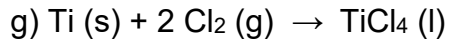
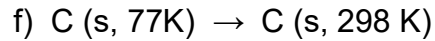
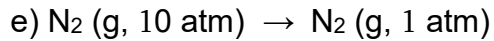
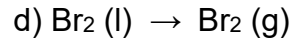
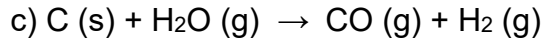
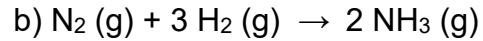
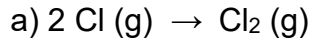


EXERCICES – SÉRIE E

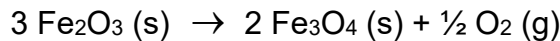
Entropie – Enthalpie libre – Quotient réactionnel

E.1. Sans consulter de tables numériques, prédire le signe de ΔS_r^0 pour les réactions suivantes et justifier la réponse.



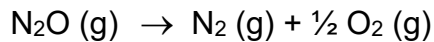
E.2. Une vache produit en continu un dégagement de chaleur de 700 W. De combien varie l'entropie de son environnement pendant une journée si celui-ci reste à une température constante de 20°C ?

E.3. A 25°C, l'entropie standard de la réaction suivante est $\Delta S_r^0 = + 125,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:



Dans les mêmes conditions, les enthalpies standard de formation des deux oxydes ferrique et magnétique sont respectivement $\Delta H_f^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3) = - 821,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_f^0 (\text{Fe}_3\text{O}_4) = - 1116,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer lequel de ces deux oxydes est thermodynamiquement le plus stable à 25°C et sous une pression de O₂ pur de 1 bar.

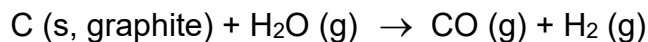
E.4. a) En utilisant les données de la table au verso et $\Delta H_f^0 (\text{N}_2\text{O}) = 82,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer les variations ΔH_r^0 et ΔS_r^0 pour la réaction suivante :



La réaction est-elle spontanée dans le sens indiqué à 25°C ?

b) A quelle température la réaction de formation de N₂O deviendrait spontanée ?

E.5. Le monoxyde de carbone CO peut être produit grâce à la réaction dite du gaz à l'eau :

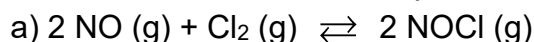


La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard à $T = 25^\circ\text{C}$? Sinon, peut-elle le devenir et dans quelles conditions (ΔH_r^0 et ΔS_r^0 sont indépendantes de T) ?

E.6. Estimer la température d'ébullition $T_{éb}$ du benzène C₆H₆ dans les conditions standard. On supposera ici que les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie du composé ne varient pas dans l'intervalle de température compris entre 25°C et $T_{éb}$.

$$\text{Données : } \Delta H_{vap}^0 (\text{C}_6\text{H}_6) = 34,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, S^0 (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 173,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S^0 (\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 269,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

E.7. Quelle est l'expression la plus simple du quotient réactionnel pour les équilibres suivants ? Vérifier dans chaque cas que l'expression soit bien adimensionnelle.

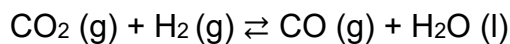


- b) $\text{MgSO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$
- c) $\text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_2^- (\text{aq})$
- d) $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- e) $3 \text{Fe} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + 4 \text{H}_2 (\text{g})$
- f) $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

Questions d'examen

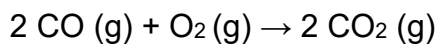
E.8. (Test AA)

Le gaz carbonique CO_2 peut être réduit par le dihydrogène gazeux H_2 selon la réaction :



$$\Delta S_r^\circ = -76,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La combustion du CO en présence d'oxygène pur à pression constante $P^0 = 1 \text{ bar}$



dégage une quantité de chaleur équivalente à 566 kJ par mole de O_2 consommée.

- a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de réduction du CO_2 par le dihydrogène à $T = 25^\circ\text{C}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
Donnée : $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- b) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction du CO_2 par H_2 à 25°C . La réaction est-elle spontanée à cette température ?
- c) Déterminez la constante d'équilibre de la réaction réversible à $T = 25^\circ\text{C}$
- d) En admettant que l'enthalpie de la réaction ne varie pas avec la température, à quelle température la constante d'équilibre K sera égale à 1 ?

Entropies standard absolues et enthalpies libres standard de formation à $T = 25^\circ\text{C}$		
Composé	S^0 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	ΔG_f^0 [kJ mol^{-1}]
CO (g)	197.56	- 137.15
CO ₂ (g)	213.8	- 394.37
C (graphite)	5.74	0
CH ₄ (g)	186.3	- 50.7
O ₂ (g)	205.03	0
H ₂ (g)	130.57	0
H ₂ O (l)	69.95	- 237.19
H ₂ O (g)	188.8	- 228.6
N ₂ (g)	191.50	0
N ₂ O (g)	219.9	+ 104.2
NO ₂ (g)	239.95	+ 51.30
N ₂ O ₄ (g)	304.18	+ 97.82
Cl ₂ (g)	222.96	0
PCl ₃ (l)	217.2	- 272.3
PCl ₃ (g)	311.8	- 267.8

Réponses

E.1 a) - ; b) - ; c) + ; d) + ; e) + ; f) + ; g) - ; h) +.

E.2 $\Delta S_{\text{env}}^0 = + 206,3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

E.3 $\Delta G_r^0 = + 194,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'oxyde ferrique Fe_2O_3 est plus stable que Fe_3O_4

E.4 a) $\Delta H_r^0 = - 82,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_r^0 = + 74,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G_r^0 = - 104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, la décomposition de N_2O est spontanée à 25°C . b) $\Delta H_r^0 > 0$ et $\Delta S_r^0 < 0$, il s'ensuit que $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 > 0$ quelle que soit $T \Rightarrow$ La formation de N_2O ne sera jamais spontanée.

E.5 Elle n'est pas spontanée, mais elle le devient pour $T > 983 \text{ K}$ ($T > 710^\circ\text{C}$).

E.6 $T_{\text{éb}} = 354,1 \text{ K}$ ($T_{\text{éb}} = 81,0^\circ\text{C}$). NB : La valeur expérimentale est $T_{\text{éb}} = 80,1^\circ\text{C}$.

$$E.7 \text{ a) } Q = \frac{(P_{\text{NOCl}})^2 \square P^0}{(P_{\text{NO}})^2 \square P_{\text{Cl}_2}} \quad \text{b) } Q = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0} \quad \text{c) } Q = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \gamma_{\text{NO}_2^-} \cdot [\text{NO}_2^-]}{\gamma_{\text{HNO}_2} \cdot [\text{HNO}_2] \cdot c^0}$$

$$\text{d) } Q = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \square P_{\text{CO}_2}}{(P^0)^2} \quad \text{e) } Q = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad \text{f) } Q = \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot c^0}{(\gamma_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+])^2}$$

E.8 a) $+160,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ b) $+ 130,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

E.9 a) -3 kJ mol^{-1} , exothermique b) $+ 19,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, pas spontanée c) $3,25 \times 10^{-4}$ d) 39 K