



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Équilibre chimique

Exercice 1 : Production industrielle de chaux vive

💡 1 | ✂ 1



▷ Rupture d'équilibre.

- 1** Comme le réactif limitant est un solide, deux situations sont possibles :
- ▷ si le dernier grain de calcaire disparaît, Q n'a pas atteint K et la transformation s'arrête : la dissociation est rigoureusement totale ;
 - ▷ s'il y a suffisamment de calcaire alors la transformation s'arrête lorsque $Q = K$, l'état final est un état d'équilibre.
- 2** Supposons l'équilibre atteint. Dans ce cas, la pression à l'équilibre vaut $p_{\text{éq}} = K p^\circ$, ce qui signifie d'après l'équation d'état des gaz parfaits que la quantité de matière de CO_2 produite par la réaction, égale à l'avancement à l'équilibre (se montre avec un tableau d'avancement), vaut

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{V K p^\circ}{RT} = 39 \text{ mmol}.$$

🚫🚫🚫 **Attention !** Dans l'équation d'état des gaz parfaits, les volumes s'expriment en m^3 et les pressions en Pa.

Or le même bilan de matière montre que l'avancement maximal de la réaction ξ_{max} est égal à la quantité de matière initiale en calcaire, soit 10 mmol. On trouve donc $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$, ce qui est impossible, puisque cela voudrait dire qu'il reste une quantité de matière *négative* en réactif limitant. Il y a donc contradiction, l'hypothèse est fautive : **l'état d'équilibre ne peut pas être atteint et la réaction est rigoureusement totale.** Dans l'état final, le système ne contient plus du tout de CaCO_3 , mais contient $\xi_{\text{max}} = 10$ mmol de CaO solide et $\xi_{\text{max}} = 10$ mmol de CO_2 gazeux.

- 3** Pour toute quantité de matière de calcaire $n_0 < n$ la réaction est totale. En revanche, si $n_0 > n$ alors l'équilibre chimique est atteint lorsque l'avancement est égal à n et l'excès de calcaire ne se transformera pas, quelle que soit sa quantité. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est $n = 39$ mmol.**

Exercice 2 : Carbonate de magnésium

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1 | ⚠



- ▷ Variance ;
- ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
- ▷ Rupture d'équilibre.

- 1** Les deux seuls paramètres libres sont T et P . Seule la loi d'action des masses permet de les relier. La variance est donc égale à 1.
- 2** Tableau d'avancement : $n_0 = 5$ mol dans cette question.

	MgCO_3	=	MgO	+	CO_2
Initial	n_0		0		0
Final	$n_0 - \xi_F$		ξ_F		ξ_F

Si l'équilibre est atteint (ce qui n'est pas sûr car le réactif limitant est un solide), alors

$$\frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{MgO}}}{a_{\text{MgCO}_3}} = K \quad \text{soit} \quad \frac{1 \times P_{\text{éq}}/p^\circ}{1} = K.$$

On aurait donc $P_{\text{éq}} = Kp^\circ = 0,4 \text{ bar}$ ce qui donne une quantité de matière

$$n_{\text{CO}_2} = \xi_{\text{éq}} = \frac{PV}{RT} = 0,88 \text{ mol}.$$

Comme $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}} = n_0$, alors l'équilibre est atteint : $\xi_F = \xi_{\text{éq}}$.

3 La chute de pression indique qu'une augmentation de température déplace l'équilibre en sens inverse, qui est donc le sens endothermique d'après la loi de van't Hoff. On en déduit que la réaction écrite en sens direct est exothermique, soit

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

Dans ce cas particulier, il est encore plus simple de le démontrer avec la relation de van't Hoff :




$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{d(P/p^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

car augmenter T diminue P .

4 On a cette fois $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$ donc il y a rupture d'équilibre. La pression finale vaut

$$P_F = \frac{\xi_{\text{max}} RT}{V} = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ bar}.$$

Exercice 3 : Le percarbonate de sodium

écrit PT 2018 |  1 |  1 | 



▷ Grandeurs standard de réaction ;
▷ Optimisation d'un équilibre.

1 Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{m,H}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{m,O}_2}^\circ - S_{\text{m,H}_2\text{O}_2}^\circ = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On trouve $\Delta_r S^\circ > 0$, ce qui est cohérent avec la **formation de gaz** lors de la réaction.

2 L'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(\text{g})}$ est nulle car il s'agit d'un **corps pur simple pris dans son état standard de référence**.

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On trouve $\Delta_r H^\circ < 0$, signe que la réaction est **exothermique**.

4 Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température, donc

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{d'où} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right).$$

Comme $K^\circ \gg 1$, la réaction est très favorable aux produits et l'eau oxygénée est thermodynamiquement instable.

5 D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

Ainsi, augmenter la température diminue la constante d'équilibre sans changer le quotient réactionnel : ce dernier doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, **le système évolue donc en sens inverse**.

6 Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q_r = \frac{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/c^\circ} = \frac{(x_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/c^\circ} \sqrt{P}$$

avec x_{O_2} la fraction molaire de dioxygène et P la pression totale. Ainsi, augmenter la pression augmente le quotient réactionnel sans modifier la constante d'équilibre : le quotient de réaction doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, **le système évolue là aussi en sens inverse**.

En fonction du temps d'épreuve et du nombre de questions que vous estimez abordables, vous pouvez également utiliser le principe de modération de le Châtelier pour justifier ... mais vous n'aurez probablement pas tous les points de la question.

7 En conclusion des réponses précédentes, il faut se placer à haute température et haute pression pour minimiser la décomposition.

Néanmoins, le choix d'une haute température doit être fait avec précaution car elle pourrait accélérer la cinétique de la transformation.

Exercice 4 : Vaporeformage du méthane

oral banque PT | 💡 1 | ✂️ 2



- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Optimisation d'un équilibre ;
- ▷ Composition d'un système à l'équilibre.

1 Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{d'où} \quad \Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction de vaporeformage est donc **endothermique**, contrairement à la réaction de combustion. La combustion du méthane libère davantage d'énergie que le vaporeformage n'en consomme.

Question bizarre ... difficile de voir ce qu'apporte la comparaison des réactions.

2 D'après la loi de van't Hoff, une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction : il vaut donc mieux réaliser la transformation à **température élevée**.

3 D'après le principe de le Châtelier, une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui diminue la quantité de matière de gaz : il s'agit ici du sens inverse, il vaut donc mieux réaliser la réaction **sous faible pression**. Le choix d'une pression de 30 bar semble donc étonnant !

Il semblerait que ce choix vienne d'impératifs industriels non pris en compte dans cet exercice : la purification du dihydrogène est plus simple sous forte pression.

4 Supposons le mélange initial stœchiométrique, et posons $\xi_{\text{éq}} = \alpha n_0$. Le bilan de matière donne

	CH ₄	+	H ₂ O	=	3 H ₂	+	CO		n_{gaz}
état initial	n_0		n_0		0		0		$2n_0$
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$ $= (1 - \alpha)n_0$		$n_0 - \xi_{\text{éq}}$ $= (1 - \alpha)n_0$		$3\xi_{\text{éq}}$ $= 3\alpha n_0$		$\xi_{\text{éq}}$ $= \alpha n_0$		$2n_0 + 2\xi_{\text{éq}}$ $= 2(1 + \alpha)n_0$

D'après la loi d'action des masses, à l'équilibre,

$$\frac{\left(x_{\text{H}_2} \frac{P}{p^\circ}\right)^3 \times x_{\text{CO}} \frac{P}{p^\circ}}{x_{\text{CH}_4} \frac{P}{p^\circ} \times x_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P}{p^\circ}} = \frac{x_{\text{H}_2}^3 \times x_{\text{CO}}}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = K$$

ce qui donne en remplaçant les fractions molaires

$$\frac{(1 - \alpha)^4}{3\alpha^2} \times \frac{1}{2(1 + \alpha)^2} \times \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 = K$$

et finalement




$$K = \frac{(1 - \alpha^4)}{6\alpha^2(1 + \alpha^2)} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2.$$

5 Numériquement, pour $\alpha = 0,9$ et $P = 30$ bar alors $K = 35$. On en déduit

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = a - bT,$$

les valeurs de a et b étant données par l'énoncé. En regroupant, il vient

$$(b - R \ln K)T = a \quad \text{d'où} \quad T = \frac{a}{b - R \ln K} = 1217 \text{ K} = 944 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Exercice 5 : Grillage du sulfure de plombécrit CCP MP 2017 |  2 |  1 | 

- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Déplacement d'équilibre ;
- ▷ Température de flamme.

1 La température de 1161 K correspond à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO, ce qui modifie légèrement ses grandeurs standard de formation. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \Delta_{\text{fus}} H(\text{PbO}).$$

Finalement,

$$\Delta_r H^\circ = -383,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même,

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) + S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} S^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

avec

$$S^\circ(\text{PbO}_{(l)}) = S^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H(\text{PbO})}{T_{\text{fus}}(\text{PbO})}.$$

Finalement,

$$\Delta_r S^\circ = -74,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2 On a $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la transformation est **exothermique**. Par ailleurs, il y a **consommation de gaz** au cours de la transformation ($\Delta \nu_{\text{gaz}} = -1/2$), il est donc logique d'obtenir $\Delta_r S^\circ < 0$.

3 D'après le principe de modération de Le Châtelier, le système réagit en évoluant dans le sens endothermique, qui est ici **le sens conduisant à la formation de PbS** et à la consommation de PbO.

Ce résultat peut également être démontré avec la loi de Van't Hoff, mais l'ordre des questions laisse entendre que ce n'est pas demandé ici : le calcul de K° ne vient qu'après.

4 Par définition, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ soit dans l'approximation d'Ellingham

$$\Delta_r G^\circ = -383 \cdot 10^3 - 74,2 \times T \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

5 Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7,5 \cdot 10^{11} \gg 1.$$

La transformation est donc quasi-totale, ce qui est favorable.

6 L'activité d'un gaz s'exprime par

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{n_i P}{N p^\circ}$$

où $p_i = x_i P$ est sa pression partielle, et $x_i = n_i/N$ sa fraction molaire. Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q = \frac{1 \times \frac{n' P}{N p^\circ}}{1 \times \left(\frac{n P}{N p^\circ}\right)^{3/2}} \quad \text{soit} \quad Q = \frac{n'}{n^{3/2}} \sqrt{\frac{N p^\circ}{P}}.$$

7 On raisonne à température fixée, donc K° n'est pas modifiée. D'après la question précédente, Q diminue si P augmente, donc pour retrouver l'équilibre Q doit réaugmenter : **le système évolue en sens direct**.

8 La présence du diazote augmente N sans autre impact : elle tend donc à augmenter Q et ainsi à favoriser un déplacement de l'équilibre en sens inverse, **ce qui est défavorable à la réaction**. On utilise de l'air **pour des raisons économiques** : purifier du dioxygène coûte cher.

9 On décompose la transformation thermodynamique réelle en une suite de deux transformations : d'abord la transformation chimique isotherme puis l'échauffement des produits. Comme l'enthalpie est une fonction d'état,

$$\Delta H = n_0 \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{prod}}(T_{\text{fin}} - T_{\text{init}}) \underbrace{=}_0$$

adiab

Exprimons maintenant la capacité thermique des produits $C_{p,\text{prod}}$, en s'appuyant sur un bilan de matière.

	PbS	+	$\frac{3}{2}$ O ₂	=	PbO	+	SO ₂		N ₂
EI	n_0		$\frac{3}{2}n_0$		0		0		$4 \times \frac{3}{2}n_0 = 6n_0$
EF	0		0		n_0		n_0		$6n_0$

Ainsi,

$$C_{p,\text{prod}} = \sum_{\text{produits}} n_i C_{p,i}^\circ = n_0 [C_p^\circ(\text{PbO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6C_p^\circ(\text{N}_2)] = n_0 \times 260,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Finalement,

$$T_{\text{fin}} = T_{\text{init}} - \frac{n_0 \Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{prod}}} = 2747 \text{ K}.$$

Il s'agit d'une température très élevée, donc **très défavorable à la réaction** d'après la question 3.

10 Même argument que précédemment : on ne veut pas que la température augmente trop car c'est défavorable, on a donc tout intérêt à partir d'une température initiale elle-même déjà basse.

Exercice 6 : Formation de SiC par CVD

d'après écrit Centrale TSI 2016 | 💡 2 | ✂ 2

▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
▷ Énergie libérée par une réaction.

1 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_f H^\circ = -73,2 - 3 \times 92,3 + 529 = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 La loi de Van't Hoff s'écrit

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Ici, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$ c'est-à-dire que K° est une fonction croissante de la température.

3 Par séparation des variables et intégration entre T_0 et T_1 ,

$$\int_{K^\circ(T_0)}^{K^\circ(T_1)} d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)}$$

$$T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_0)}} = 862 \text{ K}$$

4 Par définition,

$$Q_r = \frac{1 \times \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{P^\circ} \right)^3}{\frac{p_{\text{MTS}}}{P^\circ}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{Q_r = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}} P^{\circ 2}}}$$

5 Commençons par un bilan de matière.

	CH_3SiCl_3	$=$	SiCl_4	$+$	3HCl
état initial	n		0		0
état quelconque	$n - \xi$		ξ		3ξ

Par définition, le taux de décomposition vaut $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n$. On en déduit les quantités de matière en fonction de α ,

$$n_{\text{MTS}} = (1 - \alpha)n \quad n_{\text{SiCl}_4} = \alpha n \quad n_{\text{HCl}} = 3\alpha n.$$

6 Les pressions partielles s'expriment en fonction de α :

$$p_{\text{MTS}} = \frac{n_{\text{MTS}}}{n_{\text{MTS}} + n_{\text{HCl}}} p \quad \text{soit} \quad p_{\text{MTS}} = \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha} p$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{MTS}} + n_{\text{HCl}}} p \quad p_{\text{HCl}} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha} p$$

D'après la loi d'action des masses,

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{27\alpha_{\text{éq}}^3}{(1 + 2\alpha_{\text{éq}})^2(1 - \alpha_{\text{éq}})} \frac{p^2}{P^{\circ 2}} = K^\circ(T_1).$$

Résoudre numériquement cette équation (qui n'est autre qu'un polynôme) donne accès à la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$.

7 Procédons à un bilan enthalpique au cours de la transformation, qui est isotherme car dans une enceinte thermostatée. Ainsi,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \xi_{\text{éq}} \Delta_r H^\circ \quad \text{d'où} \quad Q = \alpha_{\text{éq}} n \Delta_r H^\circ = 143 \text{ kJ}.$$

8 La réaction se fait avec production de gaz en sens direct ($\Delta \nu_{\text{gaz}} = 3 - 1 > 0$) D'après le principe de modération, une augmentation de pression déplace donc l'équilibre en sens inverse, c'est-à-dire **diminue** $\alpha_{\text{éq}}$.

Exercice 7 : Obtention de l'aluminium à partir de l'alumine

écrit PT 2015 | 💡 3 | ✂️ 1



▷ Grandeurs standard de réaction.

1 Avec des nombres stœchiométriques entiers :



2 Par définition de l'enthalpie libre,

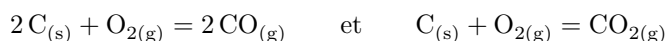
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

3 Il s'agit d'une **droite affine**.

4 Il y a consommation de gaz dans le sens direct donc $\Delta_r S^\circ < 0$. C'est donc la courbe (b) de pente positive ($- \times - = +$) qui représente $\Delta_r G_1^\circ$.

5 L'aluminium change d'état à 930 K. Si Al est solide la loi de Hess donne $\Delta_r H^\circ = -1116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, si il est liquide alors $\Delta_r H^\circ = -1101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'ordonnée à l'origine ne change que très peu. De même, l'entropie standard de formation augmente de $\Delta_{\text{fus}} H^\circ / T_{\text{fus}} = 11,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, à comparer à la pente lue graphiquement de l'ordre de $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: là encore le changement est faible. La courbe n'est donc **pas rigoureusement une droite**, mais l'impact du changement d'état est **trop faible pour être visible** sur la figure.

6 Les deux réactions envisagées sont

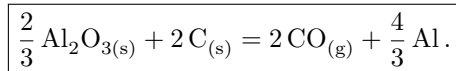


Sachant que $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$,

$$\text{NO}_C(\text{CO}) = +\text{II} \quad \text{et} \quad \text{NO}_C(\text{CO}_2) = +\text{IV}.$$

La réaction formant CO_2 donne un bilan nul sur les nombres stoechiométriques des gaz, son entropie de réaction est donc très faible, et en tout cas bien plus faible que celle de la réaction formant CO qui produit du gaz. Or on constate sur la figure que la pente de la courbe représentative de $\Delta_r G_2^\circ$ est **du même ordre de grandeur** en valeur absolue que celle de $\Delta_r G_1^\circ$, qui consomme des gaz : on en déduit que c'est probablement la réaction formant CO qui est associée à la courbe (a).

7 La combinaison linéaire se détermine en sachant le dioxygène n'intervient pas dans la réaction : (3) = (2) - (1). Ainsi, l'équation de réaction s'écrit



Par définition, $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ donc **obtenir $K^\circ > 1$ implique $\Delta_r G^\circ < 0$** .

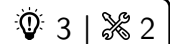
8 La question est étrangement formulée : si on ne part que des réactifs et que l'équilibre est atteint, il y aura toujours une réduction partielle de Al_2O_3 . Compte tenu de la tournure de l'énoncé, on peut légitimement penser que « réaction théoriquement possible » signifie pour l'auteur de l'énoncé « $K^\circ > 1$ ». Dans ce cas, en raisonnant par combinaison linéaire,

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ.$$

Ainsi, $\Delta_r G_3^\circ < 0$ si la courbe (b) est au dessus de la courbe (a), donc **pour $T > 2200 \text{ K}$ environ**.

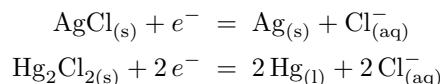
9 La température opératoire étant nettement plus faible, c'est probablement **l'électrolyse qui est préférée**.

Exercice 8 : Détermination électrochimique de grandeurs standard

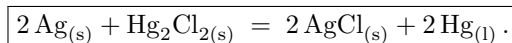


▷ Thermodynamique de l'oxydoréduction.

1 Les deux demi-équations s'écrivent



2 Les électrons se déplacent dans le circuit du pôle \ominus vers le pôle \oplus , soit de la demi-pile ① vers la demi-pile ② : on en déduit donc que la demi-pile ① est l'anode, lieu de l'oxydation, et la demi-pile ② la cathode, lieu de la réduction. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit donc



3 La réaction de fonctionnement n'implique que des espèces pures dans leur phase, donc le quotient de réaction est toujours égal à 1. Ainsi,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln 1 = \Delta_r G^\circ.$$

Comme la réaction de fonctionnement met en jeu l'échange de deux électrons, alors

$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}e \quad \text{d'où} \quad \Delta_r G^\circ = -2\mathcal{F}e.$$

Rappelons que l'enthalpie standard de réaction est donnée par l'écart des potentiels standard des deux couples ... mais pas par celui des potentiels de Nernst ! C'est pour cette raison que la réponse à la question n'est pas évidente.

4 Par définition, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, et comme

$$e = -\frac{1}{2\mathcal{F}} \Delta_r G^\circ \quad \text{alors} \quad \frac{de}{dT} = \frac{1}{2\mathcal{F}} \Delta_r S^\circ.$$

On en déduit

$$\Delta_r S^\circ = -66,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

En reprenant la valeur à 298 K, on en déduit

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = -2 \text{ kcal} + 298 \text{ K} \cdot \frac{\text{de}}{\text{dT}} \quad \text{soit} \quad \Delta_r H^\circ = -28,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_f H^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}) - \Delta_r H^\circ = -225,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'enthalpie standard de formation de Ag et Hg est nulle car ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.

De même,

$$S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2S_m^\circ(\text{AgCl}) + S_m^\circ(\text{Hg}) - 2S_m^\circ(\text{Ag}) - \Delta_r S^\circ = 325,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$