Chapitre 1 : **Transformation de la matière**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 250px-Antoine_lavoisier |  | Cato_Maximilian_Guldberg |  | 06_06_091668 |
| **Antoine Lavoisier**  (1743-1794) |  | **Cato Guldberg**  (1836-1902) |  | **Peter Waage**  (1833–1900) |

**Exercice 1**

**Préparation du protoxyde d’azote**

Le protoxyde d’azote N2O est un gaz utilisé dans l’industrie pharmaceutique comme fluide propulseur dans les conditionnements d’aérosols.

Il est préparé à partir de diazote et de dioxygène selon la réaction d’équation :

O2(g) + 2 N2(g) = 2 N2O(g)

Tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

À une température *T1* = 600 °C, on introduit, dans une enceinte de volume constant *V* = 1,7 L, *n1* = 0,45 mol de diazote N2 et *n2* = 0,35 mol de dioxygène O2.

À l’équilibre chimique, la quantité de matière de protoxyde d’azote formée vaut *n* = 0,34 mol.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction et les quantités de matière des espèces gazeuses présentes dans le système à l’équilibre.

**2)** En déduire les fractions molaires des espèces présentes dans le système à l’équilibre.

**3)** Calculer les pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le système ainsi que la pression totale du système à l’équilibre.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 2**

**Préparation du soufre**

Le soufre élémentaire dont la production mondiale s’élève à plus de 80 millions de tonnes par an est essentiellement utilisé pour fabriquer l’acide sulfurique.

Le gaz naturel et le pétrole contiennent des quantités non négligeables de soufre, principalement sous forme de sulfure d’hydrogène H2S. La dernière étape de préparation du soufre à partir du sulfure d’hydrogène récupéré des gisements méthaniers et pétroliers consiste à faire réagir le sulfure d’hydrogène H2S avec du dioxyde de soufre SO2 selon la réaction d’équation :

2 H2S(g) + SO2(g) = 2 H2O(g) + 3 S(ℓ)

Cette réaction est effectuée à 700 K dans une enceinte dans laquelle a été introduit initialement un mélange équimolaire de no = 1,00 mol de H2S et no = 1,00 mol de SO2 et où la pression totale est maintenue constante à Ptot = 2,0 bar. À l’équilibre, une quantité n = 1,23 mol de soufre liquide est isolée.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction et les quantités de matière de toutes les espèces présentes à l’équilibre.

**2)** En déduire la fraction molaire des différents gaz ainsi que leur pression partielle à l’équilibre.

**3)** Calculer la constante thermodynamique d’équilibre de la réaction.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 3**

**Oxydation du chlorure de magnésium**

Le chlorure de magnésium MgCl2 est un sel ionique qui est extrait de l’eau de mer et qui est utilisé pour l’élaboration du magnésium métallique mais également pour la fabrication des textiles, du papier ou des ciments.

Cependant, lorsqu’il est exposé au dioxygène de l’air, le chlorure de magnésium est oxydé selon la réaction d’équation :

2 MgCl2(s) + O2(g) = 2 MgO(s) + 2 Cl2(g)

Dans une enceinte de volume fixé *V* = 200 L et maintenue à la température *T* = 550 °C, on introduit initialement des quantités de matière *n1* = 2,00 mol de chlorure de magnésium MgCl2 solide, *n2* = 1,00 mol de dioxygène O2 gazeux et *n3* = 4,00 mol de diazote N2 gazeux. Quand la transformation est terminée, on constate que la quantité d’oxyde de magnésium MgO formé est égale à 1,78 mol.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction et les quantités de matière des espèces présentes dans le système quand la transformation est terminée.

**2)** En déduire les fractions molaires des espèces gazeuses dans le système à l’équilibre.

**3)** Calculer la pression partielle des espèces gazeuses et la pression totale du système à l’équilibre.

**4)** Calculer la constante thermodynamique d’équilibre de la réaction d’oxydation du chlorure de magnésium.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 4**

**Préparation du sulfate d’argent**

Le sulfate d’argent Ag2SO4 est un solide ionique constitué des ions Ag+ et SO42–. Il est utilisé pour effectuer le placage de l’argent en orfèvrerie.

**1)** On envisage la préparation du sulfate d’argent en mélangeant V1 = 250,0 mL d’une solution aqueuse de nitrate d’argent (Ag+ ; NO3–) à C1 = 1,00.10–1 mol.L–1 avec V2 = 50,0 mL d’une solution aqueuse de sulfate de sodium (2 Na+ ; SO42–) à C2 = 2,00.10–1 mol.L–1. Quand la transformation est terminée, on isole une masse m = 1,08 g de Ag2SO4 solide.

**1.a)** Écrire l’équation de la réaction de formation de Ag2SO4 à partir de ses ions constitutifs sans oublier de préciser l’état physique des constituants.

**1.b)** Déterminer l’avancement de la réaction ainsi que la concentration des espèces présentes en solution quand la transformation est terminée.

**2)** En déduire la constante thermodynamique d’équilibre de la réaction.

***Données :*** *M(O) = 16,0 g.mol–1 ; M(S) = 32,0 g.mol–1 ; M(Ag) = 108 g.mol–1.*

**Exercice 5**

**Le mercure et ses ions**

Les ions mercure (II) Hg2+ et le mercure liquide Hg interviennent dans la fabrication de certaines piles boutons.

Ces deux espèces peuvent réagir pour donner des ions mercure (I) Hg22+ selon la réaction d’équation :

Hg2+(aq) + Hg(ℓ) = Hg22+(aq)

La constante d’équilibre associée à cette équation vaut K° = 91 à 25 °C.

Le mercure, seul métal liquide à 25°C, n’est pas soluble dans l’eau.

**1)** Déterminer le sens d’évolution spontanée du système obtenu en mélangeant une masse m = 2,5 g de mercure liquide avec un volume V1 = 5,0 mL d’une solution aqueuse de chlorure de mercure (II), (Hg2+ ; 2 Cl–), à C1 = 4,0.10–3 mol.L–1 et un volume V2 = 100,0 mL d’une solution aqueuse de chlorure de mercure (I) , (Hg22+ ; 2 Cl–), à C2 = 2,0.10–2 mol.L–1.

**2)** Lors d’une nouvelle expérience, on ajoute une masse m’ = 5,0 g de mercure liquide à un volume V = 100 mL d’une solution aqueuse de chlorure de mercure (II), (Hg2+ ; 2 Cl–), à C = 5,0.10–2 mol.L–1 Déterminer la composition du mélange à l’équilibre.

***Donnée****: M(Hg) = 200,6 g.mol–1*

**Exercice 6**

**Synthèse du disulfure de carbone**

Le disulfure de carbone CS2 est utilisé pour la synthèse des composés organosulfurés. Il est notamment un des réactifs de la synthèse de la cellophane utilisé comme emballage alimentaire.

CS2 est préparé en chauffant du soufre en présence de carbone. L’équation chimique qui correspond à cette réaction est :

S2(g) + C(s) = CS2(g) K = 9,4 à 900 K

**1)** Déterminer la quantité de CS2 préparée si on chauffe n1 = 1,0 mol de soufre S2 gazeux en présence de n2 = 2,0 mol de carbone solide dans une enceinte réactionnelle de volume V = 5,00 L maintenue à T = 900 K jusqu’à ce que l’équilibre chimique soit atteint.

**2)** Calculer les pressions partielles de S2 et CS2 ainsi que la pression totale du système à l’équilibre sachant que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 7**

**Réaction de deux agents de l’industrie textile**

L’acide méthanoïque HCOOH et l’ion nitrite NO2– sont utilisés dans le domaine des teintures textiles.

Dans l’eau, ces deux espèces réagissent entre elles selon la réaction d’équation :

HCOOH(aq) + NO2–(aq) = HCOO–(aq) + HNO2(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 0,40 à 25 °C.

**1)** Déterminer le sens d’évolution spontanée d’un système obtenu en mélangeant V1 = 10 mL d’une solution d’acide méthanoïque HCOOH à C1 = 5,0.10–3 mol.L–1, V2 = 75 mL d’une solution de méthanoate de sodium (Na+ ; HCOO–) à C2 = 0,010 mol.L–1, V3 = 15 mL d’une solution de nitrite de sodium (Na+ ; NO2–) à C3 = 0,040 mol.L–1 et V4 = 50 mL d’une solution d’acide nitreux HNO2 à C4 = 0,025 mol.L–1. La réponse sera justifiée.

**2)** Lors d’une nouvelle expérience, on ajoute un volume V = 5,0 mL d’une solution d’acide méthanoïque HCOOH de concentration C = 8,0.10–2 mol.L–1 à un volume V’ = 25,0 mL d’une solution de nitrite de sodium (Na+ ; NO2–) à C’ = 4,0.10–2 mol.L–1.

Déterminer la composition (en concentration) du système à l’équilibre.

**Exercice 8**

**Décomposition du phosgène**

Le phosgène COCl2 est un gaz couramment utilisé dans l’industrie chimique. Il est majoritairement employé dans la production de polymères, dont les polyuréthanes et les polycarbonates. Il est aussi utilisé pour produire des isocyanates et des chlorures d’acyle destinés aux industries pharmaceutique, de détergents et de pesticides.

Cependant, lorsqu’il est chauffé, le phosgène se dissocie selon la réaction d’équation :

COCl2(g) = CO(g) + Cl2(g)

À 227°C, la constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 0,12.

Dans un récipient de volume constant V = 250 L, maintenu à la température θ = 227 °C, on introduit une quantité n0 = 2,00 mol de phosgène gazeux.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction à l’équilibre en considérant que les gaz sont des gaz parfaits.

**2)** En déduire les fractions molaires et les pressions partielles des espèces gazeuses à l’équilibre.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 9**

**Préparation du butadiène**

Le butadiène C4H6 est un hydrocarbure qui est principalement utilisé dans la fabrication de caoutchouc synthétique, de vernis, du nylon et des peintures au latex.

L’une des méthodes de préparation du butadiène est la déshydrogénation du butène C4H8 selon la réaction d’équation :

C4H8(g) = C4H6(g) + H2(g)

La constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 0,044 à 873 K.

Dans une enceinte initialement vide, maintenue à 873 K et sous une pression P = 0,50 bar, on place no = 2,0 mol de butène. Toutes les espèces se comportent comme des gaz parfaits.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction à l’équilibre.

**2)** En déduire les fractions molaires et les pressions partielles des espèces gazeuses à l’équilibre.

**3)** Déterminer le sens d’évolution spontanée d’un nouveau système obtenu en mélangeant n1 = 5,0 mol de C4H8(g), n2 = 1,0 mol de C4H6(g) et n3 = 2,0 mol de H2(g) dans une enceinte maintenue à la température T = 873 K et sous une pression P = 0,50 bar. La réponse sera justifiée.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 10**

**Décomposition du pentachlorure de phosphore**

Le pentachlorure de phosphore PCl5 est un agent chlorurant qui peut être utilisé en chimie organique pour transformer les alcools en dérivés halogénés et les acides carboxyliques en chlorures d’acyle

Lorsque du pentachlorure de phosphore est placé dans un réacteur maintenu à θ = 200 °C et sous une pression P = 1,0 bar, il se décompose en trichlorure de phosphore PCl3 et en dichlore Cl2 selon la réaction d’équation :

PCl5(g) = PCl3(g) + Cl2(g) = 0,31

**1)** Déterminer le taux d’avancement de la transformation à l’équilibre. En déduire les pressions partielles de chaque gaz à l’équilibre.

**2)** Dans un nouveau réacteur de volume constant V = 0,50 L et maintenu à 200 °C, on introduit, n1 = 0,50 mol de PCl5(g), n2 = 0,20 mol de PCl3(g) et n3 = 0,30 mol de Cl2(g). Quel est le sens d’évolution spontanée de ce système ?

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

**Exercice 11**

**Formation des ions hexacyanoferrate (II)**

Les ions hexacyanoferrate (II) Fe(CN)64– sont des complexes formés à partir des ions ferreux Fe2+ et des ions cyanure CN–. Ils sont, entre autres, utilisés en œnologie pour éliminer les traces de fer, de cuivre et de métaux lourds des vins rosés et blancs.

**1)** Écrire l’équation de la réaction de formation du complexe Fe(CN)64– à partir de Fe2+ et CN– en attribuant un nombre stœchiométrique algébrique 1 au complexe. La constante d’équilibre standard de cette réaction est *K°* = 1*,*0.1024.

**2)** On mélange un volume V1 = 50,0 mL d’une solution aqueuse d’ions CN– de concentration C1 = 5,00.10–2 mol.L–1 et un volume V2 = 25,0 mL d’une solution aqueuse d’ions Fe2+ de concentration C2 = 1,00.10–2 mol.L–1.

Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 12**

**Réaction entre deux intermédiaires de synthèse de produits pharmaceutiques**

La pyridine, notée par la suite Py, et le phénol, noté PhOH, sont deux composés organiques fréquemment utilisés comme intermédiaires de synthèse dans la production de médicaments.

pyridine phénol

Dans l’eau, ces deux composés peuvent réagir entre eux selon la réaction d’équation :

Py(aq) + PhOH(aq) = HPy+(aq) + PhO–(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 1,9.10–5 à 25 °C.

Dans un bac de recyclage d’une usine fabriquant des produits pharmaceutiques, on verse un volume V1 = 250 mL d’une solution aqueuse de pyridine à la concentration C1 = 5,00.10–3 mol.L–1 et un volume V2 = 150 mL d’une solution aqueuse de phénol à la concentration C2 = 3,00.10–3 mol.L–1.

Déterminer la composition (en concentration) du bac de recyclage à l’équilibre.

**Exercice 13**

**Traitement du varroa**

L’acide oxalique H2C2O4 est un diacide qui est notamment utilisé pour le traitement du *Varroa destructor*, un acarien parasite de l’abeille adulte, des larves et des nymphes.

Une solution utilisée pour le traitement de ce parasite est préparée en ajoutant une quantité n = 2,25.10–2 mol d’acide oxalique dans V = 500 mL d’eau pure.

Dans l’eau, l’acide oxalique libère des ions hydrogénooxalate HC2O4– et oxonium H3O+ selon la réaction d’équation :

H2C2O4(aq) + H2O(ℓ) = HC2O4–(aq) + H3O+(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction à 25°C vaut Ka = 10–1,27.

Déterminer la concentration des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 14**

**Préparation du fer par réduction de FeO**

Le fer dont la production mondiale s’élève à plus 1,5 milliards de tonnes en 2020 est essentiellement utilisé pour la fabrication des aciers.

Le fer peut être obtenu par réduction de l’oxyde ferreux FeO par le dihydrogène H2 selon la réaction :

FeO(s) + H2(g) = Fe(s) + H2O(g)

La constante d’équilibre de cette réaction à 1000 K est égale à K° = 0,52.

**1)** Déterminer la masse de fer obtenu à l’état final quand on chauffe 2,00 mol de dihydrogène H2 en présence de 40,0 g d’oxyde ferreux dans une enceinte réactionnelle de 5,00 L maintenue à 1000 K.

**2)** Déterminer les pressions partielles de H2 et H2O ainsi que la pression totale du système à l’état final sachant que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; M(O) = 16,0 g.mol–1 ; M(Fe) = 55,8 g.mol–1*

**Exercice 15**

**Décomposition thermique du sulfate de cobalt**

Le sulfate de cobalt CoSO4 est un composé servant à la préparation de pigments utilisés pour décorer les porcelaines et les verres.

Cependant, lorsqu’il est chauffé, le sulfate de cobalt se décompose selon la réaction d’équation :

2 CoSO4(s) = 2 CoO(s) + 2 SO2(g) + O2(g)

La constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 0,49 à 950 °C.

Dans une enceinte de volume constant V = 30,0 L et maintenue à θ = 950 °C, on place une masse m = 38,0 g de sulfate de cobalt.

**1)** Déterminer la composition du système à l’état final. En déduire la pression totale du système dans l’enceinte à l’état final.

**2)** Quelle est l’influence de l’ajout de dioxygène à température et volume constants sur l’équilibre de décomposition de CoSO4(s) ? La réponse sera justifiée en raisonnant à partir de l’expression du quotient de réaction.

**3)** Prévoir l’influence d’une augmentation de pression à température et composition constantes sur l’équilibre de décomposition de CoSO4(s). La réponse sera justifiée en raisonnant à partir de l’expression du quotient de réaction.

**4)** Quelle est l’influence de l’ajout d’un gaz inerte comme N2 à température et pression constantes sur l’équilibre de décomposition de CoSO4(s) ? La réponse sera justifiée à partir de l’expression du quotient de réaction.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273*

*M(Co) = 55,0 g.mol–1 ; M(O) = 16,0 g.mol–1 ; M(S) = 32,0 g.mol–11*

**Exercice 16**

**Préparation du fluorure de strontium *(résolution de problème)***

Le fluorure de strontium SrF2 est un solide ionique constitué des ions Sr2+ et F–. Il est utilisé pour ses propriétés optiques comme revêtement de certaines lentilles. Il entre également dans la fabrication des dosimètres thermoluminescents.

En mélangeant V1 = 250,0 mL d’une solution aqueuse de nitrate de strontium (Sr2+ ; 2 NO3–) à C1 = 1,00.10–2 mol.L–1 avec V2 = 100,0 mL d’une solution aqueuse de fluorure de sodium (Na+ ; F–) à C2 = 2,00.10–2 mol.L–1, il se forme une masse m = 94,5 mg de SrF2 solide quand la transformation est terminée.

Peut-on obtenir du fluorure de strontium solide en mélangeant V = 50,0 mL d’une solution aqueuse de nitrate strontium à C = 1,00.10–3 mol.L–1 avec V = 50,0 mL d’une solution aqueuse de fluorure de sodium à C = 1,00.10–3 mol.L–1 ? La réponse sera soigneusement justifiée.

***Données :*** *M(F) = 19,0 g.mol–1 ; M(Sr) = 87,6 g.mol–1.*

**Exercice 17**

**Préparation du silicium de haute pureté**

La fabrication des composants électroniques nécessite un silicium d’une très grande pureté. L’un des procédés industriels existant est la réduction du trichlorosilane SiHCl3 par le dihydrogène selon la réaction d’équation :

SiHCl3(g) + H2(g) = Si(s) + 3 HCl(g)

La constante d’équilibre de cette réaction s’exprime en fonction de la température de la façon suivante :

K° = exp

où T désigne la température exprimée en Kelvin.

Dans un réacteur isobare et isotherme, sous une pression totale *p* et à la température *T = 1000 °C*, on introduit un mélange de trichlorosilane et de dihydrogène en proportions stœchiométriques.

**1.a)** À partir d’un état d’équilibre du système, quel est l’effet d’une augmentation isotherme de pression ? D’une augmentation isobare de température ?

**1.b)** En raisonnant à partir de l’expression du quotient de réaction, prévoir l’influence de l’ajout de dihydrogène à pression et à température constantes en justifiant qualitativement.

**2)** Quelle pression totale *p* faut-il imposer, à l’équilibre, pour obtenir un rendement de 25% pour la formation de silicium ? Quelles sont alors les pressions des constituants à l’équilibre ?

**Exercice 18**

**Synthèse du dichlore par la réaction de Deacon**

Une partie du chlorure d’hydrogène, HCl, sous-produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de Deacon :

4 HCl(g) + O2(g) = 2 Cl2(g) + 2 H2O(g).

La figure 1 représente les variations du logarithme décimal de la constante d’équilibre de la réaction de formation de Cl2 à partir de HCl en fonction de la température.

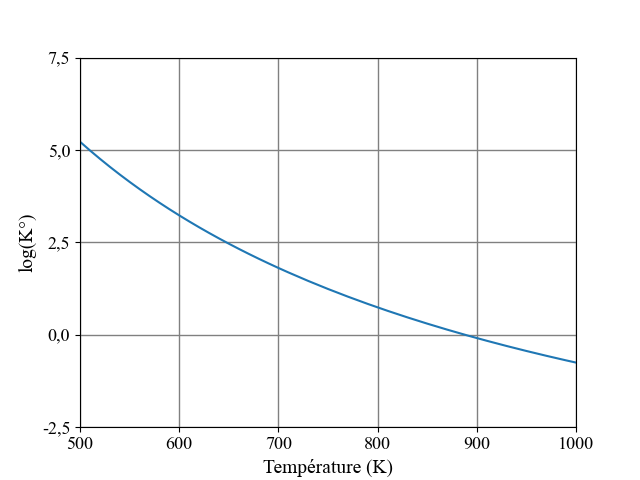


Figure 1 : Évolution du logarithme décimal de K° en fonction de la température

**1)** Dans un réacteur maintenu à la température de 750 K et sous une pression totale constante (PT) de 2,0 bar, on introduit n1 = 4,00 mol de chlorure d’hydrogène et n2 = 1,00 mol de dioxygène.

**1.a)** À l’aide de la figure 1, déterminer la constante thermodynamique d’équilibre de la réaction de formation de Cl2 par le procédé Deacon à 750 K.

**1.b)** À l’aide d’un langage de programmation, déterminer l’avancement de cette réaction à l’équilibre. En les pressions partielles des différentes espèces présentes dans le système à l’équilibre.

**2.a)** Prévoir l’influence d’une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

**2.b)** Prévoir l’influence d’une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

**2.c)** On envisage d’opérer en faisant réagir de l’air (mélange idéal de gaz parfaits contenant 20 % de O2(g) et 80 % de N2(g)) sur le chlorure d’hydrogène, la température et la pression étant maintenues constantes. Quelle est l’influence de l’ajout d’un gaz inerte tel que le diazote sur cet équilibre ?

**Exercice 19**

**Formation du complexe nickel – carbonyle**

Le complexe Ni(CO)4 a été découvert en 1890 par le chimiste anglais Ludwig Mond, constatant par hasard la dégradation de soupapes en nickel au contact du monoxyde de carbone.

Dans l’industrie, il est fabriqué vers 50 °C en faisant réagir un mélange stœchiométrique de nickel solide Ni et de monoxyde de carbone gazeux CO.

**1)** Écrire l’équation de la réaction de synthèse du complexe Ni(CO)4 gazeux en faisant intervenir les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

La figure 2, ci-dessous, représente l’évolution de la quantité de matière de Ni(CO)4 gazeux à l’équilibre en fonction de la température pour différentes pressions totales.

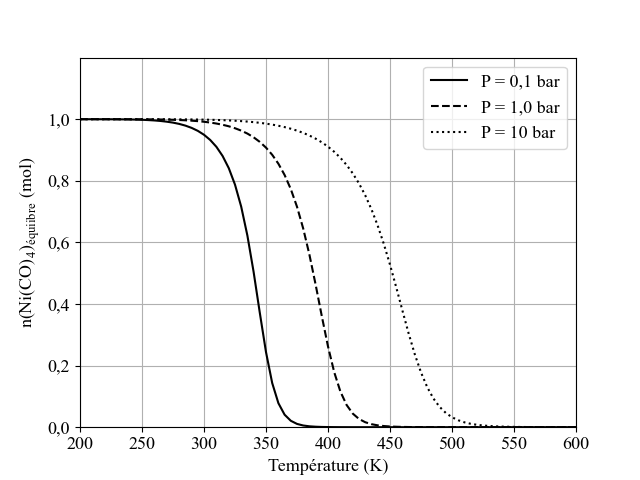


Figure 2 : Quantité de matière de Ni(CO)4 à l’équilibre

en fonction de la température pour différentes pressions totales

**2)** Quelle est l’influence d’une augmentation de la température sur la valeur de la constante thermodynamique d’équilibre de la réaction de formation de Ni(CO)4 ?

**3)** En raisonnant à partir de l’expression du quotient de réaction, justifier les conséquences d’une augmentation de pression à température constante sur la formation de Ni(CO)4.

**Exercice 3**

**Préparation d’un pesticide**

Le bromométhane est utilisé comme nématocide et pesticide. L’équation de sa réaction de synthèse est :

CH4(g) + Br2(g) = CH3Br(g) + HBr(g)

La réaction a lieu en phase gazeuse. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

**1)** Calculer la constante de cet équilibre à 527°C.

**2)** On opère à la température de 527 °C et à la pression de 2 bar maintenues constantes. Dans un réacteur initialement vide, on introduit 10 mol de méthane et 10 mol de dibrome. Quelle est la composition du mélange à l’équilibre ?

**3.a)** À l’état d’équilibre précédent, on ajoute 2 mol de dibrome. Quelle est l’influence sur cet équilibre ?

**3.b)** Quelle est l’influence d’une diminution isotherme de pression sur cet équilibre ?

**3.c)** Quelle est l’influence d’une augmentation isobare de température sur cet équilibre ?

**3.d)** Quelle est l’influence de l’ajout de diazote (gaz inerte) sur cet équilibre, en opérant à température et pression constantes d’une part, à température et volume constants d’autre part ?

**Données** :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Br2(g) | CH4(g) | CH3Br(g) | HBr(g) |
| ΔfH° (kJ.mol–1) | 30,9 | –74,8 | –37,5 | –36,4 |
| S°m (J.mol–1.K–1) | 245,4 | 186,2 | 245,9 | 198,6 |

Ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température.

**Exercice**

**Fluoration de l’oxyde d’uranium**

Afin d’obtenir de l’uranium de pureté nucléaire (exempt d’absorbants neutroniques : bore, calcium et de diverses autres impuretés gênantes pour les opérations suivantes), la société Comurhex, filiale d’Areva, procède à la fluoration du dioxyde d’uranium en tétrafluorure d’uranium selon la réaction d’équation :

On étudie l’équilibre hétérogène suivant la température T = 1 000 K :

UO2(s) + 4 HF(g) = UF4(s) + 2 H2O(g)

À cette température, la constante d’équilibre standard de cet équilibre vaut K1000K= 900. UO2 et UF4 sont deux solides non miscibles.

**2.a)** Dans un système fermé à température constante, quelle est l’influence d’une augmentation de pression sur l’équilibre envisagé ? Justifier la réponse.

**2.b)** Dans un système fermé à pression constante, quelle est l’influence d’une augmentation de température sur l’équilibre envisagée ? Justifier la réponse.

**3)** On mélange, à 1 000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de fluorure d’hydrogène HF et 1 mole de dioxyde d’uranium UO2.

Déterminer la composition finale du système lorsque l’équilibre chimique est atteint.

**4.a)** Déterminer comment évolue le système lorsqu’on ajoute au mélange de la question 3) une mole d’un constituant inerte gazeux (la température et la pression sont maintenues constantes).

**4.b)** Déterminer comment évolue le système lorsqu’on ajoute au mélange de la question 3.a) une mole de fluorure d’hydrogène HF gazeux (la température et la pression sont maintenues constantes).

***Données****:*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Espèces chimiques | UO2(s) | UF4(s) | HF(g) | H2O(g) |
| ΔfH° (kJ.mol–1) | – 1085 | – 1921 | – 271 | – 242 |
| S° (J.K–1.mol–1) | 77,0 | 151,7 | 173,7 | 188,8 |

**Exercice 7**

**Préparation du tétrachlorométhane**

Le tétrachlorométhane CCl4 est un liquide incolore à pression atmosphérique et à température ambiante qui est utilisé comme solvant en chimie organique ou comme réfrigérant.

Il peut être obtenu à partir du sulfure de carbone par la transformation d’équation :

CS2(g) + 3 Cl2(g) = S2Cl2(g) + CCl4(g)

On envisage la préparation du tétrachlorométhane à partir d’un système contenant initialement n = 2,0 mol de CS2(g) et n’ = 4,0 mol de Cl2(g).

À l’état d’équilibre, on obtient 0,30 mol de CCl4(g), la pression étant maintenue constante égale à P = 1 bar.

**1)** Préciser les quantités de matière des différentes espèces à l’équilibre.

**2)** Expliciter et donner la valeur de la constante d’équilibre.

**3)** Lors d’une nouvelle expérience, on mélange n1 = 0,40 mol de CS2(g), n2 = 0,75 mol de Cl2(g), n3 = 0,50 mol de S2Cl2(g) et n4 = 0,30 mol de CCl4(g) dans un réacteur où la pression est maintenue constante égale à P’ = 2,50 bar.

Déterminer le sens d’évolution spontanée du système. La réponse sera justifiée.

**Exercice 1**

**Métallurgie du zinc**

Le zinc métallique est obtenu en faisant réagir son oxyde avec le monoxyde de carbone, à haute température (procédé thermique de l’abbé J.J. Dony). L’équation chimique est : ZnO(s) + CO(g) = Zn(s) + CO2(g) Kp = 600

Sachant qu’au cours d’une expérience, à l’équilibre, la pression totale qui règne dans l’enceinte réactionnelle vaut 1,80 atm, calculer la valeur de P(CO2) ainsi que celle de P(CO).

**Exercice 23**

Production de mercure

Le mercure est un métal dont la production mondiale s’élève à 2500 t en 2017. Il est utilisé dans les électrodes pour la production de dichlore ou comme catalyseur, sous forme de chlorure mercurique, pour la synthèse du chlorure de vinyle. On le trouve également dans les lampes fluorescentes ou dans certains thermomètres basse tension.

Le mercure est préparé par grillage du cinabre, minerai constitué de sulfure de mercure (II) HgS selon la réaction :

HgS(g) + O2(g) = Hg(g) + SO2(g)

À 700 °C, la constante d’équilibre de cette réaction vaut K° =

1) Calculer la variance du système.

2) En prenant un mélange initial constitué d’une mole de sulfure de mercure (II) et 5 moles d’air, déterminer le taux de conversion du sulfure de mercure (II) à T = 700°C sous p = 1 bar.

3) Quel serait l’effet d’un ajout de dioxygène sur la position de l’équilibre ? On justifiera la réponse par la variation instantanée d’affinité chimique, l’ajout se faisant à température et pression constante.

*Données : ΔrG973° = – 309 kJ.mol–1.*

**Exercice 10**

**Réduction du dioxyde d’étain par le dihydrogène**

L’étain est un métal fréquemment utilisé sous forme d’alliages comme le bronze.

L’étain métallique est obtenu à partir du dioxyde d’étain (cassitérite) qui peut être réduit par le dihydrogène selon la réaction d’équation :

SnO2(s) + 2 H2(g) = Sn(liq) + 2 H2O(g)

La constante d’équilibre de cette réaction à 1200 K est égale à K° = 157,5.

Dans cette étude, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

**1)** Déterminer la masse d’étain obtenu quand on chauffe n1 = 1,50 mol de dihydrogène H2 en présence de n2 = 0,80 mol de dioxyde d’étain dans une enceinte réactionnelle de volume invariable V = 25,0 L, maintenue à T = 1200 K, jusqu’à ce que l’équilibre soit atteint ?

**2)** Déterminer les pressions partielles de H2 et H2O ainsi que la pression totale du système à l’équilibre.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; M(Sn) = 118,7 g.mol–1*

**Exercice 11**

**Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux**

Le monoxyde de carbone CO est un gaz invisible, inodore mais très toxique : il est en effet susceptible de former un complexe avec l’hémoglobine du sang, empêchant ainsi la fixation et le transport du dioxygène par les globules rouges, ce qui peut provoquer la mort par asphyxie des différents organes. Il convient donc de contrôler le taux de monoxyde de carbone des rejets et, le cas échéant, de l’éliminer en l’oxydant à l’aide de vapeur d’eau selon la réaction d’équation :

CO(g) + H2O(g) = CO2(g) + H2(g)

La constante d’équilibre de la réaction est égale à 0,296 à 1000 °C.

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

**1)** Dans une enceinte fermée, maintenue à 1000 °C, sont placés initialement n1 = 2,00 mol de CO(g) et n2 = 3,00 mol de H2O(g). Déterminer la composition du système à l’équilibre.

**2)** Comment évoluerait un système obtenu en mélangeant n1’ = 5,0 mol de H2O(g), n2’ = 3,0 mol de CO(g), n3’ = 2,0 mol de H2(g) et n4’ = 4,0 mol de CO2(g) dans une enceinte fermée, initialement vide et maintenue à 1000 °C ? Justifier la réponse.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 12**

**Décomposition du chlorure de sulfuryle**

Le chlorure de sulfuryle SO2Cl2 est un composé de la famille des oxychlorures qui est utilisé comme agent de chloration. Dans l’industrie, il intervient surtout dans la fabrication des pesticides.

Cependant, quand il est chauffé, le chlorure de sulfuryle se décompose selon la réaction d’équation :

SO2Cl2(g) = SO2(g) + Cl2(g)

La constante d’équilibre de cette réaction à 100 °C vaut *K*° = 0,368.

Dans un réacteur initialement vide, maintenu à 100 °C et sous une pression constante *P* = 1,5 bar, on place *m0* = 6,58 g de chlorure de sulfuryle.

**1)** Déterminer l’avancement de réaction à l’équilibre en considérant que les gaz sont des gaz parfaits.

**2)** En déduire les fractions molaires et les pressions partielles des espèces gazeuses à l’équilibre.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1 ; T(K) = θ(°C) + 273,15*

*M(S) = 32,0 g.mol–1 ; M(O) = 16,0 g.mol–1 ; M(Cl) = 35,5 g.mol–1*

**Exercice 13**

**Formation de l’ion hexafluoroaluminate (III)**

L’ion hexafluoroaluminate (III) AlF63– est un complexe qui est utilisé lors de la production d’aluminium par électrolyse à partir de la bauxite.

**1)** En solution aqueuse, ce complexe se forme à partir des ions Al3+ et F–. Écrire l’équation de la réaction de formation de AlF63– en attribuant un coefficient stœchiométrique 1 au complexe. La constante thermodynamique d’équilibre de cette réaction est notée *β* et vaut 1019,7.

**2)** On mélange un volume V1 = 30,0 mL d’une solution aqueuse de nitrate d’aluminium (Al3+ ; 3 NO3–) de concentration C1 = 2,50.10–3 mol.L–1 et un volume V2 = 20,0 mL d’une solution aqueuse de fluorure de sodium (Na+ ; F–) de concentration C2 = 4,00.10–2 mol.L–1.

Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 14**

**Traitement de l’eau des piscines**

Le pH de l’eau de piscine joue un rôle essentiel dans la clarté de l’eau, l’apparition d’algues ou encore l’irritation de la peau. Dans le cas où le pH est trop élevé, on utilise un régulateur de pH appelé « pH moins » qui contient de l’hydrogénosulfate de sodium (Na+ ; HSO4–).

Dans l’eau, les ions hydrogénosulfate libèrent des ions sulfate SO42– et oxonium H3O+ selon la réaction d’équation :

HSO4–(aq) + H2O(ℓ) = SO42–(aq) + H3O+(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction à 25°C vaut Ka = 10–1,8.

On introduit une quantité n0 = 6,25.10–4 mol d’hydrogénosulfate de sodium dans V = 750 mL d’eau pur.

Déterminer la concentration des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 15**

**Interaction médicamenteuse**

Le phénol, noté PhOH, est un acide faible pouvant être utilisé sous forme de spray pour soulager les maux de gorge. Le benzoate de sodium (Na+ ; PhCOO–) est, quant à lui, utilisé dans la prise en charge de la toux sèche.

Dans l’eau, ces deux espèces chimiques peuvent réagir entre elles selon la réaction d’équation :

PhOH(aq) + PhCOO–(aq) = PhO–(aq) + PhCOOH(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction vaut K° = 1,8.10–6 à 25 °C.

**1)** À 25 °C, on mélange un volume V1 = 25,0 mL d’une solution aqueuse de phénol PhOH à C1 = 6,00.10–4 mol.L–1 avec un volume V2 = 15,0 mL d’une solution aqueuse de benzoate de sodium (Na+ ; PhCOO–) à C2 = 2,00.10–3 mol.L–1.

Déterminer l’avancement de réaction à l’équilibre ainsi que les concentrations de toutes les espèces présentes en solution à l’équilibre.

**2)** On considère désormais un mélange obtenu en introduisant un volume V1 = 30,0 mL d’une solution aqueuse de phénol PhOH à C1 = 1,00.10–3 mol.L–1, un volume V2 = 15,0 mL d’une solution aqueuse d’ions benzoate PhCOO– à C2 = 8,00.10–3 mol.L–1, un volume V3 = 25,0 mL d’une solution aqueuse d’ions phénolate PhO– à C3 = 2,00.10–4 mol.L–1 et un volume V4 = 10,0 mL d’une solution aqueuse d’acide benzoïque PhCOOH à C4 = 1,20.10–3 mol.L–1.

Dans quel sens évolue ce système ? Justifier la réponse.

**Exercice 16**

**Dissolution de l’acétate de plomb**

L’acétate de plomb Pb(CH3COO)2 est un solide ionique utilisé comme mordant dans l’industrie textile afin de permettre la fixation des teintures sur les tissus.

Sa dissolution dans l’eau s’accompagne de la formation d’ions Pb2+ et CH3COO– selon la réaction d’équation :

Pb(CH3COO)2(s) = Pb2+(aq) + 2 CH3COO–(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction à 25°C vaut Ks = 10–2,75.

**1)** On ajoute m = 12,0 g d’acétate de plomb solide à V = 300 mL d’eau pure. Déterminer la composition du système à l’équilibre.

**2)** Déterminer la composition finale du système quand on ajoute m = 12,0 g d’acétate de plomb solide à V’ = 500 mL d’eau pure.

***Donnée****: M(Pb) = 207,2 g.mol–1 ; M(O) = 16,0 g.mol–1 ; M(C) = 12,0 g.mol–1; M(H) = 1,0 g.mol–1*

**Exercice 17**

**Décomposition thermique de la sidérite**

La décomposition de la sidérite FeCO3 joue un rôle important dans l’extraction du fer et dans la composition minérale des météorites. Cette décomposition est modélisée par l’équilibre hétérogène simplifié :

FeCO3(s) = FeO(s) + CO2(g)

La constante d’équilibre de la réaction à 500 K vaut *K°* = 1,82.

Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.

**1)** Dans un récipient de volume constant *V* = 50 L vide, on introduit à *T* = 500 K, *n = 5,0* mol de FeCO3(s).

Déterminer la pression de dioxyde de carbone dans le récipient à l’équilibre et les quantités de matière des solides.

**2)** Déterminer la composition finale du système si on introduit initialement *n’* = 2,0 mol de FeCO3(s) dans le récipient de volume constant *V* = 50 L et maintenu à la température *T* = 500 K.

***Donnée*** *: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 11**

**Réaction entre deux produits détergents**

L’ammoniac NH3 et le phénol C6H5OH sont tous les deux utilisés comme détergents industriels. Lorsqu’ils sont mélangés, ils peuvent réagir pour donner des ions ammonium NH4+ et phénolate C6H5O– selon la réaction d’équation :

NH3(aq) + C6H5OH(aq) = NH4+(aq) + C6H5O–(aq)

La constante d’équilibre associée à cette équation est égale à K° = 0,16 à 25°C.

À 25°C, on mélange V = 20,0 mL d’une solution aqueuse d’ammoniac à C = 0,075 mol.L–1 avec V’ = 30,0 mL d’une solution aqueuse de phénol à C’ = 0,050 mol.L–1.

**1)** Quelle est la valeur de l’avancement de la réaction lorsque le système n’évolue plus ?

**2)** En déduire la concentration des espèces présentes en solution à l’état final.

**Exercice 12**

**Synthèse d’un pesticide**

Le bromométhane est utilisé comme nématocide et pesticide. La synthèse de ce composé est effectuée à une température de 527 °C maintenue constante, à partir de méthane CH4 et de dibrome Br2 selon la réaction d’équation :

CH4(g) + Br2(g) = CH3Br(g) + HBr(g)

À 527 °C, la constante thermodynamique d’équilibre de cette réaction vaut K° = 429.

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

**1.a)** Comment évolue un système S1 obtenu en mélangeant n1 = 4,0 mol de CH4(g), n2 = 4,0 mol de Br2(g), n3 = 1,0 mol de CH3Br(g) et n4 = 1,0 mol de HBr(g) ?

**1.b)** Déterminer la composition finale du système.

**2)** Comment évoluerait un système S2 obtenu en mélangeant n1’ = 0,50 mol de CH4(g), n2’ = 0,20 mol de Br2(g), n3’ = 20 mol de CH3Br et n4’= 10 mol de HBr(g) ?

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 13**

**Synthèse du disulfure de carbone**

Le disulfure de carbone CS2 est utilisé pour la synthèse des composés organosulfurés. Il est notamment un des réactifs de la synthèse de la cellophane utilisé comme emballage alimentaire.

CS2 est préparé en chauffant du soufre en présence de carbone. L’équation chimique qui correspond à cette réaction est :

S2(g) + C(s) = CS2(g) K = 9,4 à 900 K

**1)** Combien de CS2 peut-on préparer si on chauffe n1 = 1,0 mol de soufre S2 en présence de n2 = 2,0 mol de carbone solide dans une enceinte réactionnelle de V = 5,00 L maintenue à 900 K jusqu’à ce que cet équilibre soit atteint ?

**2)** Déterminer les pressions partielles de S2 et CS2 ainsi que la pression totale du système à l’équilibre sachant que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

***Données****: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 7**

**Préparation du butadiène**

Le butadiène C4H6 est un hydrocarbure qui est principalement utilisé dans la fabrication de caoutchouc synthétique, de vernis, du nylon et des peintures au latex.

L’une des méthodes de préparation du butadiène est la déshydrogénation du butène C4H8 selon la réaction d’équation :

C4H8(g) = C4H6(g) + H2(g)

Dans une enceinte de volume constant V = 50 L maintenue à 873 K, on place no = 1,0 mol de butène. Lorsque le système n’évolue plus, la quantité de butène vaut 0,84 mol. Toutes les espèces se comportent comme des gaz parfaits.

**1)** Calculer la constante d’équilibre de la réaction.

**2)** Soit un système S2 contenant n1 = 5,0 mol de C4H8(g), n2 = 1,0 mol de C4H6(g) et n3 = 2,0 mol de H2(g). Quel est le sens d’évolution de ce système ?

**3)** Soit un système S3 contenant n1’ = 10 mol de C4H8(g), n2’ = 0,50 mol de C4H6(g) et n3’ = 0,50 mol de H2(g). Quel est le sens d’évolution de ce système ?

***Donnée****: R = 8,314 J.K–1.mol–1*

**Exercice 14**

**Dissociation de l’acide fluorhydrique dans l’eau**

L’acide fluorhydrique HF est notamment utilisé dans les procédés de purification de l’aluminium et de l’uranium.

Dans l’eau, il se décompose en ion fluorure F– et en ion oxonium H3O+ selon la réaction d’équation :

HF(aq) + H2O(ℓ) = F–(aq) + H3O+(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction à 25°C vaut Ka= 10–3,2.

On ajoute une quantité ni = 1,0.10–2 mol d’acide fluorhydrique dans V = 250 mL d’eau pur. Déterminer la concentration des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 18**

**Dissociation de l’acide pyruvique dans l’eau**

L’acide pyruvique, noté par la suite HPyr, est un acide naturel issu de la dégradation du glucose. Il est utilisé en cosmétique pour effectuer des peelings doux de la peau.

Dans l’eau, l’acide pyruvique se décompose en ion pyruvate Pyr– et en ion oxonium H3O+ selon la réaction d’équation :

HPyr(aq) + H2O(ℓ) = Pyr–(aq) + H3O+(aq)

La constante d’équilibre de cette réaction à 25°C vaut Ka= 10–2,4.

On ajoute ni = 9,0.10–3 mol d’acide pyruvique dans V = 250 mL d’eau pur. Déterminer la concentration des espèces présentes en solution à l’équilibre.

**Exercice 17**

**Élaboration du zinc**

Le zinc est un métal dont la production mondiale annuelle s’élève à plus de 13 millions de tonnes par an. Il entre dans la composition de nombreux alliages comme le laiton ou le bronze et est également utilisé pour fabriquer les piles alcalines et salines.

L’une des méthodes d’élaboration du zinc à partir du minerai consiste à faire réagir de l’oxyde de zinc ZnO et du carbone graphite selon la réaction d’équation :

C(s) + ZnO(s) = CO(g) + Zn(g).

À 1300 K, la constante d’équilibre de cette réaction est égale à K1° = 11,8.

À la température *T* envisagée, le zinc et le monoxyde de carbone sont gazeux et se comportent comme des gaz parfaits.

On place dans une enceinte de volume invariable *V* = 10 L, à température constante *T* = 1300 K, *no* mol de carbone graphite et *no* mol d’oxyde de zinc.

**1)** On prend *no* = 0,50 mol, déterminer la composition du système à l’équilibre.

**2)** On suppose maintenant que les quantités de matière initiales de graphite et d’oxyde de zinc sont égales à *no’ = 0,20 mol.* Déterminer la composition finale du système.

***Données :*** *R = 8,314 J.K–1.mol–1*

