

7 pages
29 oct., 2018

CHM 2531
Examen mi-Session

53 pts

NOM _____
étudiant _____

① Écrire la première loi et la deuxième loi de la thermodynamique.

NB. Définir chaque symbole

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta S \geq \int \frac{dq}{T}$$

q = chaleur qui s'écoule dans un système

w = travail fait sur un système

U = énergie interne } fonctions d'état

S = l'entropie

T = température en K

\geq processus fait spontanément

$=$ processus fait à l'équilibre

② On comprime 10 g de He gazeux isothermiquement.

Initialement la pression est de 1 atm, et la température est de 25°C. Le volume final est de 1.0 L. Calculer le travail fait sur le gaz.

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 298 \text{ K} = T_2$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10 \text{ g}}{4 \text{ g mol}^{-1}} = 2.5 \text{ mol}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{2.5 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 61.2 \text{ L}$$

$$V_2 = 1 \text{ L}$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -2.5 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln\left(\frac{1}{61.2}\right)$$

$$= 25470 \text{ J}$$

$$= \boxed{25.47 \text{ kJ}}$$

③ Répéter la question ②, mais cette fois la compression est adiabatique. $T_1 = 298 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_2 = 1 \text{ L}$

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$n = 2.5 \text{ mol}$$

$$V_1 = 61.2 \text{ L (comme avant)}$$

$$V_2 = 1 \text{ L}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 1 \times (61.2)^\gamma \text{ atm}$$

$$\text{He} \rightarrow \text{monoatomique} \left. \begin{array}{l} \bar{C}_V = \frac{3}{2}R \\ \bar{C}_P = \frac{5}{2}R \\ \gamma = \frac{5}{3} \end{array} \right\}$$

$$P_2 = (61.2)^{5/3} = 950.43 \text{ atm}$$

9

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R}$$

$$= \frac{950.43 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{2.5 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 4631 \text{ K}$$

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

$$= 2.5 \text{ mol} \times \left(\frac{3}{2} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) (4631 - 298)$$

$$= 135014 \text{ J}$$

$$= 135 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w$$

$$= 0 + w$$

$$\therefore w = \Delta U = \boxed{135 \text{ kJ}}$$

④ a) Calculer \bar{C}_V pour l'eau gazeuse. → non-linéaire

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 3R = 6R = 12 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 50.2 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

2

b) Combien de chaleur est-ce que 0.1 g d'un mélange stoechiométrique de H_2 et O_2 libère pendant la combustion? $\Delta \bar{H} = -57.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ de H_2O . Le récipient est fermé ($V=10 \text{ L}$)

Stoechiométrique \Rightarrow réaction complète (conservation de masse)

2

masse de H_2O produite = 0.1 g $\therefore n = \frac{0.1 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 5.556 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$q = 57800 \text{ cal mol}^{-1} \times 5.556 \times 10^{-3} \text{ mol} = 321 \text{ cal}$$

c) Initialement la température est de 300 K. Quelle est la température finale et la pression finale?

Volume constant $\Rightarrow q = \Delta U = n \bar{C}_V \Delta T$

$$321 \text{ cal} = (5.556 \times 10^{-3} \text{ mol})(12 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \Delta T$$

3

$$\therefore \Delta T = 321 / (5.556 \times 10^{-3} \times 12) = 4815 \text{ K}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 300 \text{ K} + 4815 \text{ K} = 5115 \text{ K}$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V} = \frac{5.556 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) (5115 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 0.233 \text{ at}$$

⑤ Quelle est la valeur de ΔS lorsqu'on mélange 1 L d'eau avec 1 L d'acétone? La densité de H_2O est de 1 g cm^{-3} , et celle de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ est de 0.911 g cm^{-3} .

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}, \therefore n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol}$$

3

$$n_{\text{acétone}} = 1000 \text{ cm}^3 \times 0.911 \text{ g cm}^{-3} = 911 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{acétone}} = \frac{911}{58} = 15.7 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 55.56 / (71.27) = 0.78 ; X_{\text{acétone}} = 1 - 0.78 = 0.22$$

$$\Delta S = n \Delta \bar{S} = -nR \sum_i X_i \ln X_i = -71.27 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} (0.78 \ln 0.78 + 0.22 \ln 0.22) = 312 \text{ JK}^{-1}$$

⑥ Ecrire la troisième loi de la thermodynamique.

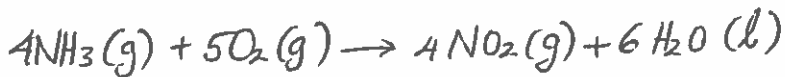
$$S(T) = S(0K) + \Delta S_{\text{chauffage}} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \Delta S_{\text{chauffage}} + \frac{\Delta H_{\text{bull}}}{T_{\text{bull}}} + \Delta S_{\text{chauffage}}$$

\uparrow 0 pour un crystal $\int_{T_f}^T \frac{C_p dT}{T}$ $\int_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_p dT}{T}$ $\int_{T_{\text{bull}}}^T \frac{C_p dT}{T}$

⑦ Les enthalpies et énergies libres de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à 298 K sont données dans le tableau.

a) Calculer ΔH , ΔG et ΔS pour la combustion de 1 mole de NH_3 .

	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11	-16.45
$\text{NO}(\text{g})$	90.25	86.55
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	-237.13



$$\Delta H_r^\circ = 4\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) - 4\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) - 5\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$$

$$= 4(90.25) + 6(-285.83) - 4(-46.11) - 5(0)$$

$$= -1169.54 \text{ kJ pour 4 moles de NH}_3 \quad \Delta H_r = \frac{-1169.54}{4} = -292.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = 4\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) + 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) - 4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - 5\Delta G_f^\circ(\text{O}_2)$$

$$= 4(86.55) + 6(-237.13) - 4(-16.45) - 5(0)$$

$$= -1010.78 \text{ kJ pour 4 moles de NH}_3 \quad \Delta G_r = \frac{-1010.78}{4} = -252.695 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T = \frac{[-252.695 - (-292.4)]}{298} = \frac{39.705}{298} = 133.23 \frac{\text{J mol}}{\text{K}}$$

b) Est-ce que la réaction est spontanée ? Sous quelles conditions ?

2 $\Delta \bar{G} < 0$ \therefore la réaction est spontanée, mais seulement si les substances sont tous dans leurs états standards.

c) Si $\left\{ \begin{array}{l} P_{NO} = 2 \text{ atm} \\ P_{O_2} = 1 \text{ atm} \\ P_{NH_3} = 10 \text{ atm} \end{array} \right\}$ est-ce que la réaction est spontanée ?

5

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln Q \\ &= -1010780 + 8.31 \times 298 \ln \left(\frac{P_{NO_2}^4 \times 1}{P_{NH_3}^4 P_{O_2}^5} \right) \quad \left| \begin{array}{l} H_2O \text{ est liquide} \\ [H_2O] = \text{constante,} \\ \text{n'apparaît jamais dans} \\ \text{l'expression pour } K_{eq} \\ \text{ou } Q \end{array} \right. \\ &= -1010780 + 8.31 \times 298 \ln \left(\frac{2^4}{10^4 \times 1^5} \right) \\ &= -1010780 + 15942 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -994838 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -994.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &< 0 \end{aligned}$$

\therefore spontanée vers le droit

8a) En ajoutant 5.0 g de NH_4NO_3 dans 100 mL de H_2O la température diminue par 3.5°C . Supposer que \bar{C}_p de la solution est la même que celle de H_2O pure ($1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) et calculer la chaleur molaire de solution de NH_4NO_3

$$q_P = m \bar{C}_p \Delta T = (105 \text{ g}) (1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) (-3.5^\circ\text{C}) \text{ perdue par le système}$$

$$= -368 \text{ cal}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 2 \times 14 + 4 \times 1 + 3 \times 16 = 80 \text{ g mol}^{-1}$$

4 $n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{5.0 \text{ g}}{80 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0625 \text{ mol}$

$$\bar{q}_P = \frac{-368 \text{ cal}}{0.0625 \text{ mol}} = -5888 \text{ cal mol}^{-1} \text{ perdue par le système}$$

La réaction absorbée $\Delta \bar{H}_{\text{Solution}} = 5888 \text{ cal mol}^{-1}$

b) Pourquoi est-ce que ce processus est endothermique?

|La chaleur de dissociation| > |la chaleur de solvatation des ions|

2

c) BONUS Est-ce que $\Delta \bar{S}$ pour ce processus (en somme) est > 0 ou < 0 ?

Donner votre raisonnement.

$$\Delta \bar{S} = \Delta \bar{S}_{\text{dissociation}} + \Delta \bar{S}_{\text{solvatation}} + \Delta \bar{S}_{\text{mélange}}$$

> 0

< 0

> 0

mais apparemment n'a pas de grand effet

\therefore Probablement > 0

spontané $\Rightarrow \Delta \bar{G} < 0$

Mais $\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$

$$\therefore (\Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}) < 0$$

$$\therefore T \Delta \bar{S} > \Delta \bar{H}$$

\uparrow
 > 0

$\therefore \Delta \bar{S} > 0$

ou

Données

$$pV = nRT$$

$$R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$w = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$w = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta \bar{S} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta \bar{S} = \int \frac{\bar{C}_p}{T} dt$$

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

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

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

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

$$\Delta \bar{S}_2 = \Delta \bar{S}_1 + \Delta \int \frac{\bar{C}_p}{T} dt$$

$$G = H - TS$$

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

$$m_{\text{He}} = 4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{C}} = 12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{O}} = 16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{H}} = 1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{N}} = 14 \text{ g mol}^{-1}$$