

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

L'usage des calculatrices n'est pas autorisé

On considère un système comportant uniquement une phase gazeuse, où plusieurs constituants A_i sont mélangés.

On note H l'enthalpie du système et C_p sa capacité calorifique à pression constante.

1) Quelle est la définition d'une phase ?

Une phase est une zone de l'espace où toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

2) Quelle est la définition de la capacité calorifique C_p d'un système à partir de H ?

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

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

Est-ce une grandeur intensive ou extensive ? extensive

À partir de C_p , comment définit-on la capacité calorifique molaire de chaque constituant du système ?

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

Donner une valeur approchée de la valeur de C_{pi} d'un gaz parfait diatomique à température ambiante :

$$C_{pi} \approx \frac{7}{2} R, \text{ soit environ } 29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit la réaction **exothermique** en phase gazeuse, à 298 K, notée (R) : $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$

$\Delta_r H_{298}^0$ désigne l'enthalpie standard de la réaction (R) à 298 K.

3) Décrire l'état standard du gaz dibrome à 298 K

C'est le gaz parfait Br_2 pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température, ici 298 K.

4) La valeur absolue de $\Delta_r H_{298}^0$ est de $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quel est son signe ? négatif (car réaction exothermique)

5) Calculer la quantité de chaleur approximativement libérée par la réaction (R) lorsqu'elle avance de $\xi = 3 \text{ mol}$, dans des conditions isobares et isothermes.

Les conditions sont isobares, donc $Q = \Delta H$.

En assimilant enthalpie et enthalpie standard du système, on trouve : $Q \approx \Delta H^0 = \Delta_r H^0 \times \xi = 90 \text{ kJ}$.

Pourquoi n'est-ce qu'une valeur « approximative » ?

Car on a assimilé enthalpie et enthalpie standard (qui sont très proches, notamment pour les gaz).

En toute rigueur, $Q = \Delta H = \int_0^{\xi} \Delta_r H \cdot d\xi$, où $\Delta_r H$ n'est pas parfaitement constante.

6) Énoncer la loi de Kirchhoff permettant de calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_{1000}^0$ de (R) à 1000 K à partir de $\Delta_r H_{298}^0$ et de chacune des capacités calorifiques molaires standard des constituants de la réaction.

$$\Delta_r H_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \left(C_{p, \text{CH}_3\text{Br}}^0 + C_{p, \text{HBr}}^0 - C_{p, \text{CH}_4}^0 - C_{p, \text{Br}_2}^0 \right) \cdot dT$$