

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Tester les bases

Exercice 73.1 : entropie standard de réaction ★☆☆

Calculer les entropies standard de réaction des réactions suivantes. Commenter la valeur obtenue.



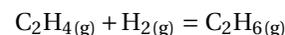
Données (à 298 K) :

espèce	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	SO ₃ (g)	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
S _{m,i} ^o / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	248,2	205,2	256,8	92,9	38,1	213,8

Exercice 73.2 : grandeurs standard de réaction

(Grand classique) ★☆☆

On donne l'équilibre suivant, en phase gaz :



- Calculer la constante thermodynamique de cet équilibre à 298 K.
- Discuter de l'influence d'une augmentation isotherme de pression totale sur l'équilibre de formation de l'éthane C₂H₆(g).
- Discuter de l'influence d'une augmentation isobare de température sur l'équilibre de formation de l'éthane C₂H₆(g).

Données (à 298 K) :

espèce	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ (g)	C ₂ H ₆ (g)
Δ _f H _i ^o / kJ · mol ⁻¹	52,5		-84,7
S _{m,i} ^o / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	186,2	130,5	229,6

Exercice 73.3 : calculs de degrés de liberté ★☆☆

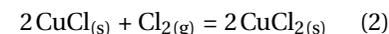
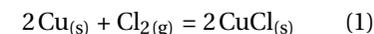
Dénombrer le nombre de degré de liberté d'un système siège des réactions suivantes.



S'entraîner

Exercice 73.4 : équilibres simultanés ? ★★☆☆

Indiquer en justifiant si les deux équilibres suivant peuvent avoir lieu simultanément dans la même enceinte.

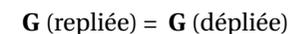


Données (à 298 K) :

espèce	CuCl(s)	CuCl ₂ (s)	Cl ₂ (g)	Cu(s)
Δ _f H ^o / kJ · mol ⁻¹	-137,2	-220,1	0	0
S _{m,i} ^o / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	86,2	108,1	223,1	33,2

Exercice 73.5 : protéine ★☆☆

Le repliement des protéines a des conséquences importantes en biologie. Des études portant sur la protéine **G** ont montré qu'une transition réversible se produit entre la forme repliée et la forme dépliée lorsque la température augmente.

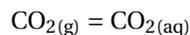


Pour cette transformation, à la température physiologique (37 °C), les grandeurs standard valent Δ_rH^o = 210,9 kJ · mol⁻¹ et Δ_rS^o = 616,7 J · mol⁻¹ · K⁻¹.

- G** est en solution aqueuse diluée. Exprimer le quotient réactionnel.
- Calculer Δ_rG^o à 37 °C.
- En déduire K^o à cette température et commenter la valeur trouvée.
- En citant l'approximation utilisée, calculer une valeur de K^o à 69 °C. Commenter l'effet d'une augmentation de température dans le vivant.

Exercice 73.6 : stockage du dioxyde de carbone (Grand classique) ★★☆☆

Les océans recouvrent plus des deux tiers de la surface de la Terre, ce qui leur permet d'être un réservoir de carbone important à l'échelle de la planète malgré la relativement faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. La réaction de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau a pour équation :



Cette réaction a pour constante thermodynamique d'équilibre K° . La valeur de la constante K° a été déterminée pour différentes températures, les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

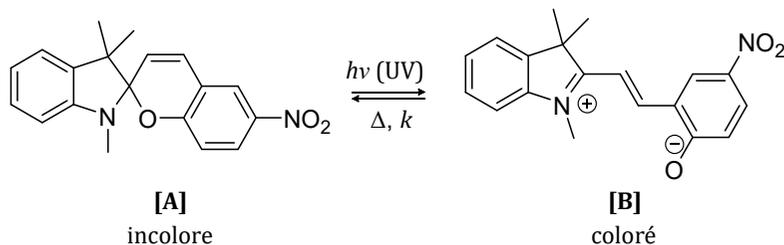
T / K	278	283	288	293	298	303
K°	$6,31 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	$3,89 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-2}$

1. Préciser qualitativement l'influence de la température sur l'équilibre. En déduire, sans calcul, le signe de l'enthalpie standard de réaction.
2. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction.
3. Préciser l'influence de la pression sur l'équilibre. En déduire quel est l'effet de l'augmentation de la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère terrestre sur la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans les océans.

Exercice 73.7 : détermination de grandeurs d'activation ★★☆☆

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents. Le passage d'une forme à l'autre nécessite l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet, visible ou infrarouge.

On étudie la réaction d'isomérisation du 6- NO_2 -BIPS suivante :



La réaction d'ouverture de cycle est provoquée par l'application d'un rayonnement UV. La cinétique de la réaction de retour thermique (passage de [B] à [A]) est suivie par absorbance. Les valeurs des constantes de vitesse k sont alors relevées pour plusieurs températures.

$T / ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30	35	40	45
k / s^{-1}	0,0011	0,0021	0,0039	0,0068	0,012	0,020	0,035	0,057

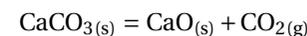
La relation d'EYRING permet de relier l'enthalpie libre standard d'activation à la constante de vitesse d'une réaction d'ordre n :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)}$$

1. Montrer que les données fournies peuvent permettre de déduire les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie d'activation. Préciser la méthode à employer.
2. En déduire les valeurs de $\Delta^\ddagger S^\circ$ et $\Delta^\ddagger H^\circ$. Commenter la valeur de $\Delta^\ddagger S^\circ$ obtenue.

Exercice 73.8 : calcination du carbonate de calcium ★★☆☆

L'équilibre suivant décrit la calcination du carbonate de calcium dans un four :



1. Exprimer le quotient réactionnel en fonction des activités puis d'une pression partielle. Les solides sont supposés seuls dans leur phase.
2. Déterminer la variance associée à cet équilibre. En déduire le nombre de degrés de liberté lorsque cette transformation est menée à pression constante.
3. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K à partir des données.
4. Proposer une méthode pour favoriser la formation de dioxyde de carbone *via* la calcination du carbonate de calcium.
5. Calculer la température à laquelle l'équilibre est atteint pour $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar.
6. Dans l'industrie, la réaction est conduite dans un four à chaud à la température de 1113 K grâce à des brûleurs au gaz naturel. Le calcaire y est calciné sous la pression totale $p = 1$ bar. Dans le réacteur, le mélange gazeux est un mélange de dioxyde de carbone et d'eau.
(a) Indiquer l'origine probable de cette vapeur d'eau.

(b) La pression partielle en vapeur d'eau est estimée à $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,40$ bar. Indiquer si les conditions expérimentales choisies dans l'industrie sont favorables ou non à la production de chaux vive $\text{CaO}_{(s)}$. Justifier.

Données (à 298 K) :

espèce	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1207	-635	-393
$S_{m,i}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	92,9	39,7	213,6

Approfondir

Exercice 73.9 : question ouverte



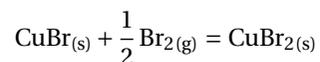
On plonge une cellule conductimétrique dans un bécher rempli d'eau. On mesure une conductivité de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. En déduire s'il fait chaud dans la pièce.

Données : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}}^\circ = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{HO}^-_{(aq)}}^\circ = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 73.10 : équilibre sous conditions



La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction suivante vaut $K^\circ = 1,12$ à 550 K, température à laquelle se déroule la transformation qu'elle modélise.



Dans un récipient de volume fixé à 2,24 L, contenant initialement 0,2 mol de $\text{CuBr}_{(s)}$ sont ajoutées progressivement n mol de dibrome gazeux $\text{Br}_{2(g)}$.

Analyser les phénomènes se déroulant successivement au cours de l'ajout de dibrome gazeux et tracer l'allure de la courbe $p = f(n)$ en précisant les valeurs numériques intéressantes.