

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE

Corrigé

- 1) Soit une solution aqueuse contenant N types d'ions, numérotés par l'indice $i = 1, \dots, N$. On note λ_i la conductivité molaire de l'ion i et C_i sa concentration. Donner la conductivité de la solution en précisant l'unité S.I. de chaque grandeur :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i C_i, \text{ avec } \sigma \text{ en } \text{S.m}^{-1}; \lambda_i \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1} \text{ et } C_i \text{ en } \text{mol.m}^{-3}$$

- 2) Soit une réaction de décomposition d'ordre 2, d'équation chimique $A \rightarrow P$.

Exprimer la loi de vitesse (loi de Van't Hoff) : $v = k.[A]^2$

Quelle est l'unité de k ? $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Énoncer la loi d'Arrhenius, en précisant le nom et l'unité de chaque grandeur :

$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec k , constante de vitesse en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (car ici ordre 2), A , facteur de fréquence en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (même unité que k), E_a , énergie d'activation en J.mol^{-1} , R , constante des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T , température absolue en kelvins K.

Compléter : « On souhaite vérifier que la réaction précédente suit la loi d'Arrhenius. Pour cela, on détermine la constante de vitesse à différentes températures et on trace $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Si les points sont alignés, alors la loi d'Arrhenius est vérifiée. »

- 3) Soit une réaction d'équation chimique $A + B \rightarrow P + Q$.

Cocher la bonne réponse :

Pour déterminer expérimentalement l'ordre partiel par rapport à A, il faut :

Travailler en quantités stœchiométriques (ici égales) de A et de B ?

Travailler en grand excès de A ?

Travailler en grand excès de B ?

- 4) Donner le temps de demi-réaction pour une réaction de décomposition d'ordre 1 en fonction de la constante de vitesse k .

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \text{ (si le nombre stœchiométrique du composé A en décomposition est de } -1)$$

Quelle est la particularité du temps de demi-réaction dans la cas d'une réaction d'ordre 1 ?

Il est indépendant de la concentration initiale de A.

5) Écrire et intégrer la loi de vitesse d'une réaction de décomposition $A \rightarrow$ produits d'ordre $n \neq 1$. On note a la concentration de A à $t = 0$.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$$

$$\text{Donc } \frac{d[A]}{[A]^n} = -k dt$$

... que l'on intègre entre $t = 0$ où $[A]_0 = a$ et t où la concentration de A est notée $[A]$:

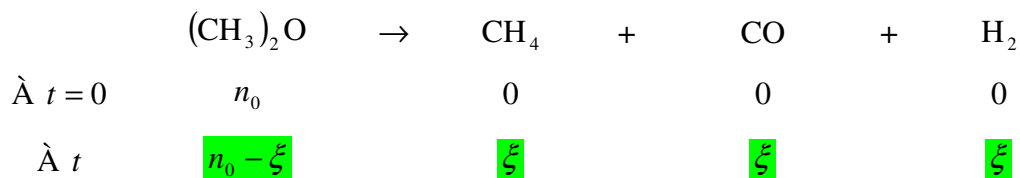
$$\int_a^{[A]} [A]^{-n} \cdot d[A] = -k \int_0^t dt, \text{ ce qui donne pour } n \neq 1 : \left[\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} \right]_a^{[A]} = -kt$$

$$\text{Finalement } [A]^{-n} = a^{1-n} + k(n-1)t$$

6) La vitesse de décomposition en phase gazeuse de l'oxyde de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ est d'ordre 1. On note k la constante de vitesse. On introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , une quantité n_0 d'oxyde de diméthyle. La pression initiale est notée P_0 .

Tous les gaz sont parfaits.

a) En appelant ξ l'avancement de la réaction à t , compléter le bilan de matière :



b) Établir l'expression de la pression totale dans l'enceinte en fonction du temps, de la constante de vitesse k et de la pression initiale P_0 .

La décomposition étant $A \rightarrow$ produits d'ordre 1, on sait que l'expression intégrée est :

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt).$$

En multipliant les deux membres par le volume V , cette expression devient

$$n_A = n_0 - \xi = n_0 \exp(-kt), \text{ d'où l'avancement en fonction du temps : } \xi = n_0 - n_0 \exp(-kt).$$

Pour exprimer la pression dans l'enceinte, on utilise la loi des gaz parfaits : $P = n_{\text{TOT}} \frac{RT}{V}$,

$$\text{avec } n_{\text{TOT}} = (n_0 - \xi) + \xi + \xi + \xi = n_0 + 2\xi = 3n_0 - 2n_0 \exp(-kt).$$

$$\text{D'où } P = 3n_0 \frac{RT}{V} - 2n_0 \frac{RT}{V} \exp(-kt) = \boxed{P_0(3 - 2 \exp(-kt))}, \text{ car } P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$$