

# Équilibres chimiques

## Extrait du programme de TSI1

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>1. La transformation de la matière</b>	
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.	<b>Déterminer une constante d'équilibre.</b> 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
<b>1. Équilibres chimiques</b>	
<b>1.1. Application du premier principe à la transformation chimique</b>	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.  Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ ) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique.	Calculer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.  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. <b>Mettre en oeuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.</b>

1.2. Equilibre chimique	
<p>Constante d'équilibre : <math>K^\circ(T) = Q_{r, \text{éq}}</math></p> <p>Relation de Van't Hoff.</p>	<p>Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.</p> <p>Déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction à partir de la loi de variation de <math>K^\circ(T)</math> avec la température, la relation de Van't Hoff étant fournie.</p> <p><b>Mettre une oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</b></p>
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.
<p>Déplacement de l'équilibre chimique : influence d'une variation de température à pression constante.</p> <p>Influence d'une variation de la pression à température constante.</p>	Utiliser les lois de modération qualitatives de Le Châtelier et comparer $K^\circ(T)$ fourni et $Q_r$ pour en déduire le sens d'évolution spontanée du système.
<p>Optimisation d'un procédé chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• par modification de la valeur de <math>K^\circ</math> ;</li> <li>• par modification de la valeur du quotient réactionnel.</li> </ul>	<p>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.</p> <p><b>Approche documentaire</b> : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

### Formation expérimentale

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

## Sommaire

- 1 Application du premier principe à la transformation chimique**
  - 1.1 Rappel : grandeurs massiques et molaire**
  - 1.2 Etat standard**
  - 1.3 Enthalpie standard de réaction**
  - 1.4 Effets thermiques pour une transformation isobare**
  - 1.5 Enthalpie standard de formation**
  - 1.6 Calculs d'enthalpie standard de réaction**
- 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 Détermination de constantes d'équilibres en solution aqueuse**
- 4 Effets thermiques d'une transformation chimique**
- 5 Approche documentaire : Synthèse du méthanol (à rendre en DM pour le 27/02/2019)**
- 6 Questions de cours**
- 7 Exercices d'application directe du cours**
  - 7.1 Application du premier principe à la transformation chimique**
  - 7.2 Equilibres chimiques**
- 8 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 06/02/2019)**
- 9 Exercices type oral**
  - 9.1 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme**
  - 9.2 Décomposition de l'hydrazine**
  - 9.3 Conversion du méthane**
  - 9.4 Influence de T et P**

## 2 Equilibres chimiques

### 2.4 Optimisation d'un procédé chimique : synthèse de l'ammoniac

On veut ici identifier les paramètres d'influence d'un équilibre pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

On prendra l'exemple de la synthèse d'ammoniac selon la réaction :



où  $T_i$  est la température d'inversion.

Données :

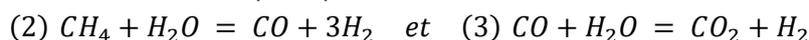
	$N_2$	$H_2$	$NH_3$	$H_2O$	$CO$	$CO_2$
$\Delta_f H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-46,3	-241,8	-110,5	-393,5

L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais.

#### 2.4.1 Production de dihydrogène

La production de dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac s'effectue par reformage du méthane en deux étapes :

- reformage primaire où se déroulent principalement les réactions :



La figure 1 donne l'évolution des constantes d'équilibre de chacune de ces réactions en fonction de la température. Une réaction parasite endothermique dont la température d'inversion est  $T_{i,4} = 921K$  peut aussi se produire, selon : (4)  $CH_4 = C + 2H_2$

En pratique, on travaille à une pression de 25-30 bars. A la fin du reformage primaire, environ 90% du méthane est converti.

- reformage secondaire avec la réaction : (5)  $CH_4 + O_2 = CO + 2H_2O$

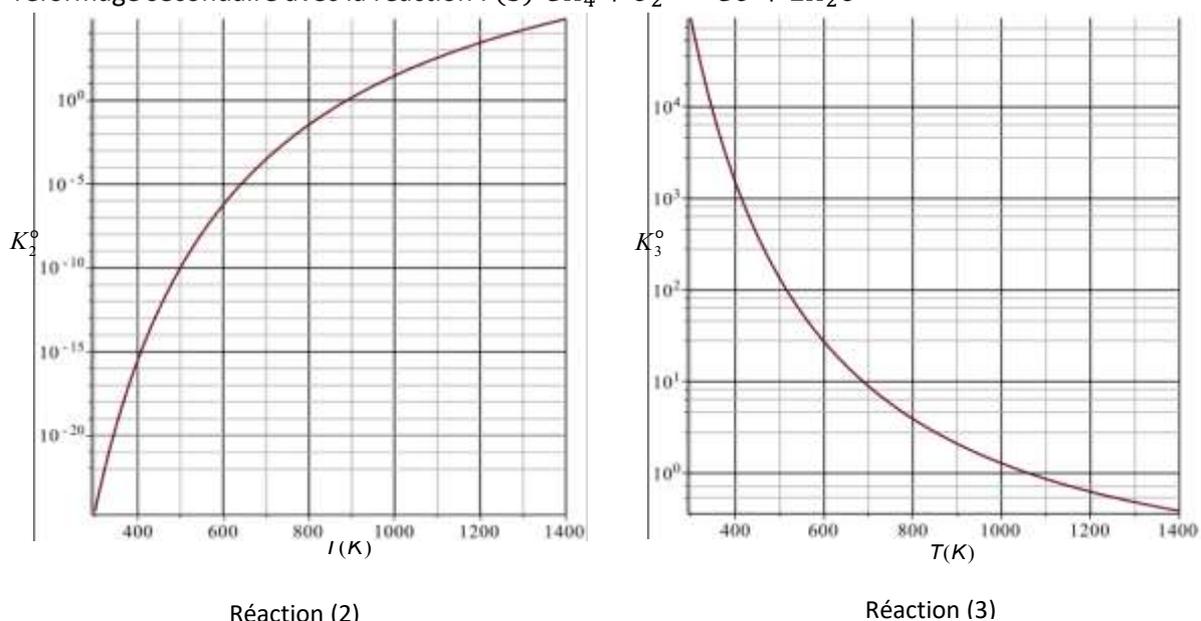


Figure 1. Evolution des constantes d'équilibre des réactions (2) et (3) en fonction de la température

**1)** Proposer, en le justifiant, un ordre de grandeur pour la température de fonctionnement du reformage primaire. Commenter le choix de la pression de travail.

## 2.4.2 Production d'ammoniac

On suppose que les réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques.

Le tableau 1 donne des valeurs du taux de conversion relatif à la réaction (1) en fonction de la température et de la pression.

On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.

	P = 10 bar	P = 100 bar	P = 200 bar	P = 300 bar
T = 200°C	70,8	90,4	93,1	94,4
T = 400°C	13,3	51,5	63,5	69,5
T = 500°C	5,2	31,2	44,3	52,0
T = 700°C	1,2	10,7	18,6	24,6

Tableau 1. Taux de conversion théorique (en %) de la synthèse de  $\text{NH}_3$  pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à P et T.

Sur les graphes suivants (figure 2 et 3), on peut visualiser le compromis de température choisi et l'intérêt de travailler à haute pression.

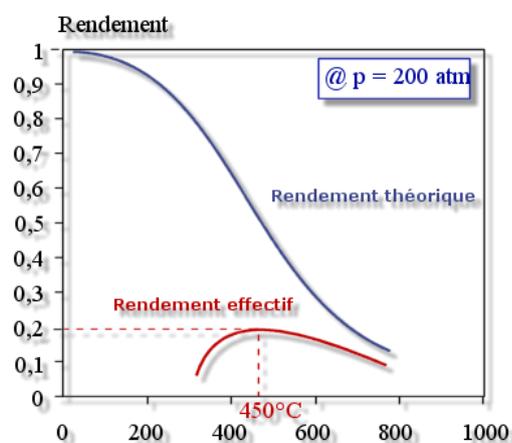


Figure2

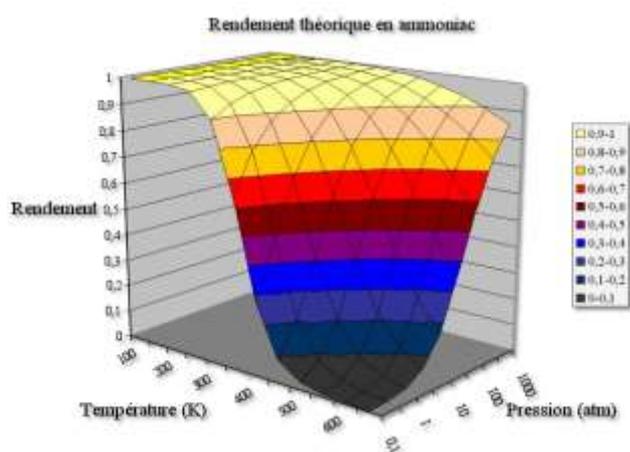


Figure3

- 2) Expliquer la démarche permettant l'obtention du tableau 1 ci-dessus. On pourra relier le taux de conversion  $\alpha$  à T et P en utilisant la constante d'équilibre de la réaction.
- 3) Commenter l'ordre de grandeur de pression choisi pour la synthèse.
- 4) Commenter la température choisie pour la synthèse.
- 5) Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction. Expliquer.

### 3 Détermination de constantes d'équilibres en solution aqueuse

#### 3.1 Objectif

Le but de ce TP est de mesurer des constantes d'équilibre, à l'aide de deux méthodes différentes : pH-métrie, conductimétrie.

#### 3.2 Matériel à disposition

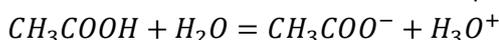
bécher de 100 mL	solution d'acide éthanóique $CH_3COOH$ de concentration
éprouvette graduée de 50 mL	$C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
conductimètre étalonné	Ph-mètre étalonné

#### 3.3 Etude de la solution d'acide éthanóique

Cette étude comporte des questions pour vous aider à définir votre protocole et à déterminer la valeur de la constante d'équilibre recherchée. Vous ne devez donc pas y répondre dans votre compte-rendu tel quel mais utiliser vos réponses pour construire un compte rendu cohérent.

Nous avons à notre disposition une solution d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Ecrire la réaction entre l'acide éthanóique  $CH_3COOH$  avec l'eau  $H_2O$ . A quel type de réaction avons-nous affaire ?



Réaliser un tableau d'avancement de la réaction.

Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  en fonction de la concentration de chacune des espèces présentes à l'équilibre.

Ecrire la relation reliant la constante d'acidité  $K_A$  à  $\xi$ ,  $C$  et  $V$ , volume de la solution.

Exprimer la concentration de chacune des espèces en solution en fonction du  $pH$ .

Ecrire la relation reliant la constante d'acidité  $K_A$  à  $pH$  et  $C$ .

Quels sont les ions présents lors de l'équilibre chimique ?

En déduire l'expression de la conductivité  $\sigma$ .

A l'état d'équilibre, écrire l'expression entre l'avancement  $\xi$  et  $\lambda_{CH_3COO^-}$ ,  $\lambda_{H_3O^+}$ ,  $\sigma$  et le volume  $V$ .

#### 3.4 Détermination pH-métrie

Nous avons à notre disposition une solution d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Verser un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  de cette solution dans un bécher.

En passant par une méthode pH-métrie que l'on précisera, mesurer la constante d'acidité de la solution.

Effectuer un calcul d'incertitudes de type A à partir des valeurs trouvées par les différents groupes.

#### 3.5 Détermination conductimétrie

Nous avons à notre disposition la même solution d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

En passant par une méthode conductimétrie que l'on précisera, mesurer la constante d'acidité de la solution.

Effectuer un calcul d'incertitudes de type A à partir des valeurs trouvées par les différents groupes.

Comparer les résultats obtenus lors des deux manipulations précédentes.

Données :-  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$        $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$        $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$

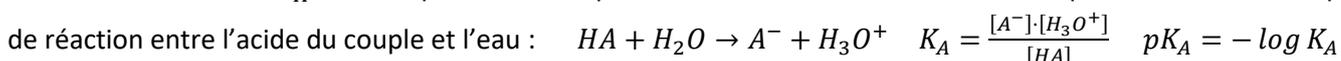
#### 3.6 Rappels

##### 3.6.1 Réactions acido-basiques

Un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. La réaction entre l'acide fort et l'eau est totale.

Un acide faible est un acide dont la réaction avec l'eau est limitée.

La constante d'acidité  $K_A$  d'un couple acido-basique est définie comme la constante d'équilibre associée à l'équation



Le pH est défini à partir de l'activité des ions  $H_3O^+$ , soit en solution diluée :  $pH = -\log[H_3O^+]$

### 3.6.2 Conductimétrie

Une solution ionique (composée d'ions), aussi appelée électrolyte, est conductrice de l'électricité. La mesure conductimétrique permet de mesurer les propriétés conductrices d'une telle solution.

En pratique, on détermine la conductance  $G$  d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée  $S$  et séparées d'une distance  $l$  telle que :  $G = \frac{\sigma S}{l}$  avec  $\sigma$  conductivité de la solution.

La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions qui composent cette solution, ainsi que de leur concentration  $[X_i]$  :  $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ .

### 3.6.3 Incertitudes de type A

$$\overline{pK_A} = \frac{1}{N} \sum_i^N pK_{A,i} = \quad \text{et} \quad \Delta(pK_A) = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N (pK_{A,i} - \overline{pK_A})^2}}{\sqrt{N}} \quad \Rightarrow \quad pK_A = \overline{pK_A} \pm \Delta(pK_A)$$

## 4 Effets thermiques d'une transformation chimique

### 4.1 Objectif

Le but de ce TP est de mesurer une enthalpie standard de réaction, en utilisant un réacteur adiabatique monobare, c'est-à-dire un calorimètre.

### 4.2 Matériel à disposition

Un calorimètre à vase Dewar

Acide chlorhydrique à  $C_a = 1 \text{ mol/L}$

Un thermomètre (-10 à 50°C)

Soude à  $C_b = 1 \text{ mol/L}$

Une éprouvette graduée de 50 mL

Des balances de précision

### 4.3 Réaction acido-basique

On s'intéresse à la réaction acide-base :  $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

On donne : Enthalpie standard de la réaction acido-basique à 298 K :  $\Delta_r H^\circ = -57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Préciser son caractère exo- ou endothermique. Comment évoluera la température à l'intérieur du calorimètre ?

*Il s'agit d'une réaction exothermique. L'ajout de base dans une solution d'acide produit un échauffement.*

Effectuer un bilan enthalpique. Donner l'expression de l'enthalpie standard de réaction à température ambiante  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de l'avancement de la réaction  $\xi_f$ , de la masse en eau  $m$ , de la capacité thermique massique de l'eau  $c_{\text{eau}}$ , de la température initiale  $T_i$  et de la température finale  $T_f$ .

**Attention :** *Vous manipulez des acides et des bases concentrées, gants lunettes et blouses sont obligatoires. Il faut de plus être rapide pour limiter les pertes thermiques du calorimètre.*

Proposer un protocole.

**Appel professeur : Appelez le professeur et présentez votre protocole avant toute réalisation.**

Donner la valeur de l'enthalpie standard de réaction à température ambiante trouvée expérimentalement.

Commenter et comparer à la valeur théorique.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau :  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

- Capacité thermique molaire partielle standard de l'eau à 298 K :  $C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 5 Approche documentaire : Synthèse du méthanol (à rendre en DM pour le 27/02/2019)

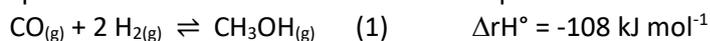
Methanol is an essential ingredient used to produce hundreds of everyday industrial and consumer items. It is also a clean-burning, cost-competitive alternative fuel. Also known as methyl alcohol, methanol is a clear liquid chemical that is water soluble and readily biodegradable.

**Document 1. Methanex, world's largest producer and supplier of methanol**



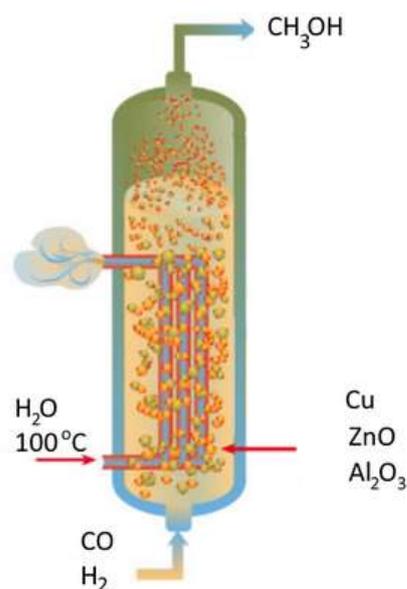
**Document 2. Usine Air Liquide de production de méthanol à Tobago et Trinidad (2004)**

En 1923, les chimistes allemands Alwin Mittasch et Matthias Pier mettent au point l'hydrogénation sélective du monoxyde de carbone en méthanol catalysée par un mélange d'oxydes de chrome et de manganèse sous une pression allant de 200 à 1 000 bar et des températures de 300-450 °C. La mise au point de nouveaux catalyseurs plus actifs, à base d'oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine, permet actuellement de réaliser cette synthèse en phase gazeuse sous une pression de 50 à 100 bar et à une température de 250°C :

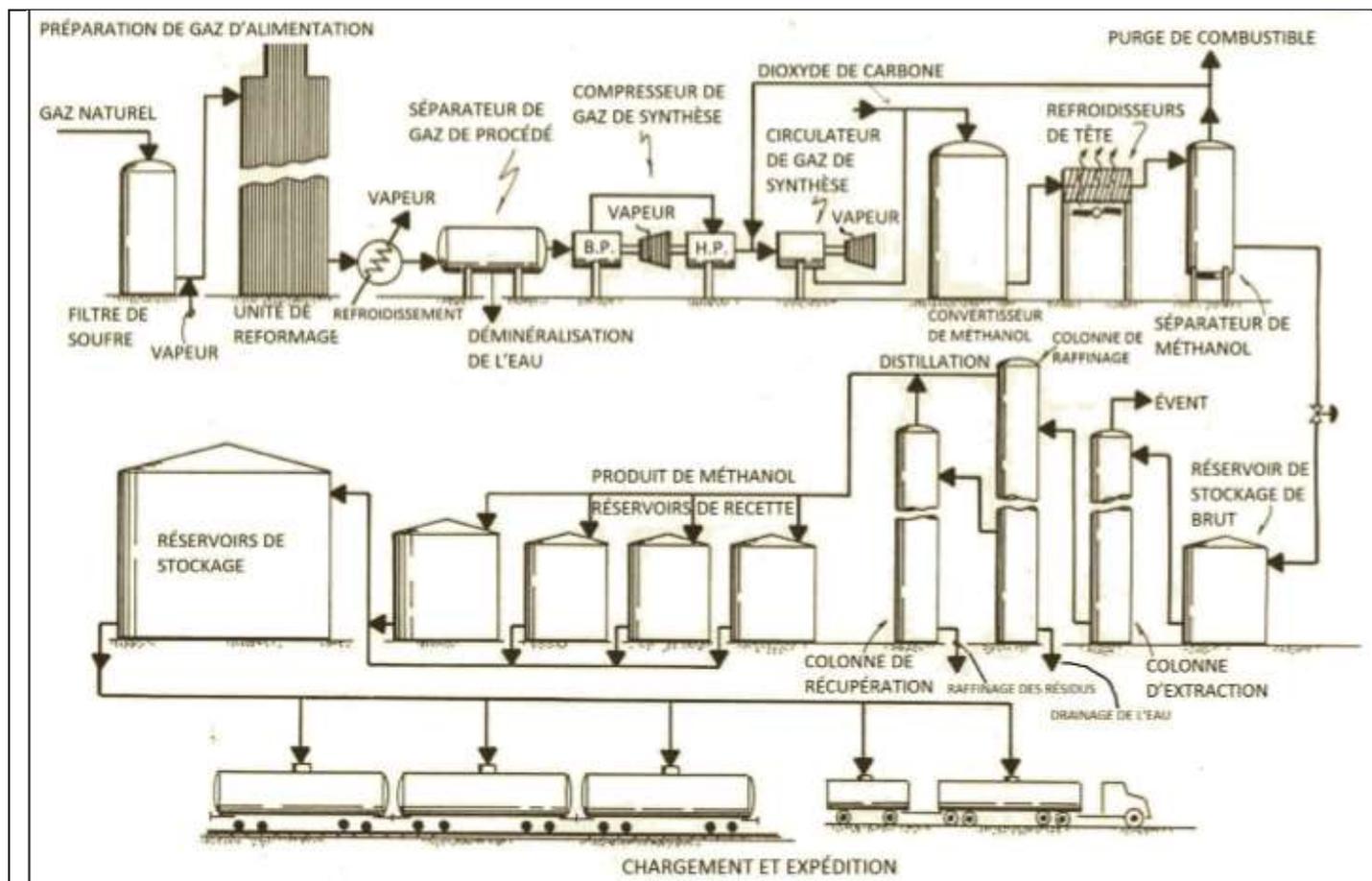


Le méthanol est principalement, à 80 %, synthétisé à partir du gaz naturel, à 17 %, du charbon dans le cas de la Chine et à 3 % à partir de pétrole. Actuellement, les pays aux ressources exploitables à faible coût (Moyen-Orient, Russie pour le gaz naturel, Afrique du Sud, Chine pour le charbon) sont les principaux producteurs : la France ne produit plus de méthanol depuis l'épuisement du gisement de gaz de Lacq.

La formation du gaz de synthèse à partir du méthane produit le mélange  $3 \text{H}_2 + \text{CO}$ , alors que la synthèse de méthanol requiert un mélange  $2 \text{H}_2 + \text{CO}$ . L'excès d'hydrogène peut être réduit en injectant dans le réacteur du dioxyde de carbone qui est transformé en méthanol et eau. Le mélange final contient 75 % de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle).



**Document 3. Synthèse du méthanol**



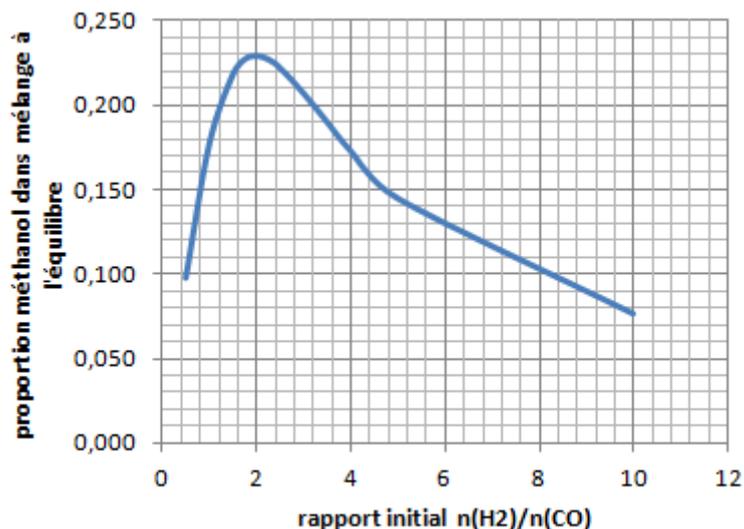
Document 4. Schéma de fabrication (source : Methanex)

En 2012, la production mondiale est de 60,6 millions de tonnes dont 26,5 millions de tonnes en Chine et 5,5 millions de tonnes à Trinidad et Tobago avec 7 usines. En 2012, la production de l'Union européenne est de 1,6 million de tonnes dont 967 459 tonnes en Allemagne.

La société française Air Liquide est leader mondial dans l'ingénierie de la production de méthanol à partir du méthane, c'est-à-dire en pratique du gaz naturel. En effet cette synthèse consomme des quantités très importantes d'oxygène dont l'Air Liquide est un des plus gros producteurs mondiaux. L'ingénierie d'unité de grande taille est protégée sous le nom de « Megamethanol ». Plusieurs unités ont été installées aux États-Unis en 2014, pays où le gaz naturel est très bon marché et où la production de méthanol est un moyen de valoriser le gaz de schiste.

Le plus grand débouché du méthanol est son utilisation comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40% du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que des matières plastiques, des résines (dont certaines entrent dans la fabrication du contreplaqué), des peintures, des explosifs, etc. Le méthyltertiobutyléther, utilisé depuis les années 90 à la place du plomb tétraéthyle comme additif antidétonant dans les essences, consomme 19% du méthanol produit, suivi de l'acide acétique (10%). Le méthanol (ou plus rarement, l'éthanol) est également utilisé comme composant dans la transestérification des triglycérides pour produire une forme de biodiesel. Signalons enfin que l'alcool à brûler, outre environ 90 % d'éthanol, renferme de 5 à 10 % de méthanol. Le méthanol est utilisé dans des piles à combustible. Contrairement au dihydrogène, le méthanol, liquide à température ambiante, constitue un moyen simple et efficace de stockage de l'énergie.

Document 5. La production mondiale de méthanol (Source : Société chimique de France)



### Document 6. Rendement de la synthèse

Après l'hydrogène, le biométhane et les autres biocarburants, le méthanol pourrait à son tour faire parler de lui. En exploitant les émissions de  $\text{CO}_2$  de centrales géothermiques, il pourrait fournir un carburant écologique pour nos transports.

L'Islande possède une douzaine de volcans actifs, des geysers et des sources chaudes. L'énergie géothermique y est donc très utilisée pour chauffer les bâtiments. Mais les émissions de ces volcans contiennent du  $\text{CO}_2$ , d'où l'idée folle de les convertir en carburant !

La centrale géothermique de Svartsengi, sur la péninsule de Reykjanes, dans le sud-ouest de l'Islande, fonctionne depuis 1977 en cogénération. D'une puissance de 76,5 MW électrique et de 150 MW pour le chauffage, elle était la candidate idéale. L'entreprise Carbone Recycling International (CRI) capte désormais le  $\text{CO}_2$  émis par cette centrale pour former un nouveau carburant renouvelable, le « vulcanol », ou plus simplement du méthanol ! L'usine alimentée par le volcan tourne pour démontrer la faisabilité de la technologie. Une quantité équivalente à la consommation de dizaines de milliers de voitures a déjà été produite.

La centrale géothermique est alimentée par de l'eau chauffée par les roches chaudes souterraines, à proximité du volcan.... Le dioxyde de carbone émis par cette nouvelle usine provient notamment de la décomposition dans l'eau des roches carbonatées souterraines.

Pour produire du méthanol à partir de dioxyde de carbone, il faut aussi de l'hydrogène. Cet hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau, grâce à l'électricité produite par la même centrale géothermique. La réaction entre l'hydrogène et le dioxyde de carbone forme ensuite le méthanol. Lors de sa combustion, il réémettra le  $\text{CO}_2$  utilisé pour sa production et de l'eau.

Contrairement aux carburants traditionnels, la combustion du méthanol n'émet donc pas de monoxyde de carbone, de suies ou de substances cancérigènes. Ce méthanol peut être mélangé à l'essence pour propulser des véhicules classiques. Des voitures électriques pourraient également utiliser ce carburant. « Si nous voulons passer des moteurs à combustion au véhicule électrique, des piles à combustible à méthanol deviendront un élément important pour les futurs véhicules à batterie avec extension d'autonomie – avec l'avantage supplémentaire que ces véhicules peuvent utiliser l'infrastructure de stations-services déjà existante », explique KC Tran, PDG et co-fondateur de carbone Recycling International.

À l'heure actuelle, environ 20 millions de tonnes de méthanol sont utilisés dans le monde chaque année, mais la plupart sont issues d'énergies fossiles. Selon le co-fondateur de Carbone Recycling International : « Le méthanol obtenu à partir de combustibles fossiles est déjà disponible à de faibles coûts et en grandes quantités. Mais le méthanol est également en train de devenir la source la plus polyvalente de carburant vert sur la planète, car il peut être fabriqué à partir de  $\text{CO}_2$  recyclé, de biométhane, ou de déchets solides issus de la biomasse, même à partir de déchets municipaux non triés. » Pour ceux qui n'auraient pas de volcan sous la main, pas de panique : le méthanol peut être produit en grandes quantités ailleurs, par exemple dans les incinérateurs de déchets ménagers. Alors, entre le biométhane, le méthanol, l'hydrogène et l'électricité d'origine renouvelable, n'aurions-nous pas là une occasion de propulser nos transports de façon plus propre ?

### Document 7. Le méthanol, un carburant écologique grâce aux volcans ? (Source :Techniques Ingénieur 2014)

**1)** En appliquant les lois de Van't Hoff et de Le Chatelier indiquer si la réaction de synthèse du méthanol à partir de CO et de H<sub>2</sub> est favorisée à haute ou basse pression, à haute ou basse température. Commenter la valeur de pression choisie et plus particulièrement la valeur de température choisie.

Comment expliquez-vous qu'actuellement la synthèse industrielle ait lieu à 250°C et non plus 450°C comme au début du 20<sup>è</sup> siècle ? Quel en est l'avantage ?

Quel est le rôle du courant d'eau représenté sur le schéma du réacteur dans le document 1 ?

**2)** En écrivant l'expression du quotient de réaction, montrer que la synthèse est favorisée si on élimine le méthanol à fur et à mesure de sa formation et si on limite les gaz inertes.

**3)** En vous appuyant sur les documents 1 et 2, en écrivant les équations-bilan des réactions chimiques en jeu, justifier l'ajout de dioxyde de carbone dans le gaz de synthèse.

**4)** On réalise la synthèse du méthanol à partir de CO et H<sub>2</sub> sous une pression  $P = 50$  bar et à une température de 530 K. A 530 K la constante de l'équilibre est  $K^{\circ} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ .

Ecrire le tableau d'avancement de la réaction (1) pour des quantités initiales 1 mol de CO et b mol de H<sub>2</sub>. On notera x la quantité de méthanol à l'équilibre. On cherche à déterminer la proportion r de méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre.

Ecrire la relation entre  $K^{\circ}$ , x, P et  $P^{\circ}$ .

**5)** Quels sont les rôles actuels et futurs du méthanol ?

On présentera sous forme de schéma la méthode de production de méthanol dans l'usine islandaise.

## 6 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.

## 7 Exercices d'application directe du cours

### 7.1 Application du premier principe à la transformation chimique

#### 7.1.1 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  $\xi_f$ .
- 2) Même question si l'on part d'un mélange équimolaire de dihydrogène et d'air.

#### 7.1.2 Equilibre de Boudouard

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

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

Préciser son caractère exo ou endothermique.

#### 7.1.3 Synthèse de l'eau

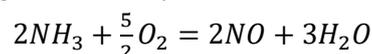
Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique, selon la réaction :



Donnée :  $M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 7.1.4 Température initiale et température de flamme

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



On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300K :  $\Delta_r H^0(300K) = -460,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 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 $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	27,2	34,3	28

## 7.2 Equilibres chimiques

### 7.2.1 Ecriture des constantes d'équilibres

On étudie une transformation chimique modélisée par l'équation suivante :  $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2$

Avec :  $A_1$  et  $A_2$  les réactifs ;  $A'_1$  et  $A'_2$  les produits ;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2$  les coefficients stœchiométriques.

On peut résumer cela sous l'écriture suivante :  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$  avec  $\begin{cases} \nu_i = -\alpha_i & \text{et } A_i = A_1 \\ \nu_i = \alpha'_i & \text{et } A_i = A'_1 \end{cases}$

1) Si les réactifs et produits sont des gaz, comment peut-on exprimer leurs activités ?

2) Exprimer alors le quotient réactionnel  $Q$  de la réaction en fonction des pressions partielles des constituants.

On notera  $P_{A_i}$  la pression partielle du constituant  $A_i$ .

3) En donnant la définition de la pression partielle, montrer que l'on peut réécrire le quotient réactionnel sous la

forme :  $Q = \frac{n_{A'_1}^{\alpha'_1} n_{A'_2}^{\alpha'_2}}{n_{A_1}^{\alpha_1} n_{A_2}^{\alpha_2}} \left( \frac{P}{n P^0} \right)^{\sum_i \nu_i}$  où  $\sum_i \nu_i = \alpha'_1 + \alpha'_2 - \alpha_1 - \alpha_2$

On notera  $n_{A_i}$  la quantité de matière du constituant  $A_i$ ,  $P$  la pression totale du système et  $n$  la quantité de matière totale gazeuse.

Simplifier l'expression précédente en prenant pour hypothèse :  $\alpha'_1 = \alpha'_2 = \alpha_1 = \alpha_2 = 1$ . On gardera cette hypothèse pour toute la suite du problème.

4) Il est aussi possible d'exprimer  $Q$  en fonction des fractions molaires de chacun des constituants. Après avoir défini la notion de fraction molaire, exprimer  $Q$  en fonction de ces dernières.

On notera :  $x_{A_i}$  la fraction molaire du constituant  $A_i$ .

5) Soit  $K^0$  la constante d'équilibre de la réaction précédente. En fonction de la valeur de  $Q$ , comment peut-on prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique ?

6) Etablir le tableau d'avancement de la réaction précédente en supposant que les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique.

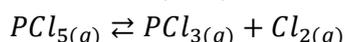
7) Montrer alors que le quotient de réaction peut s'écrire sous la forme suivante :  $Q = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$

8) Dans quel cas, peut-on parler d'une transformation totale ? Que vaut alors l'avancement  $\xi$  ?

9) Il arrive qu'une réaction supposée totale ne se déroule pas. Quel facteur oublie-t-on alors de prendre en compte ?

### 7.2.2 Dissociation du pentachlorure de phosphore

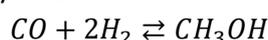
On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore  $PCl_5$ , selon l'équation-bilan :



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.

### 7.2.3 Synthèse du méthanol

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



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

### 7.2.4 Préviation du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène :  $4\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

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

Dans un récipient de volume  $V = 10\text{L}$ , maintenu à  $T = 1273\text{K}$ , on place : 0,1 mol de  $\text{CuO}$ , 0,01 mol de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $n$  mol de  $\text{O}_2$ .

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  $\xi_f$  puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

### 7.2.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température

On a l'équilibre :  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$   $K^0(320\text{K}) = 0,674$

Sur l'intervalle  $[300\text{K}; 320\text{K}]$ , l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante :

$$\Delta_r H^0 = 57,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Déterminer  $K^0(300\text{K})$ .

### 7.2.6 Préviation du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène :  $4\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

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

Dans un récipient de volume  $V = 10\text{L}$ , maintenu à  $T = 1273\text{K}$ , on place : 0,1 mol de  $\text{CuO}$ , 0,01 mol de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $n$  mol de  $\text{O}_2$ .

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  $\xi_e$  puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

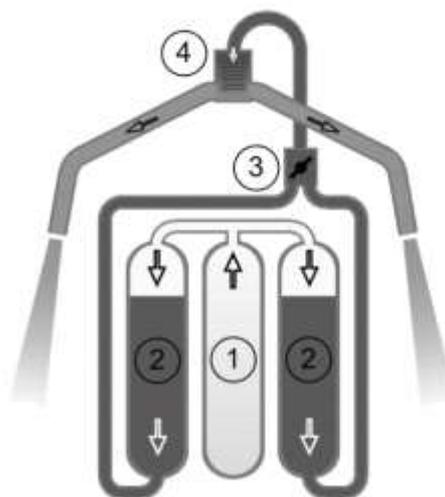
## 8 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 06/02/2019)

(CCP TSI 2016)

### II.3. Propulseur à eau oxygénée



5.1 Photo extraite du film *Thunderball* de Terence Young



5.2 Schéma, issu de l'article anglais *Bell Rocket Belt* de wikipedia.org

FIGURE 5 – La *rocketbelt* de James Bond

Dans certains films (figure 5.1), les personnages utilisent des ceintures fusées (ou *rocketbelts* en anglais) pour se déplacer. Ces ceintures utilisent une solution concentrée d'eau oxygénée comme carburant.

#### Document 1 – Description et caractéristiques réelles

La figure 5.2 schématise une ceinture fusée et distingue quatre éléments constitutifs principaux. Lorsque la valve régulatrice 3 est ouverte, le diazote  $N_{2(g)}$  gazeux, comprimé à  $P_1 = 35,0$  bar dans la bouteille 1, chasse l'eau oxygénée  $H_2O_{2(l)}$ , concentrée à 90 % en masse, contenue dans les bouteilles 2. Un catalyseur 4 (une grille d'argent  $Ag_{(s)}$  solide) accélère la décomposition de l'eau oxygénée selon la réaction totale



On rappelle que cette réaction est lente en l'absence de catalyseur.

La décomposition de la solution concentrée d'eau oxygénée produit des gaz à haute température ( $T_c = 1\,350$  °C). Ces gaz passent dans une tuyère calorifugée où ils sont accélérés par détente et refroidissement jusqu'à une température  $T_f = 400$  °C. Étant donné la dimension de la ceinture fusée, la variation d'énergie potentielle de pesanteur des gaz est négligeable par rapport à la variation de leur énergie cinétique.

Chacune des deux bouteilles 2 (figure 5.2) contient initialement un volume  $V_{H_2O_2} = 19,0$  L d'eau oxygénée. La puissance mécanique développée par une ceinture fusée est  $\mathcal{P} = 1\,500$  ch (soit 1,10 MW) pendant une durée  $\Delta t = 21,0$  s. Elle permet au pilote d'atteindre une vitesse approchant  $v_{pilote} = 15,0$  m.s<sup>-1</sup>.

## Document 2 – Hypothèse simplificatrice et données thermodynamiques

On considèrera que l'eau oxygénée utilisée est pure et introduite à  $T_i = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$ . À cette température, elle est liquide et sa masse volumique est  $\mu_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,44 \cdot 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Dans les conditions imposées par la ceinture fusée, on donne les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et les capacités thermique molaires à pression constante  $C_{P,m}$  suivantes (toutes les grandeurs sont supposées indépendantes de la température) :

Espèce chimique	$\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-187		-285
$C_{P,m}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		29,4	64,6

On rappelle les masses molaires :

- de l'hydrogène  $M_{\text{H}} = 1,01\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- de l'oxygène  $M_{\text{O}} = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**II.3.a.** Exprimer et calculer numériquement l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$  de la réaction (5) de décomposition de l'eau oxygénée à 298 K. Commenter qualitativement quant à la possibilité d'utiliser l'eau oxygénée comme carburant d'une ceinture fusée.

**II.3.b.** Construire le tableau d'avancement de la réaction (5), pour la décomposition d'une mole d'eau oxygénée.

**II.3.c.** On suppose que l'enthalpie  $\Delta_r H(T, P)$  de la réaction (5) est indépendante de la pression et de la température :  $\Delta_r H(T, P) = \Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ . Exprimer le transfert thermique molaire  $Q_m$  algébriquement fourni par la décomposition de l'eau oxygénée à la pression constante  $P_i = 35\text{ bar}$  ; faire l'application numérique. En déduire la valeur numérique du transfert thermique massique  $q$  correspondant.

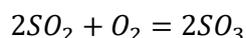
**II.3.d.** Quel est le rôle joué par le catalyseur ? Aurait-on pu ne pas l'utiliser ? Justifier.

**II.3.e.** Rappeler l'énoncé du premier principe de la thermodynamique pour un écoulement stationnaire unidimensionnel d'un système à une entrée et une sortie. Expliquer alors qualitativement pourquoi le passage des gaz de combustion dans la tuyère provoque leur accélération.

## 9 Exercices type oral

### 9.1 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  $T = 700\text{ K}$  sous une pression de 1 bar :



Données à 298 K:

	$\text{SO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{SO}_3(g)$	$\text{N}_2(g)$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^0$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	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'Ellingham.

2) On part de 10 moles de  $\text{SO}_2$ , 10 moles de  $\text{O}_2$ , 40 moles de  $\text{N}_2$ . On obtient à l'équilibre 9 moles de  $\text{SO}_3$ . 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.

### 9.2 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 poussée 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 :  $3\text{N}_2\text{H}_4(l) \rightarrow 4\text{NH}_3(g) + \text{N}_2(g)$

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  $\Delta H$  due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

4) Déterminer l'enthalpie  $\Delta H_0$  libérée par la décomposition d'un volume  $V_0$  d'hydrazine en fonction de  $M_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ,  $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ,  $V_0$  et  $\Delta_r H^0$ . Effectuer l'application numérique pour  $V_0 = 1\text{ L}$ .

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

Données : à 298 K

	$\text{NH}_3(g)$	$\text{N}_2\text{H}_4(g)$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46,2	50,6
Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		32
Masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$		1

### 9.3 Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

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  $\alpha$  du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre  $\alpha$ ,  $T$  et  $P$  si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.

Application numérique à  $T = 1000K$  et  $P = 10bar$

#### 9.4 Influence de T et P

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



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