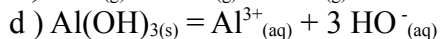
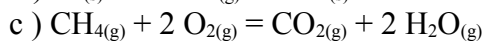
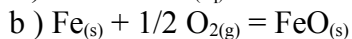
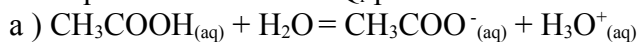


Application directe du cours

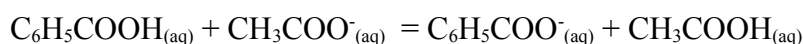
Exercice 1 Expression de Q_r

Exprimer le quotient de réaction Q_r pour les réactions suivantes :



Exercice 2 Evolution d'un mélange

Un mélange d'acide acétique CH_3COOH , d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, d'ions acétate CH_3COO^- et d'ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est susceptible d'évoluer selon la réaction suivante (on donne $K^0(25^\circ\text{C}) = 3,20$)



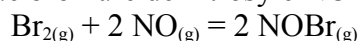
On dispose initialement des quatre solutions suivantes :

- 25,0 mL de solution d'acétate de sodium à la concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 25,0 mL de solution de benzoate de sodium ($C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
- 25,0 mL de solution d'acide benzoïque ($C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
- 25,0 mL de solution d'acide acétique ($C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

- 1) En tenant compte de la dilution, calculer la concentration initiale de chaque réactif et chaque produit.
- 2) Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$. Quel est le sens d'évolution spontanée de ce système ?

Exercice 3 Réaction en phase gazeuse

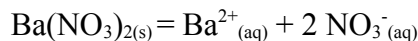
Une enceinte à 298 K dont la pression totale est fixée à 3 bar contient initialement 3 mol de dibrome $\text{Br}_{2(\text{g})}$, 2 mol de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(\text{g})}$ et 1 mol de bromure de nitrosyle $\text{NOBr}_{(\text{g})}$. On envisage la réaction suivante :



- 1) Calculer la pression partielle de chacun des gaz dans l'état initial.
- 2) Calculer $Q_{r,i}$ et en déduire le sens d'évolution spontanée du système (on donne $K^0(298 \text{ K}) = 13,2$)
- 3) Déterminer la composition du système dans l'état final.

Exercice 4 Equilibre ou transformation totale ?

On donne $K^0 = 4,64 \cdot 10^{-3}$ à 298 K pour la réaction de dissolution du nitrate de baryum :



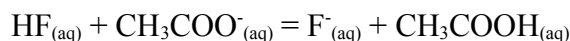
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Ba : 137,3 N : 14,0 O : 16,0

Déterminer la nature de l'état final (équilibre ou non) et la composition de la solution :

- 1) lorsque l'on introduit 1,0 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(\text{s})}$ dans 100 mL d'eau distillée
- 2) lorsque l'on introduit 0,4 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(\text{s})}$ dans 10 mL d'eau distillée

Exercice 5 Détermination de K^0 à partir d'autres réactions

Calculer la constante d'équilibre à 298 K de la réaction suivante :



Données pKa à 25 °C : HF/F⁻ : 3,2 CH₃COOH/CH₃COO⁻ : 4,7

Exercice 6 Influence de la température sur K^0

On donne $K^0 = 0,273$ à 200 °C pour l'équilibre suivant en phase gazeuse :

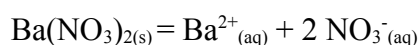


Données Enthalpies standard de formation à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $\text{PCl}_{3(g)} : -306,4$ $\text{PCl}_{5(g)} : -398,9$

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ (supposée indépendante de la température). S'agit-il d'une réaction endothermique ou exothermique ?
- 2) D'après la relation de Van't Hoff, comment évolue K^0 lorsque la température augmente ?
- 3) Calculer $K^0(500\text{ °C})$

Exercice 7 Solubilité à froid et à chaud

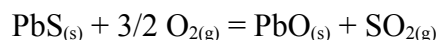
Expérimentalement, on observe que le nitrate de Baryum est plus soluble à chaud qu'à froid. On rappelle son équation de dissolution :



- 1) D'après l'information fournie, comment $K_s(\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(s)})$ évolue-t-elle lorsque la température augmente ?
- 2) En utilisant la relation de Van't Hoff, en déduire le signe de $\Delta_r H^0$ pour la dissolution de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(s)}$
- 3) La dissolution du nitrate de Baryum dans l'eau entraîne-t-elle un échauffement ou un refroidissement de la solution ?

Exercice 8 Synthèse de l'oxyde de Plomb

Le sulfure de Plomb(II), issu du minerai, est chauffé à 800 °C en présence de dioxygène afin de produire l'oxyde de Plomb(II) PbO , utilisé dans la fabrication des accumulateurs au plomb ("batteries" des voitures).

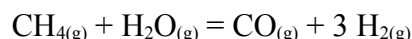


$\Delta_r H^0$ à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{PbS}_{(s)} : -120,4$ $\text{PbO}_{(s)} : -219,0$ $\text{SO}_{2(g)} : -296,8$

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la synthèse de l'oxyde de Plomb(II)
- 2) Une augmentation de température favorise-t-elle le sens direct ou le sens indirect de la réaction ?
- 3) Même question pour une augmentation de pression.
- 4) Pour optimiser le rendement, quelles sont les meilleures conditions de température et de pression ?

Exercice 9 Production du dihydrogène

95% de la production mondiale de dihydrogène est réalisée à partir du méthane (issu du gaz naturel) par reformage à la vapeur d'eau. Pour cette réaction, $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = 205,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K^0(298\text{ K}) = 1,45 \cdot 10^{-25}$. Le dihydrogène ainsi produit peut être utilisé comme carburant dans les piles à combustible, afin de fournir de l'énergie électrique.

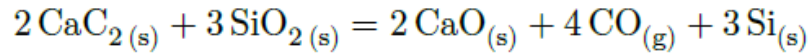


- 1) A 298 K, la réaction est-elle quantitative ?
- 2) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ?
- 3) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur cet équilibre ?
- 4) En pratique, la réaction est réalisée sous 1 bar, à 1073 K, en présence d'un catalyseur à base de nickel ; comment justifier ces choix ?
- 5) Lorsqu'il est produit de cette manière, le dihydrogène constitue-t-il une ressource énergétique renouvelable ?

Travaux dirigés

Exercice 10 Utilisation de la relation de Van't Hoff

On étudie la réaction suivante, qui permet de produire de façon industrielle la chaux (oxyde de calcium CaO) utilisée dans la construction :

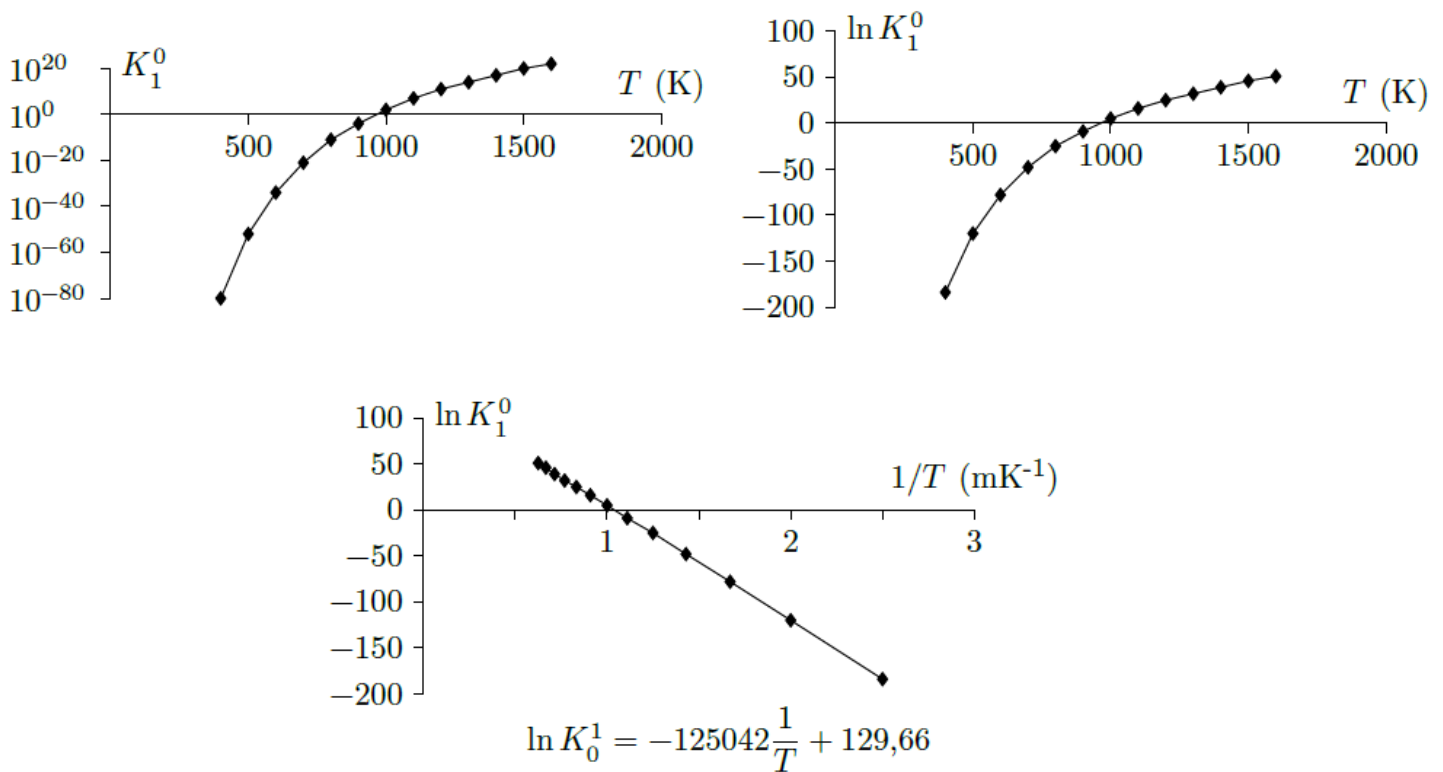


Sa constante d'équilibre à une température T est notée $K_1^0(T)$

On rappelle la relation de Van't Hoff :
$$\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

1) En utilisant les courbes et la modélisation fournies ci-dessous, déterminer :

- la *température d'inversion* T_{inv} de cette réaction (telle que $K_1^0(T_{\text{inv}}) = 1$)
- le signe de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction
- la valeur de $\Delta_r H^0$ (on donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

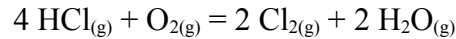


2) Afin d'optimiser le rendement de la production industrielle de la chaux, a-t-on intérêt à travailler à haute ou basse température ?

3) Toujours dans le but d'optimiser le rendement, a-t-on intérêt à travailler à haute ou basse pression ?

Exercice 11 Réaction de Deacon

On s'intéresse à la réaction de Deacon, qui permet la production de dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(\text{g})}$:



Données : $K^0(500 \text{ K}) = 14,4 \cdot 10^4$ pour la réaction de Deacon

$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹) :	$\text{HCl}_{(\text{g})}$: -92,3	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$: -241,9
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) :	$\text{HCl}_{(\text{g})}$: 29,1	$\text{O}_{2(\text{g})}$: 29,4 $\text{N}_{2(\text{g})}$: 29,1

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$
- 2) Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cette réaction ?
- 3) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cette réaction ?

Dans un réacteur isobare et isotherme, à 500 K et sous 2 bar, on mélange 5 mol d'air et 4 mol de chlorure d'hydrogène.

- 4) Déterminer la composition du système dans l'état final.

On étudie désormais d'autres conditions expérimentales : dans un réacteur isobare et adiabatique, à la pression $P = P^0 = 1$ bar et à la température initiale T_i inconnue, on introduit un mélange identique à celui décrit ci-dessus. On note T_f la température finale atteinte. On cherche la valeur à choisir pour la température initiale T_i afin d'obtenir un rendement de 60% dans l'état final.

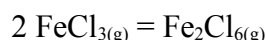
- 5) a) En supposant un rendement de 60%, déterminer numériquement les quantités de matière de chaque constituant dans l'état final.
- 5) b) En déduire la valeur numérique de $K^0(T_f)$.
- 5) c) A l'aide de la relation $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$, établir une relation entre $K^0(T_f)$, $K^0(T_0)$ ($T_0 = 500 \text{ K}$), R , $\Delta_r H^0$, T_0 et T_f . En déduire la valeur numérique de T_f .
- 5) d) En décomposant cette transformation adiabatique en deux étapes, calculer la température initiale T_i .

Exercice 12 Dimérisation du chlorure de Fer(III)

Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le chlorure de Fer(III) anhydre FeCl_3 , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur, FeCl_3 fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de Fer(III) gazeux se dimérise alors partiellement pour former $\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$.

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 de constante $K_1^0(T)$ à une température T.



La réaction se déroule sous pression totale constante $P_{\text{totale}} = 2 P^0 = 2 \text{ bar}$. A la température $T_1 = 650 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K_1^0(T_1) = 175,5$ et à la température $T_2 = 750 \text{ K}$, elle vaut $K_1^0(T_2) = 20,8$.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction. S'agit-il d'une réaction exothermique ou endothermique ?
- 2) La dimérisation est-elle favorisée à haute ou basse température ? A haute ou basse pression ? Justifier.
- 3) Calculer la température d'inversion T_i pour cette réaction (telle que $K^0(T_i) = 1$)

On considère une enceinte initialement vide, thermostatée à 750 K. On introduit une quantité n de chlorure de fer (III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $P = 2 P^0 = 2 \text{ bar}$.

- 4) Déterminer numériquement le taux d'avancement final $\alpha = \frac{x_F}{x_{\text{max}}}$ de la réaction.