

Partie 1

Les calculatrices **sont autorisées**.

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Exercice I –

L'eau se dissocie à haute température selon la réaction : $2H_2O(g) = 2H_2(g) + O_2(g)$

La constante $K^\circ(T)$ de l'équilibre correspondant est donnée par la relation :

$$\ln K^\circ = -\frac{59540}{T} + 0,938 \ln T + 0,0012T + 3,97$$

1. Exprimer les grandeurs standard de réaction suivantes et indiquer leurs noms :

a) $\Delta_r G^\circ(T)$

b) $\Delta_r H^\circ(T)$

c) $\Delta_r S^\circ(T)$

2. Calculer leurs valeurs à 1500 K. On précisera les unités.

3. Dans un réacteur maintenu à la température de 1500 K et à la pression constante de 1 bar, on introduit un mélange comprenant 0,50 mole de H_2O , 0,25 mole de O_2 et 0,25 mole de H_2 .

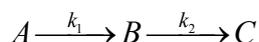
a) Dans quel sens évolue le système ?

b) Calculer la composition du mélange à l'équilibre.

Donnée : constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Exercice II –

On considère un processus chimique, en phase liquide, dans un réacteur fermé à volume constant et mettant en œuvre deux réactions consécutives :



Chaque réaction est d'ordre 1, k_1 et k_2 étant les constantes respectives de vitesse avec $k_2 > k_1$. A l'instant origine, la concentration en A est a_0 , celles de B et C étant nulles.

1. a) Soient a , b et c les concentrations respectives de ces composés à l'instant t . Ecrire le système d'équations différentielles reliant les vitesses $\frac{da}{dt}$, $\frac{db}{dt}$ et $\frac{dc}{dt}$ et les concentrations a , b , c .

b) Donner l'expression $a = a(t)$.

c) L'équation différentielle $\frac{db}{dt} = f(t)$ conduit par intégration à :

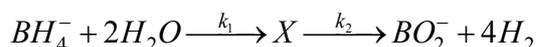
$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

Justifier physiquement que b passe par un maximum, puis déterminer par le calcul l'instant t_1 correspondant à ce maximum. Indiquer et justifier l'allure de la courbe $b = b(t)$.

d) Etablir la relation reliant a , b , c et a_0 et en déduire l'expression $c = c(t)$. Indiquer et justifier l'allure de la courbe $c = c(t)$.

2. Application.

L'ion borohydrure BH_4^- s'hydrolyse dans le solvant eau selon la réaction :



Les réactions 1 et 2 sont du premier ordre, respectivement par rapport à BH_4^- et X avec :

$$k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1,92 \text{ min}^{-1}$$

La concentration initiale en BH_4^- est de $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

a) Au bout de combien de temps, la concentration de X passe-t-elle par un maximum ?

b) Calculer à cet instant, les concentrations en BH_4^- , X et BO_2^- .

Fin de l'énoncé