

SCIENCES PHYSIQUES

MPSI1 – LYCÉE LA MARTINIÈRE MONPLAISIR

Thème 02 : Transformation d'un système chimique

Travaux dirigés

Exercice faisant uniquement appel à des outils mathématiques _____	√*
Exercice facile et/ou proche du cours _____	🔒
Exercice accessible mais demandant du recul sur le cours et/ou sur les outils mathématiques _____	🔒
Exercice complexe, de par son côté calculatoire et/ou astucieux _____	🔒

Il est normal de « bloquer » sur les exercices : personne ne s'attend à ce que vous sachiez les faire en cinq minutes seulement. Il faut cependant persévérer, avoir le cours à côté afin de voir si un raisonnement similaire a déjà été abordé, et ne pas hésiter à parler avec vos camarades ou votre professeur.

Les encadrés « Si vous bloquez... » ne donnent pas une correction complète : ils proposent une piste ou un résultat intermédiaire permettant de poursuivre l'exercice.

Chapitre 1 : Description et équilibre d'un système physico-chimique

Capacités exigibles et exercices associés

Capacités exigibles	Exercice(s)
Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système. Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable.	1.1
Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.	1.3, 1.5
Déterminer une constante d'équilibre.	1.4, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9
Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.	1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9
Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard.	1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9
Exprimer le quotient réactionnel.	1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9
Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.	1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9
Identifier un état d'équilibre chimique et déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant équilibre chimique et transformation totale.	1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- ☐ Quelle est la différence entre une transformation totale et une transformation équilibrée (ou limitée) ?
- ☐ Définir l'activité et donner son expression dans les cas suivants : corps pur en phase solide ou liquide ; soluté dilué dans un solvant ; corps pur en phase gazeuse.
- ☐ Soit la réaction chimique d'équation de réaction $5A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$. Définir le quotient réactionnel.
- ☐ Rappeler la loi d'action des masses.
- ☐ Que doit-on faire pour connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique dont on connaît l'état initial et la constante d'équilibre K° ?
- ☐ Quel critère numérique permet de faire l'hypothèse qu'une transformation est totale ?

Exercices

1.1 Décrire un mélange gazeux



© **Objectif** : Passer des quantités de matière aux fractions molaires et aux pressions partielles.

Une enceinte contient 0,80 mol de N_2 , 0,20 mol de O_2 et 0,050 mol de CO_2 , sous une pression totale de 2,50 bar.

- Calculer la quantité totale de gaz puis la fraction molaire de chaque espèce.
- En déduire les pressions partielles. Vérifier la cohérence du résultat.
- On double toutes les quantités de matière à température et volume adaptés pour conserver la même pression totale. Quelles grandeurs précédentes

sont modifiées ? Relier la réponse au caractère intensif ou extensif des grandeurs.

💡 Si vous bloquez...

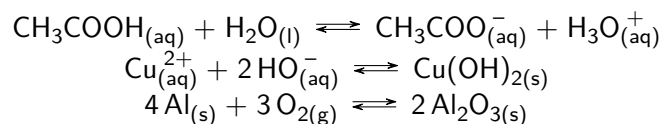
Question 1. On doit obtenir $n_{\text{tot}} = 1,05 \text{ mol}$, puis $x_{\text{N}_2} \simeq 0.762$, $x_{\text{O}_2} \simeq 0.190$ et $x_{\text{CO}_2} \simeq 0.0476$.

Question 2. Les pressions partielles doivent sommer à P_{tot} ; on trouve environ 1,90 bar, 0,476 bar et 0,119 bar.

1.2 Activités et quotient réactionnel

🎯 **Objectif :** Savoir écrire les activités et un quotient réactionnel sans faire intervenir les espèces de référence inutiles.

Pour chacune des réactions suivantes, exprimer Q_r en fonction des grandeurs mesurables :



1. Rappeler l'activité de chaque type d'espèce rencontré.
2. Écrire les trois quotients réactionnels.
3. Expliquer pourquoi l'eau liquide, les solides purs et certaines espèces ne figurent pas explicitement dans les expressions finales.

💡 Si vous bloquez...

Question 2. Pour la première réaction, on doit obtenir $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. Les espèces pures condensées n'apparaissent pas.

Question 2. Pour la réaction mettant en jeu l'aluminium, on doit obtenir $Q_r = \frac{(p^\circ)^3}{p_{\text{O}_2}^3}$.

1.3 Oxydation du zinc

🎯 **Objectif :** Utiliser simultanément stœchiométrie, activités, quotient réactionnel et critère d'évolution.

Le zinc solide plongé dans une solution d'acide chlorhydrique est oxydé. On écrit provisoirement : $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. À un instant t_1 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p(\text{H}_2) = 20 \text{ kPa}$. On donne $K^\circ = 2 \times 10^{25}$.

1. Équilibrer l'équation de réaction.
2. Quel rôle joue l'ion chlorure ?
3. Calculer l'activité de chaque constituant intervenant dans Q_r à t_1 .
4. Exprimer puis calculer $Q_r(t_1)$. Prévoir le sens d'évolution.
5. La valeur de K° permet-elle de considérer la transformation comme totale ? Préciser ce que cette approximation signifie.

💡 Si vous bloquez...

Question 1. L'équation équilibrée est $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

Question 4. $Q_r = \frac{c^\circ[\text{Zn}^{2+}]p_{\text{H}_2}}{p^\circ[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$. On obtient $Q_r(t_1) \simeq 0.50$.

Question 5. Comparer les ordres de grandeur de $Q_r(t_1)$ et K° .

1.4 Équilibre acide acétique–fluorure

⊙ **Objectif** : Déterminer un sens d'évolution puis une composition d'équilibre selon l'état initial.

Dans $V = 20 \text{ mL}$, on étudie $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{F}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HF}_{(\text{aq})}$, avec $K^\circ = 2,5 \times 10^{-2}$ à 25°C .

1. Pour $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des produits initialement absents, déterminer le sens initial d'évolution puis établir l'équation vérifiée par ξ_{eq} .
2. Calculer ξ_{eq} et les concentrations à l'équilibre.
3. Reprendre l'étude lorsque les quatre espèces sont initialement à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le sens d'évolution est-il le même ?

💡 **Si vous bloquez...**

Question 1. Avec $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, poser $x = \xi/V$ et écrire les quatre concentrations à l'équilibre en fonction de c_0 et de x , puis imposer $Q_r = K^\circ$.

Question 2. On doit obtenir $\xi_{\text{eq}} \simeq 2,73 \times 10^{-4} \text{ mol}$, soit $x_{\text{eq}} \simeq 1,37 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Question 3. Dans le second état initial, $Q_{r,0} = 1$.

1.5 Combustion du soufre dans un flacon

⊙ **Objectif** : Distinguer transformation totale et équilibre, puis déterminer un état final avec un gaz spectateur.

On introduit $0,30 \text{ g}$ de soufre solide dans un flacon de $1,0 \text{ L}$ contenant de l'air à $1,0 \text{ bar}$ et 25°C . L'air contient 20% de O_2 et 80% de N_2 . La réaction est $\text{S}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{g})}$, avec $K^\circ = 4 \times 10^{52}$. Données : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Calculer les quantités initiales de S , O_2 et N_2 .
2. Dresser le tableau d'avancement et identifier le réactif limitant dans l'approximation d'une transformation totale.

3. Montrer que la quantité totale de gaz reste constante. Qu'en déduire pour la pression totale ?
4. Déterminer la composition finale et les pressions partielles.

💡 **Si vous bloquez...**

Question 1. On trouve $n_{\text{S},0} \simeq 9,35 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{\text{gaz},0} \simeq 4,04 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{\text{O}_2,0} \simeq 8,07 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Question 2. Dans l'approximation totale, le dioxygène est limitant.

Question 3. Une mole de O_2 gazeux consommée forme une mole de SO_2 gazeux : $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$.

1.6 Décomposition du bromure de carbonyle

⊙ **Objectif** : Résoudre un équilibre gazeux et prévoir l'effet d'une perturbation de composition.

À 346 K , un récipient de $2,00 \text{ L}$ contient initialement $0,500 \text{ mol}$ de COBr_2 , $0,100 \text{ mol}$ de CO et $0,100 \text{ mol}$ de Br_2 . On étudie $\text{COBr}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{g})}$, avec $K^\circ = 5,46$. Les gaz sont parfaits.

1. Exprimer les pressions partielles en fonction des quantités de matière. Calculer $Q_{r,0}$ et prévoir le sens d'évolution.
2. Établir l'équation permettant de déterminer ξ_{eq} , puis vérifier qu'on obtient environ $0,22 \text{ mol}$.
3. Calculer le pourcentage de COBr_2 décomposé.
4. À l'équilibre, on ajoute $2,00 \text{ mol}$ de CO sans changer T ni V . Prévoir le sens de la nouvelle évolution, puis établir l'équation donnant le nouvel avancement.

💡 **Si vous bloquez...**

Question 1. À volume et température constants, $p_i = n_i RT/V$. On doit trouver $Q_{r,0} < K^\circ$.

Question 2. L'équation d'équilibre s'obtient en remplaçant n_i par $n_{i,0} + \nu_i \xi$ dans $Q_r(\xi) = K^\circ$; la solution est voisine de $0,22 \text{ mol}$.

Question 3. Le pourcentage décomposé est $100 \xi_{\text{eq}}/n_0(\text{COBr}_2)$.

Question 4. Juste après l'ajout de CO, avant toute évolution, on doit trouver $Q_r > K^\circ$.

1.7 Transport du méthane

Objectif : Traiter un équilibre gazeux à pression totale imposée et interpréter un très faible taux de dissociation.

Le méthane peut se dissocier selon $\text{CH}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$. À température ambiante, $K^\circ = 4 \times 10^{-9}$. La pression totale vaut constamment $P = 67,0 \text{ bar}$. On introduit initialement n moles de méthane pur et on pose $\alpha = \xi_{\text{eq}}/n$.

1. Exprimer n_{gaz} , puis les fractions molaires et pressions partielles de CH_4 et H_2 en fonction de α .
2. Montrer que $\frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{K^\circ p^\circ}{4P}$.
3. En utilisant $\alpha \ll 1$, estimer α puis vérifier a posteriori l'approximation.
4. Calculer la fraction molaire de H_2 . Quelle masse de carbone se dépose pour une tonne de méthane transportée ? Données : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si vous bloquez...

Question 1. $n_{\text{gaz}} = n(1 + \alpha)$, d'où $p_{\text{CH}_4} = P \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ et $p_{\text{H}_2} = P \frac{2\alpha}{1+\alpha}$.

Question 2. Écrire d'abord $Q_r = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p^\circ p_{\text{CH}_4}}$, puis remplacer les deux pressions partielles par les expressions obtenues à la question 1 et utiliser $Q_r = K^\circ$.

Question 3. Pour $\alpha \ll 1$, $\alpha \simeq \sqrt{K^\circ p^\circ / (4P)} \simeq 3,9 \times 10^{-6}$.

1.8 Dimérisation du chlorure de fer(III)

Objectif : Manipuler un quotient réactionnel gazeux lorsque le nombre total de moles varie.

On étudie $2\text{FeCl}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$ à 750 K, avec $K^\circ = 20,8$ et $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$. Initialement, on a autant de FeCl_3 que de Fe_2Cl_6 .

1. Exprimer Q_r en fonction des quantités de matière, de n_{tot} , de p_{tot} et de p° .
2. Calculer $Q_{r,0}$ et prévoir le sens d'évolution.
3. On repart maintenant de n moles de FeCl_3 seul, toujours à pression totale constante $2p^\circ$. En posant $y = \xi_{\text{eq}}/n$, établir l'équation vérifiée par y .
4. Résoudre numériquement et vérifier que $0 < y < 1/2$.

Si vous bloquez...

Question 1. $Q_r = \frac{p^\circ p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$ avec $p_i = (n_i/n_{\text{tot}})p_{\text{tot}}$.

Question 3. En partant de n moles de monomère : $n_{\text{FeCl}_3} = n - 2\xi$, $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \xi$ et $n_{\text{tot}} = n - \xi$.

Question 4. La solution physiquement admissible est $y \simeq 0.461$.

1.9 Synthèse de l'ammoniac : étude de synthèse

Objectif : Mobiliser tableau d'avancement, pression partielle, quotient réactionnel et équilibre dans un même problème.

À une température donnée, on introduit 1,00 mol de N_2 et 3,00 mol de H_2 dans une enceinte maintenue à pression totale constante $P = 100 \text{ bar}$. On étudie $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$ avec $K^\circ = 2,37 \times 10^{-3}$.

1. Construire le tableau d'avancement et préciser l'intervalle accessible à ξ .
2. Exprimer $n_{\text{tot}}(\xi)$ puis les trois pressions partielles.
3. Établir $Q_r(\xi)$ et l'équation caractérisant ξ_{eq} .
4. Déterminer numériquement ξ_{eq} à 0,01 mol près.

5. Calculer la composition molaire à l'équilibre. Pourquoi une petite valeur de K° n'implique-t-elle pas ici une absence de formation d'ammoniac ?

💡 Si vous bloquez...

Question 2. $n_{\text{tot}} = 4 - 2\xi$ et $p_i = (n_i/n_{\text{tot}})P$.

Question 3. Partir de $Q_r = \frac{p_{\text{NH}_3}^2(p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2}p_{\text{H}_2}^3}$, puis remplacer chaque pression

partielle par $p_i = (n_i/n_{\text{tot}})P$ en utilisant les expressions de la question 2.

Question 4. La résolution numérique donne $\xi_{\text{eq}} \simeq 0,63 \text{ mol}$.

Question 5. Une petite constante d'équilibre ne suffit pas, à elle seule, à prédire une faible conversion : ici la pression élevée intervient dans Q_r .

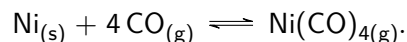
Problème

1.10 Purification du nickel par le procédé Mond – 🔔

🎯 **Objectif :** Étudier un procédé industriel à l'aide du quotient réactionnel, de la loi d'action des masses et d'un bilan de matière.

D'après CCINP, filière MP, 2022 – partie IX.B, question 21 ; énoncé adapté au programme de MPSI.

Le procédé Mond permet de purifier le nickel en exploitant la formation du tétracarbonyle de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Un résidu métallique contenant du nickel impur est mis en présence de monoxyde de carbone. Le nickel réagit selon



Le composé gazeux formé est ensuite transporté dans une autre enceinte où il est décomposé afin de récupérer du nickel pur.

On suppose les gaz parfaits et on note $p^\circ = 1 \text{ bar}$. À 50°C , la constante d'équilibre de la réaction vaut $K^\circ = 1,97 \times 10^4$.

- Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des pressions partielles de CO et de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

- Un courant de monoxyde de carbone pur arrive sur du nickel solide. Que vaut Q_r avant que la réaction ne débute ? Prévoir le sens d'évolution initial.
- On travaille à 50°C sous une pression totale constante $P = p^\circ$. On suppose que la phase solide de nickel reste présente. À l'équilibre, on note x la fraction molaire de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dans la phase gazeuse. Exprimer les pressions partielles des deux gaz en fonction de x et de P .
- Établir l'équation vérifiée par x à l'équilibre.
- La réaction étant très avancée, on pose $x = 1 - \varepsilon$ avec $\varepsilon \ll 1$. Montrer que $\varepsilon \simeq (1/K^\circ)^{1/4}$ dans les conditions considérées. Calculer x et vérifier la cohérence de l'approximation.
- On augmente brusquement la pression totale à température constante, sans modifier instantanément la composition du mélange. Comparer le nouveau quotient réactionnel à K° et prévoir le sens de l'évolution qui suit.

On travaille désormais à 160°C et sous $P = 20 \text{ bar}$. À cette température, $K^\circ = 6,30 \times 10^{-3}$.

- Établir l'équation vérifiée par la fraction molaire x de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à l'équilibre.
- Vérifier que $x \simeq 0,66$ est compatible avec la loi d'action des masses.
- Comparer les fractions molaires obtenues à 50°C et 160°C . Dans l'installation industrielle réelle, l'élévation de température accélère fortement la transformation mais la rend moins favorable du point de vue de l'équilibre. Expliquer pourquoi le choix des conditions de fonctionnement résulte donc d'un compromis.

💡 Si vous bloquez...

Question 1. $Q_r = \frac{p_{\text{Ni}(\text{CO})_4}(p^\circ)^3}{p_{\text{CO}}^4}$.

Question 4. Utiliser $p_{\text{Ni}(\text{CO})_4} = xP$ et $p_{\text{CO}} = (1 - x)P$ dans l'expression de Q_r , puis imposer $Q_r = K^\circ$ avec $P = p^\circ$.

Question 5. Remplacer x par $1 - \varepsilon$ dans l'équation précédente puis, puisque $\varepsilon \ll 1$, prendre $1 - \varepsilon \simeq 1$. Numériquement, on trouve $\varepsilon \simeq 0,084$ et $x \simeq 0,916$.

Question 6. Une compression multiplie le numérateur de Q_r par le facteur

de pression et son dénominateur par ce facteur à la puissance 4 : Q_r diminue.

Question 7. Reprendre l'expression développée de Q_r de la question 1 avec $p_{\text{Ni(CO)}_4} = xP$ et $p_{\text{CO}} = (1 - x)P$, sans simplifier cette fois P avec p° .

Question 8. On trouve $x \simeq 0.66$.

Chapitre 2 : Évolution temporelle d'une transformation chimique

Capacités exigibles et exercices associés

Capacités exigibles	Exercice(s)
Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.	2.1
Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.	2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9
Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.	2.7
Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.	2.4, 2.7
Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.	2.3, 2.4, 2.5, 2.6
Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.	2.8

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- ☐ La réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ a une vitesse de réaction $v = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Déterminer les vitesses de disparition de N_2O_5 et de formation de NO_2 et O_2 .
- ☐ Une réaction admet la loi de vitesse $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$. Donner ses ordres partiels, son ordre global et déterminer l'unité de la constante cinétique k .

- ☐ On étudie une réaction dont la loi de vitesse est $v = k[\text{A}][\text{B}]^2$. Le réactif B est introduit en large excès. Expliquer comment la méthode de dégénérescence de l'ordre permet de simplifier la loi de vitesse ; on fera apparaître une constante cinétique apparente k_{app} .
- ☐ On fournit, à différents instants, la concentration $[\text{R}]$ d'un réactif ainsi que sa vitesse de disparition. Expliquer comment déterminer l'ordre de la réaction par la méthode différentielle.
- ☐ ✎ Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 0, de constante cinétique $k = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Calculer $t_{1/2}$ pour $[\text{R}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ ✎ Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 1. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Montrer que ce dernier est indépendant de la concentration initiale. Calculer la constante cinétique k si $t_{1/2} = 25 \text{ min}$.
- ☐ ✎ Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 2, de constante cinétique $k = 0,50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Calculer $t_{1/2}$ pour $[\text{R}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que devient $t_{1/2}$ si la concentration initiale est doublée ?
- ☐ ✎ Énoncer la loi d'Arrhenius. Montrer que la représentation de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ est une droite et préciser comment son coefficient directeur permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . Une régression linéaire donne un coefficient directeur $a = -5,60 \times 10^3 \text{ K}$. Calculer E_a .

Exercices

2.1 Vitesses d'espèces et vitesse de réaction

🎯 **Objectif** : Relier correctement les vitesses de disparition et de formation à la stœchiométrie.

On étudie $4\text{PH}_{3(g)} + 8\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10(s)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

- Exprimer la vitesse de réaction en fonction de la vitesse de disparition de PH_3 , puis de O_2 .
- L'oxyde de phosphore se forme à $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Déterminer les vitesses de disparition des réactifs et de formation de l'eau.
- Expliquer pourquoi les vitesses d'espèces ne sont pas toutes égales, alors qu'elles décrivent la même transformation.

💡 Si vous bloquez...

Question 1. $v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

Question 2. Si $v = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, les vitesses de disparition de PH_3 et O_2 valent respectivement $4v$ et $8v$, et la vitesse de formation de l'eau vaut $6v$.

2.2 Ordres partiels par vitesses initiales

🎯 **Objectif** : Déterminer des ordres partiels à partir d'expériences comparatives.

Pour $2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NOCl}_{(g)}$, on suppose $v = k[\text{NO}]^p[\text{Cl}_2]^q$. La vitesse initiale est multipliée par 8 lorsqu'on double les concentrations initiales des deux réactifs, et par 2 lorsqu'on double seulement celle en dichlore.

- Déterminer q , puis p .
- Donner l'ordre global et l'unité de k .
- Par quel facteur la vitesse initiale est-elle multipliée si $[\text{NO}]_0$ est triplée et $[\text{Cl}_2]_0$ divisée par deux ?

💡 Si vous bloquez...

Question 1. Doubler seulement $[\text{Cl}_2]_0$ double la vitesse : on doit obtenir $q = 1$, puis $p = 2$.

Question 2. L'ordre global vaut 3 ; $[k] = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Question 3. Le facteur recherché vaut $3^2/2 = 4.5$.

2.3 Dissociation du chlorure de sulfuryle

🎯 **Objectif** : Exploiter directement une loi intégrée d'ordre 1 et un temps de demi-réaction.

La dissociation de SO_2Cl_2 est d'ordre 1, avec $k = 1,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- À partir de $-d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/dt = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$, retrouver la loi intégrée.
- Calculer la fraction dissociée après 30 min.
- Déterminer le temps nécessaire pour dissocier 90 % du réactif.
- Calculer $t_{1/2}$ et vérifier qu'il est indépendant de la concentration initiale.

💡 Si vous bloquez...

Question 3. Pour vérifier le calcul : le temps nécessaire pour dissocier 90 % du réactif est d'environ $1,74 \times 10^3 \text{ min}$.

2.4 Suivi par pression totale

🎯 **Objectif** : Transformer une mesure de pression en test de linéarité d'une cinétique d'ordre 1.

On étudie $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})} + \text{NH}_{3(\text{g})}$ à 780 K, à volume constant. Initialement, seule l'éthylamine A est présente. On mesure :

t (min)	0	1	4	7	10
P (Pa)	7240	7900	9480	10740	11720

- À l'aide du tableau d'avancement, montrer que $n_{\text{gaz}}(t) = 2n_0 - n_A(t)$.
- En supposant l'ordre 1, établir $n_A(t) = n_0 e^{-kt}$.
- En déduire $\ln\left(\frac{P_0}{2P_0 - P}\right) = kt$.
- Calculer la grandeur à tracer pour chaque date, vérifier la linéarité et estimer k .

💡 Si vous bloquez...

Question 1. Exprimer séparément les quantités de matière de A et des produits en fonction de l'avancement ξ , puis sommer les quantités de toutes les espèces gazeuses. Enfin, utiliser $n_A = n_0 - \xi$.

Question 3. À V et T constants, $P/P_0 = n_{\text{gaz}}/n_0 = 2 - n_A/n_0$.

Question 4. Tracer $Y = \ln[P_0/(2P_0 - P)]$ en fonction de t ; la pente donne $k \simeq 9,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

2.5 Suivi spectrophotométrique d'une oxydation

🎯 **Objectif** : Combiner dégénérescence de l'ordre, Beer-Lambert et méthode intégrale.

On étudie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_{2(\text{aq})}$. On mélange 25 mL de solution de KI à $0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seul I_2 absorbe à la longueur d'onde choisie. Les absorbances sont :

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0.349	0.670	0.940	1.178

On mesure à long terme $A_\infty = 2,50$.

- Calculer les concentrations initiales après mélange et justifier une dégénérescence de l'ordre par rapport à I^- .
- Montrer que $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 1 - A(t)/A_\infty$.
- Si l'ordre apparent vaut 1, quelle grandeur doit être affine en t ?
- Exploiter les données pour vérifier l'ordre 1 et déterminer k_{app} .

💡 Si vous bloquez...

Question 2. Relier l'avancement à la quantité de I_2 formée, puis utiliser le fait que A/A_∞ donne la fraction de la quantité finale de I_2 déjà formée.

Question 4. Pour vérifier l'exploitation : on trouve k_{app} voisin de $4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

2.6 Méthode différentielle

🎯 **Objectif** : Déterminer un ordre sans supposer a priori une loi intégrée.

La décomposition d'un réactif A fournit les mesures suivantes :

$[A]$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	100	80	60	40	20
v ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2.00	1.28	0.72	0.32	0.080

- Montrer que si $v = k[A]^\alpha$, alors $\ln v = \ln k + \alpha \ln[A]$.
- Déterminer α à partir de deux couples de valeurs bien choisis, puis vérifier sur les autres données.
- Déterminer k dans les unités SI usuelles de concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

💡 Si vous bloquez...

Question 1. Prendre le logarithme de la loi de vitesse transforme la puissance en coefficient directeur.

Question 2. Avec les points $[A] = 100$ et $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, le rapport des

vitesse vaut 25 pour un rapport de concentrations égal à 5 : on obtient $\alpha = 2$.

Question 3. Avec les concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient $k \simeq 0,20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.7 Influence de la température : loi d'Arrhenius

🎯 **Objectif :** Déterminer une énergie d'activation par linéarisation.

Pour la pyrolyse de l'éthanal, on mesure :

$T \text{ (K)}$	700	730	760	790	810	840	940	1000
$k \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

On admet $k(T) = A \exp[-E_a/(RT)]$.

- Montrer que $\ln k$ est affine en $1/T$.
- À partir des deux points extrêmes, obtenir une première estimation de E_a .
- Une régression linéaire sur tous les points donne une pente $a \simeq -2,20 \times 10^4 \text{ K}$. En déduire E_a et le facteur préexponentiel A si l'ordonnée à l'origine vaut $b \simeq 27.0$.
- Expliquer physiquement pourquoi k augmente avec T .

💡 Si vous bloquez...

Question 1. Partir de la loi d'Arrhenius et en prendre le logarithme ; identifier ensuite la variable $X = 1/T$.

Question 2. Avec les deux points extrêmes, on trouve une énergie d'activation de l'ordre de $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Question 3. Avec $a = -2,20 \times 10^4 \text{ K}$, $E_a = -aR \simeq 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A = e^b \simeq 5.3 \times 10^{11}$ dans l'unité de k .

2.8 Synthèse : absorption puis élimination d'éthanol



🎯 **Objectif :** Construire un modèle cinétique simple à partir de deux jeux de données et discuter ses limites.

On modélise deux étapes indépendamment. Dans l'estomac, après ingestion, on mesure :

$t \text{ (min)}$	0	1.73	2.80	5.50	18.0	22.0
c/c_0	1	0.75	0.625	0.40	0.05	0.025

Dans le sang, une expérience séparée suggère une décroissance approximativement linéaire de la concentration : $c = 4.0, 3.0, 2.5, 1.6, 0.2, 0.1$ (unités arbitraires cohérentes) aux temps 0, 2, 4, 6, 8, 10 h.

- Tester graphiquement ou numériquement l'hypothèse d'un ordre 1 pour la disparition dans l'estomac. Estimer la constante correspondante.
- Quel ordre simple est suggéré par une décroissance approximativement linéaire dans le sang ? Écrire la loi intégrée associée.
- Expliquer pourquoi additionner simplement un "temps d'absorption" et un "temps d'élimination" constitue une approximation.
- Proposer les équations différentielles d'un modèle à deux compartiments, avec quantité n_E dans l'estomac et n_S dans le sang, si l'absorption est d'ordre 1 et l'élimination sanguine d'ordre 0 tant que de l'éthanol est présent.

💡 Si vous bloquez...

Question 1. Pour un ordre 1, tracer $\ln(c/c_0)$ en fonction de t ; on trouve $k_a \simeq 0,17 \text{ min}^{-1}$.

Question 2. Une concentration affine en fonction du temps correspond à un ordre 0.

Question 3. Les deux phénomènes se produisent simultanément : l'éthanol peut déjà être éliminé alors que l'absorption n'est pas terminée.

Question 4. On doit obtenir $dn_E/dt = -k_a n_E$ et $dn_S/dt = k_a n_E - k_0$ tant que $n_S > 0$.

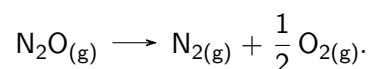
Problème

2.9 Décomposition du protoxyde d'azote

Objectif : Exploiter un suivi manométrique pour établir et valider une loi cinétique, puis étudier l'influence de la température.

D'après CCINP, filière MP, 2021 – partie IV.3, questions 37 à 44; énoncé légèrement adapté au programme de MPSI.

Le protoxyde d'azote N_2O , aussi appelé gaz hilarant, peut se décomposer à haute température selon la réaction supposée totale



À $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté de volume constant V , initialement vide, une quantité n_0 de N_2O . Sa pression initiale est P_0 . On note $n(t)$ la quantité de N_2O restante et $P(t)$ la pression totale. Tous les gaz sont supposés parfaits.

À $T = 873 \text{ K}$, on obtient :

$t \text{ (s)}$	0	25	45	90
$P(t)/P_0$	1.000	1.120	1.196	1.314

- Dresser le tableau d'avancement de la transformation. Exprimer $n(t)$ puis la quantité totale de gaz $n_{\text{gaz}}(t)$ en fonction de n_0 et de l'avancement $\xi(t)$.
- En utilisant la loi des gaz parfaits, montrer que $n(t)/n_0 = 3 - 2P(t)/P_0$.
- Exprimer la vitesse volumique de réaction v en fonction de R , T et de dP/dt .

On suppose désormais que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O , de constante de vitesse k à la température considérée.

- Écrire l'équation différentielle vérifiée par $n(t)$ et retrouver la loi $n(t) = n_0 \exp(-kt)$.

5. En déduire que $\ln(3 - 2P(t)/P_0) = -kt$.

6. À partir des mesures du tableau, calculer la grandeur précédente pour $t = 25 \text{ s}$, 45 s et 90 s . Vérifier que les données sont compatibles avec l'ordre 1 et estimer k .

7. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à 873 K .

L'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On rappelle la loi d'Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

8. Établir une relation entre $k(T_2)$ et $k(T_1)$ ne faisant pas intervenir le facteur préexponentiel A .

9. Calculer k puis $t_{1/2}$ à $T_2 = 1200 \text{ K}$.

10. Dans un moteur à combustion interne, la durée de la phase de compression est typiquement de quelques dizaines de millisecondes et la température en fin de compression peut être de l'ordre de 1200 K . Comparer les ordres de grandeur et commenter l'influence de la température sur la décomposition de N_2O .

Si vous bloquez...

Question 2. Former le rapport P/P_0 pour éliminer RT/V , puis remplacer n_{gaz} et n par leurs expressions en fonction de ξ .

Question 3. À V et T constants, $dP/dt = (RT/V) dn_{\text{gaz}}/dt$ et $dn_{\text{gaz}}/dt = (1/2) d\xi/dt$.

Question 5. Remplacer $n(t)/n_0$ dans la loi d'ordre 1 par l'expression obtenue à la question 2, puis prendre le logarithme.

Question 6. Les trois estimations de k sont voisines de $1,10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Question 7. $t_{1/2} = \ln 2/k$, soit environ 63 s à 873 K .

Question 8. Écrire la loi d'Arrhenius aux deux températures, prendre le logarithme de chaque égalité puis les soustraire : le terme $\ln A$ s'élimine.

Question 9. À 1200 K , on doit trouver un temps de demi-réaction de l'ordre de quelques millisecondes.