

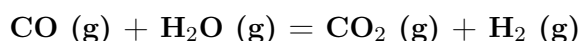
Licences de Chimie et Physique/Chimie
Examen de Chimie Physique

Durée conseillée : 1 h 10 min

Aucun document n'est autorisé; toute réponse doit être justifiée. Les calculatrices ne sont autorisées qu'à des fins de calculs.

Exercice I :

Un des procédés industriels de production d'hydrogène est basé sur la réaction suivante :



L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ de la réaction ci-dessus s'exprime en fonction de la température T , exprimée en Kelvin, selon

$$\Delta_r H^\circ (\text{Jmol}^{-1}) = -45600 + 15,46 T - 0,002245 T^2$$

1 : calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K. En déduire la valeur de l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(\text{CO}, g)$ à 298 K.

2 : calculer l'entropie absolue standard molaire $S^\circ(\text{CO}, g)$ à 298 K.

3 : donner l'expression de $\ln K_p$ en fonction de la température où K_p est la constante d'équilibre. Calculer ensuite K_p à 800 K.

4 : expliquer l'influence des facteurs température et pression sur le déplacement d'équilibre. Serait-il alors avantageux d'augmenter la pression au dessus de 1 bar pour augmenter la conversion du CO ? Si la température augmentait, la conversion du CO serait-elle plus importante ?

Données :

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

Enthalpies standard de formation à 298 K (kJ mol^{-1}) :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -241,8 \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) = -393,5$$

Enthalpies libres standard de formation à 298 K (kJ mol^{-1}) :

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -228,6 \quad \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, g) = -394,4 \quad \Delta_f G^\circ(\text{CO}, g) = -137,2$$

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

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = 188,8 \quad S^\circ(\text{CO}_2, g) = 213,7 \quad S^\circ(\text{H}_2, g) = 130,7$$

Exercice II :

1 : Donner la loi de vitesse intégrée d'une réaction d'ordre 1 de type $A \rightarrow B + C$. Donner l'expression du temps $t_{1/2}$ de demi-réaction.

2 : On observe que $t_{1/2}$ est égal 2,49 min à 65°C et à 10,9 jours à 0°C. Sachant que l'influence de la température sur la constante de vitesse k est exprimée à travers l'équation d'Arrhénius suivante

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Calculer l'énergie d'activation E_a et le pré-facteur exponentiel A exprimée en min^{-1} .