

8 ETAT GAZEUX

Exercice 8.1

On synthétise la molécule de propanone à partir de la propan-2-ol en présence d'un catalyseur solide (Pt) :



La synthèse est conduite dans un réacteur de 10 L.

1. Indiquer le type de cette réaction

La réaction est de type $A \rightarrow B + C$. C'est une réaction de *décomposition*. Une réaction de décomposition est la division d'un composé chimique en composés plus simples ou en atomes. Un seul réactif intervient dans ce type de réaction, alors que plusieurs produits sont formés.

2. Après avoir fait le vide dans le réacteur, on y introduit 30 g de propan-2-ol et on monte la température à 300°C. En supposant que la réaction n'a pas démarré, calculer la pression dans le réacteur (en atm avec 3 chiffres significatifs).

Masse molaire du propan-2-ol : $M_A = 12,0 \times 3 + 16,0 + 1,0 \times 8 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

Nombre de moles de propan-2-ol au temps t_0 : $n_A = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ mol}$.

Pression totale au temps t_0 :

$$P_0 = n_A \frac{RT}{V} = 0,5 \times \frac{8,3145 \times (300 + 273,16)}{10 \cdot 10^{-3}} = 2,383 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$
$$P_0 = 2,352 \text{ atm}$$

3. On introduit ensuite le catalyseur solide dans le réacteur pour démarrer la réaction et, au bout d'un temps t , on note que la pression a atteint la valeur de 4 atm et que la température s'est maintenue à 300°C. Calculer les pressions partielles et les fractions molaires des différents gaz en présence à l'instant t (détailler la méthode de calcul utilisée).

On établit le tableau d'avancement suivant pour la réaction $A \rightarrow B + C$:

	A	\rightarrow	B	$+$	C	$ $	n_t
t_0	n_A		0		0	$ $	n_A
t	$n_A - x$		x		x	$ $	$n_A + x$
t_∞	0		n_A		n_A	$ $	$2n_A$

Pression totale au temps t_0 : $P_0 = (n_A) \frac{RT}{V} = 2,352 \text{ atm}$.

Pression totale au temps t : $P_t = (n_A + x) \frac{RT}{V} = 4 \text{ atm}$.

D'où $\frac{P_t}{P_0} = \frac{n_A + x}{n_A}$, soit : $x = n_A \left(\frac{P_t}{P_0} - 1 \right) = 0,350$

On en déduit les fractions molaires et les pressions partielles des différents gaz à l'instant t :

$$x_A = \frac{n_A - x}{n_A + x} = 0,176$$

$$x_B = x_C = \frac{x}{n_A + x} = 0,412$$

$$P_A = \frac{n_A - x}{n_A + x} P_t = 0,176 \times 4 = 0,704 \text{ atm}$$

$$P_B = P_C = \frac{x}{n_A + x} P_t = 0,412 \times 4 = 1,645 \text{ atm}$$

4. Calculer le rendement de la réaction.

Le rendement molaire (ρ) est défini comme le rapport (exprimé en %) entre le nombre de moles de produit obtenu et le nombre de moles que l'on obtiendrait si le réactif était entièrement consommé. Ici, le produit synthétisé est la propanone, c'est donc le nombre de moles de propanone que l'on considère pour le calcul du rendement :

$$\rho = \frac{x}{n_A} \times 100 = \frac{0,35}{0,50} \times 100 = 70\%$$

Exercice 8.2

On dispose d'un mélange gazeux de trioxyde de soufre SO_3 , de dioxyde de soufre SO_2 et de dioxygène O_2 , provenant de la décomposition thermique de SO_3 dans un ballon de volume V constant, sous une pression initiale P_0 , à la température initiale T_0 pour laquelle on suppose que SO_3 n'est pas dissocié.

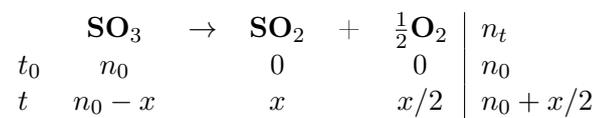


Soit n_0 le nombre de mole initial de SO_3 . A l'équilibre à une température T , les nombres de mole de chaque espèce sont:

$$n_{\text{SO}_3} = n_0 - x; \quad n_{\text{SO}_2} = x; \quad n_{\text{O}_2} = x/2$$

1. Exprimer les pressions partielles et la pression totale en fonction des grandeurs mesurables et de x .

On établit le tableau d'avancement suivant pour la réaction $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$:



Pression totale à l'instant t_0 :

$$P_0 = n_0 \frac{RT_0}{V}$$

Pression totale à l'instant t :

$$P_t = (n_0 + x/2) \frac{RT}{V} = \left(\frac{P_0 V}{RT_0} + \frac{x}{2} \right) \frac{RT}{V} = P_0 \frac{T}{T_0} + \frac{x}{2} \frac{RT}{V}$$

Pressions partielles des différents gaz à l'instant t :

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{n_0 - x}{n_0 + x/2} P_t$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{x}{n_0 + x/2} P_t$$

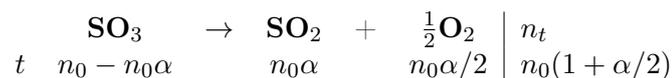
$$P_{\text{O}_2} = \frac{x/2}{n_0 + x/2} P_t$$

2. Montrer que le taux de dissociation peut s'exprimer en fonction de la pression totale et de la température.

Le taux de dissociation α est défini comme le rapport entre le nombre de moles de réactif dissociées à l'instant t ($n_0 - n_t$) et le nombre de moles de réactif au départ (n_0), soit:

$$\alpha = \frac{n_0 - n_t}{n_0}$$

On peut donc réécrire le tableau d'avancement de la réaction au temps t en fonction de α :



On peut exprimer la pression totale à l'instant t en fonction de α :

$$P_t = n_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \frac{RT}{V} = \frac{P_0 V}{RT_0} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \frac{RT}{V} = P_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \frac{T}{T_0}$$

Après réarrangement de cette équation, on obtient :

$$\alpha = 2 \left(\frac{PT_0}{P_0 T} - 1 \right)$$

Exercice 8.3

1. Dans une enceinte dont le volume est égal à 10 L, on introduit 3 g de diazote ($M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$), 2,2 g d'Hélium ($M_{He} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$) et 1,9 g de dihydrogène ($M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$).

- (a) Quelle est la pression totale (en atm) dans l'enceinte à 30°C ?

Calcul du nombre de moles de chaque gaz:

$$n_{N_2} = \frac{3}{28} = 0,11$$

$$n_{He} = \frac{2,2}{4} = 0,55$$

$$n_{H_2} = \frac{1,9}{2} = 0,95$$

On en déduit le nombre total de moles ($n_t = 1,61$) et la pression totale :

$$P_t = n_t \frac{RT}{V} = \frac{1,61 \times 8,3145 \times (30 + 273,16)}{10 \cdot 10^{-3}} = 4,05 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4 \text{ atm}$$

- (b) Quelle est la pression partielle de chaque gaz ?

$$P_{N_2} = \frac{0,11}{1,61} \times 4 = 0,273 \text{ atm}$$

$$P_{He} = \frac{0,55}{1,61} \times 4 = 1,366 \text{ atm}$$

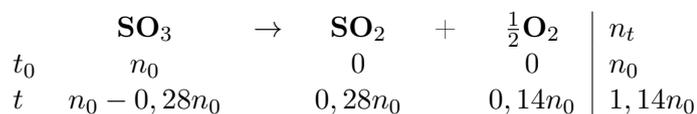
$$P_{H_2} = \frac{0,95}{1,61} \times 4 = 2,360 \text{ atm}$$

2. Lorsqu'on chauffe le trioxyde de soufre SO_3 , il se dissocie progressivement en dioxyde de soufre SO_2 et dioxygène O_2 .



On place à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) 7,14 g de SO_3 dans une enceinte fermée dont le volume est 2 L, et on porte la température à une valeur telle que 28% du SO_3 initial est dissocié. Quelle est la masse volumique du mélange gazeux présent dans l'enceinte à cette température ?

On établit le tableau d'avancement suivant pour la réaction $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$:



Nombre de moles de SO_3 au temps t_0 : $n_0 = \frac{7,14}{80} = 0,08925 \text{ mol}$

Masse volumique du mélange gazeux présent dans l'enceinte :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i n_i M_i}{V} = \frac{(n_0 - 0,28n_0)M_{\text{SO}_3} + (0,28n_0)M_{\text{SO}_2} + (0,14n_0)M_{\text{O}_2}}{V} = \frac{7,14}{2} = 3,57 \text{ g/L}$$

Tiens? Au numérateur on retrouve la masse de 7,14 g que l'on avait au départ. Du coup, était-il bien utile de faire tous ces calculs? Ben non... On sait depuis les travaux de Lavoisier que la masse se conserve lors d'une réaction chimique. Donc, à n'importe quel instant t de la réaction, la masse totale des réactifs et des produits sera la même qu'au départ, soit 7,14 g. On peut donc calculer directement ρ en invoquant la loi de conservation des masses.

Exercice 8.4

Le xénon est un gaz rare. On le considère comme chimiquement inerte mais il peut néanmoins réagir avec le fluor pour former un composé stable. La première synthèse de fluorure de xénon fut réalisée en 1962. On mélange à la température de 25°C du xénon et du difluor dans une cuve inerte en nickel de volume un litre. La pression partielle de difluor est de 8 atmosphères, celle du xénon de 1,7 atmosphères. En chauffant à 400°C , on provoque une réaction entre le xénon et le difluor. On refroidit ensuite à 25°C . On recueille un solide blanc de fluorure de xénon et du difluor résiduel (tout le xénon a été consommé). La pression finale est de 4,6 atmosphères.

1. Calculer le nombre initial de moles de difluor et de xénon.

Calcul du nombre de moles de chaque gaz:

$$n_{F_2} = \frac{8 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{8,3145 \times (25 + 273,16)} = 0,327$$

$$n_{Xe} = \frac{1,7 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{8,3145 \times (25 + 273,16)} = 0,070$$

2. Calculer le nombre de moles de difluor après réaction. En déduire le nombre de moles de difluor consommées.

Après réaction, $P = 4,6$ atm. F_2 est le seul composé gazeux restant. On en déduit donc :

$$n_{F_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{4,6 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{8,3145 \times (25 + 273,16)} = 0,188$$

Nombre de moles de difluor consommé : $0,327 - 0,188 = 0,139$ mol

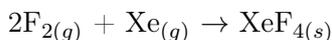
3. Sachant que tout le fluor consommé se retrouve dans le composé solide, calculer le nombre de mole d'atomes de fluor dans le fluorure de Xénon.

Si tout le fluor consommé se retrouve dans le composé solide, ce dernier contient l'équivalent de $0,137$ moles de difluor F_2 , soit $0,139 \times 2 = 0,278$ mol d'atomes de fluor.

4. Calculer le rapport des nombres de mole de fluor et de xénon, et en déduire la formule du composé solide.

On sait que tout le xénon est consommé. Il se retrouve donc dans le composé solide. Ce dernier contient donc $0,069$ mol de Xe et $0,274$ mol de F. Le rapport des nombres de mole est égal à $0,278/0,069 \simeq 4$. Il y a 4 fois plus d'atomes F que d'atomes de Xe. La formule du composé solide est donc XeF_4 .

5. Ecrire l'équation de la réaction.



Exercice 8.5

1. Un échantillon de CO_2 gazeux occupe un volume de 0.45 L sous une pression de 202 kPa à une température de $182^\circ C$. Que devient son volume si on porte la pression à 404 kPa sous une température de $91^\circ C$?

Conditions initiales : $V = 0.45$ L, $P = 202$ kPa, $T = 182^\circ C$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Conditions finales : $P' = 404$ kPa, $T' = 91^\circ C$

$$V' = \frac{nRT'}{P'}$$

On en déduit :

$$V' = \frac{PT'}{P'T} \times V$$

Attention aux unités de T ! $P/P' = 1/2$, mais $T'/T \neq 2$ car un rapport de température ne peut se calculer qu'après conversion des valeurs en Kelvin!

2. $3,9$ g de benzène (C_6H_6) sont vaporisés dans une enceinte de volume fixe égale à 15 L et contenant $1,5$ moles de dioxygène à $50^\circ C$.

- (a) Quelles sont les fractions molaires des constituants ?

$$\text{Nombre de moles de benzène : } n_{C_6H_6} = \frac{3,9}{12 \times 6 + 1 \times 6} = 0,05 \text{ mol}$$

Fractions molaires :

$$x_{C_6H_6} = \frac{0,05}{0,05+1,5} = 0,032$$

$$x_{O_2} = \frac{1,5}{0,05+1,5} = 0,968$$

- (b) Quelle est la pression totale du mélange ?

$$P_t = n \frac{RT}{V} = (0,05 + 1,5) \frac{8,3145 \times (50 + 273,16)}{15 \cdot 10^{-3}} = 2,78 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,74 \text{ atm}$$

- (c) Quelles sont les pressions partielles des constituants ?

$$P_{C_6H_6} = x_{C_6H_6} \times P_t = 0,088 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \times P_t = 2,652 \text{ atm}$$

3. On considère la réaction de décomposition en phase gazeuse de N_2O_5 :



Soient :

- n_0 la quantité initiale de N_2O_5
- n_t la quantité de N_2O_5 à l'instant t
- α le coefficient de dissociation de N_2O_5 défini comme $\alpha = (n_0 - n_t)/n_0$
- p_0 la pression totale initiale
- p_t la pression totale à l'instant t

On suppose que la réaction s'effectue à température et volume constants.

- (a) Ecrire le tableau d'avancement de la réaction.

$$\begin{array}{rcccl} & N_2O_5 & \rightarrow & 2NO_{2(g)} & + & \frac{1}{2}O_{2(g)} & \left| & n_t \\ t_0 & n_0 & & 0 & & 0 & \left| & n_0 \\ t & n_0(1 - \alpha) & & 2n_0\alpha & & \frac{1}{2}n_0\alpha & \left| & n_0(1 + \frac{3}{2}\alpha) \end{array}$$

- (b) Donner la relation liant la pression p_t aux paramètres n_0 , α et p_0 .

$$P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$$

$$P_t = n_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right) \frac{RT}{V} = P_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right)$$

- (c) En déduire comment la pression p_t évolue au cours de l'avancement de la réaction.

La pression p_t évolue linéairement avec α .

- (d) Donner la valeur de la pression finale en fonction p_0 lorsque la réaction est totale.

Si la réaction est totale, $\alpha = 1$, d'où $p_t = \frac{5}{2}P_0$

Exercice 8.6

Une bombe aérosol contient 50 mL de gaz (considéré parfait) à une pression de $1,0 \cdot 10^7$ Pa et à une température de 20°C .

1. Calculer la quantité de matière (en mol) de ce gaz.

$$n = \frac{PV}{RT} = 0,205$$

2. En déduire son volume molaire (en L/mol) dans ces conditions.

$$V_m = \frac{V}{n} = 0,244 \text{ L/mol}$$

3. Calculer le volume (en L) de gaz que cette bombe est susceptible de dégager dans l'air à 20°C et à la pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

$$V' = \frac{nRT}{P_{atm}} = \frac{P}{P_{atm}}V = 4,98 \text{ L}$$

Exercice 8.7

Une bouteille en verre, de contenance égale à 1,50 L, contient de l'air à T=20°C et à la pression atmosphérique P=1,013.10⁵ Pa. L'air est composé d'environ 80% de diazote et 20% dioxygène en volume. On considère que c'est un gaz parfait.

1. Calculer les quantités de matière de diazote et de dioxygène contenues dans la bouteille.

$$n_{N_2} = 0,8n_t = 0,8 \frac{PV}{RT} = 0,0499 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,2n_t = 0,2 \frac{PV}{RT} = 0,0125 \text{ mol}$$

2. On chauffe à T' = 100°C l'air contenu dans la bouteille fermée. Quelle grandeur physique se trouve modifiée ? Calculer sa nouvelle valeur.

La pression est modifiée :

$$P' = \frac{nRT'}{V} = \frac{T'}{T}P = 1,29.10^5 \text{ Pa}$$

3. On renouvelle l'expérience, cette fois avec la bouteille ouverte. Calculer les quantités de matière de diazote et de dioxygène dans la bouteille.

La bouteille est ouverte. La pression à l'intérieur est donc égale à la pression atmosphérique (1 atm), d'où :

$$n_{tot} = \frac{PV}{RT} = 0,049 \text{ mol}$$

L'air garde la même composition (80% de diazote et 20% dioxygène), d'où :

$$n_{N_2} = 0,8n_t = 0,0392 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,2n_t = 0,0098 \text{ mol}$$

4. En déduire le volume molaire (L/mol) des gaz à 100°C et à la pression atmosphérique.

$$V_m = \frac{RT}{P} = 30,6 \text{ L/mol}$$

Exercice 8.8

Un ballon B₁, de volume V₁ = 3 L, contient du dioxyde de carbone sous la pression P₁ = 4 atm. Un ballon B₂, de volume V₂ = 1 L, contient du dioxygène sous la pression P₂ = 6 atm. La température des deux enceintes est maintenue à 0°C. On relie B₁ et B₂ par un tube très fin afin de provoquer le mélange des deux gaz, supposé homogène.

1. Ecrire l'équation d'état des gaz parfaits et expliquer brièvement les limites de ce modèle.

Le gaz parfait est la limite de comportement de tous les gaz réels lorsque leur pression tend vers zéro. A faible pression, l'équation d'état de tout gaz tend vers $PV=nRT$. Compte tenu de l'interprétation microscopique de la pression, ceci veut dire que chaque particule du gaz est sans interaction avec les autres, et donc libre dans ses mouvements dans l'espace qui lui est offert.

2. L'équilibre étant établi, calculer les pressions partielles de dioxyde de carbone (P_{CO_2}) et de dioxygène (P_{O_2}) dans le mélange.

$$P_{CO_2} = 3 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 1,5 \text{ atm}$$

3. En déduire la pression totale P du mélange.

$$P = 4,5 \text{ atm}$$

4. Calculer (en g/L) la masse volumique (ρ) du mélange.

$$\rho = (P_1 V_1 M_{CO_2} + P_2 V_2 M_{O_2}) / RT / (V_1 + V_2) = 8,0 \text{ g/L}$$

5. On porte la température de l'ensemble de 0°C à 15°C . La dilatation des ballons étant négligeable, que deviennent la pression totale et la masse volumique du mélange ?

$P = 4,75 \text{ atm}$. Le volume étant constant, la masse volumique reste constante.

Données : $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$ et $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$.