

LE SECOND PRINCIPE

ENTROPIE - ENTHALPIE LIBRE

I - On chauffe de l'oxygène pris sous pression atmosphérique de 30 K à l'ambiante (25°C).

De 30 K à 43,8 K l'oxygène solide existe sous une forme stable β .

De 43,8 à 54,4 K c'est la forme solide γ qui est stable.

A 54,4 K l'oxygène fond. A 90 K l'oxygène liquide se vaporise.

On donne les enthalpies de ces différentes transformations.

transition $\beta \rightarrow \gamma$	93,72 J.mol ⁻¹
fusion	444,33 "
vaporisation	6813,40 "

On donne également les valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante déterminées en fonction de la température (exprimées en J.K⁻¹.mol⁻¹),

T(K)	C _m	C _m /T	T(K)	C _m	C _m /T
30,63	29,01	0,947	56,95	53,34	0,937
33,05	31,43	0,95	65,92	53,13	0,806
37,59	37,95	1,01	75,86	53,50	0,705
40,18	41,47	1,031	84,79	54,05	0,637
42,21	44,85	1,063	100,00	29,08	0,2908
45,90	46,06	1,003	150,00	29,08	0,19
50,55	46,02	0,91	200,00	29,10	0,145
52,12	46,23	0,89	298,00	29,33	0,0984

1) Calculer la variation d'entropie lors de la transformation de l'oxygène à l'état solide, lors de sa fusion et lors de sa vaporisation.

2) Calculer la variation d'entropie de l'oxygène de T = 30 K à T = 298 K.

II - Calculer la variation d'entropie qui accompagne l'échauffement d'une mole d'éthane de 10 à 50°C sous pression atmosphérique.

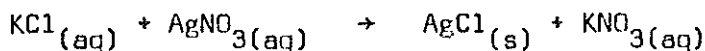
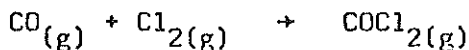
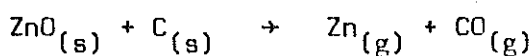
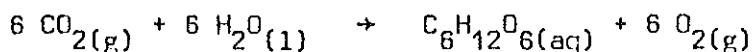
On donne C_{p,m} = 5,77 + 0,175 T J.K⁻¹.mol⁻¹

III - Une masse de 1 kg d'eau est à la température T tandis que le milieu extérieur se trouve à la température T₀. La température de l'eau va donc évoluer pour devenir identique à celle du milieu extérieur. Calculer la variation d'entropie

a) de l'eau. b) du système global eau + milieu extérieur.

Application numérique : T₀ = 300 K; T = 310 K; C_p(H₂O) = 4,18 J.g⁻¹

IV - Prévoir le signe de la variation d'entropie des réactions suivantes :



V - Justifier les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

Composé	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
S_m° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	40,96	69,81	188,10

VI - Dans les mêmes conditions ($P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 298 \text{ K}$) quel est le composé ayant l'entropie la plus élevée: éthane, éthylène ou acétylène ?

VII - Calculer W , Q , ΔH , ΔU , ΔS et ΔG quand 1 mole de vapeur d'eau se transforme en eau liquide à 100°C sous pression atmosphérique

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373,15 \text{ K}) = 40,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

VIII - Dire ce que vous pensez des affirmations suivantes :

- 1) Une réaction endothermique est spontanée à 25°C .
- 2) Une réaction pour laquelle $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ sont négatives est spontanée.
- 3) Une réaction exothermique est spontanée à 0 K .

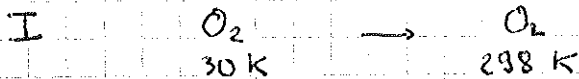
IX - Déterminer lesquels des oxydes suivants peuvent être réduits par l'aluminium.

Oxyde	CuO	SiO_2	ZnO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
$\Delta_f G_m^\circ(\text{oxyde}, \text{s}; 298 \text{ K})$	-127,1	-804,2	+317,9	-603,6	-740,3	-1575,0

TD n° 5

Le 2nd PRINCIPE

Entropie - Enthalpie Libre



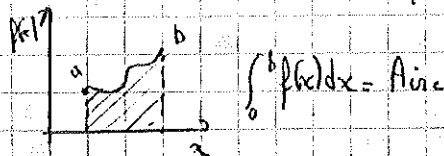
1°/ $\Delta_{B \rightarrow \gamma} S$? ; $\Delta_{\text{fusion}} S$? ; $\Delta_{\text{vapo}} S$?

Par définition : $ds = \frac{dq_{rev}}{T}$

$$\Delta_i S = \int_i^f ds = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$C_p = \frac{dq}{dT} \rightarrow dq = C_p dT$$

$$\Delta_i S = \int_i^f \frac{C_p dT}{T} = \int_i^f \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$



à T constante $\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev}$
 ΔH

$$\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

La transformation de l' O_2 à l' O_2 se fait à température constante = 43,8 K

$$\Delta_{B \rightarrow \gamma} S = \frac{93,72}{43,8} - 2,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(O_2, 43,8 \text{ K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} S = \frac{444,33}{54,4} = 8,17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(O_2, 54,4 \text{ K})$$

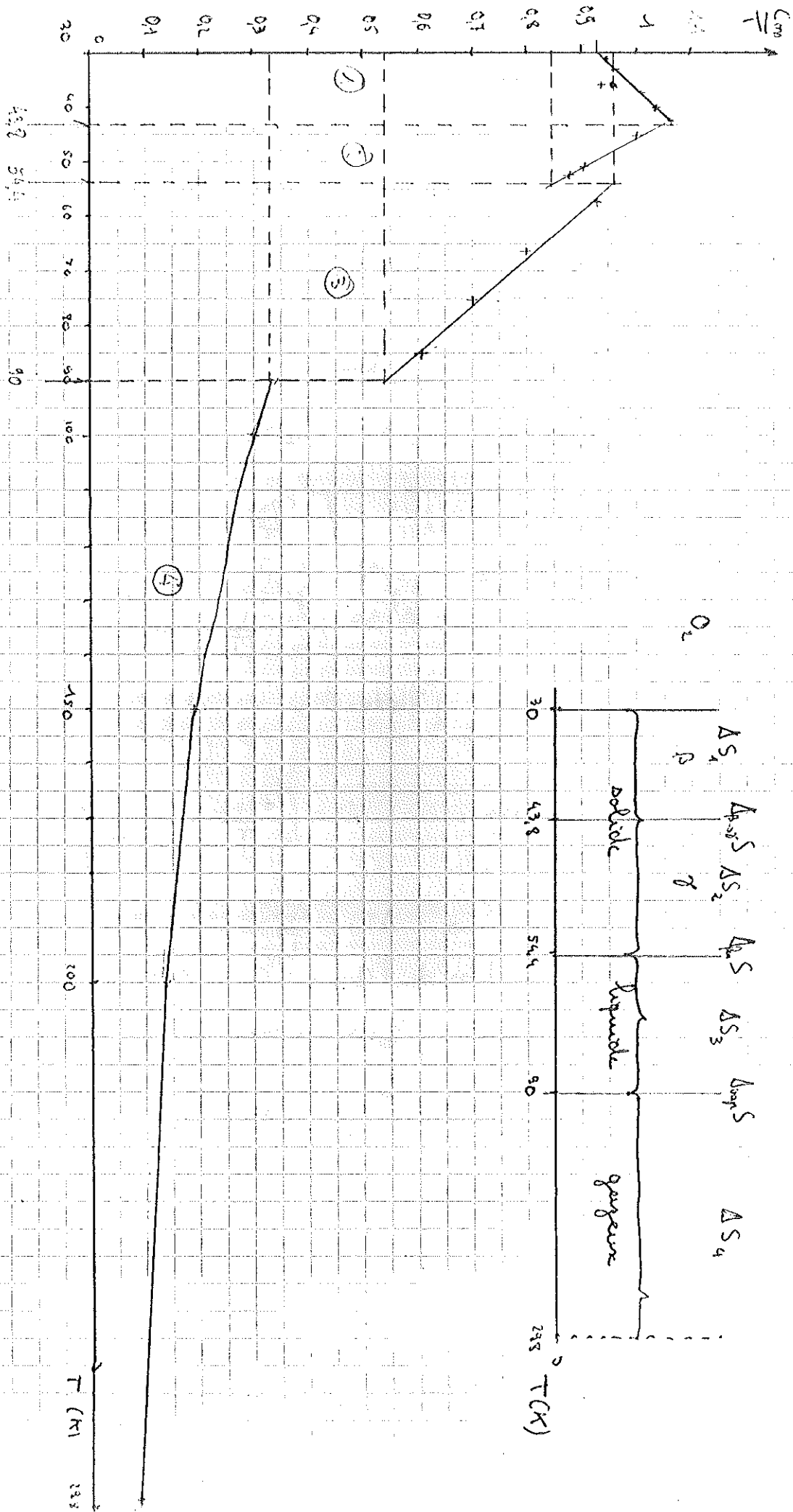
$$\Delta_{\text{vapo}} S = \frac{6813,4}{90} = 75,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \Delta_{\text{vapo}} S_m^\circ(O_2, 90 \text{ K})$$

2°/ $\Delta_{30}^{298} S$?

$$ds = \frac{dq}{T}$$

$$\rightarrow \Delta_{T_1}^{T_2} S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_m}{T} dT$$

graphie $f(T) = \frac{C_m}{T}$ (voir verso)



Aire du trapèze trapezoid

$$\Delta S_{\text{①}} = (43,8 - 30) \times \frac{(0,915 + 1,075)}{2}$$



$$A = (b-a) \frac{a+b}{2}$$

$$\Delta S_{\text{①}} = 13,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{②}} = (54,4 - 43,8) \times \frac{(1,075 + 0,85)}{2} = 9,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{③}} = (90 - 54,4) \times \frac{(0,96 + 0,53)}{2} = 26,34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{④}} = (298 - 90) \times \frac{(0,32 + 0,09)}{2} = 36,92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_{30}^{298} S = \Delta S_{\text{①}} + \Delta_{\text{O} \rightarrow \text{O}_2} S + \Delta S_{\text{②}} + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} S + \Delta S_{\text{③}} + \Delta_{\text{H}_2\text{O}} S + \Delta S_{\text{④}}$$

$$\rightarrow \Delta_{30}^{298} S_m^{\circ}(\text{O}_2) = \underline{\underline{142,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

II Par définition $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

$$\rightarrow \Delta_{30}^{323} S = \int_{283}^{323} C_p \frac{dT}{T} = \int_{283}^{323} [5,77 \frac{1}{T} + 0,175] dT$$

$$\Delta_{30}^{323} S = 5,77 \log \frac{323}{283} + 0,175 [323 - 283] = \underline{\underline{7,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

III Par définition $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

$$\text{donne } dq = C_{p,m} dT \quad C_{p,m} \text{ : cap. calo. molaire}$$

a) on nous ∇ la capacité calorifique molaire :

$$\rightarrow \Delta_{T_1}^{T_2} S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} m(\text{molaire}) \frac{dT}{T}$$

$$\rightarrow \Delta_{30}^{100} S = 1000 \times 4,18 \log \frac{100}{30} = \underline{\underline{-137 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

$$b) \Delta_{\text{ext}} S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_{T_1}^{T_2} dq_{\text{rev}}$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

chal. échangé par l'eau

chal. échangé par l'acier

$$\rightarrow m C_{\text{molaire}} (T_0 - T) + Q_2 = 0$$

$$\rightarrow Q_2 = m C (T - T_0)$$

$$\Delta_{\text{ext}} S = \frac{1}{T_0} m C (T - T_0) = 139,33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\rightarrow W = P(V_2 - V_1) \quad P_1 V_2 = nRT = RT = 8,32 \times 373 = 3103,36$$

$18,10^6 \text{ m}^3$: négligeable

la variation de volume est négligeable $\rightarrow W = +3103,36 \text{ J}$

$$\rightarrow Q = -40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta H = -40,6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{car pression constante})$$

$$\rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT = Q - W = -40,6 \text{ kJ} + 3103,36 \text{ J} = -37,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-40,6}{373} = -108,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

VIII 1°/ une réaction endothermique : $\Delta H > 0$ à 25°C

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si $\Delta H > 0 \rightarrow \Delta G > 0$
la réaction ne va pas être spontanée si $-T\Delta S < \Delta H$

2°/ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0 \rightarrow -T\Delta S > 0$

ΔG ? \rightarrow comparable à meson

3°/ réaction exothermique à 0 K

à $0 \text{ K } S = 0 \Delta S = 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H$

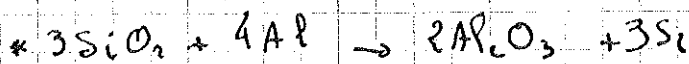
si $\Delta H < 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ réaction spontanée

IV



$$\Delta_r G = \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{CuO}) = -1193,7 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

\rightarrow réduction par l'al.



$$\Delta_r G = 2 \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f G^\circ(\text{SiO}_2) = -737,4 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

\rightarrow réduction par l'al.

$$* \Delta_r G = -611,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

\rightarrow réduction par l'al.

$$* \Delta_r G = 235 \text{ kJ mol}^{-1}$$

\rightarrow non réduction par l'al.