

EXAMEN FINAL

(9h00-11h00)

Attention! Justifiez vos réponses.

Questions à choix de réponse avec justification (20 pts)

1. Quelqu'un vous pose la question suivante : «Si j'ai un échantillon de gaz à une température donnée constante, inférieure à la température critique, je peux diminuer la pression à presque zéro en augmentant le volume de plus en plus. Peut-on réduire le volume du gaz à zéro en augmentant de plus en plus la pression? (bonne réponse 2 pts; bonne justification 6 pts)

a. Oui

b. Non

Justification :

Au fur et à mesure que la pression diminue à température constante, la distance entre les molécules diminue et la force d'attraction entre les molécules augmente, et à des pressions suffisamment élevées, le gaz se condense et se transforme en liquide. La compressibilité d'un liquide est très petite à cause de l'importance des forces de répulsion.

2. Quand la pression d'une masse fixe de gaz passe de 0,50 à 100 bar à température constante, son volume passe de 2,0 litres à 13 millilitres. Pour quelle raison son comportement n'est pas celui d'un gaz parfait ? *Indice : calculez le facteur de compressibilité Z avant de répondre à la question.* (bonne réponse 2 pts; bonne justification 10 pts)

a. La vitesse moyenne des molécules a augmenté

b. Le volume occupé par les molécules qui composent le gaz est une fraction non négligeable du volume du contenant à la pression de 100 bar.

c. La force d'attraction entre les molécules de ce gaz est significative à 100 bar

d. Les molécules du gaz se sont unies par groupe de deux (dimériser) à la pression de 100 bar.

Justification :

On vérifie si la déviation par rapport à l'équation des gaz parfaits est positive ou négative (Valeur de Z) :

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

$$\left. \begin{array}{l} p_i V_i = nRT \\ p_f V_f = nRT \end{array} \right\} p_i V_i = p_f V_f ?$$

à 0,5 atm : 1,0 L.bar

à 100 atm : 1,3 L.bar au lieu de 1,0 L.bar, Le volume occupé est plus grand que celui occupé par un gaz parfait. Les forces de répulsion sont dominantes à cette

pression. Le volume occupé par les molécules du gaz est une fraction importante du volume du contenant.

Exercice 1 (21 pts)

Une ampoule rigide fermée contient 0,0100 mole d'hélium gazeux inerte et un échantillon de chlorure d'ammonium blanc solide, NH_4Cl . Supposons que le volume du solide est négligeable par rapport au volume de l'ampoule. Initialement, le tout se trouve à la température de 27,00 °C. La pression de l'hélium est alors égale à 15,20 kPa. L'ampoule est chauffée à 327,00 °C. Tout le NH_4Cl se décompose selon l'équation



À la fin, le système est formé d'un mélange de 3 gaz (Ne, NH_3 et HCl). La pression totale finale (après la décomposition complète du solide) est de 121,06 kPa et sa température de 327,00 °C. Supposez que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

- a) Déterminer le volume de l'ampoule. (5,5 pts)

$$V = \frac{n_{\text{He}} RT_i}{P_{\text{He},i}}$$

- b) Déterminer la pression partielle de chacun des composants du système à l'état final (T = 327,00 °C, p = 121,06 kPa). (9 pts)

$$P_{\text{total}} = P_{\text{Ne}} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}}$$

On peut calculer la pression finale de l'hélium puisque le nombre de moles et le volume

restent constants : $P_{\text{Ne}} = P_{\text{Ne},i} \cdot \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = 30,4 \text{ kPa}$

Comme le rapport molaire entre les deux autres gaz est 1:1, leurs pressions partielles doivent être égales : $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}}$. Il suffit de calculer une des pressions partielles pour connaître l'autre.

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{total}} - P_{\text{Ne}}}{2}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{121,06 - 30,4}{2} = 45,33 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 45,33 \text{ kPa}; \quad P_{\text{Ne}} = 30,40 \text{ kPa}$$

- c) Combien de grammes de NH_4Cl solide se trouvaient initialement dans l'ampoule? (6,5 pts)

Si on détermine le nombre de moles d'un des produits de la réaction, on a le nombre de

moles du NH_4Cl solide :

$$n_{\text{HCl}} = \frac{p_{\text{HCl}}V}{RT_f} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0149 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}}M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,798 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 2 (9 x 3 pts = 27, bonne réponse 1 pts; bonne justification 2 pts)

À l'aide du diagramme des phases du méthane (CH_4) donné à la figure 2, répondez aux questions suivantes en justifiant vos réponses par mots ou graphiquement:

1. Quelles sont la température et la pression du point triple du méthane? $T = -183^\circ\text{C}$,
 $p = 10 \text{ kPa}$.
2. Quelle est la température d'ébullition normale du méthane? $-163,7^\circ\text{C}$
3. À quelle température le méthane se sublime-t-il lorsqu'il est soumis à une pression de 6,0 kPa? $-186,5^\circ\text{C}$
4. À quelle température peut-on observer l'équilibre $\text{CH}_4(l) \rightleftharpoons \text{CH}_4(g)$ sous une pression de 79 kPa? -165°C
5. Quelle est la température de fusion du méthane lorsqu'il est soumis à la pression de 61,0 kPa? -183°C
6. Comment varie la température de fusion en fonction de la pression? *Sa variation est nulle.*
7. Au-dessous de quelle température est-il impossible d'obtenir du méthane à l'état liquide? -183°C
8. Au-dessous de quelle pression le méthane est-il gazeux à la température de -173°C ? 32 kPa .
9. À la température de -180°C et à la pression de 50 kPa quelle des phases du méthane a l'enthalpie libre la plus basse? *La phase liquide*

Exercice 3 (4 x 8 = 32 pts)

Considérez la transformation du soufre rhombique en soufre monoclinique :



Note : on suppose $\Delta_{tr}C_{p,m} = [C_{p,m}(S_{\text{monoclinique}}) - C_{p,m}(S_{\text{rhombique}})]$ est négligeable.

- a) Laquelle des formes cristallines du soufre, rhombique ou monoclinique, est la plus stable à la température de 25°C et à la pression standard? *On détermine l'enthalpie libre de la transformation (données dans le tableau)*

- b) Peut-on favoriser la transformation directe (1) en augmentant la pression? **Non, parce que le volume molaire monoclinique est supérieur à celui du rhombique (tableau).**
- c) Peut-on favoriser la transformation directe (1) en augmentant la température? **Oui, parce que le monoclinique a une entropie supérieure à celle du rhombique (tableau)**
- d) À la pression de 1 bar, quelle est la température à laquelle les deux formes cristallines peuvent coexister en équilibre?

Réponse : $T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$

Données :

Masse molaire : $M_s = 32,065 \text{ g/mol}$

	Enthalpie standard de formation à 25°C $H_{f,298}^0$ (kJ/mol)	Enthalpie libre standard de formation à 25°C $G_{f,298}^0$ (kJ/mol)	Entropie standard de formation à 25°C $S_{f,298}^0$ (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	Masse volumique $\rho = m/V$ (g/cm ³)
$S_{\text{rhombique}}$	0	0	31,8	2,070
$S_{\text{monoclinique}}$	0,33	0,1	32,6	1,957

Bonnes Fêtes et bon repos!

Annexe 1 : exercice 2

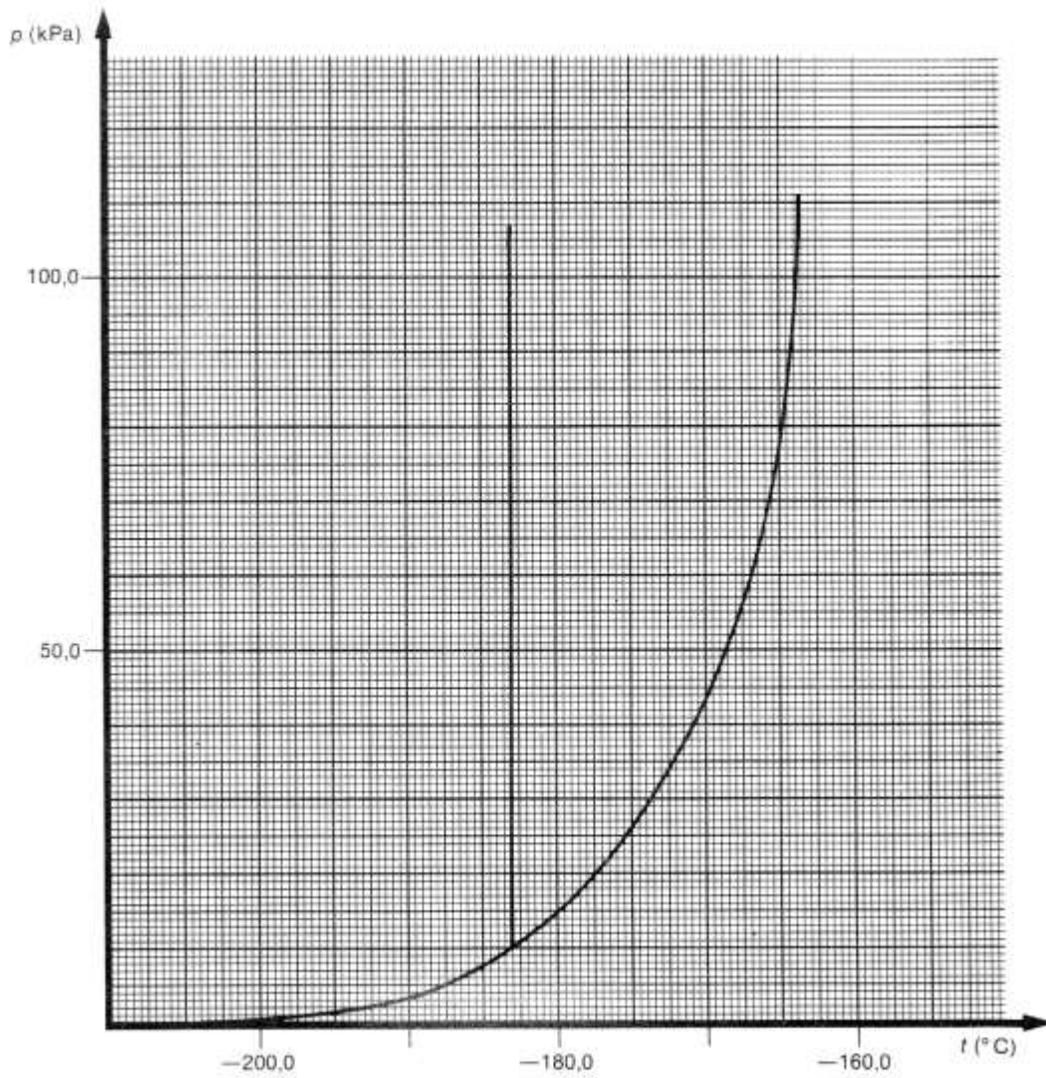


Figure 2 : Diagramme de phases du méthane, CH₄ (exercice 2)

Annexe 2 : Formules

$$dU = \delta Q + \delta W ; \quad \delta W = -p_{ext}dV ; \quad \delta Q_{rev} = dU + pdV$$

$$dH = \delta Q + Vdp_{ext} ; \quad H = U + p_{ext}V ; \quad \delta Q_{rev} = dH - Vdp$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} ; \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{échangée}} + \left(\frac{\delta Q'}{T} \right)_{\text{créé}} = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créé}} ;$$

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{env}$$

$$dU \leq TdS + \delta W ; \quad dH \leq TdS + Vdp$$

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; C_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ; \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

Masse = (nombre de moles) × (Masse molaire) : $m = nM$

Gaz parfaits :

Gaz parfait monoatomique : $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

Gaz parfait diatomique : $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

Relation de Mayer : $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

$$dU = nC_{v,m}dT ; \quad dH = nC_{p,m}dT$$

$$pV = nRT$$

$$pV^\gamma = cste ; \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = cste ; \quad TV^{\gamma-1} = cste ; \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

$$R = 8,314 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Mélange de gaz parfaits

$$\chi_i = \frac{n_i}{n}, \quad n = \sum_i n_i \quad f_i = \frac{m_i}{m}, \quad m = \sum_i m_i$$

$$p = \sum_i p_i; \quad V = \sum_i V_i$$

$$\sum_{i=1}^N f_i = 1; \quad \sum_{i=1}^N \chi_i = 1$$

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^N \chi_i M_i$$

$$p = \sum_{i=1}^N p_i(T, V); \quad V = \sum_{i=1}^N V_i(T, p)$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

$$U = \sum_{i=1}^N U_i; H = \sum_{i=1}^N H_i; F = \sum_{i=1}^N F_i; \dots$$

$$\Delta U = \sum_{i=1}^N \Delta U_i; \Delta H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i; \Delta F = \sum_{i=1}^N \Delta F_i; \dots$$

$$\bar{C}_{mol,v} = \sum_{i=1}^N \chi_i C_{mol,v,i}$$

$$\bar{C}_{mol,p} = \sum_{i=1}^N \chi_i C_{mol,p,i}$$

$$\Delta S_i = n_i C_{m,p,i} \ln \frac{T_{finale,i}}{T_{initiale,i}} - n_i R \ln \frac{P_{finale,i}}{P_{initiale,i}}$$

Air atmosphérique

$$p = p_d + e$$

$$m = m_d + m_v$$

$$eV_v = n_v RT = n_v M_v \frac{R_v}{M_v} T$$

$$eV_v = m_v R_v T$$

$$e v_v = R_v T$$

$$r = \frac{m_v}{m_d}$$

$$r = \varepsilon \frac{e}{p_d} = \varepsilon \frac{e}{p - e}, \quad \varepsilon = \frac{R_d}{R_v} = 0,622$$

$$q = \frac{m_v}{m}$$

$$r = \frac{q}{1 - q}, \quad q = \frac{r}{r + 1}$$

$$U = \frac{e}{e_s(T)}; \quad HR(\%) = 100 \times U = 100 \frac{e}{e_s(T)}; \quad HR(\%) = 100 \frac{e}{e_s(T)} \cong 100 \frac{r}{r_s},$$

$$r_s = \varepsilon \frac{e_s}{p - e_s}$$

$$p_d V = m_d R_d T; \quad eV = m_v R_v T; \quad R_m = R_d (1 + 0,608q)$$

$$p = \rho T R_d (1 + 0,608q) \cong \rho T R_d (1 + 0,608r)$$

$$T_v = T (1 + 0,608q) \cong T (1 + 0,608r)$$

$$p = \rho T_v R_d$$

$$R_m = \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m} = (1 + 0,608q) R_d \cong R_d$$

$$c_{pm} = \frac{m_d c_{pd} + m_v c_{pv}}{m} = (1 + 0,87q) c_{pd} \cong c_{pd}$$

$$c_{vm} = \frac{m_d c_{vd} + m_v c_{vv}}{m} = (1 + 0,97q) c_{vd} \cong c_{vd}$$

$$c_{pd} = 1005 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_{pv} = 1870 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_{vd} = 717 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_{vv} = 1410 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Gaz réels

$$Z = \frac{V_m}{V_{m,GazParfait}} = \frac{V_m p}{RT}$$

$$Z = A + \frac{B_1}{V_m} + \frac{B_2}{V_m^2} + \dots$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, v_r = \frac{V}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$Z_c = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c}$$

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$dU(T, V) = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$dH(T, p) = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$(C_p - C_v) = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$h_{2m} - h_{1m} = (h_{2m} - h_{1m})_{GP} - RT_c (Z_{h2} - Z_{h1})$$

$$u_{m2} - u_{m1} = (h_{2m} - h_{1m}) - R(Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

$$s_{m2} - s_{m1} = (s_{m2} - s_{m1})_{GP} - R(Z_{s2} - Z_{s1})$$

Thermochimie et changements de phase

Énergie interne :

$$U_{\text{produits}} = \sum_{(\text{produits})} \nu_i U_{\text{mol},i} ; U_{\text{réactifs}} = \sum_{(\text{réactifs})} \nu_j U_{\text{mol},j}$$

$$\Delta_r U = U_{\text{produits}} - U_{\text{réactifs}}$$

Enthalpie :

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$H_{\text{produits}} = \sum_{(\text{produits})} \nu_i H_{\text{mol},i} ; H_{\text{réactifs}} = \sum_{(\text{réactifs})} \nu_j H_{\text{mol},j}$$

$$\Delta_r H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H)_p = \frac{\partial}{\partial T}(H_B)_p - \frac{\partial}{\partial T}(H_A)_p = (C_p)_B - (C_p)_A = \Delta C_p$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T') dT'$$

$$\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^T C_p dT + \nu L_{\text{ch-phase}}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 = H_{298}^0 - \sum_{\text{éléments}} H_{298,\text{éléments}}^0$$

$$\Delta_r H_{T_1}^0 = \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT + \sum_i \nu_i L_{i,\text{ch-phase}} - \sum_j \nu_j L_{j,\text{ch-phase}}$$

Entropie

$$S(T) = \int_0^{T_f} C_{p,s} \ln T + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_f}^{T_e} C_{p,l} \ln T + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_e}^T C_{p,g} \ln T$$

$$\Delta_r S^0 = \sum S_{\text{produits}}^0 - \sum S_{\text{réactifs}}^0$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \left[\sum_i \frac{\nu_i L_{i, ch-phase}}{T_{i, ch-phase}} - \sum_j \frac{\nu_j L_{j, ch-phase}}{T_{j, ch-phase}} \right]$$

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{i, p, m}(\text{produits}) - \sum_j \nu_j C_{j, p, m}(\text{réactifs})$$

Enthalpie libre

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G_{f, T}^0(\text{produits}) - \sum G_{f, T}^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Réactions où les réactifs et les produits sont solides et/ou liquides (pas de présence de gaz):

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{298}^0 \times (T - T_0) + \Delta_r V \times (p - p_0), p_0 = 1 \text{ bar}$$

ou

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r H_{T_0}^0 - T \times \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r V \times (p - p_0)$$

Quand il y a des gaz :

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_p, \quad Q_p = \frac{p_H^h p_I^i \dots}{p_A^a p_B^b \dots}, \text{ où les pressions sont en bar}$$

$$Q_p = \left(\frac{\prod_i \frac{p_i^{n_i}}{p_0^{n_i}}}{\prod_j \frac{p_j^{n_j}}{p_0^{n_j}}} \right);$$

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b}$$

$$\ln\left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}}\right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Changements de phase (substance pure, n = 1)

$$v = n + 2 - \phi$$

$$dG_T^p = [\mu_{i,b} - \mu_{i,a}] dn_i$$

$$dG_T^p = [G_{im,b} - G_{im,a}] dn_i$$

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m},$$

p_e = pression d'équilibre aussi connue sous le nom de pression de saturation et représentée par p_s

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{v,m} - V_{l,m})} \cong \frac{L_{v,m}}{TV_{v,m}};$$

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{T(V_{v,m} - V_{s,m})} \cong \frac{L_{sub,m}}{TV_{v,m}};$$

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{v,m} - V_{s,m})}$$