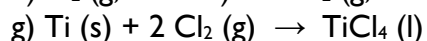
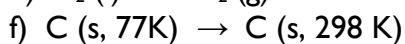
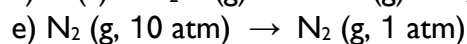
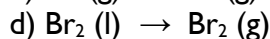
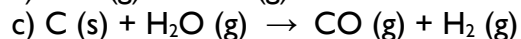
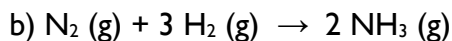
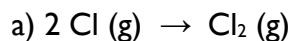


## **EXERCICES – SÉRIE E**

### ***Entropie – Enthalpie libre – Quotient réactionnel***

**E.1.** Sans consulter de tables numériques, prédire le signe de  $\Delta S_r^0$  pour les réactions suivantes et justifier la réponse.



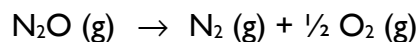
**E.2.** Une vache produit en continu un dégagement de chaleur de 700 W. De combien varie l'entropie de son environnement pendant une journée si celui-ci reste à une température constante de 20°C ?

**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  $\text{O}_2$  pur de 1 bar.

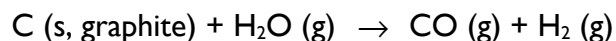
**E.4.** a) En utilisant les données de la table au verso et  $\Delta H_f^0 (\text{N}_2\text{O}) = 82,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer les variations  $\Delta H_r^0$  et  $\Delta S_r^0$  pour la réaction suivante :



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

b) A quelle température la réaction de formation de  $\text{N}_2\text{O}$  deviendrait spontanée ?

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

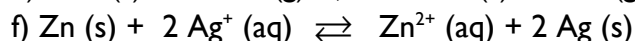
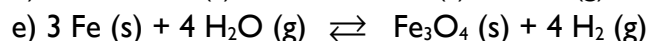
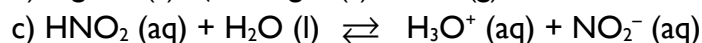
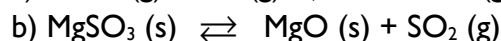
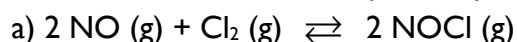


La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard à  $T = 25^\circ\text{C}$  ? Sinon, peut-elle le devenir et dans quelles conditions ( $\Delta H_r^0$  et  $\Delta S_r^0$  sont indépendantes de  $T$ ) ?

**E.6.** Estimer la température d'ébullition  $T_{\text{éb}}$  du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  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  $T_{\text{éb}}$ .

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

**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.



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

### Réponses

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

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

E.3  $\Delta G_r^{\circ} = + 194,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est plus stable que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

E.4 a)  $\Delta H_r^{\circ} = - 82,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_r^{\circ} = + 74,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta G_r^{\circ} = - 104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  est spontanée à  $25^{\circ}\text{C}$ . b)  $\Delta H_r^{\circ} > 0$  et  $\Delta S_r^{\circ} < 0$ , il s'ensuit que  $\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T \Delta S_r^{\circ} > 0$  quelle que soit  $T \Rightarrow$  La formation de  $\text{N}_2\text{O}$  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  $T_{\text{éb}} = 80,1^{\circ}\text{C}$ .

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

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