

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.

- | | |
|--|---|
| a) $2 \text{ Cl (g)} \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$ | b) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{ H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NH}_3 (\text{g})$ |
| c) $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 (\text{g})$ | d) $\text{Br}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{Br}_2 (\text{g})$ |
| e) $\text{N}_2 (\text{g}, 10 \text{ atm}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm})$ | f) $\text{C (s, 77K)} \rightarrow \text{C (s, 298 K)}$ |
| g) $\text{Ti (s)} + 2 \text{ Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4 (\text{l})$ | h) $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ |

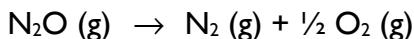
E.2. Une vache produit en continu un dégagement de chaleur de 700 W. De combien varie l'entropie de son environnement pendant une journée si celui-ci reste à une température constante de 20°C ?

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.

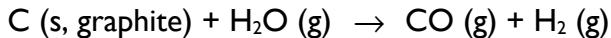
E.4. a) En utilisant les données de la table au verso et $\Delta H_f^0 (\text{N}_2\text{O}) = 82,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer les variations ΔH_r^0 et ΔS_r^0 pour la réaction suivante :



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 :

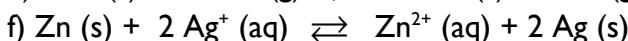
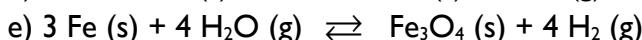
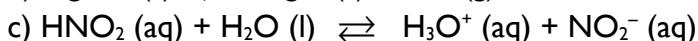
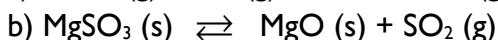
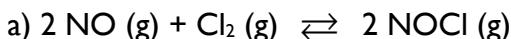


La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard à $T = 25^\circ\text{C}$? Sinon, peut-elle le devenir et dans quelles conditions (ΔH_r^0 et ΔS_r^0 sont indépendantes de T) ?

E.6. Estimer la température d'ébullition T_{eb} 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_{eb} .

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°C		
Composé	S° [J K⁻¹ mol⁻¹]	ΔGf° [kJ mol⁻¹]
CO (g)	197.56	- 137.15
CO₂ (g)	213.8	- 394.37
C (graphite)	5.74	0
CH₄ (g)	186.3	- 50.7
O₂ (g)	205.03	0
H₂ (g)	130.57	0
H₂O (l)	69.95	- 237.19
H₂O (g)	188.8	- 228.6
N₂ (g)	191.50	0
N₂O (g)	219.9	+ 104.2
NO₂ (g)	239.95	+ 51.30
N₂O₄ (g)	304.18	+ 97.82
Cl₂ (g)	222.96	0
PCl₃ (l)	217.2	- 272.3
PCl₃ (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 $T_{\text{éb}} = 80,1^\circ\text{C}$.

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

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