

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 ξ 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	①+①	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ ①	
Initial (mol)	$\xi = 0$	3		5		2	10	①
Interm. (mol)	ξ	$3 - \xi$		$5 - 3\xi$		$2 + 2\xi$	$10 - 2\xi$	①

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

Si $Q_{r,0} < K^\circ$, la réaction se produit dans le sens **direct** ; et indirect sinon. ①

- /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 $[\text{X}_i]$.

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

- /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_{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 ①. Par exemple, si A est en excès, alors $[\text{A}](t) \approx [\text{A}]_0$; ainsi

$$\boxed{v = k[\text{A}]^p[\text{B}]^q = \underbrace{k[\text{A}]_0^p}_{=\text{cte}}[\text{B}]^q = k_{\text{app}}[\text{B}]^q} \quad \textcircled{1}$$

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

$$[\text{A}]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [\text{B}]_0 = bc_0 \quad \Rightarrow \quad [\text{A}] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [\text{B}] = b(c_0 - x) \quad \textcircled{1}$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$v = k(a(c_0 - x))^p(b(c_0 - x))^q \Leftrightarrow v = ka^pb^q(c_0 - x)^{p+q} \Leftrightarrow v = k_{\text{app}}(c_0 - x)^m \quad \textcircled{1}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{\text{app}} = ka^pb^q$ 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.