

Thème 02 : Transformation d'un système chimique

Corrigé des travaux dirigés

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

1.1 – Décrire un mélange gazeux

1. La quantité totale de gaz vaut

$$n_{\text{tot}} = 0,80 \text{ mol} + 0,20 \text{ mol} + 0,050 \text{ mol} = \boxed{1,05 \text{ mol}}.$$

Les fractions molaires sont donc

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0,80}{1,05} \simeq \boxed{0,762}, \quad x_{\text{O}_2} \simeq \boxed{0,190}, \quad x_{\text{CO}_2} \simeq \boxed{0,0476}.$$

Leur somme vaut bien 1.

2. Pour un mélange de gaz parfaits, $p_i = x_i P_{\text{tot}}$. Ainsi

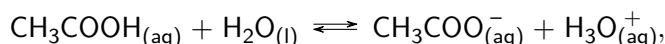
$$p_{\text{N}_2} \simeq \boxed{1,90 \text{ bar}}, \quad p_{\text{O}_2} \simeq \boxed{0,476 \text{ bar}}, \quad p_{\text{CO}_2} \simeq \boxed{0,119 \text{ bar}}.$$

On vérifie que la somme des pressions partielles vaut bien, aux arrondis près, 2,50 bar.

3. Doubler toutes les quantités de matière double n_{tot} : il s'agit d'une grandeur extensive. En revanche, les rapports n_i/n_{tot} ne changent pas ; les fractions molaires sont intensives. La pression totale étant imposée identique, les pressions partielles $p_i = x_i P_{\text{tot}}$ restent elles aussi inchangées.

1.2 – Activités et quotient réactionnel

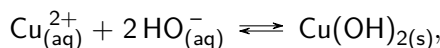
1. Pour une espèce dissoute dans une solution suffisamment diluée, $a_i = [i]/c^\circ$. Pour un gaz parfait, $a_i = p_i/p^\circ$. Pour un solide pur ou un liquide pur dans sa phase, $a_i = 1$.
2. Pour



on obtient

$$Q_r = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \boxed{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

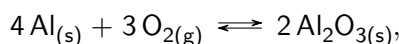
Pour



le solide pur a une activité égale à 1, donc

$$Q_r = \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{HO}^-}^2} = \boxed{\frac{(c^\circ)^3}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2}}.$$

Enfin, pour



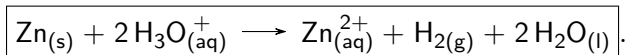
les deux solides purs ont une activité égale à 1 et

$$Q_r = \frac{1}{a_{\text{O}_2}^3} = \boxed{\frac{(p^\circ)^3}{p_{\text{O}_2}^3}}.$$

3. Les espèces condensées pures ne figurent pas explicitement car leur activité vaut 1. Elles participent bien à la réaction, mais leur quantité n'intervient pas dans l'expression de Q_r tant que la phase correspondante est présente.

1.3 – Oxydation du zinc

1. L'équation équilibrée est



2. L'ion chlorure ne figure pas dans l'équation de réaction : c'est un ion spectateur. Il assure notamment l'électroneutralité de la solution mais n'est ni consommé ni formé par cette transformation.
3. À l'instant t_1 ,

$$a_{\text{Zn}} = 1, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1, \\ a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{0.20}{1.00} = 0.20, \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{0.10}{1.00} = 0.10,$$

et, avec $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $p_{\text{H}_2} = 0,20 \text{ bar}$,

$$a_{\text{H}_2} = 0.20.$$

4. Le quotient réactionnel vaut

$$Q_r = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} = \frac{c^\circ [\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{p^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]^2}.$$

Ainsi

$$Q_r(t_1) = \frac{1.00 \times 0.10 \times 0.20}{1.00 \times 0.20^2} = \boxed{0.50}.$$

Comme $Q_r(t_1) \ll K^\circ = 2 \times 10^{25}$, le système évolue spontanément dans le sens direct.

5. La valeur énorme de K° rend l'équilibre extrêmement déplacé vers les produits. Dans les conditions usuelles, on peut donc modéliser la transformation comme totale : l'évolution s'arrête pratiquement lorsque le réactif limitant est épuisé, même si, thermodynamiquement, l'état final exact est un équilibre.

1.4 – Équilibre acide acétique–fluorure

On pose $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $x = \xi/V$.

1. Dans le premier état initial, les produits sont absents : $Q_{r,0} = 0 < K^\circ$. L'évolution initiale a donc lieu dans le sens direct. À l'équilibre,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{F}^-] = c_0 - x,$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HF}] = x.$$

La loi d'action des masses donne

$$K^\circ = \frac{x^2}{(c_0 - x)^2},$$

soit l'équation

$$\frac{x}{c_0 - x} = \sqrt{K^\circ}.$$

2. Avec $\sqrt{K^\circ} = \sqrt{2.5 \times 10^{-2}} \simeq 0.1581$,

$$x = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} c_0 \simeq \boxed{1,37 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Donc

$$\xi_{\text{eq}} = xV \simeq 1.37 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = \boxed{2,73 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Les concentrations d'équilibre sont

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{F}^-]_{\text{eq}} \simeq 8,63 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HF}]_{\text{eq}} \simeq 1,37 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Dans le second état initial, les quatre concentrations valent c_0 , donc $Q_{r,0} = 1 > K^\circ$. L'évolution se fait cette fois dans le sens inverse. En gardant $x = \xi/V$ compté positivement dans le sens direct,

$$\frac{(c_0 + x)^2}{(c_0 - x)^2} = K^\circ.$$

La solution physiquement admissible est

$$x \simeq \boxed{-7,27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}},$$

soit $\xi_{\text{eq}} \simeq -1,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$. On obtient alors environ $0,173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les réactifs et $0,0273 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les produits.

1.5 – Combustion du soufre dans un flacon

1. La quantité initiale de soufre est

$$n_{\text{S},0} = \frac{0.30}{32.1} \simeq \boxed{9,35 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Pour l'air, la loi des gaz parfaits donne

$$n_{\text{gaz},0} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} \simeq \boxed{4,04 \times 10^{-2} \text{ mol}}.$$

Ainsi

$$n_{\text{O}_2,0} \simeq \boxed{8,07 \times 10^{-3} \text{ mol}}, \quad n_{\text{N}_2,0} \simeq \boxed{3,23 \times 10^{-2} \text{ mol}}.$$

2. Pour l'avancement ξ ,

	S	O ₂	SO ₂
initial	$n_{\text{S},0}$	$n_{\text{O}_2,0}$	0
évolution	$-\xi$	$-\xi$	$+\xi$

Comme $n_{\text{O}_2,0} < n_{\text{S},0}$, le dioxygène est limitant si la réaction est totale. La valeur $K^\circ = 4 \times 10^{52}$ justifie cette approximation.

3. Une mole de gaz est consommée et une mole de gaz est formée pour chaque avancement d'une mole. Le diazote est spectateur, donc

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_2}$$

reste constant. À V et T constants, $P = n_{\text{gaz}}RT/V$ reste donc égale à 1,0 bar.

4. Avec $\xi_f \simeq n_{\text{O}_2,0}$,

$$n_{\text{SO}_2,f} \simeq 8,07 \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad n_{\text{S},f} \simeq 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La masse de soufre restante est

$$m_{\text{S},f} \simeq 1.28 \times 10^{-3} \times 32.1 \simeq \boxed{4,10 \times 10^{-2} \text{ g}}.$$

Les fractions molaires gazeuses finales sont $x_{\text{N}_2} = 0.80$ et $x_{\text{SO}_2} = 0.20$, d'où

$$\boxed{p_{\text{N}_2} = 0,80 \text{ bar}}, \quad \boxed{p_{\text{SO}_2} = 0,20 \text{ bar}}.$$

La pression partielle résiduelle de dioxygène est négligeable dans l'approximation de transformation totale.

1.6 – Décomposition du bromure de carbonyle

On note $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et on utilise $R = 0,08314 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. À T et V fixés,

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}.$$

Ici $RT/V \simeq 14,38 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le quotient réactionnel est

$$Q_r = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Br}_2}}{p^\circ p_{\text{COBr}_2}}.$$

Initialement,

$$Q_{r,0} = \frac{RT}{V p^\circ} \frac{0.100^2}{0.500} \simeq 0.288 < K^\circ.$$

La réaction évolue donc dans le sens direct.

2. À l'avancement ξ ,

$$n_{\text{COBr}_2} = 0.500 - \xi, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{Br}_2} = 0.100 + \xi.$$

La loi d'action des masses conduit à

$$\frac{RT}{V p^\circ} \frac{(0.100 + \xi)^2}{0.500 - \xi} = 5.46.$$

La racine physiquement admissible vaut

$$\boxed{\xi_{\text{eq}} \simeq 0,224 \text{ mol}}.$$

3. La fraction de bromure de carbonyle décomposée vaut

$$\frac{\xi_{\text{eq}}}{0.500} \times 100 \simeq \boxed{44.8 \%}.$$

4. Juste après l'ajout de CO, p_{CO} augmente alors que les deux autres pressions partielles n'ont pas encore varié : Q_r devient supérieur à K° . L'évolution se produit donc dans le sens inverse.

À l'ancien équilibre, avant ajout, les quantités sont approximativement

$$n_{\text{COBr}_2} = 0.2762, \quad n_{\text{CO}} = n_{\text{Br}_2} = 0.3238 \text{ mol}.$$

Après ajout de 2,00 mol de CO, on note $\eta > 0$ l'avancement de la réaction inverse. Alors

$$n_{\text{COBr}_2} = 0.2762 + \eta,$$

$$n_{\text{CO}} = 2.3238 - \eta, \quad n_{\text{Br}_2} = 0.3238 - \eta.$$

L'équation d'équilibre est

$$\frac{RT}{V p^\circ} \frac{(2.3238 - \eta)(0.3238 - \eta)}{0.2762 + \eta} = 5.46.$$

La solution admissible est $\eta \simeq 0,232 \text{ mol}$, soit finalement

$$\boxed{n_{\text{COBr}_2} \simeq 0,508 \text{ mol}}, \quad \boxed{n_{\text{CO}} \simeq 2,09 \text{ mol}}, \quad \boxed{n_{\text{Br}_2} \simeq 9,22 \times 10^{-2} \text{ mol}}.$$

1.7 – Transport du méthane

1. Avec $\xi = \alpha n$,

$$n_{\text{CH}_4} = n(1 - \alpha), \quad n_{\text{H}_2} = 2n\alpha,$$

d'où

$$\boxed{n_{\text{gaz}} = n(1 + \alpha)}.$$

Les pressions partielles sont alors

$$\boxed{p_{\text{CH}_4} = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}}, \quad \boxed{p_{\text{H}_2} = P \frac{2\alpha}{1 + \alpha}}.$$

2. Le carbone solide a une activité égale à 1, donc

$$Q_r = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p^\circ p_{\text{CH}_4}}.$$

En substituant les expressions précédentes et en imposant $Q_r = K^\circ$,

$$K^\circ = \frac{4P\alpha^2}{p^\circ(1+\alpha)(1-\alpha)},$$

soit

$$\frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{K^\circ p^\circ}{4P}.$$

3. Si $\alpha \ll 1$, alors $(1+\alpha)(1-\alpha) \simeq 1$ et

$$\alpha \simeq \sqrt{\frac{K^\circ p^\circ}{4P}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-9}}{4 \times 67.0}} \simeq \boxed{3,86 \times 10^{-6}}.$$

La valeur obtenue est très petite devant 1 : l'approximation est cohérente.

4. La fraction molaire de dihydrogène est

$$x_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \simeq \boxed{7,73 \times 10^{-6}}.$$

Une tonne de méthane représente

$$n = \frac{1.00 \times 10^6}{16.0} = 6,25 \times 10^4 \text{ mol.}$$

La quantité de carbone formée vaut $\xi = \alpha n \simeq 0,241 \text{ mol}$, d'où

$$m_{\text{C}} = \xi M(\text{C}) \simeq 0,241 \times 12.0 \simeq \boxed{2,90 \text{ g}}.$$

1.8 – Dimérisation du chlorure de fer(III)

1. Pour la réaction $2 \text{FeCl}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$,

$$Q_r = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{a_{\text{FeCl}_3}^2} = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{p_{\text{FeCl}_3}^2}.$$

Or $p_i = (n_i/n_{\text{tot}})p_{\text{tot}}$, donc

$$Q_r = \frac{p^\circ n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} n_{\text{tot}}}{p_{\text{tot}} n_{\text{FeCl}_3}^2}.$$

2. Initialement $n_{\text{FeCl}_3} = n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_1$, donc $n_{\text{tot}} = 2n_1$. Avec $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$,

$$Q_{r,0} = \frac{p^\circ n_1 (2n_1)}{2p^\circ n_1^2} = \boxed{1}.$$

Comme $Q_{r,0} < K^\circ = 20.8$, l'évolution se fait dans le sens direct, vers la formation du dimère.

3. En repartant de n moles de monomère seul et en posant $y = \xi/n$,

$$n_{\text{FeCl}_3} = n(1-2y), \quad n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = ny, \quad n_{\text{tot}} = n(1-y).$$

À $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$,

$$Q_r = \frac{y(1-y)}{2(1-2y)^2}.$$

L'équation d'équilibre est donc

$$\frac{y(1-y)}{2(1-2y)^2} = 20.8.$$

4. Les deux solutions algébriques sont environ 0.461 et 0.539. Or il faut $n_{\text{FeCl}_3} = n(1 - 2y) \geq 0$, donc $y \leq 1/2$. La seule solution physique est

$$y = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n} \simeq 0.461.$$

1.9 – Synthèse de l'ammoniac : étude de synthèse

1. Le tableau d'avancement est

	N ₂	H ₂	NH ₃
initial	1.00	3.00	0
évolution	−ξ	−3ξ	+2ξ

Les quantités doivent rester positives, d'où $0 \leq \xi \leq 1,00$ mol.

2. On a

$$n_{\text{tot}} = 4.00 - 2\xi.$$

Comme $p_i = (n_i/n_{\text{tot}})P$,

$$p_{\text{N}_2} = P \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}, \quad p_{\text{H}_2} = P \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi}, \quad p_{\text{NH}_3} = P \frac{2\xi}{4 - 2\xi}.$$

3. Le quotient réactionnel est

$$Q_r = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}.$$

En remplaçant les pressions partielles,

$$Q_r(\xi) = \frac{(2\xi)^2 (4 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(3 - 3\xi)^3} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.$$

L'équilibre est défini par $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ$.

4. Avec $P = 100$ bar, $p^\circ = 1$ bar et $K^\circ = 2.37 \times 10^{-3}$, la résolution numérique donne

$$\xi_{\text{eq}} \simeq 0,63 \text{ mol}.$$

5. Pour $\xi_{\text{eq}} \simeq 0.6305$,

$$n_{\text{N}_2} \simeq 0.3695, \quad n_{\text{H}_2} \simeq 1.1085, \quad n_{\text{NH}_3} \simeq 1.261 \text{ mol},$$

et $n_{\text{tot}} \simeq 2,739$ mol. Les fractions molaires sont donc environ

$$x_{\text{N}_2} \simeq 0.135, \quad x_{\text{H}_2} \simeq 0.405, \quad x_{\text{NH}_3} \simeq 0.460.$$

Une petite valeur de K° ne signifie pas nécessairement une conversion négligeable : ici, la forte pression favorise fortement le côté comportant le moins de moles gazeuses et intervient explicitement dans Q_r .

1.10 – Purification du nickel par le procédé Mond

1. Le nickel solide pur a une activité égale à 1. Ainsi

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

2. Avant que la réaction ne débute, aucun $\text{Ni}(\text{CO})_4$ n'est présent : $p_{\text{Ni}(\text{CO})_4} = 0$ et donc $Q_{r,0} = 0$. Comme $0 < K^\circ$, l'évolution initiale a lieu dans le sens direct.

3. À pression totale P ,

$$p_{\text{Ni(CO)}_4} = xP, \quad p_{\text{CO}} = (1-x)P.$$

4. À l'équilibre,

$$K^\circ = \frac{xP(p^\circ)^3}{(1-x)^4 P^4} = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^3.$$

À $P = p^\circ$,

$$\frac{x}{(1-x)^4} = K^\circ.$$

5. Posons $x = 1 - \varepsilon$ avec $\varepsilon \ll 1$. L'équation devient

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^4} = K^\circ.$$

En prenant $1 - \varepsilon \simeq 1$,

$$\varepsilon \simeq (K^\circ)^{-1/4}.$$

Numériquement,

$$\varepsilon \simeq (1.97 \times 10^4)^{-1/4} \simeq 0.0844,$$

d'où

$$x \simeq 0.916.$$

La résolution exacte donne $x \simeq 0.917$, ce qui confirme la qualité de l'approximation.

6. Lors d'une compression instantanée par un facteur $\lambda > 1$, les deux pressions partielles sont multipliées par λ sans changement immédiat des fractions molaires. Le quotient réactionnel est donc divisé par λ^3 :

$$Q'_r = \frac{Q_r}{\lambda^3} < K^\circ.$$

Le système évolue alors dans le sens direct, vers la formation de davantage de Ni(CO)_4 .

7. À 160°C et $P = 20\text{ bar}$,

$$K^\circ = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^3.$$

Comme $P/p^\circ = 20$,

$$\frac{x}{(1-x)^4} = K^\circ \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^3 = 6.30 \times 10^{-3} \times 20^3 = 50.4.$$

8. Pour $x = 0.66$,

$$\frac{x}{(1-x)^4} = \frac{0.66}{0.34^4} \simeq 49.3,$$

très proche de 50.4. La résolution numérique donne plus précisément

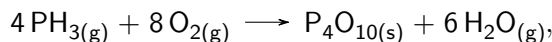
$$x \simeq 0.662.$$

9. À 50°C , l'équilibre conduit à une fraction molaire de carbonyle proche de 0.92, tandis qu'à 160°C elle n'est plus que d'environ 0.66 dans les conditions indiquées : l'équilibre est moins favorable à la formation du carbonyle à haute température. En revanche, l'augmentation de température accélère fortement la cinétique. Le procédé industriel doit donc choisir une température assurant une vitesse suffisante sans trop dégrader le rendement d'équilibre : c'est un compromis cinétique-thermodynamique.

2 Chapitre 2 : Évolution temporelle d'une transformation chimique

2.1 – Vitesses d'espèces et vitesse de réaction

Pour



les coefficients stœchiométriques relient toutes les vitesses d'espèces à la même vitesse de réaction.

1. On a

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

2. La vitesse de formation de P_4O_{10} est égale à v , donc $v = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi

$$-\frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = 4v = \boxed{6,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}},$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 8v = \boxed{1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}},$$

et

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 6v = \boxed{9,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

3. Les vitesses d'espèces sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques : plusieurs moles de certaines espèces sont consommées ou formées pour une mole d'avancement. La vitesse de réaction est précisément définie pour éliminer cette dépendance stœchiométrique.

2.2 – Ordres partiels par vitesses initiales

1. Lorsque seule $[\text{Cl}_2]_0$ est doublée,

$$\frac{v'_0}{v_0} = 2^q = 2,$$

d'où $\boxed{q = 1}$. Lorsque les deux concentrations sont doublées,

$$\frac{v'_0}{v_0} = 2^p 2^q = 8.$$

Avec $q = 1$, $2^{p+1} = 8 = 2^3$, donc $\boxed{p = 2}$.

2. L'ordre global est $p + q = \boxed{3}$. Comme $v = kc^3$ en dimensions,

$$[k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3} = \boxed{\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

3. Le facteur multiplicatif vaut

$$3^p \left(\frac{1}{2}\right)^q = 3^2 \times \frac{1}{2} = \boxed{4,5}.$$

2.3 – Dissociation du chlorure de sulfuryle

1. En notant $c = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$,

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad \Longrightarrow \quad \frac{dc}{c} = -k dt.$$

Après intégration entre 0 et t ,

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -kt,$$

d'où

$$c(t) = c_0 e^{-kt}.$$

2. Après 30 min, la fraction restante vaut e^{-kt} , donc la fraction dissociée vaut

$$1 - e^{-1.32 \times 10^{-3} \times 30} \simeq 0.0388.$$

Ainsi environ

$$3.9\%$$

du réactif a été dissocié.

3. Dissocier 90 % signifie qu'il reste $c/c_0 = 0.10$. Donc

$$0.10 = e^{-kt} \implies t = \frac{\ln 10}{k} \simeq 1,74 \times 10^3 \text{ min}.$$

4. À demi-réaction, $c/c_0 = 1/2$, donc

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq 525 \text{ min}.$$

Aucune concentration initiale n'intervient : pour une cinétique d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de c_0 .

2.4 – Suivi par pression totale

1. Pour $A \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$,

	A	C_2H_4	NH_3
initial	n_0	0	0
à t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

Ainsi

$$n_{\text{gaz}} = n_0 + \xi.$$

Or $n_A = n_0 - \xi$, donc $\xi = n_0 - n_A$ et

$$n_{\text{gaz}} = 2n_0 - n_A.$$

2. Pour une réaction d'ordre 1,

$$-\frac{dn_A}{dt} = kn_A.$$

L'intégration donne

$$n_A(t) = n_0 e^{-kt}.$$

3. À V et T constants,

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_{\text{gaz}}}{n_0} = 2 - \frac{n_A}{n_0}.$$

Donc

$$\frac{n_A}{n_0} = 2 - \frac{P}{P_0} = \frac{2P_0 - P}{P_0}.$$

En utilisant $n_A/n_0 = e^{-kt}$,

$$\ln\left(\frac{P_0}{2P_0 - P}\right) = kt.$$

4. Avec $P_0 = 7240 \text{ Pa}$, on obtient

$t \text{ (min)}$	0	1	4	7	10
Y	0	0.0956	0.370	0.661	0.964

avec $Y = \ln[P_0/(2P_0 - P)]$. Ces valeurs sont pratiquement alignées avec l'origine. Une régression linéaire donne une pente voisine de

$$k \simeq 9,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

L'hypothèse d'un ordre 1 est donc cohérente avec les données.

2.5 – Suivi spectrophotométrique d'une oxydation

1. Le volume total vaut $V = 40 \text{ mL}$. Après mélange,

$$[\text{I}^-]_0 = 0.250 \times \frac{25}{40} = 0,156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 6.25 \times 10^{-3} \times \frac{15}{40} = 2,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Les ions iodure sont donc présents à une concentration environ 67 fois plus grande. Leur concentration varie relativement peu pendant la réaction ; si la loi de vitesse générale est

$$v = k[\text{I}^-]^p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q,$$

on peut prendre $[\text{I}^-]^p \simeq [\text{I}^-]_0^p$ et écrire

$$v = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q, \quad k_{\text{app}} = k[\text{I}^-]_0^p.$$

2. La stœchiométrie est 1 :1 entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ consommé et I_2 formé. À l'avancement volumique $x = \xi/V$,

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - x,$$

$$[\text{I}_2](t) = x.$$

Comme le peroxodisulfate est limitant, à la fin $[\text{I}_2]_{\infty} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$. La loi de Beer-Lambert donne $A \propto [\text{I}_2]$, donc

$$\frac{A(t)}{A_{\infty}} = \frac{[\text{I}_2](t)}{[\text{I}_2]_{\infty}} = \frac{x}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}.$$

Ainsi

$$\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = 1 - \frac{A(t)}{A_{\infty}}.$$

3. Pour un ordre apparent 1,

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = -k_{\text{app}}t.$$

La grandeur

$$Y = \ln\left(1 - \frac{A}{A_{\infty}}\right)$$

doit donc être affine en t , de pente $-k_{\text{app}}$.

4. Les valeurs obtenues sont approximativement

$t \text{ (min)}$	0	4	8	12	16
Y	0	-0.150	-0.312	-0.472	-0.637

Elles sont très bien alignées. La pente vaut environ $-3.99 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, donc

$$k_{\text{app}} \simeq 4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

2.6 – Méthode différentielle

1. Si $v = k[A]^\alpha$, alors

$$\ln v = \ln k + \ln([A]^\alpha) = \boxed{\ln k + \alpha \ln[A]}.$$

La représentation de $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ est donc une droite de pente α .

2. En comparant les points $[A] = 100$ et $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{2.00}{0.080} = 25, \quad \frac{[A]_1}{[A]_2} = 5.$$

Ainsi $25 = 5^\alpha$, d'où

$$\boxed{\alpha = 2}.$$

Les autres points vérifient bien $v/[A]^2 \simeq \text{constante}$.

3. Avec $[A] = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $v = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{2.00 \times 10^{-3}}{(0.100)^2} = \boxed{0,200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

2.7 – Influence de la température : loi d'Arrhenius

1. La loi d'Arrhenius s'écrit

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

En prenant le logarithme,

$$\boxed{\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}}.$$

La représentation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ est donc affine, de pente $-E_a/R$.

2. Avec les deux points extrêmes,

$$\frac{\ln(145) - \ln(0.011)}{1/1000 - 1/700} = -\frac{E_a}{R}.$$

On obtient

$$\boxed{E_a \simeq 184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

3. La régression fournit $a = -2.20 \times 10^4 \text{ K}$, donc

$$E_a = -aR = 2.20 \times 10^4 \times 8.314 \simeq \boxed{183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

Par ailleurs, $b = \ln A \simeq 27.0$, d'où

$$\boxed{A = e^{27.0} \simeq 5.3 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

4. Lorsque la température augmente, une fraction plus grande des collisions entre réactifs dispose d'une énergie suffisante pour franchir la barrière d'activation. La constante de vitesse augmente donc très rapidement avec T .

2.8 – Synthèse : absorption puis élimination d'éthanol

1. Pour un ordre 1,

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -k_a t.$$

Avec les données, les valeurs de $\ln(c/c_0)$ sont presque alignées en fonction du temps. Une régression linéaire donne une pente voisine de -0.167 min^{-1} , donc

$$\boxed{k_a \simeq 0,17 \text{ min}^{-1}}.$$

2. Une concentration qui décroît approximativement de façon affine avec le temps suggère un ordre 0 :

$$-\frac{dc}{dt} = k_0.$$

Après intégration,

$$c(t) = c(0) - k_0 t$$

tant que de l'éthanol reste présent.

3. L'absorption et l'élimination ne sont pas deux étapes successives séparées : l'éthanol commence à être éliminé dès qu'il atteint le sang, alors même que l'absorption gastrique se poursuit. Additionner un temps d'absorption et un temps d'élimination néglige donc leur chevauchement temporel.
4. Avec n_E la quantité dans l'estomac et n_S celle dans le sang,

$$\frac{dn_E}{dt} = -k_a n_E.$$

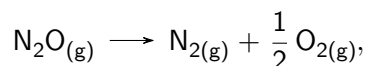
Le flux $k_a n_E$ quitte l'estomac et entre dans le sang. Si l'élimination sanguine est d'ordre 0,

$$\frac{dn_S}{dt} = k_a n_E - k_0$$

tant que $n_S > 0$. Ce modèle traduit explicitement la simultanéité des deux phénomènes.

2.9 – Décomposition du protoxyde d'azote

1. Pour



le tableau d'avancement donne

$$n_{\text{N}_2\text{O}} = n_0 - \xi, \quad n_{\text{N}_2} = \xi, \quad n_{\text{O}_2} = \frac{\xi}{2}.$$

Ainsi

$$n(t) = n_0 - \xi(t), \quad n_{\text{gaz}}(t) = n_0 + \frac{\xi(t)}{2}.$$

2. À V et T constants,

$$\frac{P(t)}{P_0} = \frac{n_{\text{gaz}}(t)}{n_0} = 1 + \frac{\xi}{2n_0}.$$

Donc $\xi/n_0 = 2(P/P_0 - 1)$. Or

$$\frac{n(t)}{n_0} = 1 - \frac{\xi}{n_0},$$

d'où

$$\frac{n(t)}{n_0} = 3 - 2 \frac{P(t)}{P_0}.$$

3. La vitesse volumique vaut $v = (1/V)d\xi/dt$. Par ailleurs,

$$P = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V} \implies \frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn_{\text{gaz}}}{dt}.$$

Or $n_{\text{gaz}} = n_0 + \xi/2$, donc $dn_{\text{gaz}}/dt = (1/2)d\xi/dt$. Il vient

$$v = \frac{2}{RT} \frac{dP}{dt}.$$

4. Pour un ordre 1,

$$-\frac{dn}{dt} = kn.$$

L'intégration donne

$$n(t) = n_0 e^{-kt}.$$

5. En combinant les questions 2 et 4,

$$3 - 2 \frac{P(t)}{P_0} = e^{-kt}.$$

Donc

$$\ln \left(3 - 2 \frac{P(t)}{P_0} \right) = -kt.$$

6. Pour $t = 25, 45$ et 90 s, on obtient respectivement

$$Y = \ln(3 - 2P/P_0) \simeq -0.274, \quad -0.498, \quad -0.989.$$

Les rapports $-Y/t$ valent

$$1,098 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad 1,106 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad 1,099 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Ils sont pratiquement identiques, ce qui valide l'ordre 1. On retient

$$k(873 \text{ K}) \simeq 1,10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

7. Pour un ordre 1,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq \frac{0.693}{1.10 \times 10^{-2}} \simeq \boxed{63 \text{ s}}.$$

8. Aux températures T_1 et T_2 ,

$$\ln k(T_i) = \ln A - \frac{E_a}{RT_i}.$$

En soustrayant les deux relations,

$$\ln \left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

9. Avec $E_a = 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_1 = 873 \text{ K}$ et $T_2 = 1200 \text{ K}$,

$$k(T_2) = k(T_1) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

L'application numérique donne

$$k(1200 \text{ K}) \simeq 4,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}.$$

Ainsi

$$t_{1/2}(1200 \text{ K}) \simeq 1,7 \text{ ms}.$$

10. À 873 K , le temps de demi-réaction est de l'ordre de la minute ; à 1200 K , il devient de l'ordre de la milliseconde. Une phase de compression de quelques dizaines de millisecondes est donc suffisamment longue pour que la décomposition de N_2O devienne significative à haute température. L'effet de la température sur la cinétique est ici extrêmement marqué, comme l'annonce la grande énergie d'activation.