TD 3 : Exercice supplémentaire.

Exercice 8 : Variation d'entropie à 298,15 K

(1) $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$ $\quad \Delta_{r,1} S^\circ_{m,298}$

$$\Delta_{r,1} S^\circ_{m,298} = S^\circ_{m,298}(CO,g) - S^\circ_{m,298}(C,s) - \frac{1}{2} S^\circ_{m,298}(O_2,g)$$
$$= 197,6 - 5,7 - \frac{205}{2}$$
$$= 89,4 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

(2) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad \Delta_{r,2} S^\circ_{m,298}$

$$\Delta_{r,2} S^\circ_{m,298} = S^\circ_{m,298}(CO_2,g) - S^\circ_{m,298}(C,s) - S^\circ_{m,298}(O_2,g)$$
$$= 213,6 - 5,7 - 205$$
$$= 2,9 \ J.K^{-1}$$

(3) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad \Delta_{r,3} S^\circ_{m,298}$

$$\Delta_{r,3} S^\circ_{m,298} = S^\circ_{m,298}(CO_2,g) - S^\circ_{m,298}(CO,g) - \frac{1}{2} S^\circ_{m,298}(O_2,g)$$
$$= 213,6 - 197,6 - \frac{1}{2} \times 205 = -86,5 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Vérif. entropie = fonction d'état :

$CO(g) \rightleftharpoons \cancel{C(s)} + \frac{1}{2} O_2(g)$ $\quad - \Delta_{r,1} S^\circ_{m,298}$

$\cancel{C(s)} + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad \Delta_{r,2} S^\circ_{m,298}$

$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad \Delta_r S^\circ_{m,298} = \Delta_{r,2} S^\circ_{m,298} - \Delta_{r,1} S^\circ_{m,298}$

$$= 2,9 - 89,1 = -86,5 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$
$$= \Delta_{r,3} S^\circ_{m,298}$$

⇒ l'entropie est donc bien une fonction d'état.

la réaction est spontanée si $\Delta_r G^\circ_{m,298} < 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ici $T = 298\ K$, $P = 1\ atm$.

$\Delta_r G^\circ_{298,m} = \Delta_r H^\circ_{298,m} - T.\Delta_r S^\circ_{298,m}$

$\Delta_r H^\circ_{298,m} = \Delta_f H^\circ_{m,298}(CO_2, g) - \cancel{\Delta_f H^\circ_{m,298}(C, s)}^{=0\ (\text{corps simple})} - \frac{1}{2}\cancel{\Delta_f H^\circ_{m,298}(O_2, g)}^{=0\ (\text{corps simple})}$

$= -393,5\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r G^\circ_{298,m} = -393,5.10^3 - 298 \times 2,9$

$= -394,4\ kJ.mol^{-1} < 0 \Rightarrow$ réaction spontanée.