

DST : Thermodynamique et Cinétique Chimique

Date : 7 juin 2023

Durée : 1h30

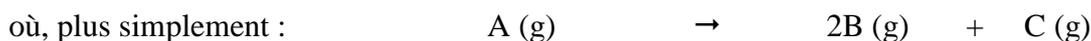
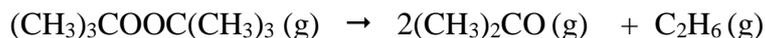
Sujet sur 25 points

Documents non autorisés

Responsable de l'épreuve : J-C. Soetens

Exercice A : Cinétique chimique (11 points)

Soit la réaction de décomposition thermique d'un peroxyde en phase gaz :



La cinétique de cette réaction a été étudiée à 420 K dans un réacteur fermé indéformable en observant l'évolution de la pression totale :

Temps : t (minute)	0	20	40	80	120
Pression Totale : P_T (bar)	0.2393	0.3157	0.3800	0.4793	0.5494
Pression partielle de A : P_A (bar)					
Constante de vitesse : k (unité à préciser)	X				

Reproduire ce tableau et le compléter comme demandé. Aucune courbe n'est à tracer pour traiter cet exercice.

A-1) A l'instant initial on introduit n_0 mole de peroxyde (A) dans le réacteur. Ecrire le tableau d'avancement de la réaction où n_A sera le nombre de mole de peroxyde et n_T le nombre de mole total, à chaque instant, en fonction de l'avancement de la réaction ζ .

A-2) Soit P_0 la pression initiale dans le réacteur. Exprimer à un instant t la pression partielle du composé A, P_A , et la pression totale P_T . Démontrer alors l'expression suivante : $P_A = (3P_0 - P_T) / 2$

A-3) Calculer cette pression P_A pour chaque temps et compléter le tableau.

A-4) On fait l'hypothèse que cette réaction est du premier ordre (ordre 1). Cette hypothèse vous semble-t-elle judicieuse ?

A-5) Etablir la loi de vitesse d'ordre 1 de cette réaction sous la forme $P_A = f(k, t, P_0)$ où k est la constante de vitesse, t le temps et P_0 la pression initiale.

A-6) Calculer la constante de vitesse de cette réaction à 420 K (compléter le tableau) et calculer le temps de $1/2$ réaction τ . L'hypothèse sur l'ordre 1 est-elle vérifiée (plusieurs réponses possibles) ?

A-7) Définir ce qu'est l'énergie d'activation d'une réaction. Sachant que la même réaction étudiée à 433 K conduit à un doublement de la constante de vitesse, calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Exercice B : Equilibre chimique (10 points)

La réaction de dissociation thermique du pentachlorure de phosphore se fait selon l'équation bilan suivante :



On dispose des données thermodynamiques suivantes sur ces composés (à 298 K) :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
PCl ₅ (g)	-374,9	364,6
PCl ₃ (g)	-287,9	311,8
Cl ₂ (g)	0	223,1

On fixe la température à 298 K et la pression totale à 1 bar.

B-1) Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction.

B-2) Calculer la variation d'entropie standard de la réaction.

B-3) Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

B-4) Calculer la constante d'équilibre K_{298K}° de la réaction.

B-5) Exprimer la constante d'équilibre K_{298K}° en fonction du coefficient de dissociation α de PCl₅.

B-6) Calculer le coefficient de dissociation α de PCl₅ (g).

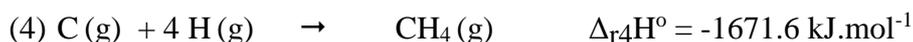
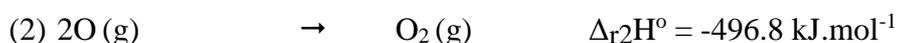
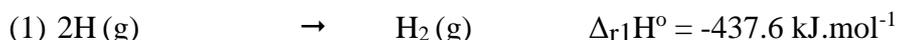
B-7) Conclure sur la stabilité de PCl₅ (g) dans ces conditions de température et de pression.

On fixe la température à 298 K et la pression totale à 2 bar.

B-8) L'équilibre va-t-il évoluer ? Si oui dans quel sens ? Prouver vos arguments en recalculant le coefficient de dissociation α .

Exercice C : Enthalpie de réaction (4 points)

Soient les réactions chimiques suivantes et leurs enthalpies standard de réaction :



Question : calculer l'enthalpie de la réaction suivante :



Donnée utile dans le sujet :

Constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$