

EX01 (4.5)

1) $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$ (0.15)
 $\Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K = 8,314 \cdot 723 \cdot \ln 5 \cdot 10^{-5}$
 $= 59,5 \cdot 10^3 \text{ J}$ (0.15)

2) 1 mole de N_2
 3 moles de H_2 | $n = 6 \text{ mole}$
 2 moles de NH_3 | $P = 1 \text{ bar}$

$A = RT \ln \frac{K}{\varphi}$ (0.15)

$\varphi = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P_0}\right)^1 \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)^3}$ (0.15)

$P_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n} \cdot P$ (0.25)

$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} \cdot P$ (0.25)

$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} \cdot P$ (0.25)

$\Rightarrow \varphi = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{n}\right)^2 \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^2}{\frac{n_{N_2}}{n} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \left(\frac{n_{H_2}}{n}\right)^3 \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2 \cdot n^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3 \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^2}$ (0.25)

$\Rightarrow \varphi = \frac{n_{N_2}^2 \cdot n^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} = \frac{4 \cdot 36}{1 \cdot 27} = 5,33$ (0.25)

$A = 8,314 \cdot 723 \ln \frac{5 \cdot 10^{-5}}{5,33} = -69,6 \cdot 10^3 \text{ J} < 0$ (0.15)

\Rightarrow sens (2) (0.15)

Question de Cours (voir le cours) (3.5)

EX03 [5 points]

- 1 - chaque réaction de ce mécanisme est un acte élémentaire. (0,5)
- 2 - $O^{\cdot-}$, HO^{\cdot} et H^{\cdot} sont des intermédiaires réactionnels puisqu'ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan. (0,25)
- 3 - Mécanisme en chaîne ouvert ou ramifié puisque plusieurs ~~il existe~~ plus centres actifs apparaissent. (0,5)
- 4 - (3) \rightarrow initiation (0,5)
- (1) + (2) + (5) \rightarrow propagation (0,5)
- (4) \rightarrow répture. (0,5)
- 5 - $v_2 = k_2 [OH^{\cdot}] [H_2]$ (loi de Van't Hoff) (0,5) (molécularité = ordre)

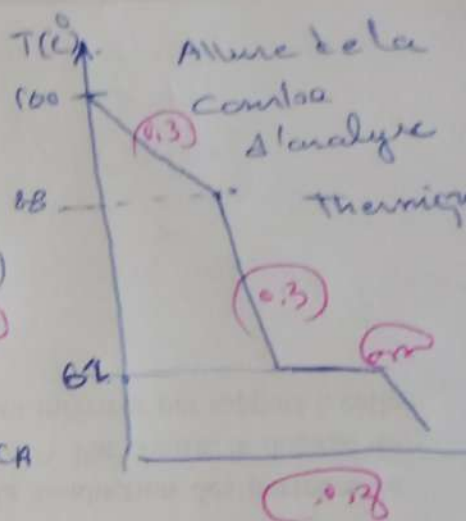
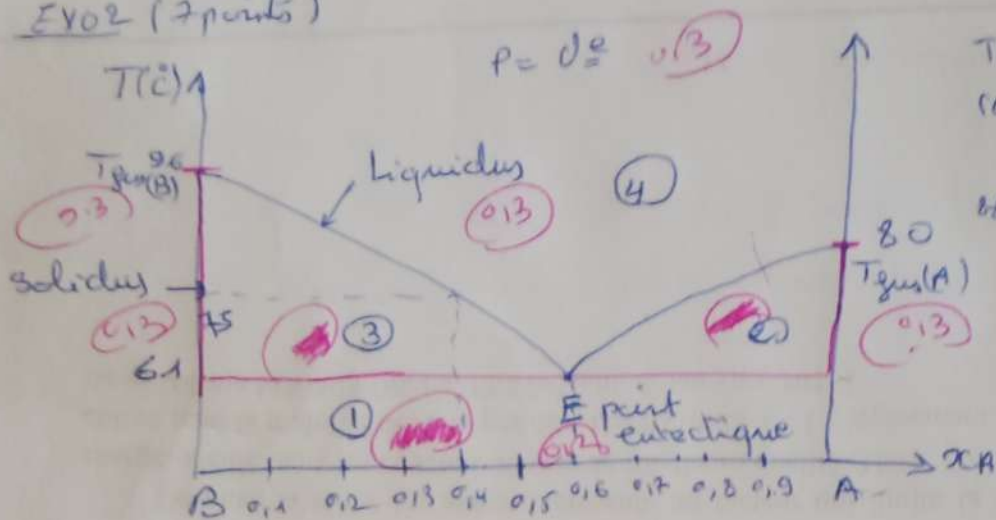
6 - AEP S à $O^{\cdot-} \Rightarrow \frac{d[O^{\cdot-}]}{dt} = 0$

(0,5) d'après ① en a : $\frac{d[O^{\cdot-}]}{dt} = k_1 [H^{\cdot}] [O_2]$

(0,5) d'après ⑤ en a : $\frac{d[O^{\cdot-}]}{dt} = -k_5 [O^{\cdot-}] [H_2]$

(0,5) $\frac{d[O^{\cdot-}]}{dt} = k_1 [H^{\cdot}] [O_2] - k_5 [O^{\cdot-}] [H_2] = 0$

Exo 2 (7 points)



- 3) ① cristaux de A et cristaux de B (0.3)
 ② cristaux de A et liquide (A/B) (0.3)
 ③ cristaux de B et liquide (A/B) (0.2)
 ④ liquide (A/B) (0.17)

4) $x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{10/128}{10/128 + \frac{40}{144}} = 0,22$ (0.3)

→ T du début de cristallisation est $\approx 88^\circ\text{C}$ et les cristaux qui se forment sont de type (B) (0.3)

→ à $T = 75^\circ\text{C}$: $n_s + n_l = 10/128 + 40/144 = 0,356 \text{ mol}$ (0.3)

$\frac{n_s}{n_l} = \frac{0,4 - 0,22}{0,22 - 0} = 0,818 \Rightarrow n_s = 0,160 \text{ mol}$ (0.3)

d'où $m_s = 0,16 \times 144 = 23 \text{ g}$ (0.3)

→ à 50°C : on a 40 g de B (solide) et 10 g de A (solide) (0.3)