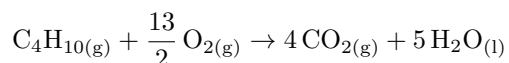


## Thermochimie

---

I ■ On étudie la réaction de combustion du butane à  $T = 298 \text{ K}$  :



À l'aide des données thermodynamiques suivantes, déterminer la variation d'enthalpie standard de cette réaction. Détailler avec précision chaque étape du cycle thermodynamique formé, ainsi que l'état et la température de chaque composé. Les données sont à 298 K, sauf mention contraire.

Enthalpie standard de formation en  $\text{kJ mol}^{-1}$  :

$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})}$  :  $-126$ .

Enthalpies standard de liaison en  $\text{kJ mol}^{-1}$  :

$\text{O} = \text{O}$  : 497     $\text{C} = \text{O}$  : 743     $\text{H} - \text{H}$  : 435     $\text{O} - \text{H}$  : 463.

Enthalpies standard de changement d'état, en  $\text{kJ mol}^{-1}$  :

$\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C, gr}) = 718$  à 298 K,  $\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}) = 40,7$  à 373 K.

Capacités calorifiques standard à pression constante, en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  :

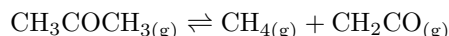
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  : 75,3     $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  : 33,6.

*(tiré de l'examen de la deuxième session de juin 2009)*

## Équilibres chimiques

---

II ■ On étudie la réaction suivante en phase gazeuse, à la pression de 1 bar :

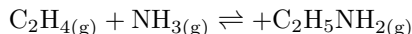


À 600 K, la fraction d'acétone dissocié à l'équilibre est  $\alpha = 0,37$ .

a) Calculer à l'équilibre les fractions molaires  $x_i$ . En déduire les pressions partielles  $p_i$  ainsi que les constantes d'équilibre  $K_p$  et  $K_x$ .

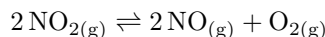
b) On introduit une mole de gaz inerte par mole initiale d'acétone. Quelle est la composition (en fraction molaire) du système à l'équilibre ?

III ■ La constante d'équilibre à 500 K de la réaction



est  $K_p(500 \text{ K}) = 0,55$ . Dans un récipient indéformable dont le volume est égal à 10 L, on introduit 3,0 moles d'éthylène et 2,0 moles d'ammoniac à la température constante de 500 K. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ? Calculer le rendement de la réaction.

IV ■ On étudie l'équilibre suivant :



À 800 K et sous une pression de 1 bar, le taux de dissociation  $\alpha$  de  $\text{NO}_2$  est égal à 0,55. Pour obtenir une dissociation de 90 %, sous une pression de 1 bar, faut-il opérer à une température inférieure ou supérieure à 800 K? Pourquoi? Calculer cette température.

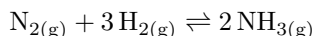
Données :  $K_p(800 \text{ K}) = 0,32$  et  $\Delta_r H^\circ = 121,49 \text{ kJ mol}^{-1}$  (considérée indépendante de la température)

V ■ L'énergie de Gibbs standard de réaction pour la décomposition  $\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$  est de  $118,08 \text{ kJ mol}^{-1}$  à 2300 K. Quel est le degré de dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  à cette température sous 1,00 bar?

VI ■ De l'acide acétique a été évaporé dans un récipient de volume  $21,45 \text{ cm}^3$  à 437 K et sous une pression de 764,3 Torr, puis le récipient a été scellé. La masse d'acide présent dans le récipient scellé était de 0,0519 g. La même expérience a été refaite avec le même récipient mais à 471 K, et on a trouvé 0,0380 g d'acide acétique. Calculer la constante d'équilibre de dimérisation à cette dernière température. Calculer ensuite l'enthalpie de vaporisation de l'acide acétique.

VII ■ *Examen terminal, session de Mai 2011 : durée conseillée 1 h 10 min*

Soit la réaction suivante :



On donne ci-dessous la constante d'équilibre  $K_p$  de la réaction de la synthèse de l'ammoniac en fonction de la température  $T$  exprimée en Kelvin

$$\ln K_p = -5,47 \ln T + \frac{9463}{T} + 12,69$$

1) Donner l'expression de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de la température. En déduire l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac à 298 K. Calculer l'enthalpie de la liaison N – H dans  $\text{NH}_3$  sachant que les enthalpies des liaisons H – H dans  $\text{H}_2$  et  $\text{N} \equiv \text{N}$  dans  $\text{N}_2$  sont respectivement égales à 436,1 et 945,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  à 298 K.

2) Calculer la capacité calorifique standard à pression constante du diazote.

3) Calculer l'enthalpie libre standard de formation de l'ammoniac à 298 K. En déduire l'entropie absolue standard molaire  $S^\circ(\text{N}_{2(g)})$  à cette même température.

4) Calculer l'énergie interne standard de la réaction à 600 K.

5) À une température de 600 K et sous une pression totale  $p$ , on introduit le mélange formé de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ . Lorsque l'équilibre est atteint, les pressions partielles des constituants gazeux sont toutes égales. Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  et en déduire la pression totale  $p$  à l'équilibre. Calculer les pressions partielles des constituants.

6) Étudier l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre étudié.

*Données :*

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Entropies absolues standard molaires à 298 K (en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) :

$S^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})}) = 192,5$        $S^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,6$

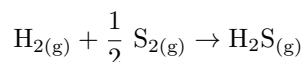
Capacités calorifiques standard à pression constante (en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) :

$c_P^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})}) = 35,1$        $c_P^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 28,8$

## Cinétique chimique

---

- VIII ■** La période radioactive du polonium 210 est de 140 jours.
- Calculer la constante de vitesse, sachant que la réaction de désintégration est du premier ordre.
  - Combien faut-il de temps pour que 70 % d'une masse donnée de polonium 210 soit désintégrée ?
- IX ■** La décomposition du méthoxyméthane selon  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  est une réaction du premier ordre avec  $k = 4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 500 °C. On introduit rapidement l'éther dans une ampoule vide portée à 500 °C. La pression initiale est de 310 mmHg.
- Quelles seront, au bout de 400 s, la pression partielle de l'éther et la pression totale ?
  - Quel sera le temps de demi-réaction ?
- X ■** Une certaine quantité d'hydrogène est introduite dans un réacteur de  $218 \text{ cm}^{-3}$ . La pression de l'hydrogène mesurée à 15 °C est de 0,272 bar. On ajoute des vapeurs de soufre en large excès, et on porte le réacteur à 402 °C. Il se produit la réaction suivante :



Après 5 minutes, il s'est formé  $8,4 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Calculer la constante de vitesse de cette réaction qui dans les conditions expérimentales est du premier ordre.