

Date: 6 Oct., 2014

CHM 2532

NoM: _____

Durée: 80 min.

Examen Mi-session

page 1 de 8

① Un mole de CCl_4 (g) absorbe 1000 J de chaleur. Par conséquent le gaz dilate (contre une pression constante de 1 atm)

Calculer

2 a) \bar{C}_V $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3 \times 5 - 6)R = 12R = 99.77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2 b) \bar{C}_p $\bar{C}_p = \bar{C}_V + R = 12R + R = 13R = 108.08 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

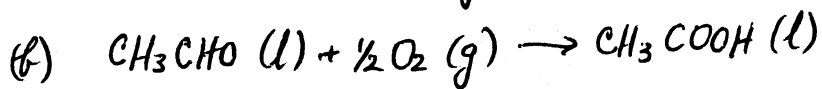
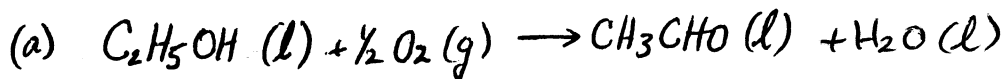
2 c) ΔT
 $q = \Delta H$
 $1000 = n \bar{C}_p \Delta T$
 $\Delta T = \frac{1000}{n \bar{C}_p} = \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ mol } 13 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 9.25^\circ$

2 d) ΔU
 $\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T = 1 \times 12R \Delta T$
 $= 1 \times 12 \times 8.314 \times 9.25$
 $= 923.1 \text{ J}$

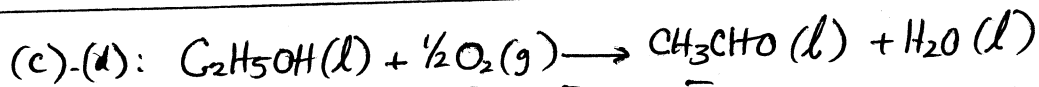
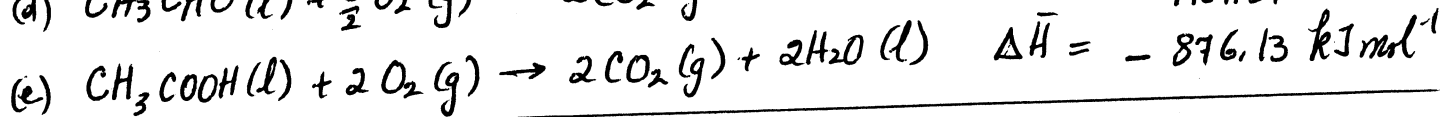
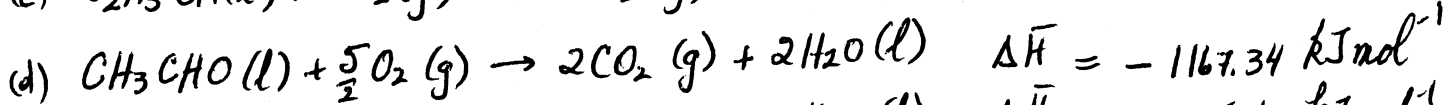
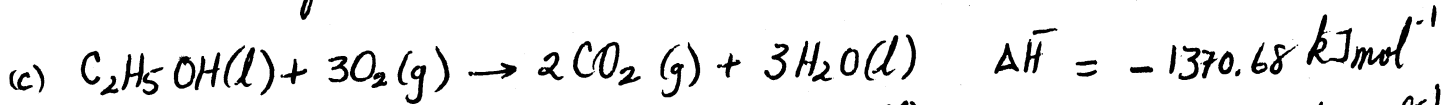
2 e) w
 $w + q = \Delta U$
 $w = \Delta U - q = 923.1 - 1000 \text{ J}$
 $= -76.9 \text{ J}$

2 f) ΔV
 $w = -p \Delta V$ à pression constante
 $\Delta V = \frac{-w}{p} = \frac{76.9 \text{ J}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 7.59 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
 $= 0.759 \text{ L}$

② La bactérie "Acetobacter suboxydans" obtient l'énergie pour sa croissance en oxydant l'éthanol dans deux étapes. Comme suit



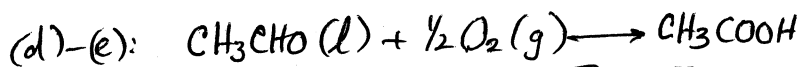
Utiliser les enthalpies de la combustion complète des trois composés suivantes afin de déterminer les valeurs de $\Delta \bar{H}$ des réactions (a) et (b).



$$\Delta \bar{H} = \Delta \bar{H}_c - \Delta \bar{H}_d$$

$$= -1370.68 - (-1167.34) = \boxed{-203.34 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

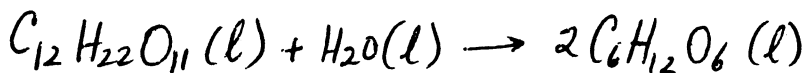
4



$$\Delta \bar{H} = \Delta \bar{H}_d - \Delta \bar{H}_e$$

$$= 1167.34 - (-876.13) = \boxed{-291.21 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

③ Les chaleurs de formation standard pour α -maltose, ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), l'eau (H_2O) et le glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sont : -2238.27 , -285.85 , et $-1263.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivement. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de hydrolyzation de α -maltose:



$$\Delta \bar{H} = 2\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) - \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

$$= 2(-1263.07) - (-2238.27) - (-285.85)$$

$$= \boxed{-2.02 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

4

- ④ a) Un mole de l'eau est gelé à 0°C et 1atm . Calculer le changement de l'entropie de l'eau et de l'environnement, étant donné que la chaleur de fusion de l'eau est 6025 J mol^{-1}

L'eau et la glace sont en équilibre à 0°C . Ainsi la congélation est réversible. $\Delta H_{\text{congél.}} = -6025\text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta \bar{S}_{\text{sys.}} = \frac{-6025\text{ J mol}^{-1}}{273.15\text{ K}} = -22.06\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

4

$$\Delta \bar{S}_{\text{env.}} = +22.06\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{total}} = 0$$

- b) Un mole de l'eau surfondue à -10°C se transforme spontanément en glace. Calculer le changement de l'entropie de l'eau et de l'environnement et le changement net d'entropie, étant donné que les chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace sont de 75.31 et $37.66\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ respectivement. Aide: Considérer le processus comme si c'est: eau(-10°C) \rightarrow eau(0°C) \rightarrow glace(0°C) \rightarrow glace(-10°C)

L'eau à -10°C et l'environnement ne sont pas à l'équilibre, et ainsi la congélation n'est pas réversible. (C'est plutôt spontané vers le droit)

eau/glace (système)

- 6
- eau(-10°C) \rightarrow eau(0°C): $\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln(T_2/T_1) = 75.31 \ln(273/263) = 2.81$
- eau(0°C) \rightarrow glace(0°C): $\Delta \bar{S} = -22.06\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (comme dans la partie a)
- glace(0°C) \rightarrow glace(-10°C): $\Delta \bar{S} = 37.66 \ln(263/273) = -1.40$

$$\Delta \bar{S}_{\text{net sys}} = 2.81 - 22.06 - 1.40 = -20.65\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$\Delta \bar{H}$

$$\text{eau}(-10^\circ\text{C}) \rightarrow \text{eau}(0^\circ\text{C}) : \Delta \bar{H} = \bar{C}_p \Delta T = 75.31 \times 10 = 753.1 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{eau}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(0^\circ\text{C}) : \Delta \bar{H} = -6025 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{glace}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(-10^\circ\text{C}) : \Delta \bar{H} = \bar{C}_p \Delta T = 37.66 \times (-10) = -376.6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{sys}} = 753.1 - 6025 + (-376.6)$$

$$= \boxed{-5648.5 \text{ J mol}^{-1}}$$

Environnement

$$\Delta \bar{H}_{\text{env}} = +5648.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{env}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{env}}}{T_{\text{env}}} = \frac{5648.5 \text{ J mol}^{-1}}{263.15 \text{ K}} = \boxed{21.46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

Net système + environnement

$$\Delta \bar{S}_{\text{total}} = \Delta \bar{S}_{\text{sys}} + \Delta \bar{S}_{\text{environnement}}$$

$$= -20.65 + 21.46$$

$$= \boxed{0.81 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

5. Le point d'ébullition de propanol est donné dans le tableau suivant :

P (mm/Hg)	10	100
T (°C)	2.4	39.5

$$T_1 = 2.4^\circ\text{C} = 275.55\text{K}$$

$$T_2 = 39.5^\circ\text{C} = 312.65$$

a) Calculer l'enthalpie de vaporisation.

b) Estimer le point d'ébullition normal de propanol (i.e., à la pression atmosphérique)

$$\ln P_{\text{vap}} = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT} + C \quad \left. \begin{array}{l} \ln P_1 = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT_1} + C \\ \ln P_2 = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT_2} + C \end{array} \right\}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\therefore \ln\left(\frac{100}{10}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}}{8.314}\left(\frac{1}{312.65} - \frac{1}{275.55}\right)$$

6

$$a) \quad \therefore \Delta\bar{H}_{\text{vap}} = \frac{-8.314 \ln 10}{\left(\frac{1}{312.65} - \frac{1}{275.55}\right)} = \boxed{44.45 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Substituer dans $\ln P_{\text{vap}} = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT} + C$

$$\ln 10 = \frac{-44450}{8.314 \times 275.55} + C$$

$$\therefore C = 21.705$$

b) Point d'ébullition normal veut dire $P = 1 \text{ atm.} = 760 \text{ mm Hg}$

Substituer dans $\ln P = -\frac{44450}{8.314T} + 21.705$

$$\ln 760 = -\frac{53464}{T} + 21.705$$

$$T = 354.73 \text{ K} = \boxed{81.58^\circ\text{C}}$$

6. L'ammoniac est produit industriellement par



L'énergie libre de formation de NH_3 est de $-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 25°C

a) Calculer l'énergie libre standard de formation de la réaction (1).

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) - 3\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) \\ &= 2 \times (-16.45) - 0 - 0 \\ &= \underline{-32.90 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

b) Est-ce que la réaction se produit spontanément sous conditions standard? Expliquer. (Oui), car $\Delta G^\circ < 0$

c) Calculer la constante d'équilibre pour la réaction à 25°C

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \exp\left(\frac{+32900}{8.314 \times 298.15}\right) = 5.81 \times 10^5$$

d) Si l'on mélange 10 atm de N_2 avec 30 atm de H_2 et 5 atm de NH_3 est-ce qu'il y aura une réaction spontanée? Si oui, dans quel sens?

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q = -32900 + 8.314 \times 298.15 \ln\left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}\right) \\ &= -32900 + 8.314 \times 298.15 \ln\left(\frac{5^2}{10 \times 30^3}\right) = -32900 - 23022 = -55.92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &< 0 \quad \therefore \text{spontanée vers } \rightarrow \end{aligned}$$

e) Si l'on mélange 10 atm de N_2 avec 30 atm de H_2 et aucun NH_3 , combien NH_3 vous attendez-vous à l'équilibre?

	N_2	$+ 3\text{H}_2$	\rightarrow	2NH_3	
I	10	30		0	initiale
C	$-x$	$-3x$		$2x$	changement
E	$10-x$	$30-3x$		$2x$	équilibre

BONUS

6

$$K_{eq} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

$$K = \frac{(2x)^2}{(10-x)(30-3x)^3}$$

$$K = \frac{4x^2}{(10-x) 3^3 (10-x)^3}$$

$$K = \frac{4}{27} \cdot \frac{x^2}{(10-x)^4}$$

$$\frac{(10-x)^4}{x^2} = \frac{4}{27K}$$

$$\frac{(10-x)^2}{x} = \sqrt{\frac{4}{27K}} = \sqrt{\frac{4}{27 \times 5.81 \times 10^5}}$$

$$\frac{(10-x)^2}{x} = 5.05 \times 10^{-4} \approx 0$$

$$(10-x)^2 \approx 0$$

$$10-x \approx 0$$

$$\therefore x \approx 10.0$$

c'est adieu presque entièrement à droit

$$\therefore \frac{(10-x)^2}{10} \approx 5.05 \times 10^{-4}$$

$$(10-x)^2 = 5.05 \times 10^{-3}$$

$$(10-x) = 7.11 \times 10^{-2} = 0.0711$$

$$\therefore x = 10 - 0.0711 = 9.929 \text{ atm}$$

$$\therefore P_{N_2}(\text{ég}) = 10 - x = 0.0711 \text{ atm}$$

$$P_{H_2}(\text{ég}) = 30 - 3x = 0.213 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3}(\text{ég}) = 2x = 19.858 \text{ atm}$$

Aussi acceptable de dire que, vu que K est tellement élevé, alors la réaction est presque complètement vers le droit. Presque tout l'azote est détruit et converti en 2 fois autant de NH_3 (selon la stoechiométrie). Ayant commencé avec 10 atm de N_2 on attend ≈ 20 atm de NH_3

Données utiles

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08206 \text{ Latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$$

Formules utiles

$$\bar{C}_v = \begin{cases} \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N-6)R \\ \frac{3}{2}R + R + (3N-5)R \\ \frac{3}{2}R \end{cases}$$

$$\Delta H = n \bar{C}_p \Delta T$$

$$\Delta U = n \bar{C}_v \Delta T$$

$$\Delta U = q + w$$

$$w = -p \Delta V$$

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$$

$$\ln p = -\frac{\Delta \bar{H}}{RT} + C$$

$$K = e^{-\Delta \bar{G}^\circ/RT}$$

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln Q$$