

Documents = 1 feuille A4 RV

Durée = 2 H

1 Chaleurs de réactions \implies 3 pts

Le soufre et le chlore sont deux éléments chimiques appartenant à deux groupes adjacents dans le tableau périodique, Ils réagissent avec l'hydrogène pour former respectivement le sulfure d'hydrogène et le chlorure d'hydrogène. Les états standards du chlore et du soufre sont $Cl_{2(gaz)}$ et $S_{(solide)}$. Les données thermodynamiques relatives à ces éléments sont dans la Table-1 ci-dessous.

Considérons les deux réactions suivantes,

Réaction hétérogène.



Réaction homogène en milieu gazeux.



1. Calculer la valeur de la variation d'enthalpie ΔH_{298}^o pour chacune de ces réactions
2. Calculer la valeur de la variation d'enthalpie ΔH_T^o pour chacune de ces réactions.
3. Ces Réactions sont-elles endo- ou exo-thermiques. Ce caractère est-il invariable quand la température change ?

TABLE 1 – Données Thermodynamiques

Élément	$H_2S_{(gaz)}$	$HCl_{(gaz)}$	$Cl_{2(gaz)}$	$S_{2(gaz)}$	$S_{(sol)}$
$C_p(cal.mol^{-1}.K^{-1})$	7.20	6.70	8.28	8.58	3.63
$\Delta H_{298}^o(cal.mol^{-1})$	-4770	-22063	0.00	31020	0.00
$\Delta G_{298}^o(cal.mol^{-1})$	-7850	-22778	0.00	19360	0.00

2 Équilibres chimiques \implies 7 pts

On souhaite déterminer les états d'équilibre de la réaction (1) en fonction de la température. Toutes les données thermodynamiques nécessaires sont disponibles dans le Tableau-1. Afin de faciliter l'étude on suppose que ΔC_p est négligeable.

1. Calculer l'enthalpie libre de la réaction (1) en fonction de la température.
2. En supposant que la réaction (1) atteint son état d'équilibre à chaque température, donner l'expression de $\ln K$ en fonction de la température, et déterminer la température d'inversion de la réaction.
3. Dans quel domaine de température cette réaction doit-elle être réalisée pour former du sulfure d'hydrogène ?

Les conditions initiales dans lesquelles cette réaction est effectuée sont les suivantes.

$$| H_2S = 3moles | Cl_2 = 3moles | HCl = 2moles | S = 25moles |$$

- 4 Compléter le tableau d'avancement en indiquant le nombre de mole de chaque constituant en fonction de l'avancement de la réaction α . La pression est-elle un facteur d'équilibre ?
- 5 Exprimer la constante d'équilibre $K(\alpha, P)$ en fonction de α et de la pression si c'est un facteur d'équilibre.
- 6 Résoudre l'équation $K(T) = K(\alpha, P)$ et en déduire $\alpha(T)$ pour $P = 5atm$
- 7 Tracer la courbe $\alpha(T)$ pour $P = 5atm$ dans le domaine de température $[0, 500]$. La réaction (1) peut-elle être utilisée pour produire du chlore Cl_2 dans le domaine de température étudié ?

3 Carburant pour chalumeau \implies 5 pts

On cherche à déterminer le meilleur carburant pour chalumeau parmi les hydrocarbures suivants : l'éthane C_2H_6 , l'éthylène C_2H_4 et l'acétylène C_2H_2 . On entend par meilleur carburant celui qui permettra d'atteindre la température de flamme la plus élevée.

En considérant que la réaction de combustion avec l'oxygène s'effectue dans des proportions stœchiométriques, et que le produit de la réaction se compose de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

1. écrire la réaction de combustion d'une mole de chacun de ces hydrocarbure.
2. Donner l'expression de l'enthalpie ΔH_T^o à la température maximale (= température de flamme).

3. Sachant que la somme pondérée des capacités calorifiques des produits de la réaction, qu'on notera ΣC_p se met sous la forme $a + bT$. Calculer ΣC_p pour chacune de ces réactions.
4. Résoudre l'équation $\Delta H_T^o = 0$ dans le cas général et établir l'expression de T (température de flamme) en fonction de : $a, b, \Delta H_{298}^o$
5. Calculer la température de flamme T correspondant à la combustion des 3 hydrocarbures et indiquer celui qu'il faudra utiliser dans le chalumeau.

TABLE 2 – Combustion des hydrocarbures

Hydrocarbure	Enthalpie molaire de combustion ΔH_{298}^o
$\rightarrow C_2H_6$	-341 261
$\rightarrow C_2H_4$	-316 195
$\rightarrow C_2H_2$	-300 096
Produit	Capacité calorifique molaire C_p
H_2O_{vap}	$8.22 + 0.00015 T$
CO_2	$10.34 + 0.00274 T$

4 vapeur saturante de l'eau \implies 5 pts

Le tableau suivant donne les valeurs de la pression saturante de l'eau en *mmHg* au dessus de l'eau liquide dans l'intervalle de températures $[0 - 100]$ °C. Elles correspondent à l'équilibre



T	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90	95	100
P	4.579	6.543	9.209	12.788	17.535	23.756	31.824	42.175	55.324	92.51	149.38	233.7	355.1	525.76	633.9	760

On rappelle que *1atm* correspond à *760 mmHg*.

1. Tracer $\ln(P)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. *P en atm et T en K* et démontrer en vous servant des fonctions statistiques de votre calculatrice que la pression et la température sont liées par une loi du type $\ln(P) = a + \frac{b}{T}$.

Clausius Clapeyron a établi une relation qui porte son nom

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad (4)$$

Cette relation relie la pression de la vapeur saturante d'une substance au dessus de la même substance qu'elle soit liquide ou solide. ΔH désigne la chaleur latente de transformation de la substance à partir de l'état liquide ou solide vers l'état gazeux.

- 2 Démontrer qu'il est possible d'établir la relation de Clapeyron (4) en partant de la loi de Van't Hoff.
- 3 Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (3).
- 4 Établir une relation entre la constante d'équilibre et la pression totale.
- 5 En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (3) en fonction de T et les valeurs de ΔH_{298}° et ΔS_{298}° .