

Contrôle 1^{ère} session

Cinétique (/10)

Une solution de pentaoxyde de diazote N_2O_5 dans du tétrachlorométhane CCl_4 est plongée à l'instant $t=0$ dans un thermostat à $45^\circ C$. La réaction de décomposition est:



Effectuée dans ces conditions, c'est une réaction du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

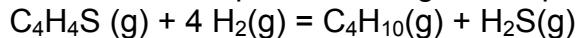
- 1) Exprimer l'équation de vitesse correspondant à la réaction.
- 2) Exprimer l'évolution en fonction du temps de la concentration en N_2O_5 .
- 3) On mesure le volume de gaz O_2 recueilli :

Temps	40 minutes	infini
Volume de dioxygène dégagé (cm^3)	19,0	35,0

- a) Faire un bilan molaire en fonction de l'avancement ξ de la réaction à $t = 0$, t et t infini . On notera n_0 le nombre de moles de N_2O_5 à $t = 0$ et on considérera que la réaction est totale au bout d'un temps infini.
- b) Calculer n_0 et ξ_{40} ($t = 40$ minutes) grâce aux données des volumes de dioxygène. On considérera que le dioxygène est un gaz parfait. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- c) En déduire la valeur de la constante de vitesse grâce à l'équation déterminée au 2) et aux valeurs de n_0 et ξ_{40} . On considérera le volume de la solution constant bien que le dioxygène quitte le milieu réactionnel.
- d) Définir le temps de demi-réaction. Trouver son expression littérale et le calculer.
- e) Quelle relation permet de calculer k à une température différente de $45^\circ C$? Définir tous les termes de la relation donnée et donner leurs unités.

Thermodynamique (/10)

1) L'élimination du thiophène de formule brute C₄H₄S, dans une coupe pétrolière, est réalisée par hydrodésulfuration selon l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



- a) Calculer l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de cette réaction à 298K. Commenter.
- b) Calculer la constante d'équilibre à 700K. On supposera que l'enthalpie standard de la réaction ne varie pas avec la température. Comparer avec la question 1) et commenter.

Données à 298K :

	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol
Thiophène (g)	117	123
Butane (g)	-127	-14
Sulfure d'hydrogène (g)	-21	-32

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

2) A l'aide des données ci-dessous, calculer l'enthalpie standard réticulaire du bromure d'argent AgBr à 298K.

Enthalpie standard de sublimation de l'argent : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ag}) = 284,6 \text{ kJ/mol}$

Enthalpie standard d'ébullition du dibrome : $\Delta_{\text{éb}}H^\circ(\text{Br}_2) = 30,9 \text{ kJ/mol}$

Enthalpie standard de la liaison Br-Br : $E_{\text{l Br}_2} = 193,0 \text{ kJ/mol}$

Enthalpie standard de formation du bromure d'argent : $\Delta_f H^\circ(\text{AgBr}) = -100,4 \text{ kJ/mol}$

Affinité électronique du brome : $Ae = -324,7 \text{ kJ/mol}$

Enthalpie d'ionisation de l'argent : $\Delta_{\text{ion}}H^\circ(\text{Ag}) = 730 \text{ kJ/mol}$