

Chapitre 6 de thermochimie : Exercices sur les systèmes gazeux

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 6 de thermochimie

Exercices sur les systèmes gazeux

I. Formulaire

II. Exercice 1

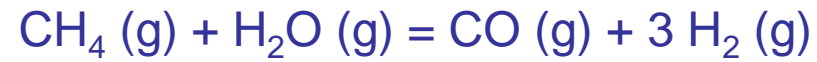
III. Exercice 2

IV. Exercice 3

I. Formulaire

Lien entre les grandeurs (standard) de réaction	$\Delta_r G = \Delta_r H - T.\Delta_r S$	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$
Lois de Hess :	$\Delta_r H^0 = \sum_i \bar{\nu}_i \times \Delta_f H_i^0$	$\Delta_r S^0 = \sum_i \bar{\nu}_i \times S_i^0$
Lien entre $\Delta_r G^0$ et K^0	$\Delta_r G^0 = - RT.\ln K^0$	$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R.T}\right)$
Expression de $\Delta_r G$ en fonction de K^0 et Q_r :	$\Delta_r G = RT.\ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right)$	
Relation de <u>Van't Hoff</u> :	$\frac{d\left(\ln\left(K^0(T)\right)\right)}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$	

II. Exercice 1



Cf. illustrations / exemples :

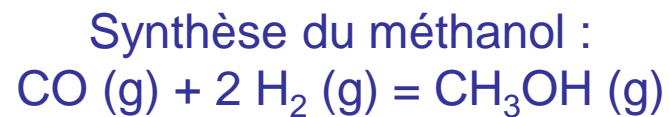
§ II.3 du chapitre 1

§ II.4 du chapitre 2

§ I.2, I.3, II.3 et III du chapitre 3

§ II.3 et III.3 du chapitre 4

III. Exercice 2

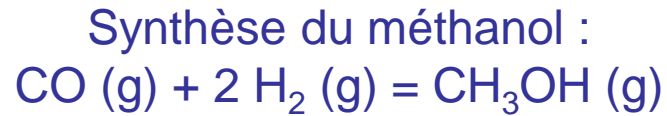


A TRAVAILLER
SANS
CALCULATRICE

Données arrondies à 298K	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	– 100	0	– 200
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	200	100	200

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Exercice 2 : énoncé



- 1) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. Commenter leur signe.
- 2) Cet équilibre admet-il une température d'inversion? Si oui la calculer.
- 3) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 350 K et à 1000 K. Commenter les signes obtenus.
- 4) Exprimer K^0 sous la forme $K^0 = \exp(a)$ à 350 K et 1000 K en calculant à chaque fois la valeur de a . Pour le calcul à 350 K, on prendra $350.R = 3000 \text{ J.mol}^{-1}$ et pour le calcul à 1000 K, on prendra $R \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
La réaction peut être considérée comme quasi-totale à 350K et quasi-nulle à 1000K ($K^0_{350} \approx e^{10} \approx 2.10^5$ et $K^0_{1000} \approx e^{-10} \approx 5.10^{-5}$)
- 5) A partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de $P_T = 1 \text{ bar}$, donner la relation reliant K^0_{350} à la faible quantité ε (en mol) restante de réactif limitant à 350K.
- 6) A partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de $P_T = 1 \text{ bar}$, donner la relation reliant K^0_{1000} à la faible quantité ε (en mol) de produit formé à 1000K.
Toujours à partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de $P_T = 1 \text{ bar}$, on effectue la réaction à une température proche de la température d'inversion, pour laquelle la réaction est partielle. On mesure une chaleur dégagée par la réaction $Q = -40 \text{ kJ}$.
- 7) On rappelle que $Q = \Delta_r H^0 \times \xi$. En déduire l'avancement de la réaction et les pressions partielles de chacun des gaz à l'équilibre.
- 8) Quel est l'effet d'une modification de température sur cet équilibre ? Quel est l'effet d'une modification de pression sur cet équilibre ?

Exercice 2 : corrigé



Données arrondies à 298K	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 100	0	- 200
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	200	100	200

1) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. Commenter leur signe.

$$\Delta_r H^0 = -200 - (-100) - 2 \times 0$$

$$\Delta_r H^0 = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction exothermique

$$\Delta_r S^0 = 200 - 200 - 2 \times 100$$

$$\Delta_r S^0 = -200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (= -0,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$\Delta_r S^0 < 0$, en accord avec le fait que le nombre de moles de gaz diminue

$$\Delta \overline{n}_{i, \text{gaz}} = 1 - 1 - 2 = -2 \quad \Delta \overline{n}_{i, \text{gaz}} < 0$$

2) Cet équilibre admet-il une température d'inversion? Si oui la calculer.

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ étant de même signe, cette réaction admet une température d'inversion.

$$T_i = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$$

$$T_i = 100.10^3 / 200 = 100 / 0,2 = 500 \text{ K}$$

Exercice 2 : corrigé



$$\Delta_r H^0 = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = -200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (= -0,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$T_i = 100.10^3/200 = 100/0,2 = 500 \text{ K}$$

3) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 350 K et à 1000 K. Commenter les signes obtenus.

$$\Delta_r G_T^0 = -100 + 0.2 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_{350}^0 = -100 + 0.2 \times 350 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_{350}^0 = -100 + 70 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_{350}^0 = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction favorisée dans le sens 1

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -100 + 0.2 \times 1000 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -100 + 200 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = +100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction défavorisée dans le sens 1

Exercice 2 : corrigé



$$\Delta_r H^0 = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = -200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (= -0,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$T_i = 100.10^3/200 = 100/0,2 = 500 \text{ K}$$

$$\Delta_r G^0_{350} = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = +100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) Exprimer K^0 sous la forme $K^0 = \exp(a)$ à 350 K et 1000 K en calculant à chaque fois la valeur de a . Pour le calcul à 350 K, on prendra $350.R = 3000 \text{ J.mol}^{-1}$ et pour le calcul à 1000 K, on prendra $R \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R.T}\right)$$

$$K^0_{350} = \exp(+30.10^3 / (350R)) = \exp(+30.10^3 / 3.10^3) = \exp(10)$$

$$K^0_{1000} = \exp(-100.10^3 / (10 \times 1000)) = \exp(-10)$$

Exercice 2 : corrigé



Pour les questions suivantes, il va falloir exprimer K^0 en fonction des nombres de moles du système ce qui revient à exprimer $(Q_r)_\infty$ en fonction de ces nombres de moles. Pour un système gazeux, le développement est toujours le même (cf. III du chapitre 3). Exprimer $(Q_r)_\infty$:

✧ en fonction des activités des constituants, tous gazeux ici.

$$K^0 = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{OH}})_\infty}{(a_{\text{CO}})_\infty \cdot (a_{\text{H}_2})_\infty^2}$$

✧ puis en fonction des pressions partielles des gaz en utilisant la définition de l'activité d'un gaz.

$$a_i(g) = \frac{P_i}{P^0} \quad K^0 = \frac{(P_{\text{CH}_3\text{OH}})_\infty \cdot (P^0)^2}{(P_{\text{CO}})_\infty \cdot (P_{\text{H}_2})_\infty^2}$$

$(Q_r)_\infty$ est une grandeur sans dimension (« sans unité ») ; ceci vous permet de vérifier votre développement. Ici $(Q_r)_\infty$ apparaît comme homogène à une pression au cube sur une pression au cube, il est donc sans dimension : ok.

✧ puis en fonction des nombres de moles des gaz en utilisant la définition de la pression partielle.

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{T,g}}} \times P_{\text{T}} \quad K^0 = \frac{(n_{\text{CH}_3\text{OH}})_\infty \times (n_{\text{T,g}})_\infty^2}{(n_{\text{CO}})_\infty \times (n_{\text{H}_2})_\infty^2} \times \left(\frac{P^0}{P_{\text{T}}} \right)^2$$

Ici $(Q_r)_\infty$ apparaît comme homogène à un rapport de n au cube que multiplie un rapport de P au carré, il est donc sans dimension : ok.

Exercice 2 : corrigé



La réaction peut être considérée comme quasi-totale à 350K.

5) A partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de P_T = 1 bar, donner la relation reliant K⁰₃₅₀ à la faible quantité ε (en mol) restante de réactif limitant à 350K.

$$K^0 = \frac{(n_{\text{CH}_3\text{OH}})_\infty \times (n_{\text{T,g}})^2}{(n_{\text{CO}})_\infty \times (n_{\text{H}_2})_\infty^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

	CO (g)	+	2 H ₂ (g)	=	CH ₃ OH (g)	<i>n</i> _{T,g}
t = 0	1		1		0	2
équilibre	1 - ξ _∞ ≈ 0,5		1 - 2.ξ _∞ = ε		ξ _∞ ≈ 0,5	2 - 2ξ _∞ ≈ 1

Réaction quasi-totale
H₂ (g) réactif limitant
et ξ_∞ ≈ 0,5 mol

$$K_{350}^0 = \frac{0,5 \cdot (1)^2}{0,5 \cdot e^2} \cdot \frac{1}{e^2} = \frac{1}{e^2} \quad e = \frac{1}{\sqrt{K_{350}^0}}$$

Exercice 2 : corrigé



La réaction peut être considérée comme quasi-nulle à 1000K.

6) A partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de P_T = 1 bar, donner la relation reliant K⁰₁₀₀₀ à la faible quantité ε (en mol) de produit formé à 1000K.

$$K^0 = \frac{(n_{\text{CH}_3\text{OH}})_\infty \times (n_{\text{T,g}})^2}{(n_{\text{CO}})_\infty \times (n_{\text{H}_2})_\infty^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

	CO (g)	+	2 H ₂ (g)	=	CH ₃ OH (g)	<i>n</i> _{T,g}
t = 0	1		1		0	2
équilibre	1 - ξ _∞ ≈ 1		1 - 2.ξ _∞ ≈ 1		ξ _∞ = ε	2 - 2ξ _∞ ≈ 2

Réaction quasi-nulle

$$\xi_\infty = \varepsilon$$

$$K_{1000}^0 = \frac{e^{-1} (2)^2}{1^{-1} (1)^2} \cdot \frac{1}{4} = 4e$$

$$e = \frac{K_{1000}^0}{4}$$

Exercice 2 : corrigé



Toujours à partir de 1 mol de CO (g) et 1 mol de H₂ (g), sous une pression totale de P_T = 1 bar, on effectue la réaction à une température proche de la température d'inversion, pour laquelle la réaction est partielle. On mesure une chaleur dégagée par la réaction Q = - 40 kJ.

7) On rappelle que $Q = \Delta_r H^0 \times \xi$. En déduire l'avancement de la réaction et les pressions partielles de chacun des gaz à l'équilibre.

$$Q = \Delta_r H^0 \times \xi \text{ et } \Delta_r H^0 = - 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\xi = 0,4 \text{ mol}$$

	CO (g)	+	2 H ₂ (g)	=	CH ₃ OH (g)	$n_{T,g}$
t = 0	1		1		0	2
équilibre	$1 - \xi_\infty = 0,6$		$1 - 2.\xi_\infty = 0,2$		$\xi_\infty = 0,4$	$2 - 2\xi_\infty = 1,2$

$$P_T = 1 \text{ bar}$$

$$P(\text{CO}) = 0,5 \text{ bar}$$

$$P(\text{H}_2) = 1/6 \text{ soit environ } 0,166 \text{ bar}$$

$$P(\text{CH}_3\text{OH}) = 1/3 \text{ soit environ } 0,333 \text{ bar}$$

Exercice 2 : corrigé



8) Quel est l'effet d'une modification de température sur cet équilibre ? Quel est l'effet d'une modification de pression sur cet équilibre ?

$\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique

↗ T, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

↘ T, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct)

$$\Delta \overline{n_{i,\text{gaz}}} = 1 - 1 - 2 = -2 \quad \Delta \overline{n_{i,\text{gaz}}} < 0$$

↗ P, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct)

↘ P, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

IV. Exercice 3

A TRAVAILLER
SANS
CALCULATRICE

adapté du concours 2014

Le mercure Hg est un métal très toxique et très polluant. Il a pourtant été largement utilisé à des fins thérapeutiques jusqu'à la première moitié du XX^{ème} siècle. Les amalgames dentaires, bien qu'interdits dans de nombreux pays, restent autorisés en France, même si leur utilisation tend à diminuer.

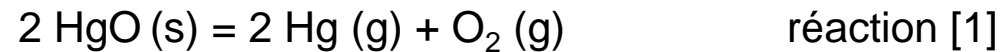
On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Données arrondies à 298K	HgO (s)	O ₂ (g)	Hg (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 100	0	50
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	75	200	175

Exercice 3 : énoncé



Industriellement, le mercure est produit à partir de la transformation de minerais en HgO(s) qui se décompose ensuite en Hg (g) à environ 1000 K selon la réaction :

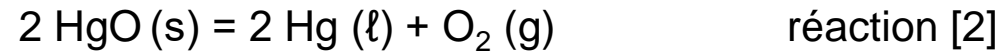


- 1) Que vaut $\Delta_r H^0_{[1]}$? Que vaut $\Delta_r S^0_{[1]}$? Commentez les signes.
- 2) Cette réaction admet-elle une température d'inversion? Si oui quelle est la valeur de T_i ?
- 3) Que vaut $\Delta_r G^0_{[1]}$ à 1000 K ? Commentez son signe.
- 4) Que vaut $K^0_{[1]}$ à 1000 K ? On prendra $R \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et on donnera la valeur de $K^0_{[1]}$ sous forme d'exponentielle.
- 5) Exprimer $Q_{r[1]}$ en fonction des activités des constituants, puis des pressions partielles des gaz, puis des nombre de moles des constituants.

Exercice 3 : énoncé (suite)



La décomposition étudiée peut également être envisagée à une température inférieure à la température d'ébullition du mercure ($T_{\text{éb}}(\text{Hg}) = 630 \text{ K}$ sous 1 atm) ; la réaction devient alors :



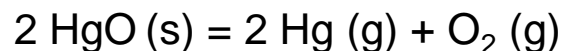
On précise que $\Delta_f H^0 (\text{Hg (l)}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

6) Que vaut $\Delta_r H^0_{[2]}$? $K^0_{[2]}$ diminue-t-elle ou augmente-t-elle lorsque la température diminue ?

$K^0_{[2]}$ vaut 2.10^{-4} à 630 K. On se place à une température inférieure ou égale à 630 K pour que le mercure éventuellement formé soit liquide ; la pression partielle en $\text{O}_2 \text{ (g)}$ est de 0,2 bar.

7) Dans ces conditions, la décomposition de HgO (s) en Hg (l) est-elle une réaction spontanée ?

Exercice 3 : corrigé



réaction [1]

Données arrondies à 298K	HgO (s)	O ₂ (g)	Hg (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	– 100	0	50
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	75	200	175

1) Que vaut $\Delta_r H^0_{[1]}$? Que vaut $\Delta_r S^0_{[1]}$? Commentez les signes.

$$\Delta_r H^0 = 2 \times 50 + 0 - 2 \times (-100)$$

$$\Delta_r H^0 = + 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

$$\Delta_r S^0 = 2 \times 175 + 200 - 2 \times 75$$

$$\Delta_r S^0 = + 400 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (= 0,4 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$\Delta_r S^0 > 0$, en accord avec le fait que le nombre de moles de gaz augmente

$$\mathring{a}_{\text{i, gaz}} \overline{n_{\text{i, gaz}}} = 2 + 1 - 2 = +1 \quad \mathring{a}_{\text{i, gaz}} \overline{n_{\text{i, gaz}}} > 0$$

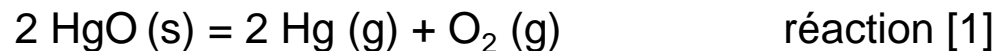
2) Cette réaction admet-elle une température d'inversion? Si oui quelle est la valeur de T_i ?

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ étant de même signe, cette réaction admet une température d'inversion.

$$T_i = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$$

$$T_i = 300 \cdot 10^3 / 400 = 3/4 \times 10^3 = 750 \text{ K}$$

Exercice 3 : corrigé



$$\Delta_r H^0 = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 400 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (= 0,4 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$T_i = 750 \text{ K}$$

3) Que vaut $\Delta_r G^0_{[1]}$ à 1000 K ? Commentez son signe.

$$\Delta_r G^0_T = 300 - 0.4 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = 300 - 0.4 \times 1000 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = 300 - 400 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

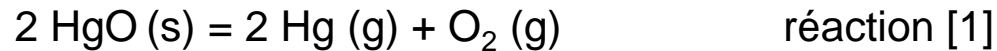
Réaction favorisée dans le sens 1

4) Que vaut $K^0_{[1]}$ à 1000 K ? On prendra $R \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et on donnera la valeur de $K^0_{[1]}$ sous forme d'exponentielle.

$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R.T}\right)$$

$$K^0_{1000} = \exp (+100.10^3 / (10 \times 1000)) = \exp (+10)$$

Exercice 3 : corrigé



5) Exprimer $Q_{r[1]}$ en fonction des activités des constituants, puis des pressions partielles des gaz, puis des nombre de moles des constituants.

$$Q_{r[1]} = \frac{a(\text{Hg})^2 \cdot a(\text{O}_2)}{a(\text{HgO})^2}$$

or

$$\begin{aligned} a_i(\text{g}) &= P_i / P^0 \\ a(\text{HgO(s)}) &= 1 \end{aligned}$$

d'où

$$Q_{r[1]} = \frac{(P_{\text{Hg}})^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{(P^0)^3}$$

or $P_i = \left(n_i / n_{T,g} \right) \cdot P_T$ d'où

$$Q_{r[1]} = \frac{(n_{\text{Hg}})^2 \cdot n_{\text{O}_2}}{(n_{T,g})^3} \cdot \frac{P_T^3}{(P^0)^3}$$

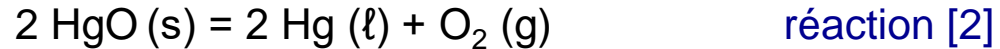
Le quotient de réaction est une grandeur sans dimension.

Expression « 1 » : les activités sont elles-mêmes sans dimension : ok

Expression « 2 » : Q_r est homogène à une pression au cube sur une pression au cube \rightarrow sans dimension : ok

Expression « 3 » : Q_r est homogène à un nombre rapport de nombres de moles au cube que multiplie un rapport de pression au cube \rightarrow sans dimension : ok

Exercice 3 : corrigé



On précise que $\Delta_f H^0 (\text{Hg (l)}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

6) Que vaut $\Delta_r H^0_{[2]}$? $K^0_{[2]}$ diminue-t-elle ou augmente-t-elle lorsque la température diminue?

Données du début d'exercice : $\Delta_f H^0 (\text{O}_2 \text{ (g)}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^0 (\text{HgO (s)}) = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^0 = 2 \times 0 + 0 - 2 \times (-100)$$

$$\Delta_r H^0 = +200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

Interprétation de la loi de Van't Hoff (loi qui vous est rappelée dans le formulaire) : pour une réaction endothermique, K^0 diminue lorsque la température diminue.

$K^0_{[2]}$ vaut 2.10^{-4} à 630 K. On se place à une température inférieure ou égale à 630 K pour que le mercure éventuellement formé soit liquide ; la pression partielle en $\text{O}_2 \text{ (g)}$ est de 0,2 bar.

7) Dans ces conditions, la décomposition de HgO (s) en Hg (l) est-elle une réaction spontanée?

$T \leq 630 \text{ K}$ donc $K^0_{[2]} \leq 2.10^{-4}$ d'après la question 6.

$Q_r = P(\text{O}_2)/P^0$ car $a(\text{HgO(s)})$ et $a(\text{Hg(l)})$ valent 1.

On a donc $Q_r = 0,2 > K^0_{[2]}$: la réaction n'est donc pas spontanée dans ces conditions.

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.