

Examen spécial pour les étudiants cumulatifs (orientation PC)
Session de juin 2005

ÉPREUVE DE CHIMIE
(CH 251)
Durée : 1 h 30

Ce sujet comporte 2 pages.

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.

Une présentation claire et une rédaction soignée seront appréciées.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.

L'exactitude et la précision des calculs sont prises en compte dans la notation.

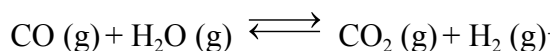
Il ne sera tenu compte que des réponses justifiées.

I (9 points/20)

À température élevée, l'acide éthanedioïque (ou acide oxalique) HOOC-COOH se décompose irréversiblement selon la réaction :



Les trois produits de cette décomposition sont impliqués dans l'équilibre :



1°) En appliquant l'approximation d'Ellingham, calculer la constante d'équilibre K° de cet équilibre à 1000 K.

2°) On introduit 0,1 mole d'acide éthanedioïque solide dans un récipient de volume invariable égal à 10 L, puis on fait le vide et on porte la température à 1000 K. .

Déterminer le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.

3°) En plus de l'équilibre précédent, on peut envisager l'équilibre de dismutation de CO (ou équilibre de Boudouard) : $2 \text{ CO (g)} \rightleftharpoons \text{C (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$.

Sachant que l'affinité standard de cette réaction à 1000 K vaut - 4,0 kJ mol⁻¹, calculer l'affinité de la réaction de dismutation de CO dans les conditions de l'expérience. En déduire s'il était légitime ou non de ne pas prendre en compte l'équilibre de Boudouard. Données thermodynamiques standard à 298 K :

Composé	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
	(g)	(g)	(g)	(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-11 0,5	-393, 5	0	-24 1,8
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	197 ,7	213, 0	13 0,7	188, 8

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Tous les gaz sont supposés parfaits.

II (6 points/20)

Dans un réacteur de volume invariable préalablement vidé de tout gaz et maintenu à la température T , on introduit une certaine quantité du gaz A. Celui-ci se dimérise en phase gazeuse homogène. La mesure de la pression totale dans le réacteur en fonction du temps donne les résultats suivants :

Temps (minutes)	0	15	30	50	80
Pression totale (mbar)	950,0	844,6	777,5	718,6	663,5

1°) Calculer la pression partielle de A à chacun des instants indiqués ci-dessus.

2°) Montrer que cette réaction est d'ordre 2.

3°) Quelle donnée supplémentaire serait nécessaire pour calculer la constante de vitesse ? Le composé A et son dimère sont considérés comme étant des gaz parfaits.

On donne R (constante des gaz parfaits) : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

III (5 points/20)

Par déshydrogénation, le composé A ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$) donne le composé X qui réagit avec la liqueur de Fehling et est facilement oxydable en $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

D'autre part :



L'oxydation de E, isomère de A, provoque la rupture de la molécule.

L'action du mélange sulfonitrique sur C conduit à 2 isomères.

Donner la formule et le nom du composé A.

Remarque importante : la clarté et la pertinence de l'argumentation conduisant à la formule de A seront des éléments déterminants pour la notation.