

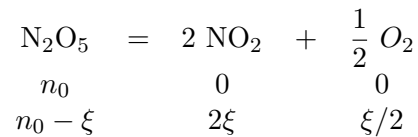
Devoir surveillé n°02 (correction)

1 Décomposition du pentoxyde d'azote (E3A MP2018)

- Pour une réaction d'ordre 1 :
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$
- Cette relation s'intègre immédiatement selon :
$$[\text{N}_2\text{O}_5](t) = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt}.$$
- D'après la relation des gaz parfaits $P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_5)}{V}RT = [\text{N}_2\text{O}_5]RT$ et $P_{\text{N}_2\text{O}_5,0} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_5)_0}{V}RT = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 RT = P_0$ (initialement seul N_2O_5 est présent et sa pression partielle se confond avec la pression totale). La comparaison des deux expressions conduit à :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P_0 \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} \Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P_0 e^{-kt}$$

- Commençons par dresser un tableau d'avancement :



On a :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P_0 e^{-kt} = \frac{n_0 - \xi}{V}RT = P_0 - \frac{\xi RT}{V} \Leftrightarrow \frac{\xi RT}{V} = P_0 \times (1 - e^{-kt})$$

On en déduit :

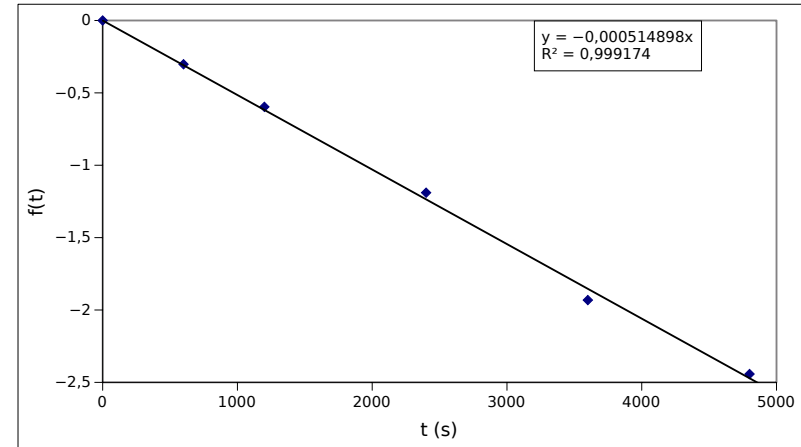
$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\xi RT}{V} = 2P_0 \times (1 - e^{-kt}) \text{ et } P_{\text{O}_2} = \frac{\xi RT}{2V} = \frac{P_0}{2} \times (1 - e^{-kt}).$$

Ce qui donne pour la pression totale :

$$P(t) = P_{\text{N}_2\text{O}_5} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{NO}_2} \Leftrightarrow P(t) = \frac{P_0}{2} [5 - 3e^{-kt}]$$

- L'idée est de se ramener à une équation de droite. Pour cela, on réécrit la relation précédente sous la forme :

$$\frac{1}{3} \times \left(5 - 2 \frac{P(t)}{P_0} \right) = e^{-kt} \Leftrightarrow f(t) = \ln \left[\frac{1}{3} \times \left(5 - 2 \frac{P(t)}{P_0} \right) \right] = -kt$$



Les points s'alignent sur une droite avec un coefficient de régression très proche de l'unité ce qui confirme l'hypothèse de l'ordre 1.

- Compte tenu du coefficient directeur $k = 5,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- Pour une réaction réalisée à 95% :

$$\frac{5[A]_0}{100} = [A]_0 e^{-kt_{95}} \Leftrightarrow t_{95} = \frac{\ln(20)}{k}$$

On note avec des indices 1, les caractéristiques de l'expérience à $T_1 = 160^\circ\text{C}$ et avec 2 pour T_2 la température recherchée.

$$t_{95,1} = \frac{\ln(20)}{k_1} = 98 \text{ min} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{95,1}}{t_{95,2}} = \frac{98}{30}$$

Appliquons alors la loi d'Arrhénius aux deux températures :

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right) \text{ et } k_1 = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right)$$

En combinant ces deux relations, on en déduit :

$$\frac{R}{E_A} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \Leftrightarrow T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}$$

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{273 + 160} - \frac{8,31}{103 \times 10^3} \times \ln\left(\frac{98}{30}\right)} \Rightarrow T_2 = 177^\circ\text{C}$$

- À $T_3 = 200^\circ\text{C}$, la constante de vitesse k_3 et le temps de deux-tiers de réaction $t_{2/3,3}$ sont liés par la relation :

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{3} = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-k_3 t_{2/3,3}} \Leftrightarrow \boxed{k_3 = \frac{\ln(3)}{t_{2/3,3}}}$$

$$\text{A.N. : } k_3 = \frac{\ln(3)}{3 \times 60 + 20} \Rightarrow \boxed{k_3 = 5,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

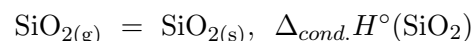
Et enfin pour le temps de demi-réaction :

$$t_{1/2,3} = \frac{\ln(2)}{k_3} \Rightarrow \boxed{t_{1/2,3} = 126 \text{ s}}$$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant des quantités de matière et donc tout aussi bien de la pression initiale, **les résultats seraient donc identiques.**

2 Thermochimie de la silice (E3A MP 2018)

1. Le silicium solide et le dioxygène gazeux sont des **corps purs simples pris dans leur état standard de référence** à température ambiante, leur enthalpie standard de formation est donc nulle.
2. On s'intéresse à la réaction de condensation :



Compte tenu des données fournies, on décompose la réaction en la suite d'étapes décrites ci-dessous :

- $\text{SiO}_{2(\text{g})} = \text{Si}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}, \Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ;$
- $\text{Si}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{Si}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}, \Delta_r H^\circ = -\Delta_{\text{sub.}} H^\circ(\text{Si});$
- $\text{Si}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{2(\text{s})}, \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_{2(\text{s})}).$

En conséquence :

$$\boxed{\Delta_{\text{cond.}} H^\circ(\text{SiO}_2) = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_{\text{sub.}} H^\circ(\text{Si}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_{2(\text{s})})}$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{cond.}} H^\circ(\text{SiO}_2) = 1094 - 399 + (-911) \Rightarrow \boxed{\Delta_{\text{cond.}} H^\circ(\text{SiO}_2) = -216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction est bien **exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$) comme toute réaction de condensation.

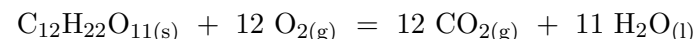
3 Consommation de sucre (banque Agro-Véto 2018)

Stratégie de résolution :

- étape 1 : grâce au document 1, on va déterminer l'enthalpie de réaction de combustion du saccharose et en déduire l'énergie libérée par gramme de saccharose « brûlé » ;
- étape 2 : on comparera alors à l'énergie consommée par l'individu pour en déduire la masse de saccharose nécessaire.

Mise en équations et résolution numérique :

La réaction à considérer est :



On effectue un bilan thermodynamique pour le **système isolé** constitué de l'ensemble du contenu de l'enceinte. Pour ce système isolé à pression fixée : $\Delta H = Q_p = 0$.

On décompose alors la transformation en deux étapes : réaction à la température initiale puis échauffement des entités présentes en fin de réaction.

- réaction : $\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^\circ = \frac{m_{\text{sac.}}}{M_{\text{sac.}}} \Delta_r H^\circ$ (saccharose réactif limitant) ;
- échauffement : $\Delta H_2 \approx [m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} + m_{\text{Cu}} c_{p,\text{Cu}}] \Delta T$.

Pour la seconde étape, les masses d'eau et de cuivre étant très supérieures à celles des composants liés à la réaction, on n'a pas tenu compte de ces derniers dans le bilan thermique.

En conséquence : $0 = \frac{m_{\text{sac.}}}{M_{\text{sac.}}} \Delta_r H^\circ + [m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} + m_{\text{Cu}} c_{p,\text{Cu}}] \Delta T$, donc :

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{M_{\text{sac.}}}{m_{\text{sac.}}} \times [m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} + m_{\text{Cu}} c_{p,\text{Cu}}] \Delta T = -5,6 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En divisant par la masse molaire, on en déduit l'énergie libérée par gramme de saccharose brûlé : $\mathcal{E}_m = 16,5 \text{ kJ/g}$

Pour deux heures d'activité, il faut disposer de 4200 kJ, c'est à dire une masse de saccharose :

$$m_{\text{sac.}} = \frac{4200}{16,5} \Rightarrow \boxed{m_{\text{sac.}} = 2,5 \times 10^2 \text{ g}}$$