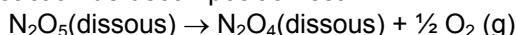


Contrôle continu
corrigé

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.

$$V = - d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$$

- 2) Exprimer l'évolution en fonction du temps de la concentration en N_2O_5 .

$$\ln [N_2O_5]/[N_2O_5]_0 = -kt$$

- 3) On mesure le volume de gaz O_2 recueilli :

- 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.

| | | | | |
|------------|--|-------|------------------|--|
| | $N_2O_5(\text{dissous}) \rightarrow N_2O_4(\text{dissous}) + \frac{1}{2} O_2(g)$ | | | |
| $t = 0$ | n_0 | | | |
| t | $n_0 - \xi$ | ξ | $\frac{1}{2}\xi$ | |
| t infini | 0 | n_0 | $\frac{1}{2}n_0$ | |

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

A t infini, $V_{O_2} = 35 \text{ cm}^3$ et O_2 GP donc $PV = nRT$

$$n_{O_2} = PV/RT = \frac{1}{2} n_0$$

$$n_0 = 2PV/RT = 2 \times 10^5 \times 35 \cdot 10^{-6} / 8.314 \times (273+45) = 2.72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

(on ne connaît pas la température à laquelle le gaz dioxygène est récupéré donc calculs avec $45^\circ C$ ou $25^\circ C$ acceptés)

A t = 40 min, $V_{O_2} = 19 \text{ cm}^3$

$$\xi_{40} = PV/RT = \frac{1}{2} n_0$$

$$\xi_{40} = 2PV/RT = 2 \times 10^5 \times 19 \cdot 10^{-6} / 8.314 \times (273+45) = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- 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.

$$\ln [N_2O_5]/[N_2O_5]_0 = -kt \text{ et à } t = 40 \text{ min } \ln \frac{n_0 - \xi_{40}}{n_0} = -kt_{40}$$

$$k = -1/40 \times 60 \ln 2.72 \cdot 10^{-3} / 1,43 \cdot 10^{-3} / 2.72 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

- d) Définir le temps de demi-réaction. Trouver son expression littérale et le calculer.

Temps au bout duquel la moitié du réactif a réagi

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 2310 \text{ s}$$

- e) Quelle relation permet de calculer k à une température différente de 45°C ? Définir tous les termes de la relation donnée et donner leurs unités.

f)

Relation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_a/RT)$

A facteur préexponentiel même unité que k

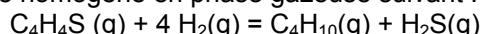
E_a énergie d'activation J/mol

R constante de gaz parfaits J/mol/K

T température en K

Thermodynamique (/10)

- 1) L'élimination du thiophène de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, 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.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})) - 4 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = -169 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ donc $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 4,2 \cdot 10^{29}$ grand,
réaction thermodynamiquement très favorable

- 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.

Relation de Van't Hoff : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$ on intègre cette relation entre les deux T
 $\ln K^\circ(700) = \ln K^\circ(298) - \Delta_r H^\circ / R(1/700 - 1/298)$

Il faut calculer $\Delta_r H^\circ$ avec les enthalpies de formation données soit :

$$\Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ/mol exothermique}$$

$K^\circ(700) = 884$ réaction moins favorable à cette température normal réaction exothermique dans ce sens.

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

$$\begin{aligned} E_{\text{rét}} &= -\Delta_f H^\circ(\text{AgBr}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Ag}) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Ag}) + Ae + 1/2 E_l(\text{Br}_2) + 1/2 \Delta_{\text{éb}} H^\circ(\text{Br}_2) \\ &= 902 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$