

2025/2026

Thème : grandeurs de réaction, loi de Van't Hoff, équilibre chimique et déplacement

APPLICATIONS DIRECTES :**1. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$** Considérons la réaction d'équation-bilan : $\text{Mg} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{MgO}$

- a. A l'aide des données des tables thermodynamiques, compléter le tableau suivant :

	Mg (s)	Mg (l)	Mg (g)	O ₂ (g)	MgO (s)	MgO (l)
$\Delta_f H^\circ_{(298)}$ (kJ.mol ⁻¹)						
$S^\circ_{m(298)}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)						

Afin de déterminer les grandeurs manquantes on donne :

l'enthalpie de fusion du magnésium, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Mg}) = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ l'enthalpie de fusion de l'oxyde de magnésium, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{MgO}) = 77,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$,

ainsi que les températures de fusion et de vaporisation :

	Mg	O _{2(g)}	MgO
température de fusion (°C)	650		2850
température de vaporisation (°C)	1 090		

- b. Compléter le tableau précédent.

- c. Pour 4 intervalles de température entre 0°C et 3000°C, que l'on précisera, déterminer l'enthalpie et l'entropie

standard de réaction, et remplir le tableau suivant :

Intervalle de T (°C) (K)				
état de la matière	Mg	MgO	Mg	MgO
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)				
$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)				

- d. Que signifie se placer dans l'approximation d'Ellingham ?
- e. Pour chaque intervalle, exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température. AN pour chaque température de changement d'état. Conclure par rapport à la continuité de la fonction.
- f. Tracer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T.

2. Synthèse du méthanolSoit la réaction en phase gazeuse, de synthèse du méthanol : $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ La réaction se fait à $\theta = 309^\circ\text{C}$, sous $P = 167 \text{ bar}$, à partir d'une mole de CO et de 2 moles de H₂. On atteint un état d'équilibre.

- a. Effectuer un bilan de matière, sans omettre la quantité de matière gazeuse totale.
- b. Etablir l'expression donnant $K^\circ(T)$ en fonction des activités, puis en fonctions des pressions partielles.
- c. Exprimer la pression partielle de chaque constituant du mélange à l'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} et P.
- d. Exprimer K° en fonction de ξ_{eq} et P.
- e. AN : $\xi_{\text{eq}} = 0,50 \text{ mol}$, calculer numériquement K° .

3. Détermination d'une constante d'acidité

- a) Rappeler l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ainsi que la réaction chimique à laquelle correspond K_A .

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 132,5	- 80,3	0
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	113,4	111,3	0

b) En assimilant H_3O^+ à $\text{H}^+(\text{aq})$ et à l'aide des données du tableau calculer l'enthalpie libre standard de la réaction précédente à 25°C.

c) En déduire le K_A , puis calculer le pK_A à 25°C, du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

d) En déduire le coefficient de dissociation α de NH_4^+ pour une concentration initiale $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis le pH de la solution.

4. Dégradation thermique d'un enzyme

On envisage la dégradation thermique d'un enzyme naturel EN représenté par la réaction chimique en solution aqueuse : $\text{EN} = \text{ED}$ (enzyme dégradé)

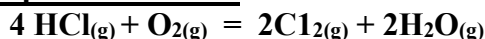
A $\theta = 44^\circ\text{C}$ il reste 50% d'EN ; à $\theta = 48^\circ\text{C}$ 20% d'EN lorsque l'équilibre chimique est atteint.

a) Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , coefficient de dissociation de l'enzyme naturel. Calculer K° aux deux températures.

b) Enoncer la loi de Van't Hoff. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Calculer $\Delta_r H^\circ$. Dans quel sens une augmentation de température déplace-t-elle l'équilibre ?

EXERCICES :

I. Obtention du dichlore par le procédé Deacon



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

- Constante d'équilibre de la réaction de Deacon à 500K : $K^\circ(500) = 14,4 \cdot 10^4$

- Enthalpie standard de la réaction : $\Delta_r H^\circ = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.

- Capacités thermiques molaires standard isobares, supposées indépendantes de la température

composé (i)	HCl (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)
$C_{p,i}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	29,1	29,4	29,1

1) Calculer, uniquement à partir des données de cet exercice, à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$. Comment évolue cette grandeur si on se place dans l'approximation d'Ellingham ?

On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les réactifs en proportions stœchiométriques, où le dioxygène provient de l'air.

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. La température varie pendant la réaction. On note T_i la température initiale des réactifs, T_f la température finale du système à l'équilibre et $\Delta T = T_f - T_i$ la variation de température.

2) Déterminer, dans l'état d'équilibre final à la température T_f , la quantité de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore, défini par le rapport de la quantité finale de Cl_2 sur la moitié de la quantité initiale de HCl, doit être de 60%.

4) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à la température finale T_f .

5) On note $K^\circ(T_0)$ la valeur de la constante d'équilibre K° à $T_0 = 500 \text{ K}$ et $K^\circ(T_f)$ la valeur de la constante d'équilibre à T_f . Déterminer la valeur de T_f .

6) Que vaut la variation d'enthalpie ΔH du mélange entre l'état initial et l'état final ? Justifier.

II. Synthèse de l'éthylène glycol

L'éthylène glycol est surtout utilisé comme composé antigel ou liquide de transfert de chaleur que ce soit pour les radiateurs d'automobiles, les systèmes de refroidissement tels que les tapis glaciers ou le dégivrage des avions.

L'éthylène glycol est un liquide incolore, inodore et relativement peu volatil. Il est complètement miscible avec l'eau.

L'éthylène glycol (formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) s'obtient traditionnellement par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène (formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) en présence d'un grand excès d'eau selon la réaction :



Cette réaction est catalysée.

Elle s'effectue à la température $T_1 = 400 \text{ K}$ et sous une pression $P = 15,0 \text{ bar}$.

Le rendement de cette réaction peut atteindre 90 %.

À $T_1 = 400 \text{ K}$, la constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1 = 2,0 \cdot 10^4$.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de différentes espèces chimiques (supposées indépendantes de la température et de la pression) :

Espèce chimique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{(1)} (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 (\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 51,0	- 285	- 392	- 460

1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?
2. Quel est le sens de variation de la constante d'équilibre en fonction de la température ?
3. On réalise cette réaction à une température T_2 supérieure à T_1 . Déterminer l'expression de la nouvelle constante d'équilibre notée K_2 en fonction de K_1 , des températures T_1 et T_2 , de l'enthalpie standard de réaction et de la constante des gaz parfaits. AN $T_2 = 800 \text{ K}$, commenter le résultat obtenu.
4. Pour la synthèse de l'éthylène glycol, les industriels ont choisi :
 - de fixer la température à $T_1 = 400 \text{ K}$,
 - de fixer la pression à $P = 15,0 \text{ bar}$,
 - d'ajouter un catalyseur,
 - de travailler en présence d'un grand excès d'eau.

Analyser et discuter ces quatre choix faits par les industriels pour la synthèse de l'éthylène glycol.

III. Equilibres acido-basiques en solution

Données à 25°C : Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple BH^+ / B , B étant le 2-aminoéthanol : $K_A = 10^{-9,5}$

On envisage le traitement de la quantité de chlorure d'hydrogène rejeté par les industries organiques qui n'est pas convertie en dichlore. Le chlorure d'hydrogène présent dans les gaz s'échappant des réacteurs est un gaz acide neutralisé dans des solutions de lavage basiques. On étudie la neutralisation du chlorure d'hydrogène contenu dans l'effluent gazeux d'un réacteur par une solution de lavage contenant du 2-aminoéthanol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, base faible notée B, de concentration initiale $\text{C}_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a) Calculer le pH de la solution de lavage au départ.
- b) Écrire la réaction entre l'acide chlorhydrique dissous ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) et la base B. Calculer sa constante d'équilibre.
- c) Calculer la quantité (en mol) notée n_i et le volume noté V_1 de chlorure d'hydrogène HCl gazeux (volume mesuré à 25°C sous 1 bar) qui peut être neutralisé avec 1 m^3 de la solution de lavage.
- d) Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution de ce volume V_1 de HCl dans 1 m^3 de la solution de base, sans variation notable du volume de la solution.

IV. Purification chimique du silicium

La purification est basée sur l'oxydation, à 573 K , sous pression atmosphérique, du silicium impur par le dichlore (très pur) : $\text{Si}_{(\text{s})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{SiCl}_{4(\text{g})}$ (R5),

Réaction pour laquelle les tables fournissent : $\Delta_r G^\circ_5(T) = - 657700 + 136 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$, entre 330 K et 1680 K .

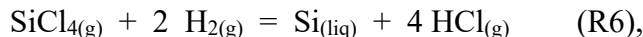
1. Calculer la constante d'équilibre K_5 de cette réaction à 573 K . La réaction est-elle totale ?
2. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le déplacement de cette réaction ?
Peut-on jouer sur la pression pour favoriser l'oxydation du silicium ?

Les impuretés (telles que P, As, ... ou Al, Fe, B, Ga, In, ...) présentes dans le silicium de départ, peuvent être inertes vis à vis du dichlore (cas de Al et Fe), ou donner des chlorures qui passent en phase gazeuse. Le tableau ci-dessous fournit les températures d'ébullition de SiCl_4 et de quelques chlorures

chlorure	SiCl ₄	PCl ₅	AsCl ₅	BCl ₃	GaCl ₃	InCl ₃
T _E (K) (P°=1bar)	330	435	403	286	474	873

3. Proposer une technique chimique simple permettant d'éliminer la plupart des impuretés présentes (justifier votre réponse).

La régénération du silicium liquide est réalisée par réduction de SiCl₄ par le dihydrogène gazeux à 1773 K (sous 1 bar) dans un tube chaud réfractaire :



réaction pour laquelle : $\Delta_r G^\circ_6(T) = 334500 - 204 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{) pour } T > 1683 \text{ K.}$

4. Justifier le choix de cette température élevée et calculer l'enthalpie libre standard à 1773 K. La réaction est-elle totale à cette température ?
5. Pourquoi est-il judicieux de réaliser cette réaction sous pression réduite ?

V. Craquage du propène :

On a relevé les enthalpies et les entropies standard de réaction de formation du propane C₃H₈ et du propène C₃H₆ à 25°C :

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -103,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -269 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) = 20,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) = -142 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Donner les équations des réactions de formation du propane et du propène. Exprimer $\Delta_r S^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)$ et $\Delta_r S^\circ(\text{C}_3\text{H}_6)$ en fonction des entropies standard des espèces intervenant dans les réactions de formations.
- En déduire numériquement l'entropie standard de formation de la réaction de craquage :

$$\text{C}_3\text{H}_{8(g)} = \text{C}_3\text{H}_{6(g)} + \text{H}_{2(g)}$$
- Calculer l'enthalpie standard de formation de la réaction de craquage.
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction de craquage : à 25°C. Qu'en conclure sur les possibilités de réaliser cette réaction ? Comment faire varier la température pour favoriser cette réaction ?
- On veut convertir du propane en propène sous pression atmosphérique avec un taux de conversion de 0,9. Quelle devrait-être la valeur de la constante d'équilibre ?
- Déterminer la température d'inversion T_i de l'équilibre, pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. Quelle est la valeur de K°(T_i) ? Est-ce cohérent par rapport à q4 ?
- A quelle température faut-il travailler pour obtenir un taux de conversion de 0,9 ?