



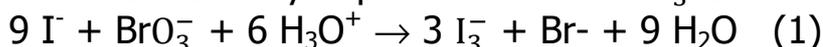
## Concours ITA session 2015

Composition : **Chimie 2**

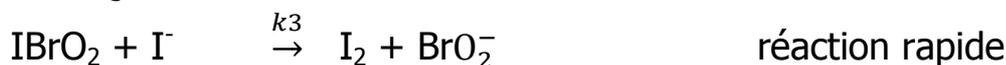
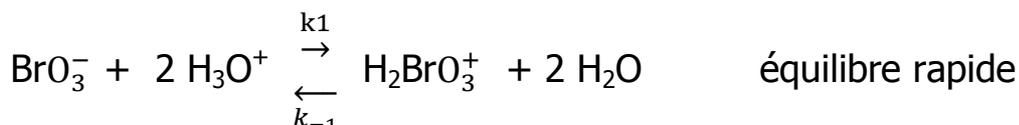
Durée : **2 Heures**

### EXERCICE-1

L'iodure  $I^-$  est oxydé par le bromate  $BrO_3^-$  en milieu acide suivant la réaction :



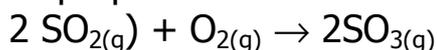
- 1- La loi de vitesse  $v$  de la réaction indicatrice (1) a été déterminée expérimentalement, elle se présente sous la forme :  $v = k [H_3O^+]^2 [BrO_3^-] [I^-]$  où  $k = 51.10^{1,7}$  SI est la constante de vitesse de la réaction à 298 K
- a- Quelle est l'unité de la constante de vitesse  $k$
- b- Quel est l'ordre global de la réaction (1) ? Que devient l'ordre global si on opère en milieu tamponné à  $pH = 3$  ?
- 2- Le mécanisme réactionnel envisagé pour la réaction indicatrice (1) est le suivant :



- a- Peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire ou principe de Bodenstein aux espèces intermédiaires  $H_2BrO_3^+$  et  $IBrO_2$  ? Expliquer
- b- Montrer que ce mécanisme réactionnel est en accord avec la loi de vitesse déterminée expérimentalement. En déduire l'expression littérale de  $k$ .
- c- Exprimer l'énergie d'activation  $E_A$  en fonction des énergies d'activation  $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$  et  $E_{A-1}$

## EXERCICE-2

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un produit très utilisé dans l'industrie. L'une des étapes de sa préparation consiste à oxyder  $SO_2$  en  $SO_3$  selon la réaction :



- 1- Quelle est l'influence d'une variation de la pression totale sur cet équilibre ?
- 2- Calculer les grandeurs de réactions  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ$  à  $T = 298 \text{ K}$
- 3- Pouvait-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  ? Justifier votre réponse.
- 4- Quelle est l'influence d'une variation de température sur cet équilibre ? Justifier votre réponse.
- 5- A la température  $T = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre est égale à 10050. En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard et l'entropie standard de la réaction à cette température
- 6- Sous une pression constante  $P$ , que l'on déterminera, et à la température  $T = 750 \text{ K}$ , on mélange initialement 200 moles de  $SO_2$  et 100 moles de  $O_2$ . A l'équilibre, le rendement en moles est de 96 %.
  - a- Déterminer la composition du système dans son état d'équilibre
  - b- Donner les expressions des pressions partielles des différents constituants en fonction de la pression totale  $P$ .
  - c- Calculer la valeur de cette pression totale  $P$

**Données :**  $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Composé	$SO_{3(g)}$	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$ à 298 K	-395,7	-296,8	0
$S^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	256,4	248,0	205,0
$C_p^0 (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	65,3	47,8	31,6