite à l'aide d'une approche documentaire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. **Équilibres chimiques**	
1.1. **Application du premier principe à la transformation chimique**	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.	Calculer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.

Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi\ \Delta_r H°$) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique.	Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. **Mettre en oeuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.**
1.2. **Equilibre chimique**	
Constante d'équilibre : $K°(T) = Q_{r,éq}$ Relation de Van't Hoff.	Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction à partir de la loi de variation de K°(T) avec la température, la relation de Van't Hoff étant fournie. **Mettre une oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.**
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Déplacement de l'équilibre chimique : influence d'une variation de température à pression constante. Influence d'une variation de la pression à température constante.	Utiliser les lois de modération qualitatives de Le Châtelier et comparer K°(T) fourni et Q_r pour en déduire le sens d'évolution spontanée du système.
Optimisation d'un procédé chimique : • par modification de la valeur de K° ; • par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et la manière dont il faut les faire évoluer pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. **Approche documentaire :** à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.

Formation expérimentale

Nature et méthodes	Capacités exigibles
5. **Chimie**	
Effectuer des bilans d'énergie	Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.

Sommaire

1 Application du premier principe à la transformation chimique
- **1.1 Etat standard**
- **1.2 Grandeurs molaires**
- **1.3 Enthalpie standard de réaction**
- **1.4 Enthalpie standard de formation**
- **1.5 Calculs d'enthalpie standard de réaction**
- **1.6 Effets thermiques pour une transformation isobare**

2 Equilibres chimiques
- **2.1 Constante d'équilibre thermodynamique**
- **2.2 Etat final d'un système**
- **2.3 Lois de déplacement des équilibres**
- **2.4 Optimisation d'un procédé chimique : synthèse de l'ammoniac**

3 Effets thermiques d'une transformation chimique

4 Détermination de constantes d'équilibres en solution aqueuse

5 Questions de cours

1) Définir l'état standard et l'état standard de référence d'un constituant chimique.

2) Définir l'enthalpie molaire partielle standard du constituant A_i d'un mélange de N constituants. Donner l'identité d'Euler pour l'enthalpie. Relier la variation d'enthalpie d'un mélange de N constituants à la capacité thermique molaire standard à pression constante de chacun des constituants.

3) Définir l'enthalpie standard de réaction (on donnera deux expressions).

4) Définir l'enthalpie standard de formation. Donner la valeur de l'enthalpie standard de formation de corps simples.

5) Donner la loi de Hess. Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?

6) Comment peut-on relier le transfert thermique qui s'effectue lors d'une réaction chimique à l'enthalpie standard de réaction lors d'une transformation isotherme et isobare ? Que peut-on dire si la transformation est adiabatique et isobare ? Comment qualifier une réaction chimique en fonction du signe de son enthalpie standard de réaction ?

7) Définir la constante d'équilibre d'une réaction chimique. La relier au quotient de réaction.

8) Donner l'activité d'un gaz parfait, d'une phase condensée dans un mélange, du solvant et des solutés d'une solution aqueuse.

9) Soit un système (3) combinaison des équations-bilans des équilibres (1) et (2) selon $(3) = q \times (1) + r \times (2)$. Comment relier les constantes d'équilibres de chacune des réactions ?

10) Donner la relation isobare de Van't Hoff. Si l'enthalpie standard de réaction est constante, l'intégrer entre deux températures T_1 et T_2. Qu'appelle-t-on température d'inversion ?

11) Que nous dit le principe de modération de Le Chatelier ?

12) Donner la loi de Van't Hoff et l'expliquer.

13) Donner la loi de Le Chatelier et l'expliquer.

6 Exercices

6.1 Application du premier principe à la transformation chimique

6.1.1 Avancement final de réaction

Soit la synthèse de l'eau : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

Cette réaction est quasi-totale à 1000°C.

1) On part à l'état initial d'un mélange équimolaire de dihydrogène et de dioxygène. En déduire l'avancement final de réaction ξ_f .

2) Même question si l'on part d'un mélange équimolaire de dihydrogène et d'air.

6.1.2 Equilibre de Boudouard

$C_{graphite} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)} \quad \Delta_f H^0\left(CO_{2(g)}\right) = -393,5 kJ.mol^{-1} \quad \Delta_f H^0\left(CO_{(g)}\right) = -110,5 kJ.mol^{-1}$

Calculer pour l'équilibre de Boudouard (sens 1) l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0$

Préciser son caractère exo ou endothermique.

6.1.3 Synthèse de l'eau

Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique, selon la réaction :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} \quad \Delta_r H^0(298K) = -570,4 kJ.mol^{-1}$$

Donnée : $M(H_2O) = 18 g.mol^{-1}$

6.1.4 Température initiale et température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse sous pression constante de 10^5 Pa :

$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 = 2NO + 3H_2O$$

On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300K : $\Delta_r H^0(300K) = -460,2 kJ.mol^{-1}$. La réaction est supposée totale.

On introduit à la température T_1, inférieur à 300 K, 2 moles d'ammoniac, 2,5 moles de dioxygène et 10 moles de diazote (composition de l'air).

Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1300 K. On suppose que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données :

	O_2, N_2, NO	H_2O	NH_3
Capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ en $J.mol^{-1}.K^{-1}$	27,2	34,3	28

6.1.5 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme

Une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction démarre à $T = 700\ K$ sous une pression de 1 bar :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Données à 298 K:

	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$N_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C^0_{p,m}$ en J.K^{-1}.mol^{-1}	39,9	29,4	50,7	29,1

1) Calculer à 298 K l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298)$.

Pour les questions suivantes, on se place dans le cadre de l'approximation d'Elligham.

2) On part de 10 moles de SO_2, 10 moles de O_2, 40 moles de N_2. On obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3. Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

3) En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

6.1.6 Décomposition de l'hydrazine (e3a MP 2015)

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisé seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussé est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux : $3N_2H_{4(l)} \rightarrow 4NH_{3(g)} + N_{2(g)}$

1) Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.

2) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.

3) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

4) Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{N_2H_4}$, $\rho_{N_2H_4}$, V_0 et $\Delta_r H^0$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1L$.

5) En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement(nécessitant une énergie $E = 24MJ$) d'un satellite sur son orbite.

Données : à 298 K

	$NH_{3(g)}$	$N_2H_{4(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-46,2	50,6
Masse molaire en g.mol^{-1}		32
Masse volumique en kg.L^{-1}		1

6.2 Equilibres chimiques

6.2.1 Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5, selon l'équation-bilan :

$$PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

A 190°C, $K^0 = 0,240$ pour cet équilibre. A 190°C, du pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

6.2.2 Synthèse du méthanol

Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

La réaction se fait à $T = 309°C$, sous $P = 167bar$, à partir d'une mole de CO et de deux moles de dihydrogène. Etablir l'expression donnant la constante d'équilibre si $\xi_{eq} = 0,50\ mol$.

6.2.3 Variation de la constante d'équilibre avec la température

On a l'équilibre : $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \quad K^0(320K) = 0,674$

Sur l'intervalle $[300K;320K]$, l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante : $\Delta_r H^0 = 57,0\ kJ.mol^{-1}$

Déterminer $K^0(300K)$.

6.2.4 Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane : $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$

On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

$T(K)$	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760

1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer l'enthalpie standard de la réaction. Calculer la température d'inversion.

2) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre α, T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.
Application numérique à $T = 1000K$ et $P = 10bar$

6.2.5 Prévision du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène : $4CuO_{(s)} \rightleftarrows 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$

On donne K^0 supposé indépendant de T : $K^0 = 0{,}1218$

Dans un récipient de volume $V = 10L$, maintenu à $T = 1273K$, on place : 0,1 mol de CuO, 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2.

1) Calculer numériquement le quotient réactionnel initial Q_r dans les 2 cas suivants : $n = 0{,}01$ et $n = 0{,}02$.

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.

2) Déterminer dans les deux cas ξ_e puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

6.2.6 Influence de T et P

1) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux :

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2 \quad \Delta_r H^0 = 113kJ.mol^{-1}$$

2) A 97°C, le taux de dissociation α de NO_2 est de 1% sous $P = 1bar$. Calculer K^0. Pour quelle pression, à 27°C, a-t-on un taux de dissociation de 99% ? Pour quelle température, sous $P = 1bar$, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?