

THIERRY BRIERE

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

 	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons</p> <p>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://personnel.univ-reunion.fr/briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</p>
--	--

P.C.E.M : PHYSICOCHIMIE - TEST 8 - THERMODYNAMIQUE

CORRIGE

On prendra $R = 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\ln(x) = 2,3 \log(x) - \ln(2) = 0,69$

Soit la réaction : $2 \text{ A(aq)} + \text{ B(aq)} = 3 \text{ C(aq)} + \text{ D(aq)}$

On donne les enthalpies standards de formation suivantes:

$\Delta_f H^0_{\text{A(aq)}} = - 80 \text{ KJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^0_{\text{C(aq)}} = - 100 \text{ KJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^0_{\text{D(aq)}} = + 120 \text{ KJ mol}^{-1}$

On donne K_R pour deux températures :

$K_R (400\text{K}) = 7 \cdot 10^{-13}$ soit $\ln K_R (400\text{K}) = -28$

$K_R (500\text{K}) = 1,5 \cdot 10^{-8}$ soit $\ln K_R (500\text{K}) = -18$

On suppose que $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$ sont sensiblement constantes dans la gamme de température étudiée.

Question 1 : L'enthalpie standard de réaction est :

Réponse A : $\Delta_R H^0 = - 55 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse B : $\Delta_R H^0 = + 33 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse C : $\Delta_R H^0 = + 160 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse D : $\Delta_R H^0 = + 295 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse E : $\Delta_R H^0 = + 128 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = - RT \ln K \rightarrow \ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

$$\ln K_1 = -\Delta H^0 / RT_1 + \Delta S^0 / R$$

$$\ln K_2 = -\Delta H^0 / RT_2 + \Delta S^0 / R$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\Delta H^0 / RT_2 + \Delta S^0 / R + \Delta H^0 / RT_1 - \Delta S^0 / R$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = (\Delta H^0 / R) (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta H^0 = R (1/T_1 - 1/T_2)^{-1} (\ln K_2 - \ln K_1)$$

$$\Delta H^0 = R T_1 T_2 / (T_2 - T_1) (\ln K_2 - \ln K_1)$$

$$\Delta H^0 = 8 (400 \cdot 500) / (500 - 400) (-18 - -28) = 8 \cdot 200000 / 100 \cdot 10 = 160000 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réponse C

AUTRE MANIERE PLUS SIMPLE DE PROCEDER

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

$$\ln K = a / T + b \text{ équation d'une droite avec } y = \ln K \text{ et } x = 1/T$$

$$a = -\Delta H^0 / R \rightarrow \Delta H^0 = -a \cdot R$$

$$b = \Delta S^0 / R \rightarrow \Delta S^0 = b \cdot R$$

$$a = \Delta y / \Delta x = (-18 - -28) / (1/400 - 1/500)$$

$$1/400 - 1/500 = 500 - 400 / 500 \cdot 400 = -100 / 200000 = -1/2000$$

$$a = \Delta y / \Delta x = 10 \cdot -2000 = -20000$$

$$\Delta H^0 = -a \cdot R = 20000 \cdot 8 = 160000 \text{ J.mol}^{-1} = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Question 2 : L'entropie standard de réaction est :

Réponse A : $\Delta_R S^0 = - 380 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse B : $\Delta_R S^0 = + 35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse C : $\Delta_R S^0 = + 176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse D : $\Delta_R S^0 = +14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse E : $\Delta_R S^0 = +148 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\ln K_1 = -\Delta H^0 / RT_1 + \Delta S^0 / R = 1/ R \{ -\Delta H^0 / T_1 + \Delta S^0 \}$$

$$R \ln K_1 = -\Delta H^0 / T_1 + \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = R \ln K_1 + \Delta H^0 / T_1$$

$$\Delta S^0 = 8 \cdot -28 + 160000 / 400 = 8 \cdot -28 + 1600 / 4 = 8 \cdot -28 - 400 = -224 + 400$$

$$\Delta S^0 = 176 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

OU

$$\Delta S^0 = R \ln K_2 + \Delta H^0 / T_2$$

$$\Delta S^0 = 8 \cdot -18 + 160000 / 500 = 8 \cdot -18 + 1600 / 5 = 8 \cdot -18 + 320 = -144 + 320$$

$$\Delta S^0 = 176 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

AUTRE MANIERE PLUS SIMPLE DE PROCEDER

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

$\ln K = a / T + b$ équation d'une droite avec $y = \ln K$ et $x = 1/T$

$$a = -\Delta H^0 / R \rightarrow \Delta H^0 = -a \cdot R$$

$$b = \Delta S^0 / R \rightarrow \Delta S^0 = b \cdot R$$

$$b = y - a x$$

$$b = -28 - (-20000) \cdot 1/400 = -28 + 50 = 22$$

$$\Delta S^0 = b \cdot R = 22 \cdot 8 = 176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

OU

$$b = y - a x$$

$$b = -18 - (-20000) \cdot 1/500 = -18 + 40 = 22$$

$$\Delta S^0 = b \cdot R = 22 \cdot 8 = 176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Réponse C

Question 3 : L'enthalpie standard de formation de $B_{(aq)}$ est :

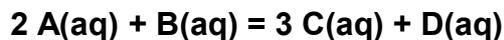
Réponse A : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse B : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = +80 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse C : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse D : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = +200 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réponse E : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = +100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



$$\Delta_f H^0 A_{(aq)} = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 C_{(aq)} = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 D_{(aq)} = +120 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_R H^0 = \sum n_i \Delta_f H^0_i$$

$$\Delta_R H^0 = 3 \Delta_f H^0_C + \Delta_f H^0_D - 2 \Delta_f H^0_A - \Delta_f H^0_B$$

$$\Delta_f H^0_B = 3 \Delta_f H^0_C + \Delta_f H^0_D - 2 \Delta_f H^0_A - \Delta_R H^0$$

$$\Delta_f H^0_B = 3 \cdot (-100) + 120 - 2 \cdot (-80) - 160 =$$

$$\Delta_f H^0_B = -300 + 120 + 160 - 160 = 120 - 300 = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Réponse A : $\Delta_f H^0 B_{(aq)} = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$

Question 4 : On dissout dans 1 litre d'eau à $T = 400 \text{ K}$: 0,3 mole de C et 0,2 mole de D

A l'état final, les concentrations molaires seront :

Réponse A : $[A] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[B] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[C] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[D] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B : $[A] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[B] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ - $[C] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[D] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse C : $[A] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[B] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[C] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ - $[D] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse D : $[A] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ - $[B] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ - $[C] = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[D] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E : $[A] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[B] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ - $[C] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[D] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



$$K_{400} = 7 \cdot 10^{-13}$$

K est très faible : La réaction inverse pourra être considérée comme totale.
Constante de la réaction inverse K_{inv} : $K^{-1} = 1/7 \cdot 10^{13}$

$3 \text{ C(aq)} + \text{ D(aq)} = 2 \text{ A(aq)} + \text{ B(aq)}$: Réaction totale

	3 C(aq)	D(aq)	2 A(aq)	B(aq)
Etat Initial	0,3 (défaut)	0,2 (excès)	0	0
Etat Final	0	$0,2 - (0,3/3) = 0,1$	$2 \cdot 0,3/3 = 0,2$	$0,3/3 = 0,1$

La seule réponse en accord est la **Réponse C**

Remarque : On peut confirmer par le calcul de [C]

Calcul de la concentration en C

$$K_{\text{inv}} = [\text{A}]^2 [\text{B}] [\text{C}]^{-3} [\text{D}]^{-1}$$

$$[\text{C}]^3 = [\text{A}]^2 [\text{B}] [\text{D}]^{-1} K_{\text{inv}}^{-1}$$

$$[\text{C}]^3 = 0,2^2 * 0,1 * 0,1^{-1} * 7 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{C}]^3 = 0,2^2 * 7 \cdot 10^{-13} = 4 \cdot 10^{-2} * 7 \cdot 10^{-13} = 28 \cdot 10^{-15} \approx 27 \cdot 10^{-15} \approx 3^3 \cdot 10^{-15}$$

$$[\text{C}] \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cela confirme bien que c'est la réponse C qui est correcte.