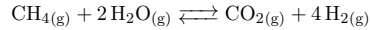


DM 3

*Thermochimie, Cristallographie, Cinétique chimique***Exercice 1 : Production de dihydrogène**

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800 °C sous une pression de 35 bar, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



Données (à 298 K) : $\text{p}K_{A1} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ et $\text{p}K_{A2} = \text{p}K_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	0	-242	-74
C_{pm} (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	45	27	-	-

Dans tout le problème, les gaz sont considérés comme parfaits et forment des mélanges parfaits. Le potentiel chimique des corps purs en phase condensée est indépendant de la pression.

- Q.1** Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?
- Q.2** Calculer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre de vaporéformage. Comment s'appelle l'approximation consistant à supposer que cette grandeur ne dépend pas de la température ? On supposera cette approximation vraie dans la suite.
- Q.3** Quel est le signe de l'entropie standard de réaction associée à cet équilibre ? Justifier qualitativement.
- Q.4** En déduire qu'il existe une température minimale au-delà de laquelle un mélange constitué des quatre espèces, chacune étant à une pression partielle égale à la pression standard, évolue dans le sens de la disparition du méthane. Déterminer cette température.

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

- la transformation est réalisée dans une enceinte fermée adiabatique, à pression constante de 35 bar, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stoechiométriques,
 - on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier, on suppose que les capacités thermiques molaires à pression constante sont constantes dans l'intervalle de température considéré.
- Q.5** Calculer la valeur de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses. Commenter les besoins énergétiques associés à cette réaction si on désire maintenir une température de 800 °C.
- Q.6** Quelle est l'influence d'une hausse de pression sur l'avancement de la réaction pour un système initialement à l'équilibre ? Justifier qualitativement puis par le calcul.

Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber $\text{CO}_2(\text{g})$ par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. On admet que lorsque le dioxyde de carbone gazeux se solubilise, il forme de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

- Q.7** Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
- Q.8** Quelle est la valeur du pH du système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stoechiométriques ?

Exercice 2 : Cristallographie

Les supports utilisés pour les CD-RW ou DVD-RW doivent être réinscriptibles. Un des matériaux utilisés est le "GST" : un alliage de germanium (Ge), antimoine (Sb) et tellure (Te). La structure cristallographique de ce matériau peut-être décrite comme un réseau cubique faces centrées (cfc) d'atomes de tellure, dans lequel les atomes d'antimoine et de germanium occupent aléatoirement des sites octaédriques. La formule brute de ce matériau est $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Données :

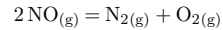
	Ge	Sb	Te
Numéro atomique (Z)	32	51	52
Masse atomique (M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	72,7	121,8	127,6
Rayon atomique (r en nm)	0,125	0,145	0,140

Masse volumique expérimentale du GST : $6,13 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. Distances mesurées entre atomes au sein du cristal : $D_{Te-Te} = 0,43 \text{ nm}$, $D_{Te-Ge} = 0,28 \text{ nm}$ et $D_{Te-Sb} = 0,29 \text{ nm}$.

- Q.1** Dessiner la maille conventionnelle cfc de tellure (ne pas représenter les atomes d'antimoine et de germanium pour le moment).
- Q.2** Quel serait le paramètre de maille si le réseau était compact et constitué uniquement d'atomes de tellure ?
- Q.3** Calculer la masse volumique du cristal de tellure seul.
- Q.4** Sur le schéma de la question **Q.1**, placer les sites octaédriques en précisant le nombre de ces sites par maille.
- Q.5** Dans le GST, quelle est la proportion de sites octaédriques occupés ?
- Q.6** Quel est le paramètre de maille minimal requis dans le réseau cfc de tellure, afin de permettre l'occupation de sites octaédriques par les atomes de germanium et antimoine ?
- Q.7** Dans ce cas, quelle serait la plus courte distance entre deux atomes de tellure dans le cristal ?
- Q.8** Déterminer la masse volumique qu'aurait le GST avec la valeur du paramètre de maille trouvée à la question **Q.6**.
- Q.9** Comparer les valeurs trouvées pour le paramètre de maille et la masse volumique du GST avec les données expérimentales.

Exercice 3 : Cinétique de décomposition du monoxyde d'azote

La décomposition à $\theta = 1151\text{ °C}$ du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction d'équation :



avec une constante de vitesse k . À volume V constant, on a déterminé la vitesse initiale v_0 de cette réaction pour plusieurs valeurs de la pression partielle initiale p_0 en $\text{NO}_{(\text{g})}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous (on rappelle que $10^5\text{ Pa} = 760\text{ mmHg}$) :

p_0 (en mmHg)	100	150	200	30	400
v_0 (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$

Q.1 À l'aide d'une régression linéaire, déterminer l'ordre de la réaction (supposé entier) en se basant sur les valeurs de v_0 .

Q.2 Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse k pour la température $\theta = 1151\text{ °C}$.

Plusieurs mesures de k à différentes températures ont donné les résultats du tableau ci-dessous :

θ (en °C)	974	1057	1260
k (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	6,3	28	522

Q.3 Écrire l'équation différentielle donnant l'évolution de la concentration $[\text{NO}](t)$. En déduire l'expression de cette concentration.

Q.4 Déterminer l'expression du temps de demi-réaction noté $\tau_{1/2}$ en fonction de $[\text{NO}]_0$ et k .
Application numérique : Calculer $\tau_{1/2}$ à $\theta = 1057\text{ °C}$ et pour $p_0 = 200\text{ mmHg}$.

Q.5 Donner la loi d'Arrhénius et en déduire l'énergie d'activation E_a de cette réaction.