

4TBX202U

EXERCICES

Thermodynamique et Cinétique Chimique

	<i>Exercices</i>
- Unités, équations aux dimensions	1-3
- Conservation de l'énergie, calorimétrie	4-8
- Stœchiométrie	9
- Avancement d'une réaction	10-14
- Grandeurs molaires de réaction	15-17
- Equilibres	18-32
- Cinétique chimique	33-41

Année universitaire 2023-2024

Jean-Christophe Soetens (Université de Bordeaux / ISM)

(jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr)

TABLEAU DES GRANDEURS PHYSIQUES DE BASE

GRANDEUR PHYSIQUE	SYMBOLES USUELS	SYMBOLE DE LA DIMENSION	NOM DE L'UNITE SI	SYMBOLE DE L'UNITE
Longueur	l, x, r	L	(le) mètre	m
Masse	m	M	(le) kilogramme	kg
Temps	t	T	(la) seconde	s
Intensité de courant électrique	I, i	I	(l') ampère	A
Température	T	Θ	(le) kelvin	K
Quantité de matière	n	N	(la) mole	mol
Intensité lumineuse (*)		J	(la) candéla	cd

(*) La *candela* est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence $540 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (soit $\lambda = 555.1712 \text{ nm}$) et dont l'intensité énergétique dans cette direction est de 1/683 watt par stéradian (*sr*), ce qui correspond (approximativement) à la lumière émise par une bougie « standard » : d'où le nom de l'unité. Une lampe à incandescence classique émet environ 1 cd par watt de puissance électrique consommée. Enfin, le *lumen* est une unité de flux lumineux: $1 \text{ lm} = 1 \text{ cd} \times 1 \text{ sr}$.

Tables thermodynamiques

Composé	M g.mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ(298\text{ K})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_p(298\text{ K})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ (gaz)	2	0	0	130,4	28,8
H (gaz)	1	218,0		114,7	20,8
HCl (gaz)	36,5	-92,3		186,9	29,1
Cl ₂ (gaz)	70,9	0		223,1	33,9
Cl (gaz)	35,5	121,7		165,2	21,8
Br ₂ (gaz)	159,8	30,9		245,5	36,0
Br (gaz)	79,9	111,9		175,0	20,8
I ₂ (gaz)	253,8	62,4		260,7	36,9
I (gaz)	126,9	106,8		180,8	20,8
O ₂ (gaz)	32	0	0	204,8	29,3
O (gaz)	16	249,2		161,1	21,9
N ₂ (gaz)	28	0		191,6	29,1
N (gaz)	14	472,7		153,3	20,8
NO (gaz)	30	90,2		210,8	29,8
CO (gaz)	28	-110,5		197,7	29,1
CO ₂ (gaz)	44	-393	-394	213,5	37,1
CO ₂ (liq)	44	-413,5	-385,5	117,5	
CO ₃ ²⁻ (aq)		-676,5	-527,5	-57	
HCO ₃ ⁻ (aq)		-691,5	-586	91	
H ₂ CO ₃ (aq)		-699	-622,5	187,25	
CaCO ₃ (sol)		-1206	-1126,5	88,5	
C (graphite)	12	0	0	5,7	8,5
H ₂ O (gaz)	18	-241,8		188,8	33,6
H ₂ O (liq)	18	-285,5	-237	70	75,4
H ₂ O (sol, 0°C)	18	-291,8		41	37,8
OH ⁻ (aq)		-229,8	-157,2	-10,7	
H ₃ O ⁺ (aq)		-285,5	-237	70	
He (gaz)	4	0		126,1	20,8
Ne (gaz)	20,2	0		146,3	20,8
Ar (gaz)	39,9	0		154,8	20,8
Kr (gaz)	83,8	0		164,1	20,8
Xe (gaz)	131,3	0		169,7	20,8

Composé	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ(298\text{ K})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Ca ²⁺ (aq)	-542,5	-553	-53
Na ⁺ (aq)	-240	-261,5	59
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (sol) <i>Anorthite</i>	-4230,5	-4014,5	199
NaAlSi ₃ O ₈ (sol) <i>Albite</i>	-3930	-3695	207
KAlSi ₃ O ₈ (sol) <i>Microclin</i>		-3745,2	214,8
KAlSi ₃ O ₈ (sol) <i>Sanidine</i>		-3739,8	233,5
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (sol) <i>Kaolinite</i>	-4095	-3790,5	202,5
H ₄ SiO ₄ (sol)	-1479,5	-1331,5	192,5
H ₄ SiO ₄ (aq)	-1455,9	-1306,9	
Al(sol)	0	0	28,3
Ca(sol)	0	0	41,4
K(sol)	0	0	64,1
Si(sol)	0	0	18,8
Na(sol)	0	0	51,2

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

UNITES - EQUATIONS AUX DIMENSIONS

Exercice 1

Poser les équations aux dimensions d'une vitesse v , d'une accélération γ , d'une pression p , d'un travail W , du produit pV , et de manière plus générale d'une énergie.

Exercice 2

Le coefficient de sédimentation d'une particule se mesure dans une ultracentrifugeuse et se calcule à partir de l'expression $s = \frac{1}{\omega^2} \frac{\ln(r_2/r_1)}{(t_2-t_1)}$ où ω est la vitesse de rotation, r_1 et r_2 les positions respectives des particule aux temps t_1 et t_2 . Quelle est son unité ?

Exercice 3

Compléter le tableau ci-contre.

	Extensive	Intensive	Ni l'un, ni l'autre
p			
V			
T			
n			
m			
pV			
$\frac{n}{V}$			
$\frac{m}{n}$			
$\frac{m}{V}$			

CONSERVATION DE L'ENERGIE - CALORIMETRIE

Sauf indication contraire les capacités calorifiques sont considérées indépendantes de la température.

Dans tous les exercices où la connaissance de la capacité calorifique de l'eau liquide peut être nécessaire on utilisera la donnée de l'exercice 4.

Exercice 4

On veut préparer un bain (120 L d'eau) à 35°C à partir d'eau chaude à 72°C et d'eau froide à 16°C. Quels volumes V_C et V_F faut-il mélanger (on néglige la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer la baignoire, les pertes, la variation de volume de l'eau avec la température) ?

Données :

Capacité calorifique molaire standard moyenne de l'eau liquide dans le domaine de température considéré : $75,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Masse volumique de l'eau considérée constante : $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g cm}^{-3}$.

$$R : V_F = 79,3L ; V_C = 40,7L$$

Exercice 5

Un calorimètre adiabatique est une enceinte thermiquement isolée. L'ensemble formé par le calorimètre et ses accessoires de mesure et d'agitation possède sa propre capacité calorifique C .

i. On réalise une expérience de calibrage pour déterminer C .

Le calorimètre contient une masse $m_1 = 95g$ d'eau à $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 71g$ d'eau à $\theta_2 = 50^\circ\text{C}$. La température finale d'équilibre est $\theta_f = 32,1^\circ\text{C}$. En déduire C .

$$R : C = 42 \text{ JK}^{-1}$$

ii. Le même calorimètre est utilisé pour évaluer la capacité calorifique massique, $C_{p,huile}^o$ (ou *chaleur spécifique*) d'une huile. Il contient initialement $m'_1 = 100g$ d'eau à $\theta'_1 = 30^\circ\text{C}$. On y ajoute $m'_2 = 80g$ d'huile initialement à $\theta'_2 = 8^\circ\text{C}$. La température finale d'équilibre est $\theta'_f = 23^\circ\text{C}$. En déduire la valeur recherchée.

$$R : C_{p,huile}^o = 2685 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

iii. Le même calorimètre est utilisé pour mesurer la capacité calorifique molaire standard à pression constante du cuivre, $C_{p,mol,Cu(s)}^o$. Il contient initialement $m''_1 = 90g$ d'eau à $\theta''_1 = 25^\circ\text{C}$. On y plonge un échantillon de cuivre de masse $m''_2 = 25g$ sorti d'une étuve à $\theta''_2 = 95^\circ\text{C}$. La température finale d'équilibre est $\theta''_f = 26,6^\circ\text{C}$. En déduire la valeur recherchée.

$$Re : C_{p,mol,Cu(s)}^o = 24,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Exercice 6

Une balle de fusil de capacité calorifique massique $C_p = 500 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ finit sa course sur un obstacle à la vitesse $= 200 \text{ ms}^{-1}$. Evaluer l'augmentation de température de ce qui reste de la balle si celle ci absorrait toute l'énergie dissipée sous forme de chaleur et dans l'hypothèse où l'enthalpie du matériau qui la constitue ne dépend que de la température.

R : $\Delta T = (T_f - T_0) = 40\text{K}$

Exercice 7

Pour fabriquer 1m^3 de béton, on utilise des granulats et du ciment à la température $T_1 = 1^\circ\text{C}$ (on est en hiver) et de l'eau à la température T_2 .

Les quantités respectives de chacun des composants sont données dans le tableau ci-contre.

Composants	Masse pour 1m^3 de béton kg	Capacité calorifique massique $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Granulats	1800	900
Ciment	300	900
Eau	170	4200

La température du béton fini doit être $T = 15^\circ\text{C}$.

- Quelle devrait être la température T_2 de l'eau utilisée pour que la température finale soit $T = 15^\circ\text{C}$ dans l'hypothèse où on néglige toutes les pertes de chaleur vers le malaxeur et l'extérieur ?

R i : $T_{\text{eau},i} = 52^\circ\text{C}$

- En réalité, l'eau doit être prise à la température $T_2 = 60^\circ\text{C}$. Quelle est la quantité de chaleur perdue au cours de la fabrication de 1m^3 de béton ?

R ii : $Q_{\text{pertes}} = -571,2.10^4 \text{ J}$

Rappel loi de Joule : « L'énergie interne et par voie de conséquence l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température ».

Exercice 8

On considère un système isolé constitué d'une mole de gaz se comportant comme le gaz parfait occupant dans l'état initial un volume V_1 sous une pression p_1 qui se détend de manière à occuper dans l'état final un volume $V_2 > V_1$ sous une pression $p_2 < p_1$, la température étant maintenue constante à la valeur T . On demande de calculer les transferts de chaleur Q et de travail W entre le système et l'extérieur dans chacun des cas suivants :

a) la détente est opérée de manière **réversible** ;

$$\text{R a : } W_a = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -Q_a$$

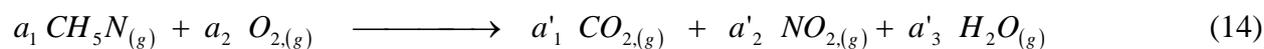
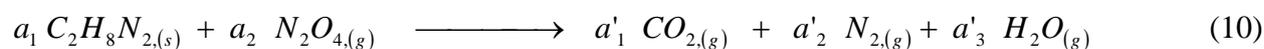
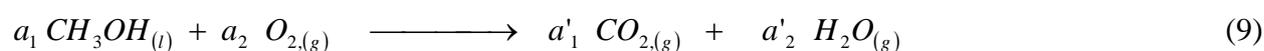
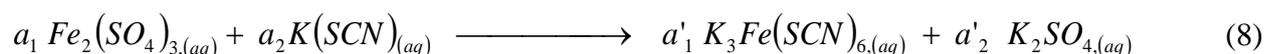
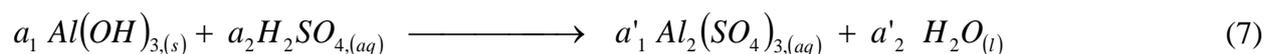
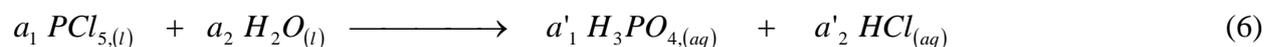
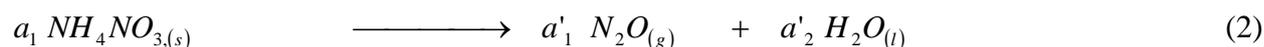
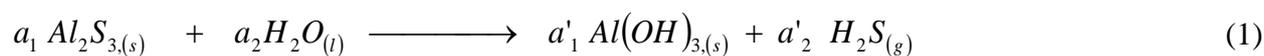
b) détente est opérée de manière **irréversible**, la pression extérieure étant constante et égale à p_2 .

$$\text{R b : } W_b = -p_2(V_2 - V_1) = -Q_b$$

STœCHIOMETRIE

Exercice 9

Equilibrer les réactions suivantes:



AVANCEMENT D'UNE REACTION

Exercice 10

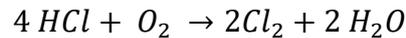
On considère la réaction en phase gazeuse : $I_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2ICl_3$.

Les réactifs sont introduits en quantités égales de façon à ce que la pression initiale soit la pression standard. A l'état final 50 % du dichlore est consommé. Quelle est la pression finale ?

R : $p = \frac{5}{6}p^\circ$.

Exercice 11

La réaction (en phase gazeuse) suivante est étudiée à 490°C dans un réacteur de volume constant.



a) Partant d'un mélange équimolaire des réactifs (HCl et O_2), la fraction molaire de H_2O à l'équilibre est 0,20. En déduire les fractions molaires des autres constituants du mélange.

R : $x_{Cl_2} = x_{H_2O} = 0,20$; $x_{HCl} = \frac{3}{20}$; $x_{O_2} = \frac{9}{20}$

b) Partant de quantités stœchiométriques des réactifs (HCl et O_2) sous une pression de 1 bar, la pression mesurée à l'équilibre est de 0,888 bar. En déduire la composition du mélange à l'équilibre (fractions molaires et pressions partielles).

R : $x_{HCl} = 0,396$; $x_{H_2O} = 0,252$; $x_{O_2} = 0,099$.

c) On définit le coefficient de dissociation d'un réactif i : $\alpha = \frac{n(i)}{n_0(i)}$. Calculer $\alpha(HCl)$.

R : $\alpha = 0,56$.

ATTENTION : α n'est proportionnel à la variable d'avancement que pour une réaction de dissociation unimoléculaire.

Exercice 12

Le carbone peut réagir avec le dioxygène selon deux réactions. L'une produit du monoxyde de carbone l'autre du dioxyde de carbone.

- i. Ecrire les équations bilans en faisant en sorte que les coefficients stœchiométriques soient entiers et les plus petits possibles.
- ii. On introduit dans un récipient initialement vide 6,0 mol de C solide et 2,5 mol de O_2 gazeux. Quelle est la composition du système à tout moment de la réaction en fonction des avancements que l'on notera ξ_1 et ξ_2 ?
- iii. Les deux réactions sont quantitatives. A l'état final $\frac{\xi_1}{\xi_2} = 400$. Quelle est la composition du système dans cet état ?

R : $\xi_1 \cong n_{0,O_2} = 2,5 \text{ mol}$; $\xi_2 = \frac{\xi_1}{400} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Exercice 13

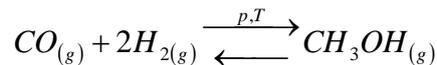
L'iodure d'ammonium est un corps cristallisé qui se décompose en ammoniac et iodure d'hydrogène à haute température. A des températures suffisamment élevées l'iodure d'hydrogène se décompose à son tour en dihydrogène et diiode.

- i. Ecrire les équations bilans avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- ii. Quelle est la composition du système à tout moment de la réaction en fonction des avancements que l'on notera x_1 et x_2 et de n_0 quantité initiale d'iodure d'ammonium.
- iii. A.N. : $n_0 = 89,5\text{mmol}$. Les quantités de diiode et d'iodure d'hydrogène à l'état final sont respectivement $4,2\text{mmol}$ et $34,6\text{mmol}$. Quelle est la composition du système ?

$$R : \quad \xi_2 = 4,2\text{mmol} ; \xi_1 = 43\text{mmol}$$

Exercice 14

La préparation du méthanol est représentée par la réaction bilan :



Le tableau suivant donne la composition du système exprimée en fractions molaires à la fin d'une expérience :

x_{CO}	x_{H_2}	x_{CH_3OH}	$x_{\text{autres gaz}}$
0,135	0,609	0,213	0,043

Seule la quantité initiale de CO est connue ($n_{CO} = 1\text{mol}$). Il n'y avait pas de CH_3OH initialement présent. Calculer l'avancement de la réaction et les quantités initiales de dihydrogène et des autres gaz ne participant pas à la réaction.

GRANDEURS MOLAIRES DE REACTION

Exercice 15



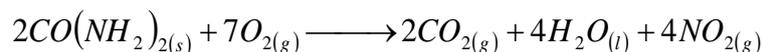
(i) Déduire $\Delta_f H_{NO_{2(g)} 298K}^{\circ}$ de l'une des réactions ci-dessus.

Puis calculer $\Delta_f H_{NO_{(g)} 298K}^{\circ}$, $\Delta_f H_{N_2O_{5(g)} 298K}^{\circ}$, $\Delta_f H_{O_{3(g)} 298K}^{\circ}$, $\Delta_f H_{O_{(g)} 298K}^{\circ}$.

$\Delta_f H_{NO_{2(g)} 298K}^{\circ}$ <i>kJ.mol⁻¹</i>	$\Delta_f H_{NO_{(g)} 298K}^{\circ}$ <i>kJ.mol⁻¹</i>	$\Delta_f H_{N_2O_{5(g)} 298K}^{\circ}$ <i>kJ.mol⁻¹</i>	$\Delta_f H_{O_{3(g)} 298K}^{\circ}$ <i>kJ.mol⁻¹</i>	$\Delta_f H_{O_{(g)} 298K}^{\circ}$ <i>kJ.mol⁻¹</i>
33	90	11	143	250

(ii) La combustion normale de l'urée dans le dioxygène produit, entre autres, du diazote $N_{2(g)}$. Ecrire cette réaction de combustion à $T = 298K$.

(iii) Une oxydation plus poussée produit du dioxyde d'azote selon la réaction bilan :



pour laquelle $\Delta_r H_{298K}^{\circ} = -1132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) Evaluer $\left\{ \Delta_r H_{298K}^{\circ} - \Delta_r U_{298K}^{\circ} \right\}$ pour cette réaction.

b) Calculer $\Delta_{comb} H_{CO(NH_2)_{2(s)} 298K}^{\circ}$.

Exercice 16

La combustion complète d'une mole de benzène liquide fournit à la pression $p = p^\circ$ et à $T = 298K$ un dégagement de chaleur de $3264,5kJ$.

- (i) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du benzène à $T = 298K$.
- (ii) Quel est le volume d'air juste nécessaire à la combustion à $T = 298K$, $p = p^\circ$, d'une mole de benzène.
- (iii) A cette température quelle est la composition du mélange gazeux après combustion.
- (iv) Quelle est l'enthalpie molaire standard de la réaction de combustion du benzène à $T = 498K$ sachant qu'à cette température et à cette pression l'eau et le benzène sont gazeux?
- (v) Si toute la chaleur dégagée est absorbée par les produits de combustion quelle est la température atteinte par le mélange gazeux de la question (iii) ?

Données numériques :

$$\Delta_f H_{H_2O(l)}^{298K} = -285,56kJmol^{-1}, \Delta_f H_{CO_2(g)}^{298K} = -393,13kJmol^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H_{H_2O(l)}^{373K} = 40,62kJmol^{-1}, \Delta_{vap} H_{C_6H_6(l)}^{353K} = 31,3kJmol^{-1}$$

$$C_{p,mol,H_2O(l)}^{298K} = 75,2Jmol^{-1}K^{-1}, C_{p,mol,H_2O(g)}^{298K} = 33,5Jmol^{-1}K^{-1}$$

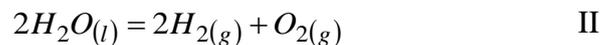
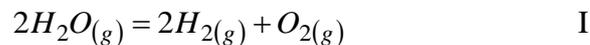
$$C_{p,mol,O_2(g)}^{298K} = 29,3Jmol^{-1}K^{-1}, C_{p,mol,N_2(g)}^{298K} = 29,1Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{p,mol,C_6H_6(l)}^{298K} = 136,1Jmol^{-1}K^{-1}, C_{p,mol,C_6H_6(g)}^{298K} = 81,67Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{p,mol,CO_2(g)}^{298K} = 37Jmol^{-1}K^{-1}$$

Exercice 17

Soient les réactions :



- (i)
 - a) Quelle est à $T = 298K$ l'enthalpie molaire de la réaction II sous $p = p^\circ$.
 - b) Déterminer l'enthalpie molaire de la réaction I à $2500K$ sous $p = p^\circ$.
 - c) En déduire l'énergie interne molaire de la réaction I dans les mêmes conditions.
- (ii) Initialement on met $n_{0,H_2O} = 2mol$ d'eau dans un réacteur fermé de volume V invariable. On porte le réacteur à $T = 2500K$. Il n'y a pas de dihydrogène ou de dioxygène

initialement présent. La réaction I se produit alors et son avancement est noté ξ . On mesure la pression totale p_t et la pression partielle de vapeur d'eau p_{H_2O} dans l'état final.

a) Calculer n_{H_2O} le nombre de moles de vapeur d'eau dans l'état final et n_t le nombre total de moles en fonction de ξ .

b) Montrer que :

$$\frac{p_{H_2O}}{n_{H_2O}} = \frac{p_{O_2}}{n_{O_2}} = \frac{p_{H_2}}{n_{H_2}} = \frac{P_t}{n_t}$$

n_{O_2} et n_{H_2} sont les nombres de moles de dioxygène et de dihydrogène dans l'état final, p_{O_2} et p_{H_2} leurs pressions partielles.

c) Calculer ξ sachant que, à l'état final, $p_t = 0,540\text{bar}$ et $p_{H_2O} = 0,500\text{bar}$.

d) Quelle est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur au cours de la réaction I en admettant qu'elle se produit à $T = 2500\text{K}$?

Données numériques :

$$\Delta_f H_{H_2O(l)298K}^o = -285,6\text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{H_2O(l)373K}^o = 40,62\text{kJmol}^{-1}$$

$$C_{p,mol,H_2O(g)298K}^o = 33,5\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,mol,H_2(g)298K}^o = 28,8\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

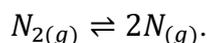
$$C_{p,mol,O_2(g)298K}^o = 29,3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,mol,H_2O(l)298K}^o = 75,2\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

EQUILIBRES

Exercice 18

On considère la réaction de dissociation du diazote (en phase gazeuse) à 298 K :



- 1) Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction sachant que $\Delta_r G^\circ = 911,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 2) Ecrire la loi d'action de masse en utilisant la constante K_x . On se place à la pression $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$. On place au départ n_0 moles de N_2 . A l'équilibre, on obtient $n_0(1 - \alpha)$ moles de N_2 et $2n_0\alpha$ moles de N .
- 3) Donner une expression approchée de α en tenant compte du fait que $\alpha \ll 1$.

Exercice 19

On considère la réaction de dissociation de N_2O_4 : $N_2O_4 (\text{gaz}) \rightleftharpoons 2NO_2 (\text{gaz})$

A 298 K, la constante d'équilibre K_T de cette réaction vaut 0,16. A cette température, on introduit 2 moles de N_2O_4 dans un récipient déformable et l'on régule la pression à 1 bar tout au long de l'expérience.

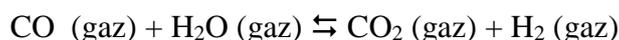
- 1) Quel est le volume initial du système ?
- 2) Lorsque l'équilibre naturel est atteint, calculer le pourcentage de N_2O_4 dissocié, la composition du système et le volume qu'il occupe.

On suppose maintenant que le récipient est indéformable et que son volume est égal à 49,55 L.

- 3) Quelle est la pression au départ ?
- 4) Lorsque l'équilibre naturel est atteint, calculer le pourcentage de N_2O_4 dissocié, la composition du système et la pression dans le récipient. Comparer au résultat obtenu à la question précédente. Conclusion ?

Exercice 20

On considère l'équilibre :



A la température de l'expérience tous les constituants sont gazeux.

- 1) Ecrire l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des pressions partielles des différents gaz. Quelle relation existe-t'il ici entre K , K_p et K_x ?

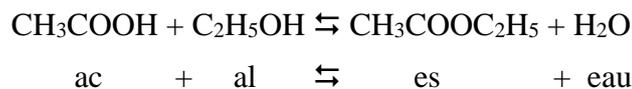
On introduit au départ n_e moles d'eau, 1 mole de CO et 1 mole de H₂. Soit x la fraction molaire de CO dans le mélange final à l'équilibre.

2) Etablir la relation existant entre x , n_e et K .

3) A la température considérée, $K = 5$. Quelle doit être la valeur de n_e si l'on veut que la fraction molaire de CO dans le mélange à l'équilibre soit égale à 1% ? On fera une approximation raisonnable, car x est petit.

Exercice 21

Soit la réaction en phase liquide homogène d'estérification de l'acide éthanóique :



Sa constante d'équilibre à 298 K est $K = 4,12$. On suppose que le mélange des quatre constituants est idéal.

1) On part d'un mélange d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool à 1 bar. Quelle est la composition à l'équilibre naturel ?

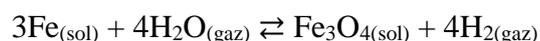
2) Lorsque cet état d'équilibre est atteint, on rajoute 1 mole d'acide. Donner la nouvelle composition du système après réaction.

Si on réalise l'expérience entre la température ambiante et 200 °C, on constate que les résultats précédents sont pratiquement inchangés.

3) Que peut-on en déduire ? Doit-on attendre des modifications si l'on modifie la pression ?

Exercice 22

On enferme dans un récipient vide et indéformable 1 kg d'eau et 2 kg de fer. On chauffe à 500°C et on laisse l'équilibre s'établir. A cette température, la seule réaction à considérer est :



La constante de cet équilibre à 500 °C vaut $K = 67,8$.

1) Ecrire la relation existant entre K et les pressions partielles des constituants.

2) Calculer les masses des différents corps en présence une fois l'équilibre atteint.

On donne les masses molaires : Fe = 56 g.mol⁻¹, O = 16 g.mol⁻¹, H = 1 g.mol⁻¹.

Exercice 23

On considère les deux réactions :



1) Exprimer les constantes K_1 et K_2 en fonction des pressions partielles des constituants en présence.

Soit la réaction :



2) Quelle relation existe t'il entre K_1 , K_2 et K_3 ?

On donne (avec T en K) :

$$\log K_1 = 11680/T + 9,16 \text{ et } \log K_2 = 20600/T + 0,04$$

3) Donner l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction (3) dans le domaine de température considéré.

4) Calculer les 3 constantes d'équilibre K_1 , K_2 et K_3 à 1000 K. En déduire qu'à cette température et en présence d'un excès de carbone la pression partielle de dioxygène reste très faible.

On place dans un récipient 1 mole de CO_2 et un excès de carbone solide (graphite). La pression est fixée à 1 bar pendant toute l'expérience.

5) A quelle température faut-il porter le système pour obtenir à l'équilibre un mélange équimolaire de CO et de CO_2 ? On tiendra compte du résultat de la question 3 pour montrer que le seul équilibre (3) est à prendre en compte pour répondre à cette question, la quantité de O_2 présente à l'équilibre étant négligeable.

Exercice 24

On considère la réaction :



Les solides sont décrits comme des corps purs dont l'activité est égale à 1, CO_2 comme un gaz parfait.

1) Ecrire la loi d'action de masse pour cet équilibre.

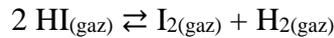
2) Dans un récipient de volume $V = 22,4$ L, initialement vide, on introduit 0,1 mole de $CaCO_3$ (solide). A $820^\circ C$, la pression dans le récipient, lorsque l'équilibre est établi est de 0,2 bar. Que vaut $\Delta_r G^\circ$ à $820^\circ C$? Quelle est la composition du système à l'équilibre ?

3) On recommence l'expérience en faisant varier le volume V du récipient. Montrer que l'équilibre est rompu pour $V > 45,4$ L et que la dissociation de $CaCO_3$ est alors totale.

4) Comment varie la pression dans le récipient en fonction de V ? Quelle est en fonction de V la composition du mélange ?

Exercice 25

Dans un récipient indéformable, initialement vide de volume V , on introduit 2 moles d'acide iodhydrique HI. Cet acide peut se dissocier en diiode et dihydrogène selon la réaction :



Les composés gazeux sont considérés comme des gaz parfaits.

1) A 900 K, la pression totale à l'équilibre vaut 26,4 bar et la somme des pressions partielles du diiode et du dihydrogène est égale à 6,15 bar. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K associée à la réaction à cette température.

2) L'enthalpie standard de la réaction (supposée indépendante de la température) est : $\Delta_r H^\circ = 6,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K à 500 K. Dans quel sens est déplacé l'équilibre si on élève la température à pression constante ?

3) Dans quel sens est déplacé l'équilibre si on élève la pression à température constante ?

Exercice 26

On considère la réaction :



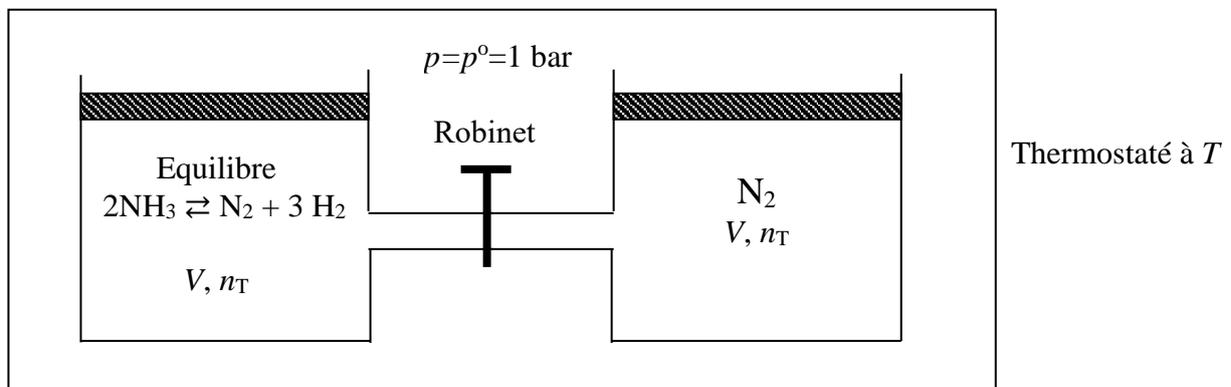
On note ξ l'avancement de la réaction.

Dans un premier temps, on prépare un état d'équilibre contraint du mélange gazeux contenant les trois espèces (on suppose le mélange non réactif). On place l'ensemble à la température T , la pression totale étant supposée fixée à $p^0 = 1 \text{ bar}$.

1) Montrer que :

$$\left(\frac{\partial G_{\text{cont}}}{\partial \xi} \right)_{T, p, n_{i0}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NH}_3}^2 p^{o^2}}$$

On réalise l'expérience suivante :



Dans un premier temps, le robinet est fermé. L'équilibre naturel est réalisé dans le compartiment de gauche.

2) Montrer que les pressions partielles des trois gaz dans ce compartiment sont liées par la relation :

$$-\frac{\Delta_r G^o}{RT} = \ln \frac{p_{H_2}^3 p_{N_2}}{p_{NH_3}^2 p^{o^2}}$$

On ouvre alors le robinet pour réaliser le mélange des gaz. La pression totale reste évidemment égale à 1 bar. On note p_{NH_3} , p_{N_2} , p_{H_2} , les pressions partielles des 3 gaz dans le compartiment de gauche avant mélange, et p'_{NH_3} , p'_{N_2} , p'_{H_2} les pressions partielles dans le système de volume $2V$ juste après le mélange (on suppose que la réaction chimique n'a pas encore eu le temps de se produire).

3) Montrer que :

$$\frac{p'_{NH_3}}{p_{NH_3}} = \frac{p'_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{1}{2} \text{ et: } p'_{N_2} = \frac{p^o + p_{N_2}}{2}$$

4) En posant $x = \frac{p_{N_2}}{p^o}$ montrer qu'on trouve maintenant :

$$\left(\frac{\partial G_{cont}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = RT \ln \frac{1+x}{4x}$$

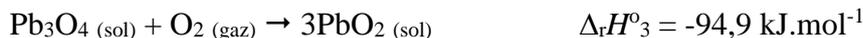
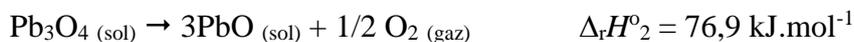
5) Dans quel sens se déplace l'équilibre en fonction de x ? Que se passe-t'il pour $x=1/3$?

Exercice 27

En utilisant la table thermodynamique donnée en annexe, *calculer* l'enthalpie et l'entropie molaires de H_2 à 398 K et à 1 bar. On supposera que la capacité calorifique est indépendante de T .

Exercice 28

Calculer l'enthalpie standard de formation de PbO_2 (sol), connaissant les enthalpies standard de réaction à 25 °C de :



Exercice 29

Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction :



On donne $\Delta_c H^o = -5471 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $C_8H_{18} (liq)$.

Exercice 30

La dissociation du pentachlorure de phosphore est décrite par la réaction bilan :



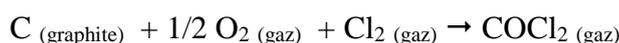
Les trois constituants sont supposés gazeux. On donne (à 25 °C):

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
PCl ₅ (gaz)	-374,9	364,6
PCl ₃ (gaz)	-287,9	311,8
Cl ₂ (gaz)	0	223,1

- 1) Calculer la constante d'équilibre K_T^o , puis les constante d'équilibre K_p et K_x . En déduire le coefficient de dissociation α à 25 °C et à 1 bar.
- 2) Calculer la constante d'équilibre à 190°C en supposant valable l'approximation d'Ellingham. Toujours dans le cadre de cette hypothèse, quelle est la température d'inversion pour cet équilibre ?

Exercice 31

L'enthalpie standard de la réaction :



est égale à $-222,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition du phosgène (COCl₂) :



La capacité calorifique C_p^{mol} de COCl₂ (gaz) est 60 J.mol.K⁻¹. Celles de CO et Cl₂ se trouvent dans la table donnée en annexe. On suppose que ces 3 capacités calorifiques sont indépendantes de T dans le domaine de température étudié.

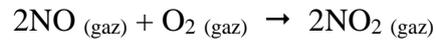
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition du phosgène à 1000 K.
- 3) A la même température, calculer sa chaleur de réaction à volume constant.

Exercice 32

1) Ecrire les réactions de formation de NO_(gaz) et de NO_{2(gaz)}. Calculer les entropies standard de formation de ces deux gaz.

L'entropie standard de NO₂ à 298 K vaut 240,1 J.mol⁻¹.K⁻¹.

2) En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction pour :



On considère cette réaction effectuée à 1 bar et 298 K. On choisit comme état initial 2 moles de NO et 1 mole de O₂ **séparées**. On effectue la réaction supposée quantitative.

3) Quelle est la variation d'entropie résultant de cette transformation ? Quelle est la variation d'enthalpie résultant de la transformation ?

On considère maintenant comme état initial 2 moles de NO et 1 mole de O₂ **mélangées**. On effectue la réaction supposée totale.

4) Quelle est la variation d'entropie résultant de cette réaction ? Quelle est la variation d'enthalpie résultant de la réaction ?

L'enthalpie standard de formation de NO_{2(gaz)} vaut 33,2 kJ.mol⁻¹.

CINETIQUE CHIMIQUE

Exercice 33

Soit la réaction d'ordre 1 :

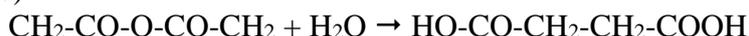


Avec une concentration initiale $[A]_0 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$, le concentration en espèce B atteint $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ après 3 minutes.

- 1) Que vaut la constante de vitesse de la réaction ?
- 2) A quel temps obtient-on $[B] = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$?

Exercice 34

A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ l'hydrolyse de l'anhydride succinique en solution aqueuse est une réaction du premier ordre par rapport à l'anhydride succinique (la concentration de l'eau en excès est supposée constante) :



- 1) Sachant que le temps de demi-réaction est de 4,45 min, calculer la constante de vitesse de la réaction.
- 2) Quelle est la fraction d'anhydride disparue au bout de 12 min ?
- 3) Quelle est la vitesse initiale de l'hydrolyse d'une solution de concentration initiale $c_0 = 0,118 \text{ mol.L}^{-1}$?

Exercice 35

Le cyclohexène (A) réagit avec le chlorure d'hydrogène (B) pour former du chlorocyclohexane (C) selon la réaction :



On mesure à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la vitesse initiale de la réaction en fonction des concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$. Le volume réactionnel est constant et égal à un litre. Les résultats sont les suivants :

Expérience	#1	#2	#3	#4
$[A]_0 \text{ mol.L}^{-1}$	0,470	0,470	0,470	0,313
$[B]_0 \text{ mol.L}^{-1}$	0,235	0,328	0,448	0,448
$v_0 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$	$5,71 \cdot 10^{-8}$	$3,80 \cdot 10^{-8}$

On désigne par α et β les ordres partiels respectifs par rapport à A et B.

- 1) Exprimer la loi de vitesse initiale (au début de la cinétique).
- 2) Calculer α et β .

Exercice 36

On considère la réaction du premier ordre :

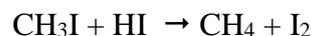


On enferme dans un récipient de volume invariable n_0 moles d'arséniure d'hydrogène, AsH_3 , que l'on porte rapidement à 310°C . A ce moment, la pression est de 1,05 bar. Au bout de 3 heures, la pression est de 1,17 bar.

- 1) Calculer à cet instant les pressions partielles de chacun des gaz.
- 2) Ecrire l'équation différentielle permettant de calculer $x(t)$ (avec $x = [\text{AsH}_3]$). Quelle est la solution de cette équation ?
- 3) Calculer la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction τ .
- 4) En supposant que le système décrit une suite d'états d'équilibres et que l'on peut donc définir la pression p à chaque instant de la cinétique, donner l'expression de $p(t)$.

Exercice 37

Soit la réaction :



On introduit un mélange équimolaire des réactifs (concentrations $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = [\text{HI}]_0 = a_0$).

On suppose que la réaction est d'ordre 2. Tous les constituants sont gazeux.

On note x l'avancement de la réaction en unités de concentration à l'instant t .

- 1) Donner l'expression de $x(t)$.

On note p_0 la pression initiale et on appelle t^* le temps au bout duquel le tiers de HI initialement présent à disparu.

- 2) Donner la relation existant entre t^* , p_0 , la température T et la constante de vitesse k .

On trouve à 298 K:

p_0 (bar)	0,24	0,51	1	2,04
t^* (s)	803	402	196	100

- 3) Que vaut la constante de vitesse ?

Exercice 38

La réaction de dissociation :



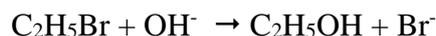
est d'ordre 1. Sa constante de vitesse, mesurée à différentes températures, vaut :

$\theta / ^\circ\text{C}$	25	35	55	65
k / s^{-1}	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Ecrire la loi de vitesse et calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice 39

On étudie la cinétique de la réaction entre le bromoéthane et l'ion hydroxyde :



On note a_0 et b_0 les molarités initiales des réactifs.

1) Ecrire la loi de vitesse de cette réaction en supposant qu'elle est d'ordre 2.

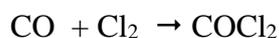
On mesure la constante de vitesse à différentes températures. On trouve :

$\theta / ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50
$k / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$

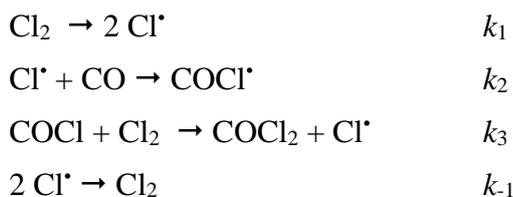
2) Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice 40

Le mécanisme proposé pour la formation du phosgène à partir du monoxyde de carbone et du dichlore dont l'équation bilan s'écrit :



est le suivant (tous les constituants sont gazeux) :

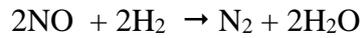


De quel type de mécanisme s'agit-il ?

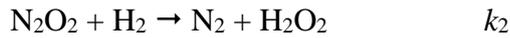
Identifier les différentes phases du mécanisme.

Exercice 41

La réaction entre le monoxyde d'azote et le dihydrogène s'écrit (tous les constituants sont gazeux à la température choisie) :



Le mécanisme proposé est le suivant :



1) De quel type de mécanisme s'agit-il ?

La première réaction et sa réaction inverse sont supposées rapides et, pour ces deux réactions, on suppose que l'équilibre est atteint instantanément.

2) En déduire la relation existant entre $[\text{NO}]$, $[\text{N}_2\text{O}_2]$ et les deux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

On suppose également que la réaction 3 est beaucoup plus rapide que la réaction 2.

3) En déduire que la concentration en H_2O_2 reste très faible et que la vitesse v est fixée par la seule réaction 2.

4) Ecrire $v = d[\text{N}_2]/dt$ en fonction de $[\text{N}_2\text{O}_2]$ et $[\text{H}_2]$.

5) En déduire l'expression de v en fonction de $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.