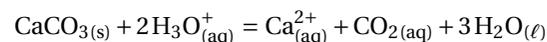


THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE (RÉVISIONS DE PCSI)

Tester les bases

Exercice 10.1 : Activités

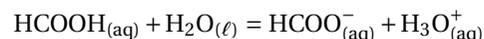
On considère la dissociation du carbonate de calcium (calcaire), modélisé par la réaction suivante :



- Exprimer l'activité pour : un solide pur, un liquide pur, un gaz en mélange, un soluté, un solvant.
- Définir de manière générique le quotient de réaction. Le donner ensuite pour l'exemple.
- Donner la relation de GULDBERG et WAAGE. De quelle(s) grandeur(s) la constante thermodynamique d'équilibre dépend-elle ?

Exercice 10.2 : Taux de dissociation d'un acide

La dissociation de l'acide méthanoïque HCOOH dans l'eau peut être modélisée par l'équation suivante :



On part d'un système dans lequel on place 3 moles d'acide méthanoïque dans un volume V d'eau.

- Quelle est la différence entre un équilibre chimique et une transformation totale ?
- Donner l'expression du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre en fonction de ces deux paramètres.
- Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre.

S'entraîner

Exercice 10.3 : Dismutation des ions hypochlorite

En milieu basique et à température suffisante, on observe la dismutation non renversable des ions hypochlorite, selon le bilan :



On réalise deux expériences à $T = 60^\circ\text{C}$ à des pH différents et pour des concentrations en ions hypochlorite notées $[\text{ClO}^-]_{0,1}$ et $[\text{ClO}^-]_{0,2}$. Pour chacune d'elles, on suit l'évolution de la concentration en ions hypochlorite en fonction du temps t .

- Expérience n° 1 :** $[\text{ClO}^-]_{0,1} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{OH}^-]_{0,1} = 0,260 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$10^{-3} t / \text{s}$	1	3	10	20	40	100
$10^3 [\text{ClO}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

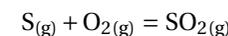
- Expérience n° 2 :** $[\text{ClO}^-]_{0,2} = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{OH}^-]_{0,2} = 0,495 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$10^{-3} t / \text{s}$	2	10	20	30	50	100
$10^3 [\text{ClO}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	23,0	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

- En supposant une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{OH}^-]^p[\text{ClO}^-]^q$, montrer que les deux séries de mesures sont compatibles avec un ordre partiel $q = 2$.
- En utilisant les deux séries de mesures, déterminer l'ordre partiel p .
- En déduire la valeur de la constante de vitesse à la température de l'expérience.
- L'énergie d'activation de cette réaction est $\mathcal{E}_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Donner la constante cinétique à la température $T_2 = 200^\circ\text{C}$.

Exercice 10.4 : Synthèse du dioxyde de soufre

Le soufre gazeux $\text{S}(\text{g})$ peut évoluer en dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$ par oxydation en présence de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :



On note K° la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction. La dépendance

en température de cette constante est traduite par la relation suivante :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = -\frac{6,92 \cdot 10^4}{T^2}$$

On réalise la transformation à la température $\theta = 1100$ °C et à la pression $p = 1$ bar. L'oxygène provient de l'air, il est introduit en excès par rapport au soufre.

1. Est-il intéressant de travailler en excès de dioxygène pour augmenter le rendement de la transformation ?
2. La présence de diazote en quantité importante est-elle utile pour augmenter le rendement de la transformation envisagée dans ces conditions ?
3. Discuter de l'évolution du système lors d'une élévation de température. Commenter la valeur de la température à laquelle la réaction est réalisée.

Approfondir

Exercice 70.5 : Équilibre hétérogène

On considère un système hétérogène siège d'un équilibre chimique modélisé par la réaction suivante de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 1,83$.

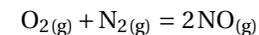


Dans un réacteur de volume $V = 1$ L, initialement vidé d'air et maintenu à la température $\theta = 500$ °C, on introduit une quantité de matière n_0 en sidérite FeCO_3 .

1. Déterminer la composition du système dans l'état final (quantités de matière et pression) pour une quantité de matière initiale $n_0 = 10,0$ mmol.
2. Même question pour $n_0 = 50,0$ mmol.
3. À partir de l'état obtenu à la question précédente, on augmente le volume du réacteur à température constante. Déterminer le volume à partir duquel il n'y a plus d'équilibre chimique.

Exercice 70.6 : Question ouverte

On considère la réaction entre le diazote et le dioxygène donnant du monoxyde d'azote :



dont la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K vaut $4,60 \cdot 10^{-31}$.

Le seuil de l'odorat humain pour le monoxyde d'azote est de 0,29 ppm. Peut-on sentir le monoxyde d'azote dans la salle de classe ?