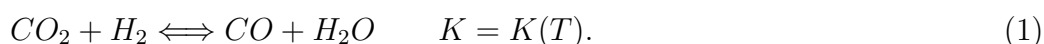


Examen Final CM21-Automne 2015

Durée 2H- 4 exercices indépendants

1 Equilibre homogène \longrightarrow 5pts

On considère la réaction suivante :



$n_i = 1$ mole pour chaque constituant $R = 2 \text{ cal.mole}^{-1}.K^{-1}$.

1. Calculer l'enthalpie libre de la réaction sous la forme : $\Delta G_T^o = A + B T$. En déduire $K(T)$.
2. Calculer la température d'inversion de la réaction. Dans quel sens la réaction se déroule à $298K$?
3. On appelle α l'avancement de la réaction. Exprimer les pressions partielles des constituants de la réaction en fonction de α et de la pression totale.
4. En déduire $K(\alpha, P)$. La réaction dépend-elle de la pression ? Justifier !
5. Déterminer $\alpha(T)$ et tracer cette fonction dans l'intervalle $[0, 1500K]$ pour $P = 1 \text{ atm}$.

TABLE 1 – Capacité calorifique et données standards

Substance	$C_p \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$	$\Delta H_{298}^o \text{ cal.mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^o \text{ cal.mol}^{-1}$
H_2O_{liq}	$17.328 + 0.0025 T$	-68 380	16.73
H_2O_{gaz}	$06.9 + 0.003 T$	-57 850	45.15
CO_{2gaz}	$10.9 + 0.002 T$	-94 140	51.12
CO_{gaz}	–	-26 450	47.35
H_{2gaz}	–	0	31.24

$M_H = 1 \text{ g/mol}$, $M_O = 16 \text{ g/mol}$, $M_C = 12 \text{ g/mol}$

2 Chlorure d'ammonium \longrightarrow 5pts

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl se décompose au chauffage en ammoniac NH_3 et en acide chlorhydrique HCl gazeux.

On entrepose une certaine masse de ce solide dans un ballon clos et calorifugé initialement vide. En faisant varier la température, on constate une variation de pression à l'intérieur du ballon selon les valeurs en Table-2, page 2.

TABLE 2 – Pression en $mmHg$ en fonction de la température

P $mmHg$	10	20	40	60	100	200	400	760
T $^{\circ}C$	209.8	226.1	245	256.2	271.5	293.2	316.5	337.8

On rappelle que $1atm$ correspond à 760 $mmHg$.

1. Tracer $\ln(P)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ P en atm T en Kelvin.
2. Démontrer que la pression et la température sont liées par une loi du type $\ln(P) = a + \frac{b}{T}$.
3. Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de décomposition du chlorure d'ammonium .
4. Établir une relation entre la constante d'équilibre et la pression totale.
5. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T . Donner les valeurs de ΔH_{298}° et ΔS_{298}° de la réaction de décomposition de NH_4Cl .

3 Généralités \longrightarrow 3pts

- Que signifient les conditions standards et l'état standard ? donner des exemples.
- Qu'est ce que l'activité d'une substance chimique dissoute dans une phase solide ? comment peut-on la mesurer, ou en donner une approximation.
- Expliquer ce qu'est la loi de van't Hoff, qu'est ce qu'elle permet de faire.

4 Pouvoir calorifique \longrightarrow 7pts

On se propose de comparer le pouvoir calorifique de l'hydrogène et du carbone. Pour ce faire, on construit un dispositif qu'on peut qualifier de bombe calorimétrique.

Cette bombe est un grand vase cubique clos isolé du milieu extérieur, elle contient 50 litres d'eau. Au milieu du vase, on place une sphère rigide indéformable. La réaction chimique se passe à l'intérieur de la sphère.

On suppose que les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- La réaction est rapide et totale, aucun réactif ne subsiste à la fin de la réaction.
- Elle se produit à température constante $T=298$ K.
- Le carbone produit du CO_2 gazeux. l'hydrogène de l'eau liquide.
- La sphère ne fait que transmettre la chaleur de la réaction.
- La chaleur dégagée par la réaction est donc intégralement transmise aux produits de la réaction et à l'eau à l'intérieur du vase.

- Ecrire les réaction de combustion de l'hydrogène et du carbone avec l'oxygène.
- Calculer l'enthalpie standard de ces réactions à 298 K ramenée à une masse de 10 gramme de combustible à chaque fois.
- Dresser un bilan complet à la fin de la réaction. Nombre de moles de chaque produit, ainsi que le nombre de moles des éléments qui peuvent intervenir en absorbant une partie de la chaleur de la réaction.
- Rappeler la formule qui permet de calculer la température de flamme.
- On désigne par $C_p = a + bT$ la somme des capacités calorifiques pondérée par le nombre de mole de tous les éléments qui peuvent absorber une partie de la chaleur de la réaction. Calculer C_p pour chacune des réactions.
- Calculer la température maximale atteinte pour chaque réaction.
- Quelle est la substance ayant le pouvoir calorifique le plus élevé.

Les données thermodynamiques sont disponibles dans le tableau 1 en page 1.