

**DST : Thermodynamique et Cinétique Chimique**

Date : 12 juin 2024

Durée : 1h30

Sujet sur 25 points

Documents non autorisés

Responsable de l'épreuve : J-C. Soetens

**Exercice A** (5 points)

Un calorimètre et  $m_1 = 100$  g d'eau liquide sont à une température  $T_1 = 20$  °C.  
On ajoute  $m_2 = 70$  g d'eau à  $T_2 = 50$  °C.

A-1) Quelle serait la température d'équilibre si le calorimètre était parfait ?

A-2) La température d'équilibre mesurée est  $T_{eq} = 31.3$  °C.  
En déduire la capacité calorifique du calorimètre  $C_{cal}$ .

Ce même calorimètre contient maintenant  $m'_1 = 100$  g d'eau à  $T'_1 = 15$  °C.  
On y plonge un échantillon métallique de masse  $m'_2 = 81$  g sortant d'une étuve à  $T'_2 = 95$  °C.  
La température d'équilibre est  $T'_{eq} = 16.7$  °C.  
*Si vous ne savez pas faire la question A-2) vous prendrez pour la suite  $C_{cal} = 55$  J/K.*

A-3) Calculer la capacité calorifique massique (en J/g/K) de cet échantillon métallique.

A-4) Déterminer de quel métal il s'agit (*parmi les métaux indiqués en gras dans la table page 3*).

**Exercice B** (10 points)

*Etude expérimentale d'un équilibre à 50 °C (323 K)*

Dans un récipient vide et indéformable de volume  $V = 1.0$  L, du monoxyde d'azote (NO) est introduit jusqu'à une pression  $p = 0.2403$  atm à 20 °C. Ce gaz NO est refroidi jusqu'à être solide, 0.80 g de dibrome solide ( $Br_2$ ) sont alors ajoutés dans le récipient, puis le tout (NO +  $Br_2$ ) est porté à 50 °C.

Dans ces conditions on observe une réaction en phase gaz dont l'équation bilan est :



et un équilibre de la pression totale dans le récipient à 0.304 atm.

B-1) Calculer le nombre de mole des espèces réactives initiales.

B-2) Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre

B-3) Calculer la pression partielle (en atm) de chaque constituant à l'équilibre.

B-4) Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_T$  et calculer sa valeur.

B-5) Donner l'expression liant la constante d'équilibre  $K_T$  et l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  puis calculer sa valeur (en kJ/mol) à cette température de 50 °C

*Exploitation des tables thermodynamiques à 298 K*

- B-6) Calculer d'après les tables l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K (*vous devez trouver un résultat différent mais proche du précédent*).
- B-7) Calculer à l'aide du résultat précédent la constante d'équilibre attendue à 298 K.
- B-8) Comparer les constantes d'équilibres à 298 K et 323 K.  
Cette évolution est-elle en accord avec un principe vu en cours ? Lequel ? Expliquer.

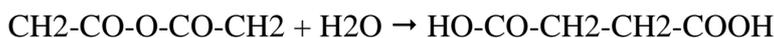
**Exercice C** (4 points)

A 298 K sous la pression standard, la réaction de combustion complète d'une mole de propane ( $C_3H_8$ ) gazeux produit du  $CO_2$  à l'état gazeux et de l'eau à l'état liquide.

- C-1) Ecrire et équilibrer cette réaction de combustion.
- C-2) Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du propane à 298 K.
- C-3) Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du propane à 500 K.

**Exercice D** (6 points)

A 25 °C l'hydrolyse de l'anhydride succinique en solution aqueuse est une réaction du premier ordre par rapport à l'anhydride succinique (la concentration de l'eau en excès est supposée constante) :



Soit  $c_0$  la concentration initiale d'anhydride et  $c$  celle à un instant  $t$ .

- D-1) Etablir la loi de vitesse de disparition de l'anhydride succinique.
- D-2) Définir puis établir l'expression du temps de demi-réaction.
- D-3) Sachant qu'après 2,45 min la moitié de l'anhydride succinique a réagi, calculer la constante de vitesse de la réaction.
- D-4) Quelle est la fraction d'anhydride disparue après 2,45 min ? Après 15 min ?
- D-5) Quelle est la vitesse initiale de l'hydrolyse d'une solution de concentration initiale  $c_0 = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

**Données :**

1 atm = 101325 Pa = 1.01325 bar

1 bar = 10<sup>5</sup> Pa

0 °C = 273 K

R = 8,31 J/mol/K

 $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,62 \text{ kJ/mol}$ 

Composés	M g.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ kJ mol <sup>-1</sup>	S°(298 K) J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Cp(298 K) J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> (gaz)	2	0	0	130,4	28,8
HCl (gaz)	36,5	-92,3		186,9	29,1
Cl <sub>2</sub> (gaz)	70,9	0		223,1	33,9
Br <sub>2</sub> (gaz)	160	30,9	3,11	245,5	36,0
Br (gaz)	79,9	111,9		175,0	20,8
I <sub>2</sub> (gaz)	253,8	62,4		260,7	36,9
I (gaz)	126,9	106,8		180,8	20,8
O <sub>2</sub> (gaz)	32	0	0	204,8	29,3
N <sub>2</sub> (gaz)	28	0		191,6	29,1
N (gaz)	14	472,7		153,3	20,8
NO (gaz)	30	90,2	86,6	210,8	29,8
NOBr (gaz)	110		82,4		
CO (gaz)	28	-110,5		197,7	29,1
CO <sub>2</sub> (gaz)	44	-393	-394	213,5	37,1
CO <sub>2</sub> (liq)	44	-413,5	-385,5	117,5	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (gaz)	44	-103,9	-23,49	269,9	73,5
H <sub>2</sub> O (gaz)	18	-241,8		188,8	33,6
H <sub>2</sub> O (liq)	18	-285,5	-237	70	75,4
H <sub>2</sub> O (sol, 0°C)	18	-291,8		41	37,8
<b>Cu (sol)</b>	<b>63,54</b>				<b>24,44</b>
<b>Ag (sol)</b>	<b>107,87</b>				<b>25,35</b>
<b>Au (sol)</b>	<b>196,97</b>				<b>25,42</b>
He (gaz)	4	0		126,1	20,8
Ne (gaz)	20,2	0		146,3	20,8
Ar (gaz)	39,9	0		154,8	20,8
Kr (gaz)	83,8	0		164,1	20,8
Xe (gaz)	131,3	0		169,7	20,8