

# 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	
Constante d'équilibre : $K^{\circ}(T) = Q_{r, \text{éq}}$  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 $K^{\circ}(T)$ avec la température, la relation de Van't Hoff étant fournie. <b>Mettre une oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</b>
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 $K^{\circ}(T)$ fourni et $Q_r$ pour en déduire le sens d'évolution spontanée du système.
Optimisation d'un procédé chimique : <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>	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. <b>Approche documentaire</b> : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.

### 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 molaires et massiques**
  - 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 09/12/2019)**
- 6 Questions de cours**
- 7 Questions à choix multiples**
- 8 Exercices d'application directe du cours**
  - 8.1 Application du premier principe à la transformation chimique**
  - 8.2 Equilibres chimiques**
- 9 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 02/12/2019)**
- 10 Exercices type oral**
  - 10.1 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme**
  - 10.2 Décomposition de l'hydrazine**
  - 10.3 Conversion du méthane**
  - 10.4 Influence de T et P**

# 1 Application du premier principe à la transformation chimique

Notre système : mélange de  $N$  constituants (appelés  $A_1$  à  $A_N$ ) de quantité de matière  $n_{i,i=1..N}$

Il va subir une transformation chimique donnée par la réaction chimique suivante :

Avec  $\alpha_{i,i=1..N}$  : coefficients stœchiométriques des réactifs,  $\alpha'_{i,i=1..N}$  : coefficients stœchiométriques des produits,  $A'_{i,i=1..N}$  : les produits

Ou encore :

Avec  $\nu_{i,i=1..N}$  : coefficients stœchiométriques algébriques (positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs)

## 1.1 Rappel : grandeurs molaires et massiques

### 1.1.1 Rappel

D'après la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$ , pour un système **fermé sans transformation chimique** ( $n = cte$ ), la pression est une fonction du volume et de la température :  $P(V, T)$  ; ou encore le volume est une fonction de la pression et de la température :  $V(P, T)$ . La donnée de 2 de ces 3 variables permet de définir le système. Les grandeurs énergétiques dépendront alors soit du volume et de la température (énergie interne), soit de la pression et de la température (enthalpie).

Si maintenant on considère que le système subit une **transformation chimique** (ou est **ouvert**), le volume devient une fonction de la pression, de la température et de la quantité de matière :  $V(P, T, n)$ .

### 1.1.2 Grandeurs molaires partielles standard d'un constituant dans un mélange

Pour décrire notre système, nous utilisons les variables  $(T, P, n_i)$  avec  $n_i$  la quantité de matière du constituant  $A_i$ .

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

Ces variables sont appelées variables de Gibbs.

Définition :

On définit la **grandeur molaire partielle** d'un constituant  $A_i$  dans un mélange par :

$$X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Remarque : Toute grandeur molaire est intensive.

On relie alors la grandeur extensive,  $X$ , aux grandeurs molaires partielles des  $N$  constituants  $A_i$  dans le mélange par l'**identité d'Euler** :

$$X(n_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i}$$

Applications :

Enthalpie molaire partielle du constituant  $A_i$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

Capacité thermique molaire à pression constante ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

Pour une phase condensée ou un gaz parfait :

### 1.1.3 Grandeurs massiques partielles d'un constituant dans un mélange

La quantité de matière d'un constituant étant proportionnelle à sa masse, on peut aussi définir des grandeurs massiques comme cela a déjà été fait en Thermodynamique Industrielle. On utilise alors une minuscule. Ainsi :

La grandeur massique partielle d'un constituant  $A_i$  dans un mélange s'écrit :  $x_i = \left( \frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_{j \neq i}}$

L'identité d'Euler nous conduit à :  $X(m_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N m_i x_i$

## 1.2 Etat standard

Pour pouvoir étudier les différentes transformations chimiques se passant sous les conditions de température  $T$  et de pression  $P$ , il suffit de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier, dit **standard**.

Définition : **Etat standard** d'un constituant à la température  $T$

<i>Etat réel du constituant dans les conditions (P, T)</i>	<i>Etat standard du constituant dans les conditions (P<sup>0</sup>, T)</i>
Constituant gazeux pur	
Constituant liquide (ou solide)	
Constituant en solution aqueuse : Solvant (= eau)	
Constituant en solution aqueuse : Soluté	

Remarques :

L'état standard correspond à une pression standard :  $P^0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$

Il n'y a pas de température standard.

C'est sous cet état standard que l'on retrouve le constituant dans les tables de données thermodynamiques.

L'état standard dépend de l'état physique du constituant étudié.

On parle d'état hypothétique car : le constituant pur peut ne pas exister à l'état gaz, solide ou liquide sous la pression  $P^0$  à la température  $T$ .

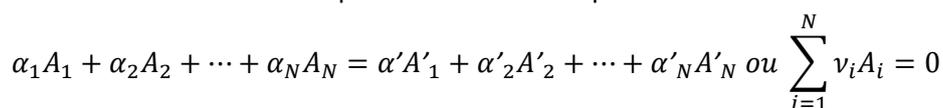
Dans l'état hypothétique du soluté à la concentration  $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$ , les interactions entre particules sont supposées nulles comme si la dilution était infinie.

Exemples :

<i>Etat réel</i>	<i>Etat standard</i>	<i>Etat réel ou hypothétique</i>
Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C		
Dioxygène présent dans l'air à 20°C		
Mélange eau-méthanol liquide à 20°C		
Eau sous forme de glace à 50°C		

### 1.3 Enthalpie standard de réaction

Soit  $n_i(t)$  la quantité du constituant  $A_i$  à l'instant  $t$ , on peut dresser un tableau d'avancement nous permettant de suivre l'évolution de la transformation donnée par la réaction chimique :



Constituant	$A_i$	Si réactif	Si produit
Etat initial			
A l'instant t			

Ou encore en fonction du coefficient stœchiométrique algébrique  $\nu_i$  :

L'avancement de la réaction (en mol) est donc défini par :

Remarques :

C'est une grandeur algébrique.

Toute évolution élémentaire se traduit donc par une variation élémentaire des quantités de matières :

$$dn_i(t) = \nu_i d\xi(t)$$

Pour décrire le système, nous allons maintenant utiliser les variables  $(T, P, \xi)$  appelées variables de De Donder.

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

#### 1.3.1 Enthalpie standard de réaction

On cherche à suivre l'évolution de la grandeur extensive, enthalpie  $H$ , au cours d'une transformation chimique à température et pression fixées. D'après l'identité d'Euler, on a :

On trouve donc la variation de l'enthalpie  $\Delta H(t)$  au cours de la réaction :

**Définition : Enthalpie standard de réaction**

Valeur de l'enthalpie de réaction (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) associée à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard.

**Remarques :**

$\Delta_r$  est appelée opérateur de Lewis, le « r » veut dire réaction.

L'enthalpie standard de réaction est donc donnée sous une pression  $P^0$ .

L'enthalpie de réaction est une grandeur molaire, elle est donc intensive.

L'enthalpie de réaction doit s'accompagner de l'écriture de l'équation de réaction correspondante puisqu'elle dépend de la valeur des coefficients stœchiométriques.

Elle représente la variation d'enthalpie par unité d'avancement d'une transformation chimique à pression et à températures constantes.

**Attention :** Ne pas confondre les notations  $\Delta$  et  $\Delta_r$  !!!

-  $\Delta H$  correspond à la variation de la grandeur extensive entre les deux états d'équilibre

-  $\Delta_r H$  correspond à la pente de la tangente à la courbe  $H(\xi)$  à  $T$  et  $P$  constantes en un point

## 1.4 Effets thermiques pour une transformation isobare

### 1.4.1 Transformation chimique isobare et isotherme

Hypothèse : système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants  $A_i$  de manière isobare et **isotherme**.

L'énergie thermique apportée,  $Q_p$ , s'identifie à la variation d'enthalpie du système,  $\Delta H$  :

Dans les conditions standards, on peut de plus dire ( $\Delta_r H^0$  ne dépendant que de  $T$ ) :

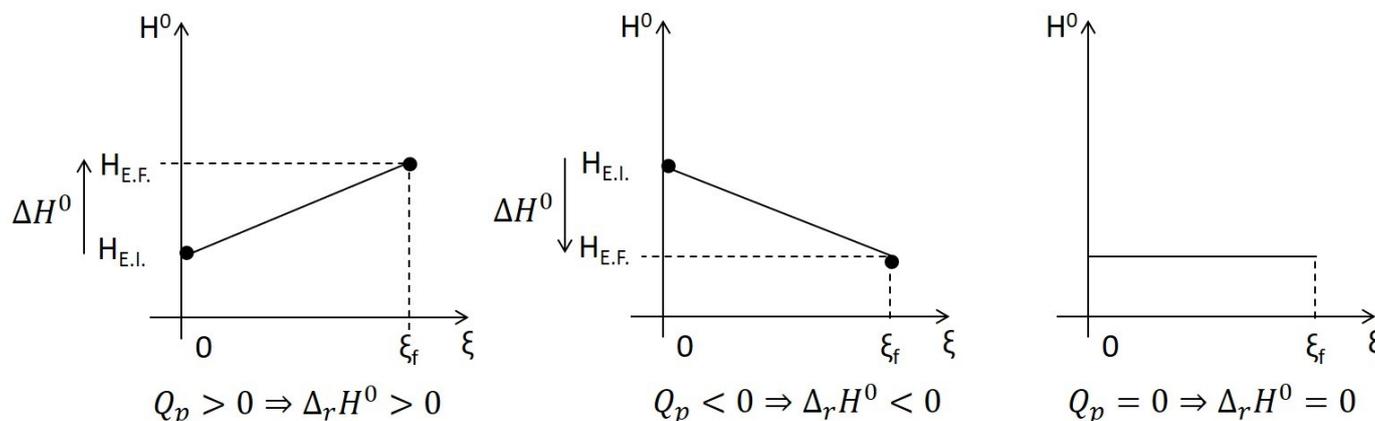
#### Propriété :

Au cours d'une transformation chimique se déroulant de manière isobare et **isotherme**, entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique  $Q_p$  entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction :

#### Remarques :

L'enthalpie étant une fonction d'état : ses variations ne dépendent donc pas du chemin suivi. On peut donc calculer une enthalpie standard de réaction à l'aide d'un cycle thermodynamique fictif.

En supposant  $\xi_f > 0$ , on remarque que le signe de  $\Delta_r H^0$  est directement lié à celui de  $Q_p$ .



#### Définition :

### 1.4.2 Transformation chimique isobare et adiabatique

Hypothèse : système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants  $A_i$  de manière isobare et **adiabatique**.

On a alors :

Définition : **Température de flamme**

## 1.5 Enthalpie standard de formation

### 1.5.1 Etat standard de référence

Définition : **Etat standard de référence** (ESR) d'un constituant à la température  $T$

Remarques :

L'état standard de référence est défini pour une température donnée, et varie selon la température.

L'état standard de référence ne peut être que réel.

Exemples :

<i>Etat réel</i>	<i>Etat standard de référence</i>	<i>Etat réel ou hypothétique</i>
Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C		
Eau sous forme de glace à 50°C		

Cas particuliers :

<i>Constituant</i>	<i>Etat standard de référence</i>
Carbone	
Corps simples dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C ( $O_2, N_2, H_2, Cl_2, \dots$ )	

Quand pour le même élément à l'état gazeux, il existe plusieurs corps simples ( $O_3, O_2$ ), l'état standard de référence est le corps simple de plus faible atomicité. Pour l'oxygène, on prend  $O_2$ .

### 1.5.2 Réaction standard de formation

**Définition** : Réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température  $T$ , dans un état physique donné

Réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température  $T$

**Exemple** :

- Réaction standard de formation du dioxyde de carbone à  $T$  :

- Réaction standard de formation de l'hydroxyde de fer (II) à  $T$  :

- Réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température :

### 1.5.3 Enthalpie standard de formation

**Définition** : Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0$  d'un composé

**Remarques** :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température :  $\Delta_f H^0(\text{corps simple dans son ESR}) = 0$

Par convention, à toute température :  $\Delta_f H^0(H_{(aq)}^+) = 0$

Les enthalpies standard de formation se déduisent des mesures de chaleurs de réaction, soit directement, soit indirectement, lorsque la réaction standard de formation ne peut être réalisée.

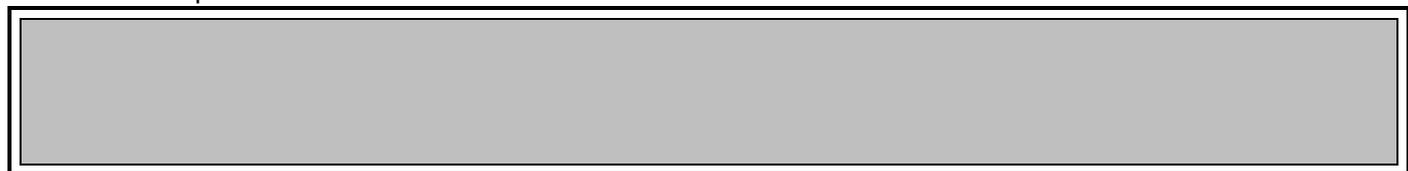
Les tables de données thermodynamiques fournissent généralement  $\Delta_f H^0$  à 298 K.

## 1.6 Calculs d'enthalpie standard de réaction

### 1.6.1 Loi de Hess

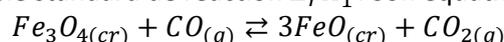
#### Propriété :

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standards de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant. Cette relation est aussi connue sous le nom de première **loi de Hess** :



#### Exemple :

Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III),  $Fe_2O_3$ , en oxyde de fer (II),  $FeO$ , par le monoxyde de carbone  $CO$ . On cherche à déterminer son enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^0$ . Son équation-bilan s'écrit :



Ecrire les équations-bilans des réactions standards de formation des réactifs et des produits participant à la réaction à 298 K :

Réaction standard de formation	Enthalpie standard de formation
	$\Delta_f H^0(Fe_2O_3) = -1118,8 kJ \cdot mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(CO) = -110,5 kJ \cdot mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(FeO) = -272,1 kJ \cdot mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(CO_2) = -393,5 kJ \cdot mol^{-1}$

Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^0$  :

### 1.6.2 Approximation d'Ellingham

Les tables thermodynamiques sont fournies à 25°C. Se pose alors le problème du calcul de l'enthalpie standard de réaction à une température  $T$  quelconque.

#### Exemple :

Déterminons  $\Delta_r H^0(T)$  de la réaction suivante :



Pour  $T = 500 K$  :  $\Delta_r H^0(500) = 175 kJ \cdot mol^{-1}$  soit un écart relation de 1,5 %.

#### Approximation d'Ellingham :

#### Remarque :

On se placera dorénavant systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

## 2 Equilibres chimiques

Le système atteint un état d'équilibre lorsque température, pression et composition du système sont les mêmes en tout point de chaque phase et restent invariantes au cours du temps.

Etat d'équilibre = équilibre thermique, mécanique et statistique

### 2.1 Constante d'équilibre thermodynamique

Définition :

La valeur du quotient réactionnel à l'équilibre à la température  $T$  est la **constante d'équilibre thermodynamique**  $K^0(T)$ . Elle ne dépend que de cette température. On obtient alors la **loi d'action de masse** ou **relation de Guldberg et Waage** :

$$K^0(T) = Q_{r,eq}(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{v_i}$$

Remarque :

Exercices 8.2.1 et 8.2.2

Soit un système (3) combinaison des équations-bilans des équilibres (1) et (2) :

$$(3) = q \times (1) + r \times (2) \Rightarrow K_3^0 = (K_1^0)^q (K_2^0)^r$$

### 2.2 Etat final d'un système

Pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, l'état final peut être atteint de deux manières différentes :

- si le quotient de réaction atteint la valeur de la constante d'équilibre, on parle alors d'équilibre chimique :

- si un réactif est totalement consommé avant que la constante d'équilibre ne soit atteinte, on parle alors de transformation totale. Il y a rupture d'équilibre.

Définition : Taux de conversion

On appelle taux de conversion  $\eta_i$  d'un constituant  $i$ , le rapport entre la quantité de réactif consommé et sa quantité de matière initiale.

Remarque :

Soit  $n_i(0)$  la quantité de matière initiale et  $n_i(t)$  la quantité de matière à l'instant  $t$  du constituant (réactif)  $i$ , on peut exprimer le taux de conversion  $\eta$  sous la forme :

Où  $\alpha_i$  est le coefficient stoechiométrique du réactif et  $\xi(t)$  l'avancement de la réaction.

Dans un tableau d'avancement, on aurait alors :

<b>Constituant</b>	<b><math>A_i</math> réactif</b>
Etat initial	
A l'instant $t$	

## 2.3 Lois de déplacement des équilibres

On parle de **déplacement de l'équilibre** initial, si partant d'un équilibre initial, la modification d'un paramètre nous amène à un autre état d'équilibre correspondant au même système physico-chimique. Si la modification de ce même paramètre entraîne la disparition ou l'apparition d'un constituant, il y a rupture d'équilibre.

### 2.3.1 Méthode d'étude

En 1888, Le Châtelier énonce le **principe de modération** permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique, suite à une perturbation :

« Une modification de l'une des variables intensives qui définit l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification. »

### 2.3.2 Influence d'une variation de température à pression constante

La constante d'équilibre d'une réaction dépend de la température. Une modification de cette dernière modifiera donc la valeur de  $K^0$  et entraînera un déplacement d'équilibre.

#### Relation isobare de Van't Hoff :

#### Remarques :

Lorsque l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante, on peut intégrer la relation de Van't Hoff pour connaître la constante d'équilibre à la température  $T_2$ , la connaissant à la température  $T_1$  ou pour déterminer l'enthalpie standard de réaction à partir des données des constantes d'équilibre :

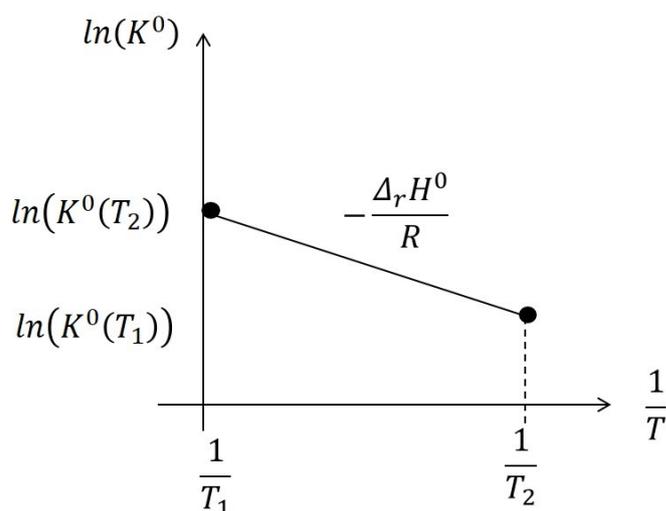
Dans ce modèle, connaissant la constante d'équilibre à différentes températures, on peut tracer la courbe :

$$\ln K^0(T) = f\left(\frac{1}{T}\right), \text{ dont la pente sera : } -\frac{\Delta_r H^0}{R}.$$

On peut alors utiliser les différentes méthodes de dosages (conductimétrie, potentiométrie, pHmétrie, spectrophotométrie) vues en première année pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre à différentes températures et remonter à la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

Pour  $dT > 0$  :

- si  $\Delta_r H^0 > 0$ ,  $K^0$  est une fonction croissante de la température, évolution dans le sens 1
- si  $\Delta_r H^0 < 0$ ,  $K^0$  est une fonction décroissante de la température, évolution dans le sens 2



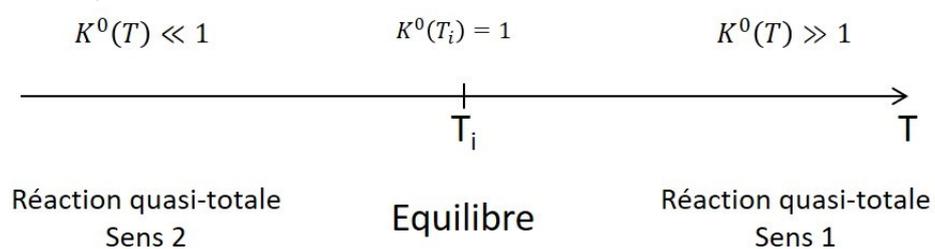
#### Loi de Van't Hoff :

Interprétation :

Pour une réaction endothermique, si la température augmente, elle est favorisée puisqu'elle a besoin de chaleur pour se dérouler.


Remarque :

On peut alors trouver les domaines de températures dans lesquelles la réaction est quasi-totale. Pour une réaction endothermique ( $\Delta_r H^0 > 0$ ) :

Définition : Température d'inversion

### 2.3.3 Influence d'une variation de pression à température constante

Démonstration dans le cas d'un équilibre homogène gazeux :  $\sum_{i=1}^N \nu_{i,gaz} A_{i,gaz} = 0$

**Loi de Le Châtelier :**

Interprétation :


Exemple :

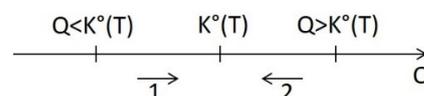
Réaction	$\sum_i \nu_{i,gaz}$	Evolution si la pression augmente
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$		
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$		
$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$		

Remarque :

Une variation de pression va donc modifier la valeur du quotient de réaction. En partant d'un état d'équilibre ( $Q_r = K^0$ ), on s'éloignera donc de la valeur de la constante d'équilibre.

Si la perturbation se fait à température fixée, elle modifie  $Q_r$  sans toucher à  $K^0$ . On a alors :

- si  $Q_r < K^0$ , évolution dans le sens 1
- si  $Q_r > K^0$ , évolution dans le sens 2
- si  $Q_r = K^0$ , le système est encore à l'équilibre

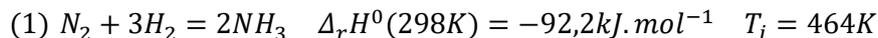


On retrouve la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système : «  $Q_r$  évolue vers  $K^0$  »

## 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 :

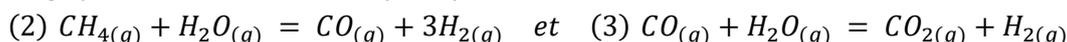
	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
$\Delta_f H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-46,3	-241,8	-110,5	-393,5

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  $T_{i,4} = 921\text{K}$  peut aussi se produire,

selon : (4)  $\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$

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)  $\text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

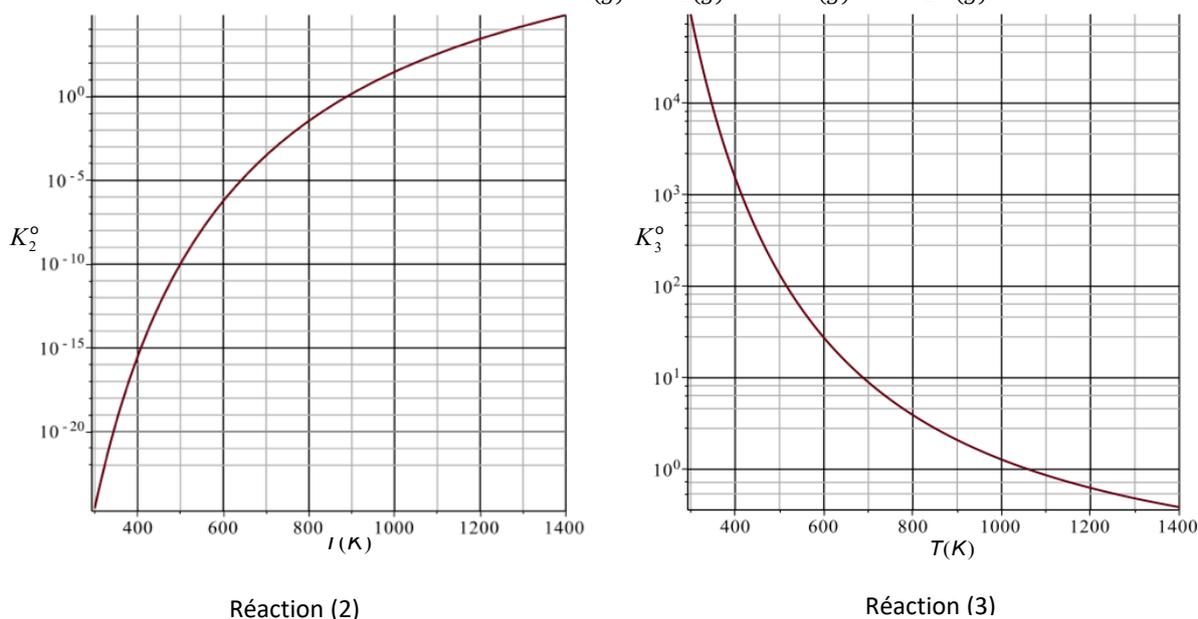


Figure 1. Evolution des constantes d'équilibre des réactions (2) et (3) en fonction de la température

**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.

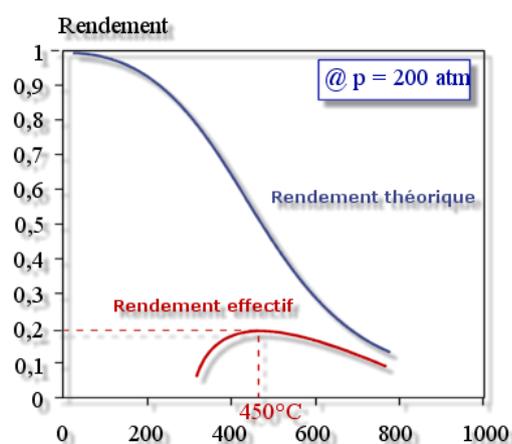


Figure2

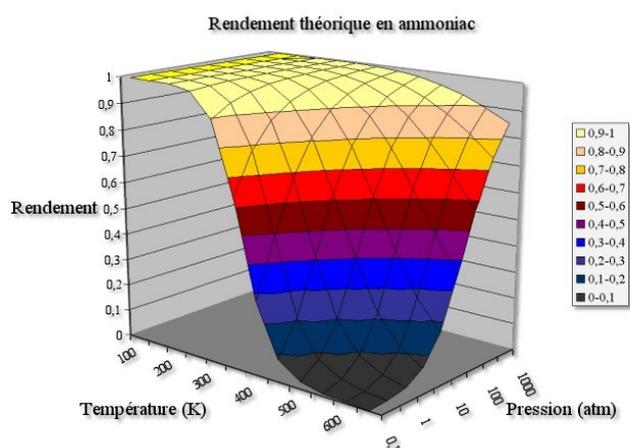


Figure3

- 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) On améliore le rendement par un recyclage du diazote et du dihydrogène. Expliquez.
- 6) Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction. Expliquez.

### 3 Effets thermiques d'une transformation chimique

#### 3.1 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.

#### 3.2 Matériel à disposition

Un calorimètre à vase Dewar

Acide chlorhydrique à  $C_0 = 1 \text{ mol/L}$

Un thermomètre (-10 à 50°C)

Soude à  $C_0 = 1 \text{ mol/L}$

Une éprouvette graduée de 50 mL

#### 3.3 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 :  $\Delta_r H^\circ = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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  $T_f$ .

On ne tiendra pas compte dans un premier temps de la masse en eau équivalente du calorimètre.

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 :  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

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

### 4.1 Objectif

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

### 4.2 Matériel à disposition

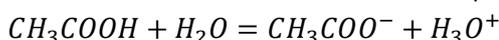
bécher de 100 mL	solution d'acide éthanóïque $CH_3COOH$ de concentration
éprouvette graduée de 50 mL	$C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
conductimètre étalonné	Ph-mètre étalonné

### 4.3 Etude de la solution d'acide éthanóïque

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 éthanóïque  $CH_3COOH$  de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Ecrire la réaction entre l'acide éthanóïque  $CH_3COOH$  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  $V$ .

### 4.4 Détermination pH-métrie

Nous avons à notre disposition une solution d'acide éthanóïque  $CH_3COOH$  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.

### 4.5 Détermination conductimétrie

Nous avons à notre disposition la même solution d'acide éthanóïque  $CH_3COOH$  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 :-  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$        $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$        $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$

### 4.6 Rappels

#### 4.6.1 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 de réaction entre l'acide du couple et l'eau :  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$      $K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$      $pK_A = -\log K_A$

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

### 4.6.2 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  $[X_i]$  :  $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ .

### 4.6.3 Incertitudes de type A

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

## 5 Approche documentaire : Synthèse du méthanol (à rendre en DM pour le 09/12/2019)

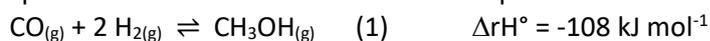
Methanol is an essential ingredient used to produce hundreds of everyday industrial and consumer items. It is also a clean-burning, cost-competitive alternative fuel. Also known as methyl alcohol, methanol is a clear liquid chemical that is water soluble and readily biodegradable.

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



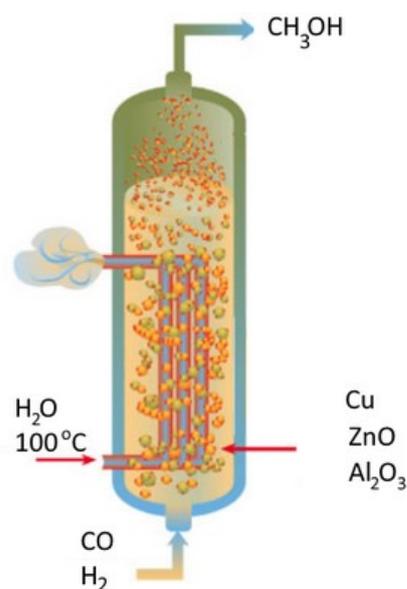
**Document 2. Usine Air Liquide de production de méthanol à Tobago et Trinidad (2004)**

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 :

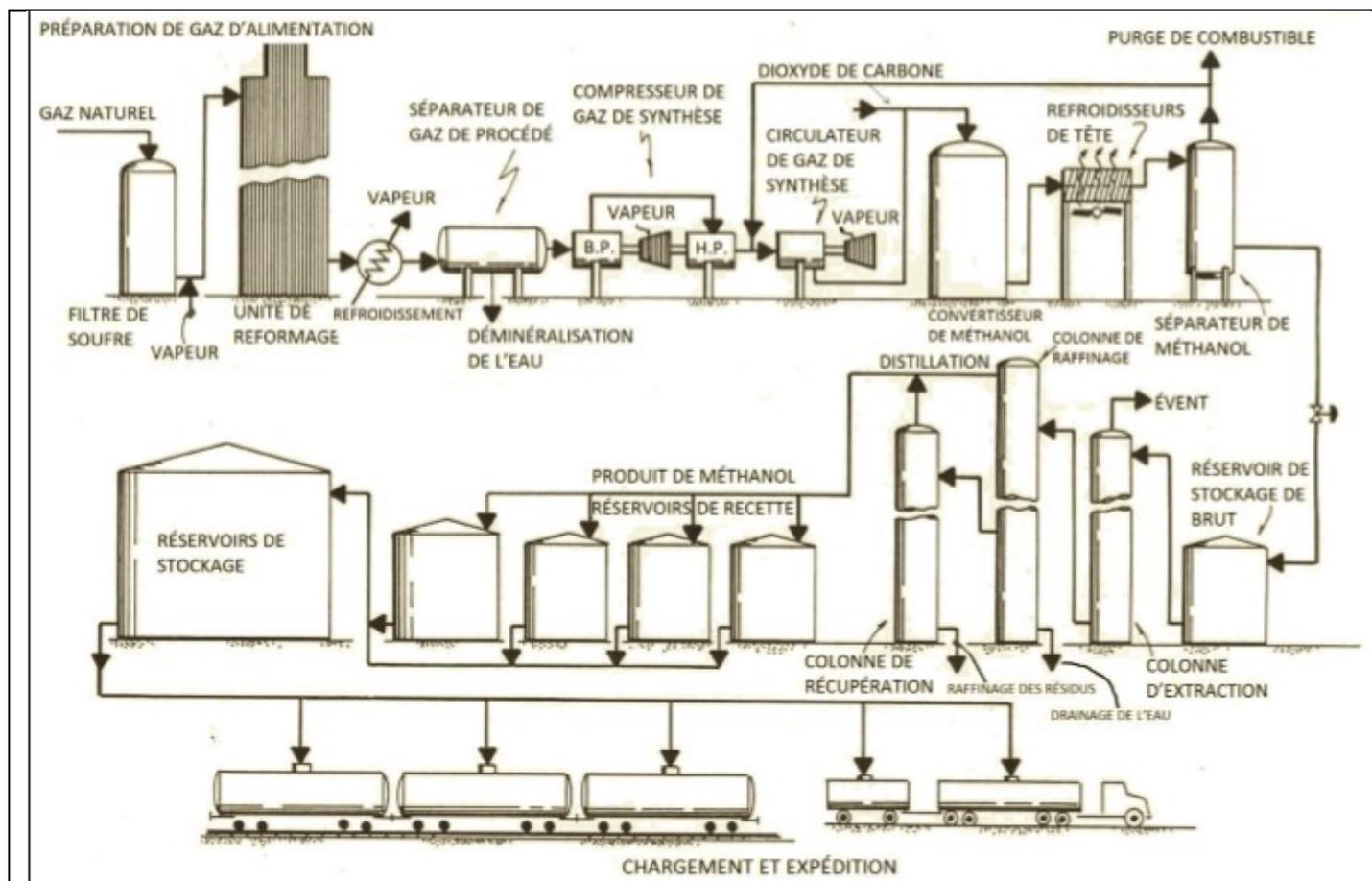


Le méthanol est principalement, à 80 %, synthétisé à partir du gaz naturel, à 17 %, du charbon dans le cas de la Chine et à 3 % à partir de pétrole. Actuellement, les pays aux ressources exploitables à faible coût (Moyen-Orient, Russie pour le gaz naturel, Afrique du Sud, Chine pour le charbon) sont 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**



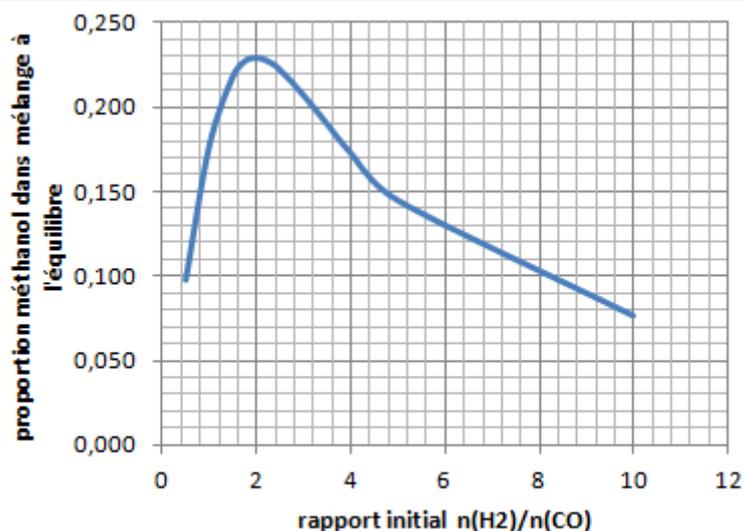
Document 4. Schéma de fabrication (source : Methanex)

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>e</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 ?

## 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 Questions à choix multiples

## 8 Exercices d'application directe du cours

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

#### 8.1.1 Synthèse de l'eau

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.

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

Donnée :  $M(H_2O) = 18g.mol^{-1}$ ,  $\Delta_r H^0(298K) = -570,4kJ.mol^{-1}$

#### 8.1.2 Equilibre de Boudouard

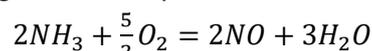
$C_{graphite} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$   $\Delta_f H^0(CO_{2(g)}) = -393,5kJ.mol^{-1}$   $\Delta_f H^0(CO_{(g)}) = -110,5kJ.mol^{-1}$

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

Préciser son caractère exo ou endothermique.

#### 8.1.3 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 :  $\Delta_r H^0(300K) = -460,2kJ.mol^{-1}$ . 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

## 8.2 Equilibres chimiques

### 8.2.1 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  $\begin{cases} \nu_i = -\alpha_i & \text{et } A_i = A_i \\ \nu_i = \alpha'_i & \text{et } A_i = A'_i \end{cases}$

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.

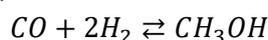
7) Montrer alors que le quotient de réaction peut s'écrire sous la forme suivante :  $Q = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$

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 ?

### 8.2.2 Synthèse du méthanol

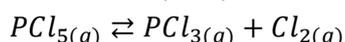
Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :



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

### 8.2.3 Dissociation du pentachlorure de phosphore

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



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

### 8.2.4 Prévision du sens d'évolution d'un système

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

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 :  $0,1 \text{ mol}$  de  $CuO$ ,  $0,01 \text{ mol}$  de  $Cu_2O$  et  $n \text{ mol}$  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  $\xi_f$  puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

### 8.2.5 Prévision du sens d'évolution d'un système

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

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 :  $0,1 \text{ mol}$  de  $CuO$ ,  $0,01 \text{ mol}$  de  $Cu_2O$  et  $n \text{ mol}$  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  $\xi_e$  puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

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

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

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

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

Déterminer  $K^0(300K)$ .

## 9 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 02/12/2019)

### 9.1 Le repas en altitude (CCINP TSI 2019)

#### Partie II - Le repas en altitude

Pour préparer un repas chaud une fois arrivé au sommet de la colline, notre randonneur utilise un réchaud à combustible solide pour chauffer de l'eau qu'il aura préalablement purifiée à l'aide d'agents chimiques.

#### Document 1 - Set de cuisson (extrait du site marchand « monrechaud.com »)

Le set de cuisson Esbit® (popote/réchaud en aluminium anodisé dur, idéal pour les sorties en solo) comprend une casserole d'une capacité de 585 mL, un couvercle et un support de réchaud à combustible solide.

Le support de casserole permet de déposer une tablette de combustible solide Esbit® et fait office de pare-vent. Lors du transport, il se range à l'intérieur de la casserole.



L'ensemble est extrêmement léger et compact. Le set de cuisson Esbit® est livré avec un filet de rangement.

#### II.1 - La combustion des tablettes d'hexamine solide

Le but de cette sous-partie est de vérifier le pouvoir calorifique annoncé par le fournisseur.

**Q27.** La réaction de combustion dans l'air s'écrit



où a, b, c et d sont des coefficients stœchiométriques.

Déterminer a, b, c, d.

**Q28.** Que valent les enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du dioxygène gazeux à 25 °C ? Justifier.

**Document 2 - Tablettes de combustible solide (d'après le site marchand « monrechaud.com »)**

Vingt tablettes de 4 g de combustible solide permettent de recharger les réchauds pliants Esbit®. Elles peuvent être également utilisées pour allumer un feu de camp, un barbecue ou une cheminée. Deux tablettes de 4 grammes permettent de faire bouillir 0,25 litre d'eau en 5 minutes. Une tablette de 4 g brûle approximativement en 5 minutes.

Matériaux : substances non toxiques dont l'hexamine.

Informations complémentaires :

- Non explosif
- S'allume avec une allumette ou un briquet
- Pas d'étincelles
- Puissance de chauffe forte
- Pouvoir calorifique de l'hexamine :  $7 \cdot 10^3 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} = 31 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Ne laisse pas de cendres après la combustion
- Aucune fumée visible
- Léger et compact
- Lorsqu'il est bien entreposé, le combustible solide Esbit® conserve ses caractéristiques techniques pendant de nombreuses années
- Fonctionne également à des températures inférieures à 0 °C et à haute altitude.

**Données 2**

Capacité thermique massique de l'eau liquide à pression constante :  $c_{eau} = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide :  $\mu_{eau} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau sous 1 bar :  $\ell_v = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Données spécifiques à l'hexamine**

Aspect : poudre blanche

Formule brute :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Masse molaire :  $M_h = 140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique supposée indépendante de la température :  $\mu_h = 1,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Les produits de combustion de l'hexamine dans l'air varient selon les conditions : diazote  $\text{N}_2$ , eau  $\text{H}_2\text{O}$  et dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans les conditions optimales.

**Enthalpies standard de formation à 25 °C**

Espèce	$\text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	$\text{CO}_2(\text{gaz})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{solide})$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-2,5 \cdot 10^2$	$-4,0 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^2$

**Q29.** Déterminer numériquement l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction (5) à 25 °C. On suppose cette grandeur indépendante de la température.

Pourquoi la valeur trouvée est-elle cohérente avec le fait que la réaction est une combustion ?

Le pouvoir calorifique est le transfert thermique libéré lors de la combustion complète d'un kilogramme de combustible sous une pression de 1 bar et à une température de 25 °C.

**Q30.** Démontrer avec soin que le pouvoir calorifique de l'hexamine est :  $PC = - \frac{\Delta_r H^\circ}{M_h}$ . On précisera entre autres les conditions d'application des lois utilisées.

**Q31.** Calculer numériquement  $PC$ . La donnée fournisseur est-elle juste ?

**Q32.** Lorsque l'on monte en altitude, la pression diminue. On suppose que la réaction (5) reste un équilibre. Quel est l'effet de cette diminution de pression à température constante sur l'équilibre ? Le réchaud restera-t-il performant en altitude ?

On s'interroge maintenant sur l'affirmation lue sur le site du fournisseur : « Deux tablettes de 4 grammes permettent de faire bouillir 0,25 litre d'eau en 5 minutes ».

**Q33.** Quelle est la valeur numérique de l'énergie délivrée lors de la combustion des deux tablettes de combustible sous 1 bar et à 25 °C ? On utilisera le pouvoir calorifique fourni dans le **document 2**, page 7.

**Q34.** On considère le système thermodynamique fermé constitué par un volume  $V = 0,25$  L d'eau liquide. On le chauffe de manière monobare (pression extérieure constante égale à 1 bar) depuis une température de  $T_1 = 20$  °C jusqu'à une température  $T_2 = 100$  °C (température d'ébullition sous 1 bar). Déterminer, en justifiant soigneusement, l'expression littérale du transfert thermique reçu par l'eau lors de ce chauffage. Faire l'application numérique.

**Q35.** En conséquence, quel est le rendement espéré par le fournisseur lorsqu'il affirme « deux tablettes de 4 grammes permettent de faire bouillir 0,25 litre d'eau » ?

Une fois l'eau portée à ébullition, il faut encore apporter de l'énergie au système contenu dans la casserole pour maintenir l'ébullition.

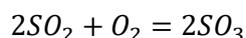
**Q36.** Déterminer, en justifiant soigneusement, l'expression littérale du transfert thermique reçu par l'eau lors de la vaporisation monobare d'un volume  $V' = 0,05$  L d'eau liquide déjà portée à 100 °C. Faire l'application numérique. Commenter.

**Q37.** Dans le set de cuisson, on dispose d'un couvercle. Quel est son rôle ? Nommer précisément un phénomène physique en partie évité grâce au couvercle.

## 10 Exercices type oral

### 10.1 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.

### 10.2 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

### 10.3 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  $P = 10bar$

### 10.4 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  $K^0$ .

3) Pour quelle pression, à  $27^\circ C$ , a-t-on un taux de dissociation de 99% ?

4) Pour quelle température, sous  $P = 1bar$ , a-t-on un taux de dissociation de 99% ?