



Second principe appliqué aux systèmes chimiques

Conseils et Erreurs trop fréquentes

- Dès que le système étudié contient des composés à l'état gazeux, il est intéressant d'ajouter une colonne « quantité totale de matière de gaz » au tableau d'avancement. Il est aussi fort utile d'utiliser le taux de conversion α (généralement identique au taux d'avancement ξ/ξ_{\max}).
- Dans les exercices, beaucoup de données de réaction sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Attention à bien les convertir en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ au moment de faire les AN.
- Déterminer la composition finale d'un système revient généralement à comparer l'avancement « cible », ξ_{eq} , déterminé grâce à la relation de Guldberg-Waage et l'avancement maximal ξ_{\max} . Si ξ_{eq} peut être atteint, l'état final est un équilibre chimique. Si ξ_{eq} ne peut être atteint, l'état final correspond à une transformation totale avec consommation totale d'une phase condensée pure (liquide pur ou solide pur).



A l'état final, les réactifs et produits coexistent. Leurs quantités de matière n'évoluent plus dans le temps. Le processus direct et le processus inverse ont lieu à des vitesses égales mais non nulles (leurs effets se compensent).

Comme les solutés et les gaz ne peuvent totalement disparaître d'un milieu, toutes les transformations ne faisant intervenir que des solutés ou des gaz admet nécessairement comme état final un état d'équilibre chimique.

La position finale de l'équilibre est obtenue par l'application de la relation de Guldberg-Waage.

Lorsque des solides ou liquides purs interviennent, l'état final peut ne pas être un état d'équilibre chimique.

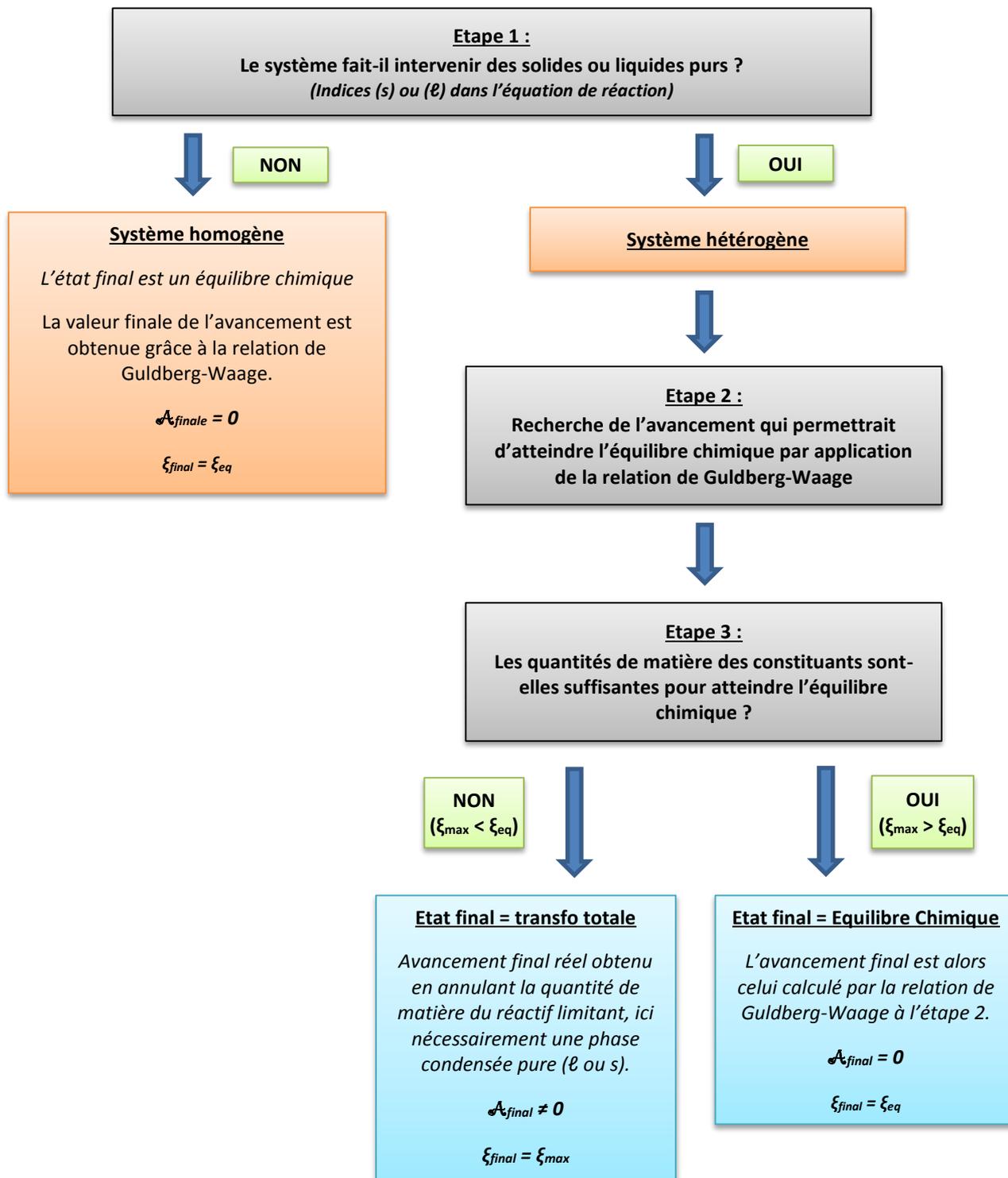


A l'état final, le réactif limitant a été totalement consommé.

Comme les solides et liquides purs (phases condensées pures) sont les seuls à pouvoir totalement disparaître d'un milieu, les cas de transformation totale sont limités aux systèmes hétérogènes. Lorsque tous les constituants intervenant dans une équation de réaction sont des solutés ou des gaz, la disparition totale d'un constituant est impossible. En cas de consommation quasi-totale d'un réactif soluté ou gazeux, on peut parler de transformation quasi-totale (ou quantitative), mais il s'agit d'un équilibre chimique très déplacé.

- Les gaz (indice (g)) et les solutés (indice (aq) quand le solvant est l'eau) ne peuvent disparaître totalement d'un milieu.
- Le quotient de réaction Q_r (qui dépend de la composition du système et de la pression) et la constante d'équilibre K° (qui ne dépend que de la température) ne doivent pas être confondus. C'est seulement à l'équilibre chimique que ces grandeurs adoptent la même valeur.

Comment déterminer la composition d'un système chimique à la fin de son évolution ?



1. Vrai ou Faux

Préciser en justifiant votre réponse si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

1. L'état final d'un système homogène gazeux en réaction est toujours un état d'équilibre chimique.
2. Un système hétérogène ne peut atteindre l'état d'équilibre chimique.
3. La valeur de l'affinité chimique renseigne sur la composition à l'équilibre chimique.
4. Une réaction chimique ne peut pas se dérouler spontanément si l'affinité chimique est négative.
5. Avec une constante d'équilibre de 10^{-2} , une transformation ne peut pas être totale.
6. Température et pression sont toujours des facteurs d'équilibre.
7. Augmenter la température permet d'augmenter le rendement d'une réaction.
8. En mélangeant une solution contenant des ions Fe^{2+} et de la soude, on forme $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.

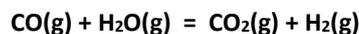
2. Imposer les valeurs de paramètres expérimentaux

Soit un système fermé contenant les 3 constituants physico-chimiques impliqués dans l'équilibre chimique associé à l'équation : $2 \text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ ($\Delta_r H^\circ = 9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

1. Quels sont facteurs d'équilibre ?
2. L'expérimentateur peut-il fixer arbitrairement la pression et la température pour que le système atteigne un état d'équilibre chimique parfaitement établi.
3. L'expérimentateur peut fixer arbitrairement la température et le volume pour que le système atteigne un état d'équilibre chimique parfaitement établi.

3. Etude d'un équilibre homogène

On étudie, dans une enceinte de volume constant (20 L), l'équilibre en phase gazeuse :

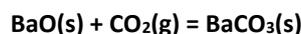


On a mesuré à 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -41,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'entropie standard de réaction et la constante d'équilibre à 298 K, sachant que les entropies standard molaires des constituants sont à cette température (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{CO}(\text{g})$: 197,7 ; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: 188,9 ; CO_2 : 213,6 ; H_2 : 130,4.
2. A 500 K, dans un réacteur thermostaté, l'équilibre est atteint à partir d'un mélange initial contenant 1,20 mol de monoxyde de carbone et 1,20 mol de vapeur d'eau. Quand l'équilibre chimique est atteint, les pressions partielles de dioxyde de carbone et du dihydrogène sont égales à 2,30 bar.
 - a. En déduire les valeurs de $K^\circ(500 \text{ K})$ et de $\Delta_r G^\circ(500 \text{ K})$.
 - b. Pouvait-on prévoir l'augmentation ou la diminution de K° avec T ?
 - c. Déterminer, toujours à 500 K, la composition de la phase gazeuse à l'état final si le mélange initial est composé de 2,0 mol de monoxyde de carbone et de 1,0 mol de vapeur d'eau.

4. Conservation de l'oxyde de baryum (équilibre hétérogène)

On considère l'obtention du carbonate de baryum solide, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, à partir de l'oxyde de baryum solide $\text{BaO}(\text{s})$ et du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_2(\text{g})$. Cette réaction donne lieu à un équilibre associé à l'équation :



Les gaz seront considérés comme parfaits.

1. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.
2. Calculer la constante d'équilibre et la valeur de la pression partielle du CO_2 à l'équilibre, $P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$, à 298 K.

3. La pression partielle du CO_2 dans l'air vaut $3,3 \cdot 10^{-4}$ bar. Peut-on conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K sans risque qu'il se transforme en carbonate de baryum ?
4. On enferme une mole de BaCO_3 dans un récipient initialement vide de volume variable V , maintenu à une température constante de 298 K.
 - a. Prévoir l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur le système chimique.
 - b. En déduire l'évolution de la quantité de matière de CO_2 dans l'enceinte en fonction de la valeur de V (V évoluant de 0 à ∞). En déduire la courbe représentant l'évolution de la pression dans l'enceinte en fonction du volume V imposé.

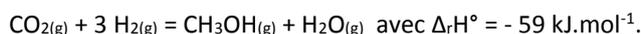
Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$\text{BaCO}_3(\text{s})$	- 1216,7	112,2
$\text{BaO}(\text{s})$	-553,7	70,4
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,7

5. Optimisation d'un procédé industriel

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation :

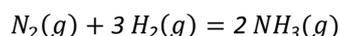


Pour maximiser le rendement de cette synthèse, doit-on :

1. Se placer à haute ou basse température ?
2. Se placer à haute ou basse pression ?
3. Introduire du diazote de façon isotherme et isochore ?
4. Introduire du diazote de façon isotherme et isobare ?

6. Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène peut être modélisée par la réaction d'équation :



Cette réaction est très lente : pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 723 K, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.
2. La synthèse est réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique de diazote et de dihydrogène. Les réactifs sont introduits dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale $P = 300$ bar et une température $T = 723$ K.
Relier la constante d'équilibre K° à l'avancement ξ_{eq} à l'équilibre et à la pression P .
3. On note p le rendement en ammoniac, défini comme le rapport entre la quantité d'ammoniac formée à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac qui pourrait être formée. Relier la constante d'équilibre K° au rendement p de la synthèse et à la pression P . Calculer ce rendement théorique à 723 K et 300 bar.
4. Pour augmenter ce rendement, dans quelles conditions expérimentales est-il pertinent de travailler ?
5. La synthèse est effectuée à 723 K. Commenter ce choix.

Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$\text{NH}_3(\text{g})$	- 46,2	192,5
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130,6
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191,5

Exercices pour approfondir

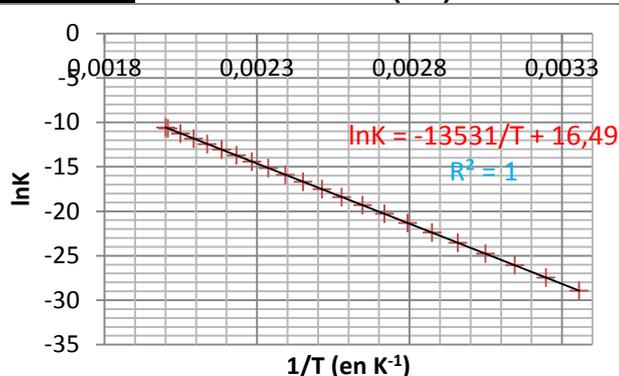
7. Dissociation du phosgène

On s'intéresse à la réaction de dissociation du phosgène (1) : $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

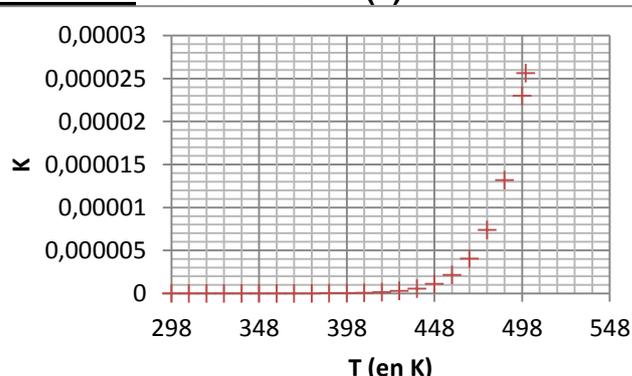
1. A l'aide des documents ci-dessous, préciser le signe de l'enthalpie standard de réaction considérée comme indépendante de la température.
2. Déterminer les valeurs de l'entropie standard de réaction et de l'enthalpie standard de réaction.
3. Proposer des conditions opératoires (pression, température, composition) permettant de favoriser la réaction.
4. A 400 K, déterminer le taux de dissociation du phosgène à l'équilibre, ainsi que la densité du mélange gazeux. On précise que la densité d'un mélange gazeux s'exprime comme le rapport de la masse molaire du mélange sur la masse molaire de l'air (ici, $M_{\text{air}} = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Donnée : Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

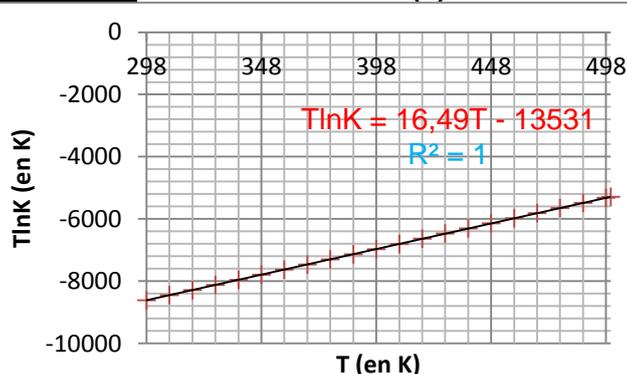
Document 1 : Tracé de $\ln K = f(1/T)$



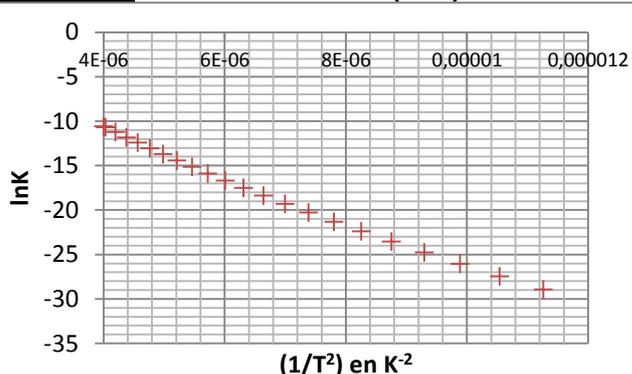
Document 2 : Tracé de $K = f(T)$



Document 3 : Tracé de $T \ln K = f(T)$



Document 4 : Tracé de $\ln K = f(1/T^2)$



8. Décomposition de l'hydrogencarbonate de sodium

L'hydrogencarbonate de sodium peut se dissocier selon la réaction suivante :

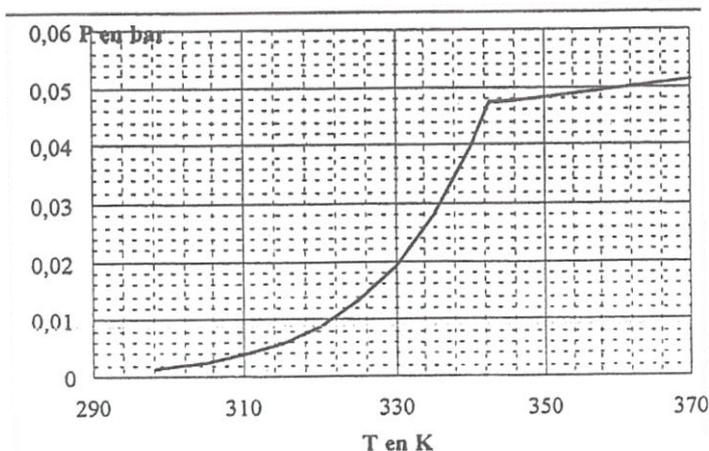


Les solides $\text{NaHCO}_{3(\text{s})}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$ ne sont pas miscibles.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction supposée indépendante de la température.
- 2) La constante de l'équilibre vaut $4,9 \cdot 10^{-7}$ à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.
- 3) Dans une enceinte de volume constant $V = 30,0 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $n = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{NaHCO}_{3(\text{s})}$.

Quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de 298 K ainsi que les quantités de matière des différents composés. Que vaut alors l'affinité chimique du système ?

- 4) Le volume étant maintenu constant à $V = 30,0$ L, on augmente régulièrement la température de l'enceinte jusqu'à 370 K. On relève la pression totale en fonction de la température. Le graphe correspondant est donné ci-dessous.



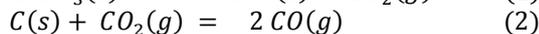
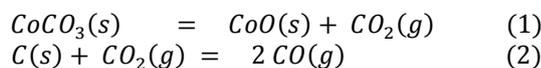
Interpréter l'allure de la courbe en précisant l'état du système dans les deux domaines. Donner les expressions littérales des équations des deux parties de la courbe ainsi que le signe de l'affinité chimique du système dans chaque domaine.

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$) à 298 K	- 950,8	- 1130,7	- 393,5	- 241,8

9. Equilibres simultanés

On considère un système physico-chimique au sein duquel interviennent les deux réactions dont les équations sont les suivantes :



- Déterminer la variance du système physico-chimique à l'équilibre et commenter la valeur trouvée.
- Peut-on fixer indépendamment la température et la pression du système ? La température et le volume du système ?
- Établir, pour chacune de ces deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T.
- Lorsque les deux équilibres sont établis, on mesure une pression partielle en dioxyde de carbone égale à 5,0 bar. Déterminer :
 - La température à laquelle se trouve le système
 - La pression partielle en monoxyde de carbone
- Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10,0$ L, maintenu à 700 K, on introduit les quantités n_1 de carbonate de cobalt et n_2 de carbone. Déterminer les valeurs minimales de n_1 et n_2 pour que le système puisse atteindre l'équilibre pour les deux réactions (1) et (2).
- Préciser, en argumentant votre réponse, si le système relaxe et, si oui, dans quel sens pour chacune des réactions (1) et (2), dans les deux cas de perturbation suivants :
 - Ajout de carbone à température T et volume V constants
 - Ajout de dioxyde de carbone à température T et volume V constants

Données :

Constituants	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CoO}(\text{s})$	$\text{CoCO}_3(\text{s})$
S_m° ($\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	5,7	197	213	53	132
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	0	- 110	- 393	- 238	- 710