

Série n°4 – 13 mars 2025

La thermodynamique et l'équilibre chimique

Exercice 1

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

	Vrai	Faux
1. Pour une transformation à pression constante, la chaleur mise en jeu est égale à la variation d'énergie interne du système.		
2. L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend uniquement de l'état initial et du chemin de transformation.		
3. Si on compare les capacités calorifiques molaires pour un système gazeux chauffé à pression ou à volume constants, la capacité calorifique à pression constante est supérieure à celle à volume constant.		
4. Lorsqu'un gaz est comprimé par un piston, l'entropie augmente.		
5. La combustion de carburant dégage de la chaleur.		
6. L'entropie d'un corps simple est nulle à 0 °C.		
7. Une réaction à l'état d'équilibre est toujours caractérisée par un $\Delta G_r < 0$.		

Exercice 2 : L'enthalpie

La combustion du glucose $C_6H_{12}O_6$ aux conditions standards produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

2a. Ecrire et équilibrer la réaction.

2b. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^0 , à partir des enthalpies standards de formation ΔH_f^0 suivantes :

$$\Delta H^0_f [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}] = -1273.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_f [\text{CO}_{2(g)}] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

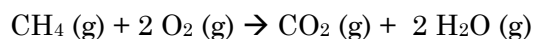
$$\Delta H^0_f [\text{H}_2\text{O}_{(g)}] = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta_f H_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta_f H_j^0 (\text{réactifs})$$

2c. Comment qualifie-t-on une réaction dont l'enthalpie standard de réaction a le même signe que l'enthalpie obtenue en b ?

Exercice 3 : L'entropie

3a. Calculer la variation d'entropie standard associée à la réaction :



Connaissant les entropies standard à 298 K :

$$S^0 [\text{CH}_4 (\text{g})] = 186 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^0 [\text{O}_2 (\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^0 [\text{CO}_2 (\text{g})] = 214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^0 [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] = 189 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3b. Comment interpréter le résultat ?

3c. Calculer cette variation d'entropie dans le cas où l'eau est formée à l'état liquide, avec $S^0 [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3d. Pourquoi l'entropie a changé fortement ?

3e. Calculer l'entropie de fusion de la glace à 0°C et de vaporisation de l'eau à 100°C, sachant que $\Delta H^0_{\text{fus}} (\text{H}_2\text{O}) = 6.01 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H^0_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$.

Exercice 4 : l'enthalpie libre (Energie libre de Gibbs)

Le cerveau d'un étudiant moyen en période de travail intense, fonctionne à une puissance de 25W environ. Quelle masse de glucose faudra-t-il que l'étudiant consomme pour maintenir ce rendement pendant une heure ? L'enthalpie libre standard d'oxydation de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ en CO_2 et en vapeur d'eau à 37°C est $\Delta G^0_r = -828 \text{ kJ/mol}$.

Exercice 5 : Chaleur spécifique

Pour déterminer la chaleur spécifique de l'eau, 500 ml sont versés dans un récipient isolé (Dewar) sans couvercle (température initiale $T_1 = 298\text{K}$). Dans le récipient se trouve un thermoplongeur avec une puissance de sortie de $P = 500\text{W}$. Le thermoplongeur est allumé pendant 30 secondes. La température finale de l'eau est mesurée à $T_2 = 305.2\text{ K}$. ($Q = P \cdot t$; $1\text{ J} = 1\text{ W s}$).

Calculer la chaleur spécifique de l'eau à pression constante.

Exercice 6 : Le principe de Le Chatelier

Dans un récipient fermé, la décomposition endothermique du carbonate de baryum est présentée selon la réaction :



- 6a. Donnez l'expression de la constante d'équilibre
- 6b. Comment évolue le système si la température est augmentée ?
- 6c. Comment évolue le système si la pression totale est diminuée ?
- 6d. Comment évolue le système si on ajoute du carbonate de baryum ?
- 6e. Comment évolue le système si on ajoute du CO_2 ?
- 6f. Comment évolue le système si le récipient est ouvert ?

Exercice 7 : Équilibre chimique

L'ammoniac gazeux est formé à partir de l'azote et de l'hydrogène moléculaire.

- 7a. Écrire la réaction chimique
- 7b. La constante d'équilibre pour la formation de l'ammoniac gazeux est de $K = 782.9$. Quelle est l'enthalpie libre standard à la condition standard et à 25°C ? Est-ce que la formation de NH_3 est spontanée ?
- 7c. Évaluez l'enthalpie standard de la réaction. Quelles conditions de température et de pression préconisez-vous pour la fabrication industrielle d'ammoniac à partir de N_2 et H_2 (procédé Haber) ? Les entropies molaires S^0 à 25°C des composés purs NH_3 , N_2 et H_2 sont respectivement $192.5\text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $191.6\text{ J/K}\cdot\text{mol}$ et $130.7\text{ J/K}\cdot\text{mol}$.