

# Transformation et cinétique chimiques

- /3 1 Expliquer en trois phrases succinctes la différence entre avancement final, maximal et à l'équilibre. Aucune comparaison mathématique sur des  $\xi$  n'est attendue.

Toute réaction chimique atteint un état final, caractérisé par un avancement final. Si au moins un réactif est complètement consommé, alors l'avancement final est maximal :  $\xi_f = \xi_{\max}$ . Sinon, si réactifs et produits coexistent, l'avancement final est celui d'équilibre :  $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ .

- /8 2 Soit la synthèse de l'ammoniac :  $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$   $K^\circ = 0,5$   
avec  $n_{\text{N}_2,0} = 3 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2,0} = 5 \text{ mol}$  et  $n_{\text{NH}_3,0} = 2 \text{ mol}$ . **Dresser le tableau d'avancement** dans les états initial et intermédiaire. **Exprimer le quotient réactionnel initial** en passant d'abord par les activités. Indiquer comment on pourrait déterminer le sens d'évolution de la réaction.

Équation	+	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	3		5		2	10
Interm. (mol)	$\xi$	$3 - \xi$		$5 - 3\xi$		$2 + 2\xi$	$10 - 2\xi$

$$Q_{r,0} = \frac{a(\text{NH}_{3(\text{g})})_0^2}{a(\text{H}_{2(\text{g})})_0^3 \cdot a(\text{N}_{2(\text{g})})_0} = \frac{p_{\text{NH}_3,0}^2 \cdot p^\circ^2}{p_{\text{N}_2,0} \cdot p_{\text{H}_2,0}^3}$$

Si  $Q_{r,0} < K^\circ$ , la réaction se produit dans le sens **direct** ; et indirect sinon.

- /4 3 Soit  $\alpha_1 \text{R}_1 + \alpha_2 \text{R}_2 + \dots = \beta_1 \text{P}_1 + \beta_2 \text{P}_2 + \dots \Leftrightarrow 0 = \sum_i \nu_{\text{X}_i} \text{X}_i$   
Démontrer le lien entre la vitesse de réaction et la concentration d'un constituant  $[\text{X}_i]$ .

$$\begin{aligned}
 n_{\text{X}_i}(t) &= n_{\text{X}_i,0} + \nu_{\text{X}_i} \xi(t) \\
 \Leftrightarrow \xi(t) &= \frac{n_{\text{X}_i}(t) - n_{\text{X}_i,0}}{\nu_{\text{X}_i}} && \left. \begin{array}{l} \text{On isole} \\ \div V \end{array} \right\} \\
 \Leftrightarrow x(t) &= \frac{1}{\nu_{\text{X}_i}} \frac{n_{\text{X}_i}(t) - n_{\text{X}_i,0}}{V} \\
 \Leftrightarrow v(t) &= \frac{1}{\nu_{\text{X}_i}} \frac{d[\text{X}_i]}{dt} && \left. \begin{array}{l} \frac{d}{dt}, \frac{n_{\text{X}_i}(t)}{V} = [\text{X}_i](t) \text{ et } v(t) = \frac{dx}{dt} \end{array} \right\}
 \end{aligned}$$

- /5 4 Décrire en une phrase ce qu'est la dégénérescence de l'ordre. Démontrer l'expression de la loi de vitesse sur l'exemple  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$  dans ce cas, et donner l'expression de  $k_{\text{app}}$  dans ce cas. De même avec les proportions stœchiométriques.

La dégénérescence de l'ordre consiste à mettre tous les réactifs en excès sauf un . Par exemple, si A est en excès, alors  $[\text{A}](t) \approx [\text{A}]_0$  ; ainsi

$$v = k[\text{A}]^p[\text{B}]^q = \underbrace{k[\text{A}]_0^p}_{=\text{cte}}[\text{B}]^q = k_{\text{app}}[\text{B}]^q$$

et on peut trouver l'ordre partiel en B. Si les réactifs sont en proportions stœchiométriques, on aura

$$[\text{A}]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [\text{B}]_0 = bc_0 \quad \Rightarrow \quad [\text{A}] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [\text{B}] = b(c_0 - x)$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$v = k(a(c_0 - x))^p (b(c_0 - x))^q \Leftrightarrow v = ka^p b^q (c_0 - x)^{p+q} \Leftrightarrow v = k_{\text{app}}(c_0 - x)^m$$

avec  $m = p + q$  l'ordre global, et  $k_{\text{app}} = ka^p b^q$  la constante apparente. On a donc accès à l'ordre global.

- /+2 5 Explain what fuming nitric acid is and which safety measure is best suited when using this compound.

Fuming nitric acid is highly concentrated nitric acid, with a purity of above 90%. Maybe counterintuitively, it's best to use without gloves because the acid puts them on fire in under 4 seconds.