

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

L'usage des calculatrices n'est pas autorisé

1) Donner la définition de l'enthalpie molaire partielle d'un constituant A_i dans un mélange :

$$H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Donner son unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Est-ce une grandeur intensive ou extensive ? **intensive**

Répondre par oui ou par non :

Dans un mélange de **gaz parfaits** :

- H_i dépend de la température : **oui**
- H_i dépend de la pression : **non**
- H_i dépend de la composition du mélange : **non**

Dans un mélange de **gaz réels** :

- H_i dépend de la température : **oui**
- H_i dépend de la pression : **oui (faiblement)**
- H_i dépend de la composition du mélange : **oui (faiblement)**

Soit la réaction **exothermique** en phase gazeuse notée (R) : $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$

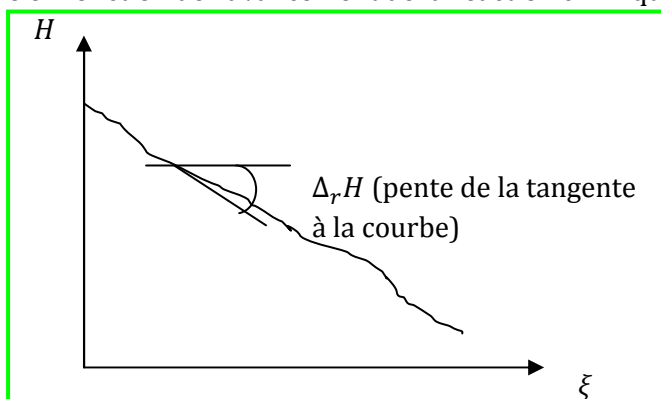
$\Delta_r H$ désigne l'enthalpie de la réaction (R).

2) Quelle est la définition de l'opérateur Δ_r ? $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T}$

3) Exprimer $\Delta_r H$ comme combinaison linéaire des enthalpies molaires des différents constituants gazeux :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot H_i = H_{\text{CH}_3\text{Br}} + H_{\text{HBr}} - H_{\text{CH}_4} - H_{\text{Br}_2}$$

4) La réaction est menée dans un réacteur thermostaté isobare. Donner l'allure de la courbe $H = f(\xi)$ (enthalpie du système en fonction de l'avancement de la réaction chimique).



Faire apparaître sur ce graphe la grandeur $\Delta_r H$.

$\Delta_r H$ est-elle constante, approximativement constante, ou peut-elle varier fortement pendant la transformation ? Justifier la réponse.

$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot H_i$ est approximativement constante, car pendant la transformation, la composition du système change mais les enthalpies molaires des gaz dépendent très peu de la composition.

La courbe $H = f(\xi)$ précédente est donc très proche d'une droite.

5) Quel est l'intérêt de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ par rapport à $\Delta_r H$?

L'enthalpie **standard** de réaction $\Delta_r H^0$ ne dépend que de la température. C'est donc parfaitement une constante lors d'une transformation isotherme, et on peut ainsi reporter sa valeur dans une table de données chimiques.

Pour une transformation entre gaz réels, $\Delta_r H$ reste peu différent de $\Delta_r H^0$.

6) On trouve dans les tables, à 25°C, les enthalpies standard de formation suivantes (tous les constituants sont gazeux) :

$$\Delta_f H^0(\text{Br}_2) = +31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{Br}) = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_f H^0(\text{CH}_4) = -74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_f H^0(\text{HBr}) = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Écrire la réaction de formation de $\text{Br}_{2(\text{g})}$ à 25°C : $\text{Br}_{2(\ell)} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{g})}$, car l'état standard de référence du dibrome à 25°C est le dibrome liquide.
- Quel autre nom peut porter cette réaction ? Quel autre nom porte alors la grandeur $\Delta_f H^0(\text{Br}_{2(\text{g})})$?
C'est une réaction de vaporisation : $\Delta_f H^0(\text{Br}_{2(\text{g})})$ est aussi l'enthalpie standard de vaporisation du dibrome, que l'on pourrait noter $\Delta_{vap} H^0(\text{Br}_{2(\text{g})})$
- Pour calculer $\Delta_r H^0$ de la réaction (R) à partir des $\Delta_f H^0$ ci-dessus, on utilise la loi de Hess
- Calculer $\Delta_r H^0$ de la réaction (R) et commenter son signe.
$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{Br}) + \Delta_f H^0(\text{HBr}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4) - \Delta_f H^0(\text{Br}_2) = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^0 < 0$, ce qui confirme bien que la réaction est exothermique.