

Exercice T-1 :

Soit la réaction : $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{NH}_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+(\text{s})$

La réaction est menée vers 140-160°C sous une pression forte (20 bars).

1. Préciser la variance de cet équilibre et le nombre de degrés de liberté dans ces conditions expérimentales.
2. Pourquoi travailler à pression élevée ?
3. Calculer le $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction. Thermodynamiquement parlant, devons-nous travailler à basse ou haute température ? Pourquoi travaille-t-on à ces températures là (140-160°C) ?
4. On se place à $T=400 \text{ K}$, K° vaut alors $3,38 \cdot 10^{-4}$, dans un volume $V=10 \text{ L}$. On introduit à l'état initial 2 moles de NH_3 et 1 mole de CO_2 . Quelles sont les nombres de moles à l'état final.
5. Même question mais en partant de 5 moles de chaque réactif. Calculer les pressions partielles à l'état final ?
6. Calculer l'entropie standard de la réaction. Commenter le signe.

Composé	$\text{NH}_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-645	-46.1	-393.5

Exercice T-3 : Procédure de grillage de la blende (ZnS)

- 1- Montrer que pour un système macroscopique fermé en évolution isobare, on a $\Delta H = Q_p$, le transfert thermique échangé avec l'extérieur.
- 2- ΔH peut s'écrire sous différentes formes, dire pour chacune, le type de transformation, nommer les grandeurs et donner leurs unités :
 - a) $\Delta H = C_p \Delta T$ b) $\Delta H = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i)$ c) $\Delta H = L(x_f - x_i)$
- 3- Le procédé de grillage était expliqué : réaction selon $\text{ZnS}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$
On introduit 1 mol de blende et de l'air tel que les réactifs soient en proportions stœchiométriques. La réaction se fait à pression constante, est supposée adiabatique et totale et on suppose que la blende est pure. a) Rappeler la composition approximative de l'air.
- b) On donne pour cette réaction $\Delta_r H^\circ = -442.10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: réaction endothermique ou exothermique ?
- 4- On veut savoir si la réaction peut s'auto-entretenir, c'est-à-dire si l'énergie dégagée est suffisante pour porter le mélange réactionnel de 300 K à 1350 K. Vérifier que c'est envisageable. Utiliser un chemin thermodynamique, à expliquer.
- 5- En fait, la blende contient des traces de silice SiO_2 . Calculer la quantité maximale n de silice qu'elle peut contenir tout en permettant l'auto-entretien.

Composé	$\text{ZnO}(\text{s})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{ZnS}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SiO}_2(\text{g})$
$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	51,6	51,4	58,1	34,2	30,7	72,5

Ex T-5

	Cyclohexanol	Cyclohexanone	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	98	96	294
Densité		0.95	
$T_{\text{eb}} (^\circ\text{C})$		155 (sous 1 bar)	

Sous 1 bar, dans un ballon bicol, on ajoute une masse $m=25,0 \text{ g}$ de cyclohexanol. On ajoute ensuite une quantité n de dicromate de potassium goutte à goutte via une ampoule de coulée, avec de l'eau et de l'acide sulfurique. Les ions dichromate sont réduits en Cr^{3+} . On suit cette réaction par CCM.

Après un reflux et une hydrodistillation, on récupère dans une éprouvette graduée 37,6 mL d'un mélange de 2 liquides non miscibles, la phase inférieure ayant un volume de 21,1 mL. La température en sortie du ballon d'hydrodistillation vaut 96°C.

- I) 1. Quelle est la masse minimale de dichromate de potassium à introduire ? On supprimera l'excès par la suite.
2. Expliquer le principe de la CCM, puis donner ce que l'on obtiendrait ici.
3. Donner le montage d'hydrodistillation.
4. Calculer le rendement de la réaction.
5. Comment isoler et purifier la cyclohexanone?

II) A l'aide des informations précédentes, tracer le diagramme binaire eau-cyclohexanone, préciser les coordonnées de l'hétéroazéotrope.

III) 1. Écrire la relation de Van't Hoff, dans le cas de l'ébullition de l'eau, et déduire des résultats expérimentaux $\Delta_{\text{eb}} H^\circ (\text{eau})$, en précisant les hypothèses effectuées.

2. A quelle fonction d'état est liée le potentiel chimique?

Exercice Ciné-2 :

On considère la réaction : $\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (tous les composés sont gazeux). On travaille à volume constant.

On suppose les gaz parfaits. On donne le tableau $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ en fonction de $t_{1/2}$:

$C_0 (\text{mol/L})$	1	1.4	2	2.5	3
$t_{1/2} (\text{s})$	1	0.84	0.71	0.63	0.58

Donner l'ordre de la réaction et k .

Exercice cristallographie-1

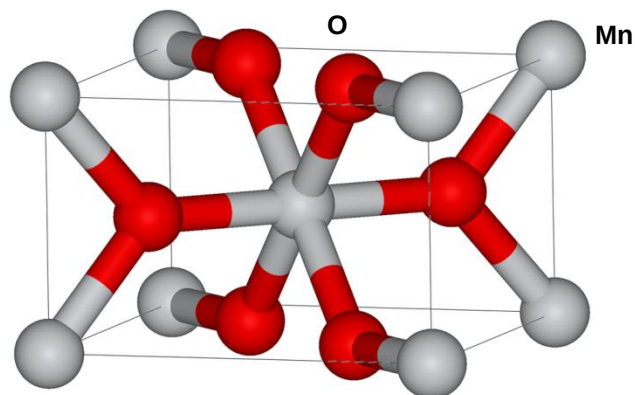
1. Donner la configuration du manganèse dans son état fondamental ($Z=25$, $A=55$). Quel est son degré d'oxydation maximal ?

Révisions 2 Part I : chimie inorganique

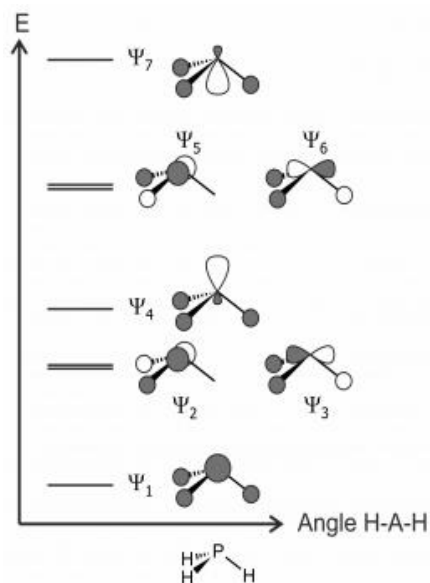
2. La synthèse de MnO_2 s'effectue en mélangeant du permanganate de potassium, de l'hydroxyde de sodium et du sulfate de manganèse (II). Donner l'équation de cette réaction et sa constante.

3. Structure du cristal de MnO_2

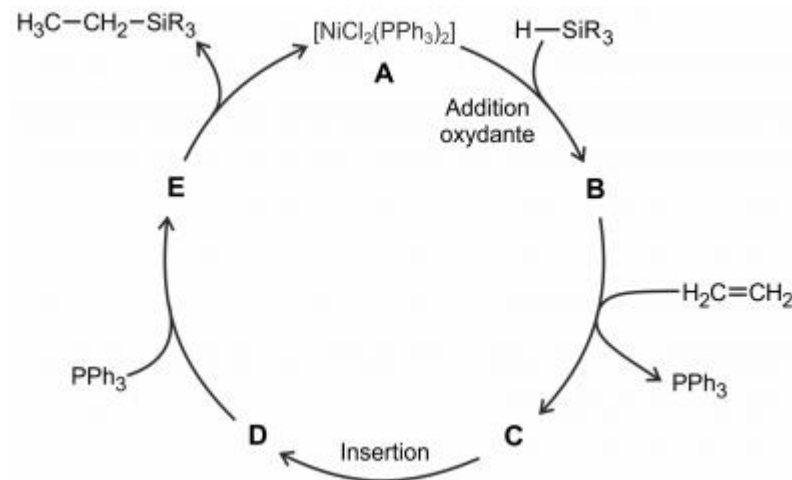
Les différents paramètres sont $a=b=439,8$ pm, $c=287,3$ pm. Calculer ρ .



Exercice CCP A-1:



1. Remplissez le diagramme OM de PH_3 et identifier les orbitales frontalières HO et BV.
2. PH_3 est un ligand monodentate. Que signifie ce terme ? Identifier l'atome qui joue ce rôle. Cette caractéristique est-elle en accord avec la formule de Lewis ? Cette caractéristique est-elle en accord avec la forme des OM ?
4. On donne ci-dessous un cycle catalytique avec le complexe $[NiCl_2(PPh_3)_2]$. Quels sont les noms des étapes $B \rightarrow C$, $D \rightarrow E$ et $E \rightarrow A$? Donner la structure de **B**, **C**, **D** et **E** en expliquant la démarche.
5. Établir le bilan du cycle catalytique.



$Z(Ni)=28$

Exercice Ciné-3 : thermolyse de l'éthanal

On étudie en phase gazeuse la réaction $CH_3CHO(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + CO(g)$. Celle-ci est suivie en mesurant la pression totale P en fonction du temps t . On suppose le mélange réactionnel placé dans une enceinte de volume constant.

A $477^\circ C$, on a trouvé expérimentalement :

t (min)	0	4.0	8.6	13.8	19.7	26.5	33.9
P (mmHg)	212.5	223.1	233.7	244.4	255.0	265.6	276

On part de l'éthanal pur. On rappelle que $1\text{ bar} = 750\text{ mmHg}$ (mm de mercure). On souhaite vérifier que cette réaction est d'ordre 1.

- 1) En supposant que la réaction est effectivement d'ordre 1 écrire l'équation différentielle vérifiée par l'avancement $\xi(t)$. La résoudre. On notera a la quantité de matière initiale en éthanal.
- 2) Donner une relation liant la pression totale $P(t)$, la pression initiale P_0 le temps t et la constante de vitesse de la réaction k .
- 3) Vérifier que la loi trouvée correspond aux valeurs expérimentales Conclure quant à l'ordre de la réaction. En déduire la valeur de la constante de vitesse et du temps de demi réaction.