

# Chapitre TRF 13

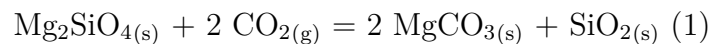
## Equilibres chimiques

### Enoncés

#### Entraînement 1

*Légèrement adapté de CCINP MP 2014*

Le gaz carbonique  $\text{CO}_2$  rejeté par les activités humaines est la principale cause de l'effet de serre, donc de l'augmentation de la température moyenne du globe. Il a été proposé, pour empêcher ce gaz de se répandre dans l'atmosphère, de le faire réagir avec un minéral riche en magnésie  $\text{MgO}$  dans le but de fabriquer du carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$ , produit naturel (totalement inoffensif) connu sous le nom de magnésite. Pour ce faire, les olivines représentent de bons candidats. Le terme olivine a été utilisé pour la première fois par J. Werner en 1790 pour désigner le minéral du même nom, en raison de sa couleur vert olive. Nous assimilerons, dans un souci de simplification, les olivines à la forstérite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . L'équation de la réaction envisagée est donc la suivante :



1. Calculer à 298 K, l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$  et l'entropie standard  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  de la réaction (1). Interpréter le signe de  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$ .
2. Déterminer alors l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (1)  $\Delta_r G_1^\circ$  en fonction de la température  $T$  dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ( $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$  et  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  considérés indépendantes de la température).
3. Déterminer les conditions nécessaires de température  $T$  afin que la réaction (1) soit thermodynamiquement possible sous une pression partielle en dioxyde de carbone égale à  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4} \text{ bar}$ .

Données :

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Grandeurs thermodynamiques ( $\Delta_f H^\circ$  et  $S_m^\circ$  sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard absolue des espèces considérées à 298 K).

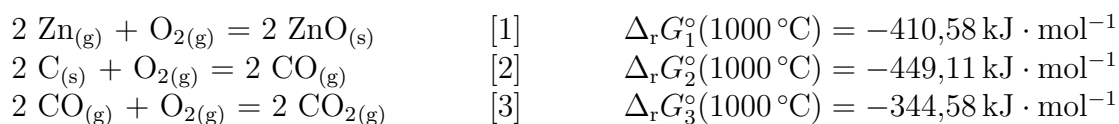
Composés	$\text{MgCO}_{3(s)}$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1090	-2170	-905	-394
$S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	65,5	95,0	43,4	214,0

**Entraînement 2**

CCINP MP 2010

La métallurgie du zinc repose sur la réduction, à l'abri de l'air, de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone en présence de carbone en excès.

- Tous les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits.
- L'activité de toutes les espèces solides est égale à 1.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- Pression standard de référence :  $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$ .
- Enthalpie libre standard à  $1000^{\circ}\text{C}$  :

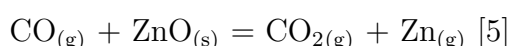


1. L'équilibre chimique de Boudouard.

Il s'agit de la réaction :  $\text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} = 2 \text{ CO}_{(\text{g})}$  [4]

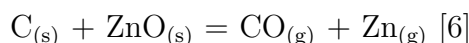
- Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie libre standard à  $1000^{\circ}\text{C}$  de cette réaction :  $\Delta_{\text{r}}G_4^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ .
- En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre :  $K_4^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ .

2. La réduction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone à  $1000^{\circ}\text{C}$  est :



- Calculer l'enthalpie libre standard ( $\Delta_{\text{r}}G_5^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ ) et la constante d'équilibre ( $K_5^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ ) de cette réaction à  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- Calculer les pressions partielles  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{Zn}}$  et  $P_{\text{CO}_2}$  à l'équilibre, à  $1000^{\circ}\text{C}$ , en considérant que dans l'état initial le système n'est constitué que par du monoxyde de carbone et par de l'oxyde de zinc en excès et que la pression totale est constante et égale à 1 bar.

3. En présence d'un excès de carbone, la réaction globale de réduction de l'oxyde de zinc est :



- Déduire sa constante d'équilibre ( $K_6^{\circ}(1000^{\circ}\text{C})$ ) des questions précédentes.
- Pour réaliser la réduction de l'oxyde de zinc, vaut-il mieux opérer à basse pression ou à pression élevée ? Justifier votre réponse.

**Entraînement 3***CCINP MP 2016*

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude.

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux, de pression partielle  $P_{\text{HClO}} = 0,060$  bar, peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore  $\text{Cl}_2\text{O}$  et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



1. Calculer, à 298 K, l'entropie standard  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  de la réaction (1) et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^\circ(298 \text{ K})$  de la même réaction. Le signe de  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  était-il prévisible ?
2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$  de la réaction (1). Commenter le résultat obtenu. Déterminer enfin la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux  $\Delta_f H^\circ(\text{HClO})$  en phase gazeuse à 298 K.
3. Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta_r G_1$  dans le cas où initialement on dispose d'un système fermé de volume  $V$  contenant de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  pur sous une pression partielle  $P_{\text{HClO}} = 0,060$  bar. Préciser alors le sens d'évolution du système.
4. Préciser la composition du système obtenu à l'équilibre.
5. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ? Justifier la réponse.

Données :

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Grandeurs thermodynamiques ( $\Delta_f H^\circ$  et  $S_m^\circ$  sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard absolue des espèces considérées à 298 K).

Composés	$\text{HClO}_{(\text{g})}$	$\text{Cl}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		80,3	-241,3
$S_m^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	236,6	266,1	188,7

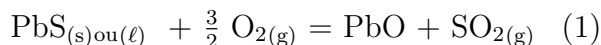
- Tous les gaz seront considérés comme parfaits.

**Entraînement 4***CCINP MP 2017*

Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène. La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

## Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



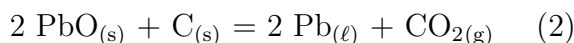
- Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S_1^\circ$  de la réaction (1) sont différentes pour  $T > 1161 \text{ K}$  et  $T < 1161 \text{ K}$ .  
Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S_1^\circ$  de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.
- La réaction est-elle endothermique ou exothermique? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
- Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^\circ$  de la réaction en fonction de la température  $T$  pour le domaine  $T > 1161 \text{ K}$ .
- Calculer la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  de la réaction à  $1273 \text{ K}$ . Conclure.
- Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de la pression  $P$  exprimée en bar et des quantités de matière  $n$  pour  $\text{O}_2$ ,  $n'$  pour  $\text{SO}_2$  et  $N$  pour la totalité des gaz.
- Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs?
- On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène  $\text{O}_2$  et 80 % de diazote  $\text{N}_2$ ), sont portés à  $1273 \text{ K}$  pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

- En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à  $1273 \text{ K}$ ? Pourrait-on réaliser le grillage? On ne peut pas baisser la température de réaction en-dessous de  $950^\circ \text{C}$  sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre  $950^\circ \text{C}$  et  $1114^\circ \text{C}$ . Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine?

## Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à  $873 \text{ K}$ , selon la réaction (2)



- D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_2^\circ(T)$  de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut  $\Delta_r G_2^\circ(T) = 54,1 - 0,221T$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer la constante d'équilibre  $K_2^\circ$  de la réaction à  $873 \text{ K}$ . Conclure.

Données :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Températures de fusion sous une pression de 1 bar :  
 $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$  ;  $T_{\text{fus}}(\text{PbO}) = 1161 \text{ K}$  ;  $T_{\text{fus}}(\text{PbS}) = 1387 \text{ K}$
- Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	Pb <sub>(s)</sub>	PbO <sub>(s)</sub>	PbS <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	C <sub>(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
$S_m^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

- Enthalpie standard de fusion du plomb à 596 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 4,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO à 1161 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 11,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Données thermodynamiques à 1273 K : capacités thermiques molaires isobares

Composé	PbS <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	PbO <sub>(l)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$C_p^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1

- On supposera que, dans le domaine de température étudié,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.
- Les phases solides sont non miscibles.

**Entraînement 5***ENS BCPST 2012*

La théorie de l'état de transition a été élaborée au début des années 1930 par EYRING d'une part, EVANS et POLANYI d'autre part suite aux contributions de WIGNER, TOLMAN et MARCELIN. On considère un acte élémentaire bimoléculaire, modélisé par le schéma ci-dessous :



où  $AB^\ddagger$  représente le complexe activé ;  $k^\ddagger$  est la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire donnant le produit  $P$  à partir du complexe activé. On suppose qu'il existe un équilibre entre les réactifs et le complexe activé ; on appelle  $K^\ddagger$  la constante de cet équilibre.

*De la modélisation ...*

1. Exprimer  $k$  la constante de vitesse de l'acte élémentaire bimoléculaire en fonction de  $k^\ddagger$  et  $K^\ddagger$ . On appelle  $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration de référence.

On suppose que la constante de vitesse de la réaction de décomposition du complexe activé est reliée à une vibration particulière du complexe activé qui le conduit au produit  $P$ , c'est-à-dire une vibration le long de la coordonnée réactionnelle vers les produits. On appelle  $\nu$  la fréquence de cette vibration et on définit  $k^\ddagger$  par  $k^\ddagger = \nu$ .

On admet également la relation suivante :

$$K^\ddagger = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} K^{\ddagger'}$$

avec  $h$  la constante de PLANCK.

- Sachant que  $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ , en déduire une nouvelle expression de la constante de vitesse  $k$ .
- Si l'on admet que  $K^\ddagger$  est une constante d'équilibre, on peut relier celle-ci à l'enthalpie libre standard d'activation  $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$ . Exprimer  $K^\ddagger$  en fonction de  $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$  et donner la nouvelle expression de  $k$ .
- Réexprimer  $k$  en faisant apparaître respectivement  $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$  et  $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$  l'enthalpie et l'entropie standard d'activation.
- Que représentent  $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$  et  $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$  ?

On définit l'énergie d'activation d'ARRHÉNIUS  $E_a$  par :

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT}$$

- Exprimer les paramètres d'ARRHÉNIUS dans le cadre de la théorie de l'état de transition. Interpréter.

... À l'information mécanistique.

- Comment peut-on accéder expérimentalement aux valeurs de l'entropie standard d'activation  $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$  et de l'enthalpie standard d'activation  $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$  ?

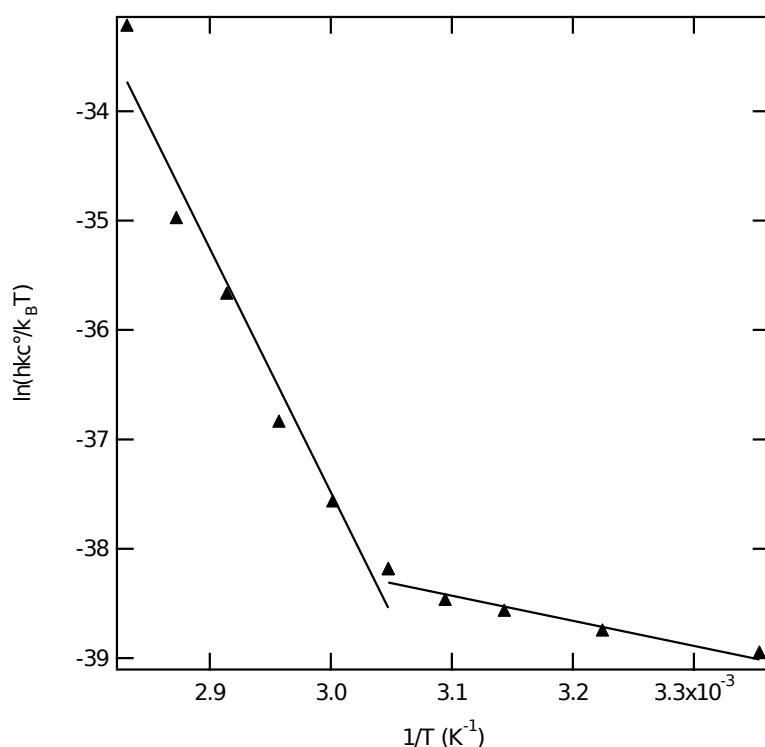
La théorie de l'état de transition est souvent utilisée pour recueillir des informations concernant le mécanisme réactionnel d'une action enzymatique par exemple. L'étude de l'inactivation thermique d'une aminotransférase conduit au tracé d'EYRING page suivante. Cette enzyme catalyse une réaction de transamination, c'est-à-dire une réaction entre un acide aminé et un  $\alpha$ -cétoacide.

Ce type de tracé nous renseigne sur le mécanisme réactionnel de l'inactivation thermique.

Les deux portions de courbe sont ajustées selon une relation affine de la forme  $a + b \frac{1}{T}$ .

On regroupe dans le tableau ci-après les valeurs de  $a$  et de  $b$  obtenues grâce à cet ajustement.

	$a$	$b / \text{K}$
Hautes températures	-31	$-2,3 \cdot 10^3$
Basses températures	29	$-2,2 \cdot 10^4$



Tracé d'EYRING : évolution de  $\ln\left(\frac{hkc^\circ}{k_B T}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$   
 ( $k$  est la constante de vitesse de la réaction de transamination)

*Triangles : points expérimentaux ; trait plein : ajustement selon une relation affine*

- En préambule à la réflexion, déterminer quel est le signe de l'entropie standard d'activation  $\Delta_r S^\ddagger$  pour un mécanisme de type associatif (on fera l'analogie avec un mécanisme  $S_N2$ ). Faire de même pour un mécanisme dissociatif (on fera l'analogie avec un mécanisme  $S_N1$ .)
- Pour la réaction étudiée ci-dessus, que dire du type de mécanisme avant et après  $t = 60^\circ\text{C}$  ( $\frac{1}{T} \approx 3,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) ? Justifier.

Les chimistes ont aujourd'hui une représentation de plus en plus précise du déroulement d'un acte élémentaire grâce à des méthodes qui permettent de sonder les processus de formation de liaisons chimiques pour des temps inférieurs à la picoseconde. C'est le domaine de la femtochimie. L'un de ses représentants (A. ZEWAIL) a reçu le prix Nobel de Chimie en 1999 pour avoir étudié "des états de transition d'une réaction chimique à l'aide de la spectroscopie femtoseconde."

## Corrections

### Entraînement 1

- D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{MgCO}_3(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) \\ &= -(-2170) - 2 \times (-394) + 2 \times (-1090) + (-905) \\ &= -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned}\Delta_r S_1^\circ &= -S_m^\circ(\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})) - 2S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2S_m^\circ(\text{MgCO}_3(\text{s})) + 2S_m^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) \\ &= -95,0 - 2 \times 214,0 + 2 \times 65,5 + 43,4 \\ &= -348,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta_r S_1^\circ$  est négative ce qui cohérent avec le fait que la réaction provoque une diminution de la quantité de matière de gaz.

2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ = -127 + 348,6 \times 10^{-3} T$$

3. La réaction est thermodynamiquement possible si  $\Delta_r G_1 < 0$  c'est-à-dire :

$$\Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ + RT \ln \left( \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} \right)^2 < 0$$

soit :

$$\begin{aligned}T &< \frac{-\Delta_r H_1^\circ}{2R \ln \left( \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} \right) - \Delta_r S_1^\circ} \quad (\text{le dénominateur est positif}) \\ \Leftrightarrow T &< \frac{-(-127 \cdot 10^3)}{2 \times 8,314 \times \ln \left( \frac{1}{10^{-4}} \right) - (-348,6)} \\ \Leftrightarrow T &< 253 \text{ K}\end{aligned}$$

## Entraînement 2

1. (a) On remarque que  $[4] = \frac{1}{2} [2] - \frac{1}{2} [3]$  donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_4^\circ(1000^\circ\text{C}) &= \frac{1}{2} \Delta_r G_2^\circ(1000^\circ\text{C}) - \frac{1}{2} \Delta_r G_3^\circ(1000^\circ\text{C}) \\ &= \frac{1}{2} \times (-449,11) - \frac{1}{2} \times (-344,58) \\ &= -52,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(b) On en déduit :

$$K_4^\circ(1000^\circ\text{C}) = \exp \left( \frac{-\Delta_r G_4^\circ}{RT} \right) = \exp \left( \frac{52,27 \cdot 10^3}{8,3145 \times 1273,15} \right) = 139$$

2. (a) Par un raisonnement analogue,  $[5] = -\frac{1}{2} [1] + \frac{1}{2} [3]$  donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_5^\circ(1000^\circ\text{C}) &= -\frac{1}{2} \Delta_r G_1^\circ(1000^\circ\text{C}) + \frac{1}{2} \Delta_r G_3^\circ(1000^\circ\text{C}) \\ &= -\frac{1}{2} \times (-410,58) + \frac{1}{2} \times (-344,58) \\ &= 33,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K_5^\circ(1000^\circ\text{C}) &= \exp \left( \frac{-\Delta_r G_5^\circ}{RT} \right) \\ &= \exp \left( \frac{-33,00 \cdot 10^3}{8,3145 \times 1273,15} \right) \\ &= 4,43 \times 10^{-2}\end{aligned}$$



- (b) Si le système initial ne contient pas les produits on a  $P_{Zn} = P_{CO_2}$ . D'autre part  $K_5^\circ = \frac{P_{CO_2} \times P_{Zn}}{P_{CO} P^\circ}$  et  $P = P_{CO} + P_{Zn} + P_{CO_2}$  donc :

$$P = \frac{P_{Zn} \times P_{Zn}}{K_5^\circ P^\circ} + 2P_{Zn} = 1 \text{ bar}$$

On en déduit  $P_{Zn} = P_{CO_2} = 0,171 \text{ bar}$  et  $P_{CO} = 0,658 \text{ bar}$ .

3. (a) On remarque que  $[6] = [4] + [5]$  donc :

$$K_6^\circ = K_4^\circ \times K_5^\circ = 139 \times 4,43 \times 10^{-2} = 6,16$$

- (b) On a :

$$Q_r = \frac{n_{CO} \times n_{Zn} \times P^2}{n_{\text{tot,gaz}}^2 \times (P^\circ)^2}$$

Si diminue la pression à partir d'un état d'équilibre, à température et composition constantes,  $Q_r$  diminue et devient inférieur à  $K^\circ$ , ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct ( $\Delta_r G = -RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right) < 0$ ). Il vaut donc mieux opérer à basse pression.

### Entraînement 3

- 1.

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\circ &= -2S_m^\circ(\text{HClO}_{(g)}) + S_m^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_{(g)}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \\ &= -2 \times 236,6 + 266,1 + 188,7 \\ &= -18,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La conservation de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation implique une entropie standard de réaction assez faible en valeur absolue, mais dont le signe ne pouvait être prévu.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\circ &= -RT \ln (K_1^\circ) \\ &= -8,314 \times 298 \times \ln (11,1) \\ &= -5,96 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. On en déduit  $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r G_1^\circ + T \Delta_r S_1^\circ = -5,96 + 298 \times (-18,4 \cdot 10^{-3}) = -11,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La valeur étant négative, la réaction (1) est exothermique. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = -2\Delta_f H^\circ(\text{HClO}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$$

donc :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HClO}_{(g)}) &= \frac{1}{2} (\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_r H_1^\circ) \\ &= \frac{1}{2} (80,3 - 241,3 - (-11,4)) \\ &= -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- 3.

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln (Q_r) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{Cl}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HClO}}^2} \right) \end{aligned}$$

Le quotient réactionnel est nul ce qui empêche l'application numérique, mais le système évolue nécessairement dans le sens direct.

4. Les deux produits étant formés en mêmes quantités  $P_{\text{Cl}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ . On en déduit (en notant  $P_i$  la pression initiale fournie par l'énoncé) :

$$K_1^\circ = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_i - 2P_{\text{H}_2\text{O}})^2} \text{ soit : } P_{\text{Cl}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,026 \text{ bar et } P_{\text{HClO}} = 0,008 \text{ bar}$$

5.  $Q_r = \frac{n_{\text{Cl}_2\text{O}} \times n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{HClO}}^2}$  indépendant de la pression  $P$  donc la pression est sans effet.

#### Entraînement 4

1. A 1161 K se produit la fusion de PbO, ce qui modifie l'enthalpie standard de réaction (il faut prendre en compte l'enthalpie standard de fusion) et l'entropie standard de réaction (l'entropie molaire standard n'est pas la même pour le solide et le liquide).

On a  $\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(\text{s})}) + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{PbO})$  (faire un cycle thermodynamique si nécessaire) donc  $\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) = -219,0 + 11,7 = -207,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

De plus  $\Delta_{\text{fus}} S^\circ = S_m^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) - S_m^\circ(\text{PbO}_{(\text{s})}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}}$  car  $\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T_{\text{fus}}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (exprimer la constante d'équilibre de fusion si nécessaire), soit :

$$S_m^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) = S_m^\circ(\text{PbO}_{(\text{s})}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}} = 66,5 + \frac{11,7 \cdot 10^3}{1161} = 76,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après la loi de Hess (en se plaçant à une température inférieure à  $T_{\text{fus}}(\text{PbS}) = 1387 \text{ K}$ ) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{PbS}_{(\text{s})}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) \\ &= -(-120,4) - \frac{3}{2} \times 0 + (-207,3) + (-296,8) \\ &= -383,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\circ &= -S_m^\circ(\text{PbS}_{(\text{s})}) - \frac{3}{2} S_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + S_m^\circ(\text{PbO}_{(\ell)}) + S_m^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) \\ &= -91,2 - \frac{3}{2} \times 205,2 + 76,6 + 248,2 \\ &= -74,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.  $\Delta_r H_1^\circ < 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  donc la réaction est exothermique. La réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière de gaz, ce qui est cohérent avec le signe de  $\Delta_r S_1^\circ$ .
3. D'après la relation de Van't Hoff,  $\frac{d \ln(K_1^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT^2} < 0$ . La constante d'équilibre  $K_1^\circ$  diminue quand la température augmente. L'équilibre sera moins favorable aux produits (une augmentation de température à partir d'un état d'équilibre provoque un déplacement dans le sens indirect car  $K_1^\circ$  devient inférieure à  $Q$  soit  $\Delta_r G_1 > 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
4. Pour  $T > 1161 \text{ K}$ ,  $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ = -383,7 + 74,2 \cdot 10^{-3} T$ .
5. A 1273 K,  $\Delta_r G_1^\circ = -289,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  donc  $K_1^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{289,2 \cdot 10^3}{8,31 \times 1273}\right) = 7,5 \times 10^{11}$ . La réaction est très favorable aux produits (réaction "totale")

6. Quotient de réaction :  $Q = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} = \frac{n' N^{\frac{1}{2}} (P^\circ)^{\frac{1}{2}}}{n^{\frac{3}{2}} P^{\frac{1}{2}}}$

7. Si on augmente la pression à composition et température fixées,  $Q$  devient inférieure à  $K_1^\circ$  donc l'équilibre est déplacé dans le sens direct.
8. La présence de diazote augmente  $N$ , ce qui augmente  $Q$ , et est défavorable à l'équilibre (déplacement dans le sens indirect). Toutefois l'air est gratuit contrairement au dioxygène pur, d'où son utilisation.
9. (Détaillez le raisonnement, cf TRF 11)  $T_f = 2747\text{ K}$ . La réaction étant défavorisée par une augmentation de température celui nuit au rendement. C'est pourquoi on prend la température initiale la plus basse possible.
10. (*idem que 5.*)  $K_2^\circ = 2,0 \times 10^8$ . La réaction est très favorable aux produits.

### Entraînement 5

Correction proposée par des collègues de CPGE : M. Emond, R. Le Roux, T. Barilero

1. La vitesse de formation de  $P$  peut s'écrire  $v = \frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [AB^\ddagger]$ , or, la réaction entre  $A$ ,  $B$  et  $AB^\ddagger$  est équilibrée et sa constante d'équilibre  $K^\ddagger$  s'exprime :  $K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]c^\circ}{[A][B]}$

$$\implies v = k^\ddagger K^\ddagger \frac{[A][B]}{c^\circ} = k[A][B] \implies \boxed{k = \frac{k^\ddagger K^\ddagger}{c^\circ}}$$

2. En utilisant la question précédente. et l'expression de  $K^\ddagger$  donnée par l'énoncé, on a :

$$k = \frac{k^\ddagger K^{\ddagger'}}{c^\circ} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

puis en remplaçant  $k^\ddagger$  par  $\nu$  et en développant  $\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right)$  au premier ordre en  $\frac{h\nu}{k_B T}$ , on a :

$$k \approx \frac{\nu K^{\ddagger'}}{c^\circ} \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} \implies \boxed{k = \frac{k_B T}{c^\circ h} K^{\ddagger'}}$$

3.  $K^{\ddagger'}$  étant une constante d'équilibre, on a  $\boxed{K^{\ddagger'} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger'}}{RT}\right)}$ . En injectant cette relation dans l'expression de  $k$  déterminée précédemment, on a :

$$\boxed{k = \frac{k_B T}{c^\circ h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger'}}{RT}\right)}$$

4. Comme  $\Delta_r G^{\circ\ddagger'} = \Delta_r H^{\circ\ddagger'} - T\Delta_r S^{\circ\ddagger'}$ , on a :

$$\boxed{k = \frac{k_B T}{c^\circ h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger'}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger'}}{R}\right)}$$

5.  $\Delta_r H^{\circ\ddagger'}$  (respectivement  $\Delta_r S^{\circ\ddagger'}$ ) représente l'enthalpie (respectivement l'entropie) standard de la "réaction" :  $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$ . Ces grandeurs sont appelées dans la suite de l'énoncé des "grandeurs d'activation".

6. En appliquant la fonction  $\ln$  à l'expression de  $k$  établie précédemment, on a :

$$\ln(k) = \ln\left(\frac{k_B}{c^\circ h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}$$

$$\Rightarrow E_a = RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln\left(\frac{k_B}{c^\circ h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R} \right)$$

En appliquant l'approximation d'Ellingham, on a alors :

$$E_a = RT^2 \left( \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT^2} \right) \Rightarrow \boxed{E_a = RT + \Delta_r H^{\circ\dagger}}$$

Pour déterminer le facteur pré-exponentiel  $A$ , il suffit d'injecter  $\Delta_r H^{\circ\dagger} = E_a - RT$  dans l'expression de  $k$  :

$$k = \frac{k_B T}{c^\circ h} \exp\left(-\frac{E_a - RT}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}\right) = \frac{k_B T}{c^\circ h} \underbrace{\exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}\right) \exp(1)}_{=A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{e k_B T}{c^\circ h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}\right)}$$

Dans la théorie de l'état de transition, l'énergie d'activation correspond à l'enthalpie standard de la "réaction" menant des réactifs au complexe activé (à  $RT$  près). La composante entropique de cette "réaction" est contenue dans le facteur pré-exponentiel.

7. On peut s'aider ici de la question suivante et de l'ordonnée indiquée sur le graphe. On a :

$$k = \frac{k_B T}{c^\circ h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{k c^\circ h}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}$$

Donc en mesurant  $k$  pour différentes valeurs de  $T$  et en traçant  $\ln\left(\frac{k c^\circ h}{k_B T}\right)$  en fonction de  $1/T$  on obtient une droite d'ordonnée à l'origine  $\Delta_r S^{\circ\dagger}/R$  et de pente  $-\Delta_r H^{\circ\dagger}/R$ .

8. Lors d'un mécanisme associatif, l'état de transition est plus ordonné que l'état initial : l'entropie de la "réaction"  $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$  est négative :  $\Delta_r S^{\circ\dagger} < 0$ . *A contrario*, lors d'un mécanisme dissociatif, l'état de transition est moins ordonné que l'état initial et  $\Delta_r S^{\circ\dagger} > 0$ .

9.  $\Delta_r S^{\circ\dagger}$  est du signe de  $a$ . Selon le graphe :

- $T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $a < 0 \Rightarrow \Delta_r S^{\circ\dagger} < 0 \Rightarrow$  mécanisme associatif.
- $T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $a > 0 \Rightarrow \Delta_r S^{\circ\dagger} > 0 \Rightarrow$  mécanisme dissociatif.