

Exercices

Optimisation d'un procédé chimique

Dans ce TD, nous nous approprierons une nouvelle relation aux conséquences très importantes, la **relation de Van't Hoff** (celle-ci sera démontrée plus tard) :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

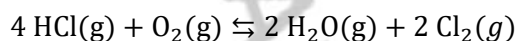
Questions préliminaires :

- Quelle relation du cours de cinétique présente une forme analogue à la relation de Van't Hoff ? Quelle est la principale différence entre ses relations ?
- Connaissant l'enthalpie standard d'une réaction, comment prévoir l'influence d'une modification de température ?

Exercice n° 1 : Synthèse du dichlore

Le dichlore (gazeux dans les conditions normales de température et de pression) donne lieu à de nombreuses applications (synthèse du dichlorométhane, synthèse de l'eau de Javel, le dichlore a aussi été utilisé comme gaz de combat durant la première guerre mondiale ...). Industriellement on l'obtient facilement par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. Ici nous allons nous intéresser à un autre procédé permettant d'obtenir du dichlore : le procédé Deacon.

L'équation de la réaction de formation du dichlore est :

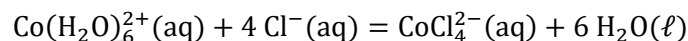


On réalise à 400 °C et sous pression fixée $P = 10 \text{ bar}$ le mélange de 4 mol d'air et de 1 mol de chlorure d'hydrogène HCl(g) . Pour cette réaction $\Delta_r H^\circ = -115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. À l'équilibre chimique, on mesure $P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{Cl}_2}$. Exprimer puis calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre ξ_{eq} puis la constante d'équilibre K° .
2. Comment choisir la température et la pression pour optimiser la synthèse d'un point de vue thermodynamique ?
3. L'équilibre réalisé, examiner l'influence de l'ajout d'une très petite quantité :
 - de dioxygène
 - de diazote
 - d'air
4. À $T = 800 \text{ K}$ et sous une pression totale de 1 bar, P et T étant maintenues constantes, dans quelles proportions doit-on introduire les réactifs pour que la pression partielle en dichlore soit maximale à l'équilibre ? Une démonstration est attendue.

Exercice n° 2 : Réaction en solution aqueuse

On s'intéresse à l'équilibre entre deux complexes de cobalt (II) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.



Cette réaction est utilisée dans les testeurs d'humidité. Quand il fait chaud et sec, de l'eau quitte le testeur d'humidité ; les ions Co^{2+} ont une géométrie moléculaire tétraédrique et sont bleus. Par temps humide, de l'eau se fixe sur les ions Co^{2+} du testeur d'humidité ; le testeur redevient rose.

On considère une solution aqueuse dans laquelle initialement, toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation de réaction sont présentes.

1. À chaud, la solution est bleue alors qu'à froid, elle est rose. Quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction ?
2. Prévoir l'influence de la dilution.
3. Prévoir l'influence de l'ajout de chlorure de sodium solide.
4. Prévoir l'influence de l'ajout d'une petite quantité d'une solution d'acide chlorhydrique très concentrée. Avant cet ajout, la concentration en ions chlorure dans le milieu est d'environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
5. Prévoir l'influence de l'ajout d'une solution de nitrate d'argent. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Pour en savoir plus et voir les expériences, aller voir les vidéos suivantes :

[Température et principe de modération](#)



[Principe de modération de Le Chatelier \(suite\)](#)

