

DEVOIR DE CONTROLE N°2 – CHIMIE GENERALE

PC.1 - 2018 / 2019 – I.P.E.I. SFAX

22 FEVRIER 2019

1h 30 min

- * L'usage de la calculatrice est autorisé.
- * L'énoncé de cette épreuve comporte 2 pages.
- * Le barème tiendra compte de la qualité de rédaction de la copie.
- * La numérotation des questions doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.

EXERCICE:

Le sulfure de magnésium MgS est un cristal ionique.

- 1- Définir l'énergie réticulaire.
- 2- Sachant que le magnésium et le soufre sont des solides monoatomiques dans les conditions standard, établir un cycle de Born-Haber.
- 3- En déduire l'énergie réticulaire du cristal MgS .

Données : $\Delta_f H^\circ (\text{MgS})_{(sd)} = -346 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{Mg}) = 147,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{S}) = 278,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ionisation du magnésium: $\text{Mg}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(g)} + 2e^-$ $\Delta_i H^\circ = 2188,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Attachement du soufre: $\text{S}_{(g)} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}_{(g)}$ $\Delta_a H^\circ = 610,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

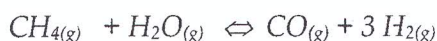
PROBLEME:

Données:

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Composés	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CH}_4_{(g)}$
$\Delta_f G^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-137,2	-228,6	-50,3
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-110,5	-241,8	-74,4

Le di-hydrogène peut être produit à partir d'un hydrocarbure très courant : le méthane. L'équation de la réaction mise en jeu est :



1. Définir la grandeur de formation $\Delta_f H^\circ$. Quelle est sa valeur pour $\text{H}_2_{(g)}$? Expliquer.
2. Calculer à 298 K les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ associées à cette équation de production de di-hydrogène. Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$?

3. Donner la relation qui montre l'évolution de la constante d'équilibre K° en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et de la température. Qu'appelle-t-on cette relation ?
4. Etablir la relation entre la constante d'équilibre relative aux pressions K_p et celle relatives aux fractions molaires K_x .
5. Dans un système fermé, étudier l'influence :
 - a. d'une augmentation de la température à pression constante,
 - b. et d'une augmentation de la pression à température constante.

On justifiera soigneusement les réponses.
6. Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante, C_p° des réactifs et des produits de la réaction pour que $\Delta_r H^\circ$ soit indépendante de la température (établir le cycle approprié).
7. La réaction est réalisée à la température de 1223 K et sous une pression constante $P = 10$ bar. Dans toute la suite, on se placera dans l'approximation : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température.
Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à 1223 K.
8. On part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O : n_0 moles de CH_4 et n_0 moles de H_2O . Le taux de conversion α du méthane est la proportion de méthane transformé à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_{\text{eq}}(\text{CH}_4)}{n_0}$$

Déterminer la valeur de α .

9. Calculer les pressions partielles (toujours en partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O).
10. L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et volume constantes, d'une petite quantité d'eau gazeux.
 - a. Discuter, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre. Enoncer la loi de Le Chatelier correspondant.
 - b. Cette loi est-elle toujours valable si on ajoute $\text{H}_{2(g)}$ au lieu de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Expliquer.
11. A des températures et des pressions basses, l'eau peut subir une sublimation.
 - a. Définir le potentiel chimique d'un corps pur.
 - b. Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques standard de l'eau à l'état solide $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(sd)})$ et de l'eau à l'état gazeux $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ à l'équilibre ?