

Obtention du dichlore :

A)

1.a) à 500 K, $k^\circ = 14,4 \cdot 10^4$.

De la définition $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(k^\circ(T)) = 0$ on déduit $\Delta_r G^\circ(500K) = -49 \text{ kJ/mol}$

De plus, $\Delta_r S^\circ_m = \frac{\Delta_r H^\circ_m - \Delta_r G^\circ(T)}{T} = -144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.b) $\Delta_r H^\circ < 0$; $\frac{d(\ln k^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

donc k° est une fonction décroissante de T.

Donc, si T augmente, le produit de réaction à l'équilibre diminue i.e l'équilibre est déplacé dans le sens d'une production de HCl.

Ce résultat est conforme à la loi de Le Chatelier qui indique que suite à une augmentation de température, l'équilibre est déplacé dans le sens correspondant à une réaction endothermique.

1.c) $A = RT \ln \left(\frac{k^\circ(T)}{Q} \right)$; $Q = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} P_0 = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} n_{\text{tot}} \cdot \frac{P^\circ}{P}$

$p \mapsto Q(p, n_{\text{Cl}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}, \dots)$ est décroissante donc $p \mapsto A(p, T, n_{\text{Cl}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}, \dots)$ est croissante.

$\Rightarrow$ Avant modification de p, $A = 0$ (équilibre)
Après augmentation de p, $A > 0$ donc l'évolution aura lieu dans le sens d'une production de Cl_2 .

Loi de Le Chatelier : p $\uparrow$ donc évolution qui réduit le nb mol gazeux.

1.d) i) $Q = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2}} n_{\text{tot}} \cdot \frac{P^\circ}{P}$

ii) ajout N_2 donc $n_{\text{tot}} \uparrow$ donc $Q \uparrow$.

iii) équilibre : $A = 0$
ajout de N_2 donc $Q \uparrow$ donc $A < 0$ } donc, après l'ajout, $A < 0$

L'équilibre sera déplacé dans le sens d'une production de HCl.



$$\text{EI} \quad 4n_0 \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad 4(n_0 - x) \quad n_0 - x \quad 2x \quad 2x$$

$$n_0 = 0,1 \text{ mol.}$$

(2)

$$\text{rendement} : \eta \equiv \frac{n_{\text{Cl}_2 \text{ formé}}}{n_{\text{HCl init}}/2} \in [0; 1].$$

$$\text{d'où} \quad \eta = \frac{x}{n_0}$$

Ainsi, dans l'état final, on a :

$$\begin{cases} n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\eta n_0 = 0,12 \text{ mol.} \\ n_{\text{O}_2} = n_0(1-\eta) = 0,04 \text{ mol.} \\ n_{\text{HCl}} = 4n_0(1-\eta) = 0,16 \text{ mol.} \\ n_{\text{N}_2} = 0,4 \text{ mol.} \end{cases}$$

$$2.b) \quad K^\circ(T_f) = Q_{eq} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2}} n_{\text{tot}} \cdot \frac{P^\circ}{P} = \frac{\eta^4 \cdot (9-\eta)}{2^4 (1-\eta)^5} \cdot \frac{P^\circ}{P}$$

$$\text{A.N: } K^\circ(T_f) = 6,64.$$

$$2.c) \text{ Loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H^\circ$ étant supposé indépendant de T, on obtient après intégration :

$$\ln \left(\frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T_0)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_f} \right)$$

On en déduit

$$T_f = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \left(\frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T_0)} \right) \right]^{-1} = 764 \text{ K}$$

2.d) Evolution manobare donc $\Delta H = Q_{\text{reçu par le système}}$

L'enceinte où se déroule la réaction est calorifugée donc $Q_{\text{reçu par le système}} = 0$ } $\Delta H = 0$

$$2.e) i) \Delta H_{(x)} = \int_0^{T_f} \sum_i n_i c_{p,i} dT = \left(\sum_i n_i c_{p,i} \right) \Delta T \quad \text{la sommation portant sur les espèces présentes initialement.}$$

$$\Delta H_{(f)} = x \Delta_r H^\circ(T_f) = \eta n_0 \Delta_r H^\circ$$

ii) $\Delta H_{(a)} + \Delta H_{(p)} = \Delta H = 0$ (cf iii)

(3)

d'où
$$\Delta T = \frac{-\eta n_0 \Delta_r H^\circ}{\sum_i n_i c_{pi}} \quad \text{donc} \quad T_i \approx 489 \text{ K}$$

iii) H est une fonction d'état ; sa variation ne dépend, donc, pas du chemin suivi ...

3.a) Soit une solution de B de concentration c_0 .

La réaction de B avec l'eau s'écrit :



• Si le pH est supérieur à 11,5, on peut négliger la proportion des OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau et écrire

$$[BH^+] = [OH^-]$$

• le bilan de matière donne $c_0 = [BH^+] + [B]$ d'où $[B] = c_0 - [OH^-]$

• La constante d'acidité s'écrit
$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = K_e \cdot \frac{[B]}{[BH^+][OH^-]}$$

On a alors

$$\frac{[OH^-]^2}{c_0^2} \left(\frac{K_A c_0}{K_e} \right) + \frac{[OH^-]}{c_0} - 1 = 0$$

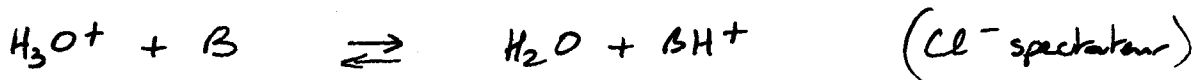
$$\hookrightarrow [OH^-] = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{donc} \quad \text{pH} = 11,2$$

Rem : on a $\frac{K_A c_0}{K_e} \gg 1$ donc $\frac{[OH^-]}{c_0} \ll 1$ et on peut écrire

approximation $\left\{ \begin{array}{l} \frac{[OH^-]^2}{c_0^2} \left(\frac{K_A c_0}{K_e} \right) - 1 = 0 \\ \text{classique} \end{array} \right. \quad \Leftrightarrow \quad [B] \approx c_0$

soit $[OH^-] = \sqrt{\frac{c_0 K_A}{K_e}} \approx 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $\text{pH} \approx 11,2$

3.b)



$$K = \frac{[BH^+]}{[H_3O^+][B]} = \frac{1}{K_A} = 10^{9,5} \approx 3,2 \cdot 10^9$$

3.c) Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, la réaction peut être considérée comme totale.

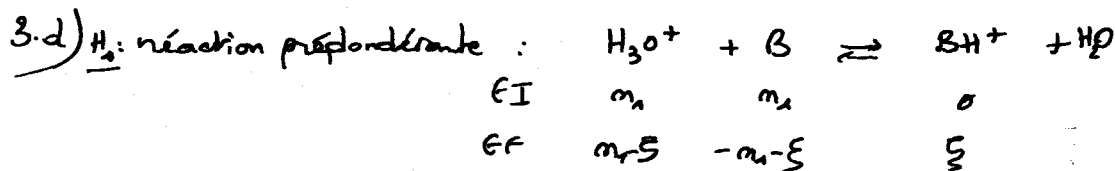
Ainsi, chaque mol de B peut neutraliser une mol de H_3O^+ .

On a donc $m_1 = c_0 V_0$ ($V_0 = 1 \text{ m}^3$)

(4)

AN : $m_1 = 100 \text{ mol}$

$$V_1 = \frac{m_1 RT}{P} = 2,47 \text{ m}^3$$



$\Rightarrow [H_3O^+] = [B]$

H_2 : Si on fait l'hypothèse d'un $pH < pK_A - 1 \approx 8,5$ (très raisonnable...)
On a $[BH^+] \gg [B]$ i.e. $[BH^+] \approx c_0$

On $K_A = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$ d'où $K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0}$ (1) et $pH = \frac{pK_A + pC_0}{2} = 5,3$

Pour les sceptiques (ceux qui n'apprécient pas les hypothèses du type H_1 et H_2):

Sans aucune hypothèse, on écrit :

• conservation de la matière : $[Cl^-] = \frac{m_1}{V_0} = c_0$

$$[B] + [BH^+] = c_0$$

• lois d'action de masse : $K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

• neutralité électrique de la solution : $[H_3O^+] + [BH^+] = [Cl^-] + [OH^-]$
(non enseignée en MP)

soit 5 équations, 5 inconnues.

donc $[H_3O^+]$ vérifie $[H_3O^+]^3 + K_A [H_3O^+]^2 - (K_e + K_A c_0) [H_3O^+] - K_A K_e = 0$ (2)

$\rightarrow$ Solution numérique : $pH = 5,3$ | écart : $5 \cdot 10^{-5}$ unité pH
écart relatif : 1 pour 100 000 !!!

(De (2) on déduit (1) en remarquant que

$$K_e + K_A c_0 \approx K_A c_0$$

$$K_A K_e \ll \text{autres termes}$$

$$K_A \ll [H_3O^+]$$