

Session de Janvier 2014
Module : Chimie générale I

Correction de l'épreuve de Thermochimie (SMPC1)

A- Question de cours : (6 points)

On réalise une compression réversible isotherme ($T = 300 \text{ K}$) de 5 moles d'un gaz parfait, de $P_1 = 4 \text{ atm}$ jusqu'à $P_2 = 20 \text{ atm}$. On donne : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- 1) Calculer le travail échangé W et déduire la chaleur échangée Q , pendant cette transformation. (2,5 pt)

Premier principe de la thermodynamique : $\Delta U = W + Q$

Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T : isotherme, on a $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$

Pour une transformation réversible : $\delta W_{\text{rév}} = -P_{\text{ext}} \cdot dV$ avec $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} = n R T/V$ (variable)

$$W_{\text{rév}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV = - n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = - n R T \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \text{ car } P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{Cte}$$

$$Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}} = n R T \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$\text{AN : } W_{\text{rév}} = -5 * 8,31 * 300 \ln \left(\frac{4}{20} \right) = 20061 \text{ J (ou } 20,61 \text{ kJ)}$$

$$Q_{\text{rév}} = -20061 \text{ J (ou } -20,61 \text{ kJ)}$$

- 2) Calculer la variation de l'entropie ΔS relative à cette transformation. Que peut-on conclure ? (2 pt)

D'après le deuxième principe : $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$ et puisque la température est constante (isotherme), on aura : $\Delta S = Q_{\text{rév}}/T = -W_{\text{rév}}/T = n R \ln(P_1/P_2)$

Application numérique : $\Delta S = -20061/300 = -66,87 \text{ J/K}$

Conclusion : $\Delta S < 0 \Rightarrow$ donc le désordre diminue lors de cette transformation

- 3) Calculer la variation de l'enthalpie libre ΔG relative à cette transformation. (1,5pt)

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

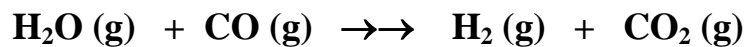
Pour un gaz parfait H dépend que de $T \Rightarrow$ Isotherme : $\Delta H = 0$

$$\Delta G = -T \Delta S = -T (Q_{\text{rév}}/T) = -Q_{\text{rév}} = W_{\text{rév}} = -n R T \ln (P_1/P_2)$$

$$\Delta G = 20061 \text{ J (ou } 20,061 \text{ kJ)} > 0 \text{ (Cette transformation nécessite une intervention du milieu extérieur)}$$

B- Problème: (14 points)

On considère la réaction suivante, réalisée entre des gaz supposés parfaits, sous une pression constante d'une atmosphère.



Données thermochimiques relatives aux substances gazeuses sous P =1 atm et T = 298°K

	$\text{H}_2\text{O (g)}$	CO (g)	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	- 241,8	- 110,5	0,00	- 393,5
$S^\circ \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	150,8	235,6	130,5	213,6

- 1) Calculer les variations de l'enthalpie ΔH_r° et de l'entropie ΔS_r° à T = 298 K. Que peut-on déduire à partir de ces valeurs numériques ? (3pt)

La loi de Hess : $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$$\Delta H_r^\circ = -393,5 + 0 + 110,5 + 241,8 = -41,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ < 0 \quad : \text{réaction exothermique}$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{CO}, \text{g}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta S_r^\circ = 213,6 + 130,5 - 235,6 - 150,8 = -42,3 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_r^\circ < 0 \quad : \text{Au cours de cette transformation le désordre diminue}$$

On considère que ces grandeurs ΔH_r° et ΔS_r° sont constantes et n'évoluent pas en fonction de la température.

- 2) Donner l'expression de la variation de l'enthalpie libre ΔG_r° en fonction de la température T. (2pt)

$$\Delta G_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = -41,2 + (0,0423 * T) \text{ en kJ/mol} \quad \text{Ou}$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = -41200 + (42,3 * T) \text{ en J/mol}$$

- 3) Calculer la valeur ΔG_r° à la température T = 298 K. Que peut-on conclure ? (2pt)

$$\Delta G_r^\circ(298 \text{ K}) = -41,2 + (0,0423 * 298) = -28,59 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ(298 \text{ K}) < 0 \Rightarrow \text{à T = 298 K la réaction est totale irréversible (spontanée)}$$

- 4) Déterminer la valeur de la température T_{eq} pour laquelle la réaction évolue vers un état d'équilibre. (2pt)

$$\Delta G^0_r(T_{\text{eq}}) = -41,2 + 0,0423 * T_{\text{eq}} = 0$$

$$T_{\text{eq}} = 41,2 / 0,0423 = 974 \text{ K (ou } 701 \text{ }^\circ\text{C)}$$

- 5) Dédurre l'intervalle de température pour lequel la réaction est impossible et l'intervalle de température pour lequel la réaction est totale irréversible. (3 pt)

Réaction irréversible $\Rightarrow \Delta G^0_r(T) < 0$

$$\text{Donc, } -41,2 + 0,0423 * T < 0 \Rightarrow T < T_{\text{eq}} = 974 \text{ K (Basse température)}$$

Réaction impossible $\Rightarrow \Delta G^0_r(T) > 0$

$$\text{Donc, } -41,2 + 0,0423 * T > 0 \Rightarrow T > T_{\text{eq}} = 974 \text{ K (Haute température)}$$

- 6) Dans quel domaine de température peut on se placer pour produire le gaz hydrogène H_2 dans des bonnes conditions pratiques. (2pt)

Pour produire le gaz H_2 dans des bonnes conditions pratiques, il faut se placer à des températures inférieures à $T_{\text{éq}} = 974 \text{ K}$ et supérieures à 373 K pour que l'eau soit à l'état vapeur et que la réaction se fait avec une vitesse acceptable.