

Corrigé n°4 – 13 mars 2025

La thermodynamique et l'équilibre chimique

Exercice 1

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

Vrai	Faux
	X
	X
X	

1. Pour une transformation à pression constante, la chaleur mise en jeu est égale à la variation d'énergie interne du système.
Faux : $\Delta U = Q + W = Q - P\Delta V$
Si la transformation est isochore ($V=const$), la chaleur est égale à la variation d'énergie interne. Pour une transformation à pression constante, la chaleur mise en jeu est égale à la variation de l'enthalpie ($H=U+PV$) du système :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + p\Delta V + V\Delta p = \Delta U + p\Delta V = Q_p + w + p\Delta V \\ &= Q_p - p\Delta V + p\Delta V = Q_p\end{aligned}$$

2. L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend uniquement de l'état initial et du chemin de transformation.
Faux : L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend des états initiaux et finaux et est indépendant du chemin de transformation.

3. Si on compare les capacités calorifiques molaires pour un système gazeux chauffé à pression ou à volume constants, la capacité calorifique à pression constante est supérieure à celle à volume constant.
Vrai : car à pression constante toute la chaleur n'est pas utilisée pour éléver la température ; une partie revient dans l'environnement sous forme de travail d'expansion et $C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T}$ est plus grand qu'à volume constant ($P\Delta V = 0$).

4. Lorsqu'un gaz est comprimé par un piston, l'entropie augmente.

Faux. Tout d'abord, il faut spécifier de quelle entropie on parle : Système, environnement ou univers. De plus, même en considérant le système gaz, la diminution de volume généralement crée un état moins désordonné, donc à plus faible entropie. On pourrait imaginer un cas où l'entropie augmente lors de la compression si on chauffe le gaz en même temps, et que l'augmentation de l'entropie par chaleur soit plus importante que la diminution par la compression, mais dans tous les cas la formulation « Lorsqu'un gaz est comprimé par un piston, l'entropie augmente » n'est pas valable comme une formulation générale.

5. La combustion de carburant dégage de la chaleur.

Vrai : Il s'agit d'une réaction de combustion qui est toujours exothermique. L'énergie dégagée vient de l'énergie stockée dans les liaisons des molécules et libérée lors de l'oxydation des carbone.

6. L'entropie d'un corps simple est nulle à 0 °C.

Faux : un corps simple a une entropie nulle à 0 kelvin (troisième loi de thermodynamique).

7.Une réaction à l'état d'équilibre est toujours caractérisée par un $\Delta G_r < 0$.

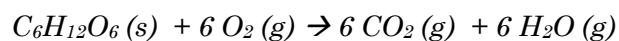
Faux : À l'équilibre, $\Delta G_r = 0 J$

	X
X	
	X
	X

Exercice 2 : L'enthalpie

La combustion du glucose C₆H₁₂O₆ aux conditions standards produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

2a. Ecrire et équilibrer la réaction.



2b. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^0 , à partir des enthalpies standards de formation ΔH^0_f suivantes :

$$\Delta H^0_f [C_6H_{12}O_6(s)] = -1273.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_f [CO_2(g)] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_f [H_2O(g)] = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^{\circ} (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^{\circ} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^{\circ} = 6 \Delta H_f^{\circ} (\text{CO}_2) + 6 \Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6 \Delta H_f^{\circ} (\text{O}_2)$$

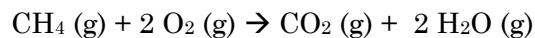
$$\begin{aligned} \Delta H_r^{\circ} &= 6 (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 6 (-285.8 \text{ kJ/mol}) - (-1273.3 \text{ kJ/mol}) - 0 \\ &= -2802.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2c. Comment qualifie-t-on une réaction dont l'enthalpie standard de réaction a le même signe que l'enthalpie obtenue en b ?

La réaction est exothermique $\Delta H_r^{\circ} < 0$

Exercice 3 : L'entropie

3a. Calculer la variation d'entropie standard associée à la réaction :



Connaissant les entropies standard à 298 K :

$$S^{\circ} [\text{CH}_4 (\text{g})] = 186 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^{\circ} [\text{O}_2 (\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^{\circ} [\text{CO}_2 (\text{g})] = 214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^{\circ} [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] = 189 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Cela donne, à partir de la réaction chimique :

$$\begin{aligned} \Delta S_r^{\circ} &= S^{\circ} [\text{CO}_2 (\text{g})] + 2 S^{\circ} [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] - S^{\circ} [\text{CH}_4 (\text{g})] - 2 S^{\circ} [\text{O}_2 (\text{g})] \\ &= 214 + 2 \times 189 - 186 - 2 \times 205 = -4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

3b. Comment interpréter le résultat ?

Entre produits et réactifs, il y a le même nombre de moles à l'état gazeux. Le désordre est comparable pour les réactifs d'une part et les produits de l'autre et ainsi, la variation d'entropie est très faible.

3c. Calculer cette variation d'entropie dans le cas où l'eau est formée à l'état liquide, avec $S^{\circ} [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$\Delta S_r^{\circ} = 214 + 2 \times 70 - 186 - 2 \times 205 = -242 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3d. Pourquoi l'entropie a changé fortement ?

Une forte décroissance de l'entropie est associée à cette réaction qui fait passer de 3 moles de gaz à une seule, donc qui voit le désordre diminuer.

3e. Calculer l'entropie de fusion de la glace à 0°C et de vaporisation de l'eau à 100°C, sachant que $\Delta H^{\circ}_{\text{fus}} (\text{H}_2\text{O}) = 6.01 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$.

Par définition :

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{6.01 \times 10^3 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} = +22.0 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{40.7 \times 10^3 \text{ J/mol}}{373 \text{ K}} = +109.1 \text{ J/Kmol}$$

Exercice 4 : l'enthalpie libre (Energie libre de Gibbs)

Le cerveau d'un étudiant moyen en période de travail intense, fonctionne à une puissance de 25W environ. Quelle masse de glucose faudra-t-il que l'étudiant consomme pour maintenir ce rendement pendant une heure ? L'enthalpie libre standard d'oxydation de C₆H₁₂O₆ en CO₂ et en vapeur d'eau à 37°C est ΔG^{0r} = -2828 kJ/mol.

25 W = 25 J/s. Le cerveau utilise pendant une heure (1h = 3600s) une énergie totale de 3600 s · 25 J/s = 9 x 10⁴ J.

Pour fournir cette énergie au cerveau, il faut que la réaction d'oxydation du glucose puisse libérer une énergie équivalente. On peut donc calculer le nombre de moles de glucose nécessaires : 9 x 10⁴ J / ΔG^{0r} (glucose)[J/mol]

Vous aviez ΔG^{0r} = -828 kJ/mol dans l'énoncé donc :

$$n_{\text{glucose}} = 9 \times 10^4 \text{ J} / -828 \text{ 000 J/mol} = 1.09 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

(le ΔG^{0r} aurait dû être en réalité -2828 kJ/mol, le 2 s'est perdu...)

Masse molaire de glucose : M = 180 g/mol

$$\text{Donc la masse à consommer : } m = 1.09 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot 180 \text{ g/mol} = 19.6 \text{ g}$$

Exercice 5 : chaleur spécifique

Pour déterminer la chaleur spécifique de l'eau, 500 ml sont versés dans un récipient isolé (Dewar) sans couvercle (température initiale T₁ = 298K). Dans le récipient se trouve un thermoplongeur avec une puissance de sortie de P = 500W. Le thermoplongeur est allumé pendant 30 secondes. La température finale de l'eau est mesurée à T₂ = 305.2 K. (Q = P · t ; 1 J = 1 W s).

Calculer la chaleur spécifique de l'eau à pression constante.

Données : ΔT = 7.2 K, P = 500W, t = 30 s, m(H₂O) = 500g

$$Q_p = c_p \Delta T \cdot m$$

$$\rightarrow c_p = Q_p / \Delta T \cdot m = (500W \cdot 30 \text{ s}) / (7.2 \text{ K} \cdot 500 \text{ g}) = 15 \text{ 000 J} / 3600 \text{ K g} = 4.17 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Exercice 6 : Le principe de Le Chatelier

Dans un récipient fermé, la décomposition endothermique du carbonate de baryum est présentée selon la réaction :



6a. Donnez l'expression de la constante d'équilibre

$$K = [\text{CO}_2]$$

La concentration d'un solide pur est constante et n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.

6b. Comment évolue le système si la température est augmentée ?

La réaction est endothermique. Elle a tendance à se produire vers la droite car une augmentation de la température favorise une réaction endothermique.

6c. Comment évolue le système si la pression totale est diminuée ?

Dans cette réaction, le nombre de molécules de gaz est différent du côté des réactifs et des produits. Il n'y a des molécules gazeuses que du côté des produits. La pression est donc un facteur d'équilibre. Si la pression totale est diminuée, le système va s'opposer à cette diminution de pression en évoluant dans le sens d'une augmentation du nombre de molécules gazeuses. L'équilibre se déplace donc dans le sens direct (de la gauche vers la droite).

6d. Comment évolue le système si on ajoute du carbonate de baryum ?

Pas d'effet, car c'est un solide. Le quotient réactionnel ne sera pas modifié.

6e. Comment évolue le système si on ajoute du CO₂ ?

La réaction aura tendance à évoluer dans le sens correspondant à une consommation du CO₂. L'équilibre se déplace donc dans le sens opposé (de la droite vers la gauche).

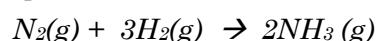
6f. Comment évolue le système si le récipient est ouvert ?

Si on ouvre le récipient, le CO₂ s'échappe et l'équilibre sera soumis à une contrainte. Le système va s'opposer aux modifications qu'on veut lui faire subir. Selon le principe de Le Chatelier, l'équation évoluera à droite afin de recomposer le CO₂ échappé.

Exercice 7 : Équilibre chimique

L'ammoniac gazeux est formé à partir de l'azote et de l'hydrogène moléculaire.

7a. Écrire la réaction chimique



7b. La constante d'équilibre pour la formation de l'ammoniac gazeux est de $K = 782.9$. Quelle est l'enthalpie libre standard à la condition standard et à 25°C ?

Est-ce que la formation de NH_3 est spontanée ?

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K = -8.31 \text{ J/Kmol} \cdot 298 \text{ K} \ln(782.9) = -16.5 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G_r^0 < 0$, la réaction se déroule spontanément dans le sens de la formation de NH_3 .

7c. Évaluez l'enthalpie standard de la réaction. Quelles conditions de température et de pression préconisez-vous pour la fabrication industrielle d'ammoniac à partir de N_2 et H_2 (procédé Haber) ? Les entropies molaires S^0 à 25°C des composés purs NH_3 , N_2 et H_2 sont respectivement $192.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $191.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ et $130.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

L'enthalpie libre standard est déterminée plus haut, l'entropie standard de réaction est donnée par : $\Delta S_r^0 = 2 S^0(\text{NH}_3) - S^0(\text{N}_2) - 3 S^0(\text{H}_2) = -198.7 \text{ J/K}$

Ou alors $\Delta S_r^0 = -99.4 \text{ J/Kmol}$ si on donne le résultat par mole de NH_3 .

$$\Rightarrow \Delta H_r^0 = \Delta G_r^0 + T \cdot \Delta S_r^0 = -16500 + 298(-99.4) = -46.1 \text{ kJ/mol}$$

D'après le signe, on voit que la formation d'ammoniac est exothermique. A l'équilibre cette formation est favorisée par une température plus basse. Note pour information : Ceci dit, il faudra trouver un compromis car en baissant la température, les réactions deviennent plus lentes. Ceci est le champ d'application de la cinétique.

L'influence de la pression : En augmentant la pression à gauche, la réaction va évoluer vers la droite car le système va balancer l'effet de l'augmentation de la pression par une diminution du nombre de moles du système, ce qui aura pour effet de diminuer la pression du gaz.