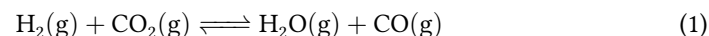


DS6 : Rien que de la chimie... et un filtre

Durée : 4h. Les calculatrices sont autorisées. Le devoir est probablement trop long pour être terminé, faites-en le maximum.

Exercice 1 : ÉQUILIBRES SIMULTANÉS

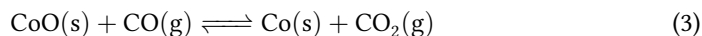
Dans un récipient de volume constant, initialement vide, à la température de 450°C, sont introduites 0,100 mol de dihydrogène et 0,200 mol de dioxyde de carbone. L'équilibre suivant s'établit :



La pression d'équilibre vaut 0,5 bar. L'analyse du mélange montre qu'à l'équilibre la fraction molaire de l'eau est 0.100.

- Établir le tableau d'avancement en faisant apparaître l'avancement final ξ_1 . Combien vaut ξ_1 ?
- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 de cette réaction en fonction de ξ_1 . Donner la valeur de K_1 .

Dans le mélange précédent, à la température de 450°C, un mélange de cobalt (Co) et d'oxyde de cobalt(II) (CoO) est introduit. Les deux équilibres supplémentaires sont alors observés :



À l'équilibre, dans le nouveau mélange gazeux, la fraction molaire de l'eau vaut 0.300, les deux solides CoO et Co étant toujours présents.

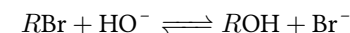
- Expliquer pourquoi dans le récipient siège de ces trois réactions chimiques, la quantité de matière totale des espèces gazeuses ne varie pas.
- En déduire la quantité de matière de l'eau à l'équilibre.
- Établir le tableau d'avancement de l'équation 2 en considérant que l'état initial est l'état d'équilibre de l'équation 1. Faire apparaître l'avancement final ξ_2 de la réaction 2.
- Établir le tableau d'avancement de l'équation 3 en considérant que l'état initial est l'état d'équilibre de l'équation 2. Faire apparaître l'avancement final ξ_3 de la réaction 3.

Lorsque les trois réactions se produisent simultanément, la quantité de matière finale d'une espèce est celle qui se trouve dans le tableau d'avancement de la dernière réaction dans laquelle elle intervient.

- Donner les quantités de matière finales de toutes les espèces gazeuses en fonction de ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 .
- Déduire de la question 4 que $\xi_1 + \xi_2 = 9,00 \times 10^{-2}$ mol
- En déduire la valeur de K_2 .
- Montrer que $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$. En déduire la valeur de K_3 .
- Déterminer les valeurs de ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 . En déduire les quantités de matière des composés gazeux à l'équilibre.

Exercice 2 : TEMPS DE DEMI-RÉACTION D'APRÈS MINES PSI

On étudie la cinétique à 20 °C de la réaction entre l'ion hydroxyde HO^- et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté $R\text{Br}$ dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du 2-méthylpropane-1-ol (qui sera noté $R\text{OH}$) :



Deux lois de vitesse sont *a priori* possibles pour cette réaction chimique :

- Loi 1 : ordre 1 par rapport à $R\text{Br}$ et ordre 0 par rapport à HO^-
- Loi 2 : ordre 1 par rapport à $R\text{Br}$ et ordre 1 par rapport à HO^-

On se propose de déterminer la loi de vitesse réelle grâce à l'analyse de la cinétique de la réaction.

I. Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction $A \rightarrow B$ admettant un ordre a par rapport à A , exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la constante de réaction k et de la concentration initiale en A notée $[A]_0$, pour les ordres $a = 0, 1$ et 2 .

II. Première expérience

Une première expérience a pour conditions initiales $[R\text{Br}]_0 = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. On mesure la concentration en bromoalcane $R\text{Br}$ à l'instant t :

t (min)	0	10	20	30	40
$[R\text{Br}]$ (mmol.dm ⁻³)	10	5,0	2,5	1,2	0,6

- Comment s'appelle une expérience réalisée avec des concentrations initiales si différentes ?
- Définir alors la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction dans le cadre de cette expérience.
- À l'aide des valeurs expérimentales, déterminer trois valeurs de $t_{1/2}$ en utilisant différentes origines.
- Cette réaction admet-elle un ordre ? Dans l'affirmative, quel est-il, et que vaut la constante de vitesse apparente ?

III. Seconde expérience

On recommence une expérience analogue à la précédente avec les concentrations initiales suivantes $[RBr]_0 = 0,010 \text{ mol.dm}^{-3}$ et $[HO^-]_0 = 0,50 \text{ mol.dm}^{-3}$. On mesure alors l'évolution suivante des concentrations :

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40
$[RBr] \text{ (mmol.dm}^{-3}\text{)}$	10	7,1	5,0	3,5	2,5

- Déterminer trois nouvelles valeurs de temps de demi-réaction
- En déduire éventuellement un ordre partiel de la réaction et une constante de vitesse apparente.
- En déduire l'ordre global de la réaction, ainsi que sa constante de vitesse k .
- Quelle loi de vitesse doit-on retenir pour cette réaction ?

Exercice 3 : UNE RÉACTION TOTALE

On verse dans un tube à essai un volume $V_1 = 3,0 \text{ ml}$ de solution de chlorure de fer (III) : $Fe^{3+} + 3Cl^-$, de couleur orangée, de concentration $C_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On ajoute un volume $V_2 = 2,0 \text{ ml}$ de solution incolore d'iodure de potassium $K^+ + I^-$ de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le mélange brunit peu à peu : il se forme du diiode I_2 . On suppose que la réaction est totale.

- Écrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme des ions Fe^{2+} et que les ions chlorure Cl^- et potassium K^+ ne participent pas à la réaction.
- Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.
- Déterminer le réactif limitant, l'avancement maximal et l'état final.
- Quelle devrait être la valeur du volume V_2 pour que le mélange initial soit en proportions stœchiométriques (pour que tous les réactifs soient consommés) ?

Exercice 4 : FILTRAGE D'UN SIGNAL CARRÉ (UN PEU D'ÉLEC POUR CHANGER DE LA CHIMIE...)

Le spectre d'un signal carré fait apparaître uniquement des harmoniques d'ordre impaire ($n = 1, 3, 5, \dots$) et l'amplitude $A_c(n)$ de l'harmonique de rang n est proportionnelle à $\frac{1}{n}$.

$$A_c(n) = \frac{A_c(1)}{n}$$

Le spectre d'un signal triangulaire fait apparaître uniquement des harmoniques d'ordre impaire ($n = 1, 3, 5, \dots$) et l'amplitude $A_t(n)$ de l'harmonique de rang n est proportionnelle à $\frac{1}{n^2}$.

$$A_t(n) = \frac{A_t(1)}{n^2}$$

On souhaite étudier l'action d'un filtre passe-bas du premier ordre sur un signal carré.

- Tracer l'allure du spectre d'un signal carré et d'un signal triangulaire.
- Dessiner le schéma d'un filtre passe-bas du premier ordre composé d'une résistance R et d'un condensateur C .
- Déterminer la fonction de transfert $H(\omega)$ du filtre précédent. Exprimer le gain $G(\omega)$ du filtre en fonction de ω . On fera apparaître une fréquence de coupure ω_0 que l'on exprimera en fonction de R et C .
- Montrer que pour des pulsations ω grandes devant ω_0 ($\omega \gg \omega_0$) le gain du filtre s'exprime comme :

$$G(\omega) = \frac{\omega_0}{\omega}$$

- On applique à l'entrée du filtre une tension carrée de pulsation $\omega_c \gg \omega_0$. Exprimer l'amplitude $A'(n)$ de l'harmonique de rang n à la sortie du filtre en fonction de $A_c(1)$, n , ω_c et ω_0 .
- En déduire l'expression de l'amplitude $A'(n)$ de l'harmonique de rang n à la sortie du filtre en fonction de $A'(1)$ et n . Quelle est l'allure du signal à la sortie du filtre ?

Exercice 5 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE

À 250°C , la constante d'équilibre de la réaction $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ vaut $K = 1.78$. Dans un récipient de volume constant $V = 12 \text{ l}$, on introduit les quantités de matières suivantes : $n_{PCl_5} = 0.10 \text{ mol}$, $n_{PCl_3} = 0.20 \text{ mol}$ et $n_{Cl_2} = 0.30 \text{ mol}$.

- Déterminer les pressions partielles des différents gaz dans l'enceinte. On considérera qu'ils se comportent comme des gaz parfaits. (La loi des gaz parfaits et rappelée à la fin de l'énoncé)
- Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.
- Montrer que cet état n'est pas un état d'équilibre et prévoir le sens d'évolution.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction en faisant apparaître l'état initial et l'état d'équilibre. L'avancement est noté x .
- Pourquoi peut-on affirmer que $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$.
- Déterminer le nombre de moles de pentachlorure de phosphore à l'équilibre.

Exercice 6 : SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

La synthèse du méthanol est possible selon l'équilibre homogène en phase gazeuse : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$. Dont la constante d'équilibre à la température $T = 500 \text{ K}$ est $K = 8 \times 10^{-3}$.

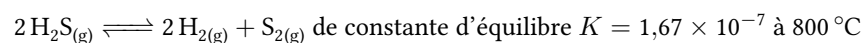
Dans une enceinte, on introduit 3 moles de CO et 5 moles de H_2 .

- Établir un tableau d'avancement.

- Si on suppose que le volume du réacteur est constant, quelle valeur du volume faut-il imposer pour convertir 80 % de la quantité initiale de CO en méthanol ?
- Si l'on suppose que la pression totale est constante, quelle doit-être sa valeur pour que 80 % de la quantité initiale de CO soit convertie en méthanol ?
- On part cette fois d'un mélange initial de 2 mol de CO, 1 mol de H₂ et 1 mol de CH₃OH. La pression totale initiale étant de 10 bar, dans quel sens la réaction va-t-elle se produire ?

Exercice 7 : CAS D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE FAIBLE

On considère la réaction suivante :



une enceinte de 0,5 ℓ contient initialement $n_0 = 1,25 \times 10^{-4}$ mol de H₂S_g à 800 °C. Les gaz sont supposés parfaits. (La loi des gaz parfaits et rappelée à la fin de l'énoncé)

- Quelle est la valeur du quotient réactionnel ? Dans quel sens se fera la réaction ?
- Établir un tableau d'avancement en faisant apparaître l'état initial et l'état d'équilibre. On note ξ_f l'avancement final de la réaction.
- Montrer qu'à l'équilibre, on peut exprimer la constante d'équilibre de la manière suivante :

$$K = \frac{RT}{p_0 V} \frac{4\xi_f^3}{(n_0 - 2\xi_f)^2} \quad (1)$$

- Pourquoi peut-on affirmer que $\xi_f \ll n_0$? Utiliser cette approximation pour exprimer ξ_f en fonction de K . Calculer la valeur numérique de ξ_f .
- Résoudre l'équation (1) numériquement à la calculatrice et comparer la valeur obtenue avec celle obtenue à la question précédente. Commenter.

Rappel : On rappelle que pour n mol de gaz parfait à la pression p (Pa) et à la température T (K) contenus dans un volume V (m³) on a :

$$pV = nRT$$

avec $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.