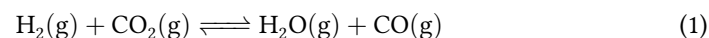


DS6 : Rien que de la chimie... et un filtre – corrigé

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.

1. Tableau d'avancement :

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
état init.	0.1	0.2	0	0
état fin.	0.1-ξ ₁	0.2-ξ ₁	ξ ₁	ξ ₁

La fraction molaire d'eau est $x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{tot}}} = \frac{\xi_1}{0.3} = 0.1$ donc $\xi_1 = 0.03$ mol.

2. La constante d'équilibre s'écrit (en utilisant l'équation des gaz parfaits) :

$$K_1 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO})}{p(\text{H}_2)p(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})n(\text{CO})}{n(\text{H}_2)n(\text{CO}_2)} = \frac{\xi_1^2}{(0.1 - \xi_1)(0.2 - \xi_1)} \quad (2)$$

Avec la valeur trouvée pour ξ_1 on trouve $K_1 = 7,56 \times 10^{-2}$

3. Dans les trois réactions, la quantité de matière des espèces gazeuses formées est identique à la quantité de matière des espèces gazeuses consommées. La quantité de matière d'espèces gazeuses n'est donc pas modifiée par ces réactions.

4. La fraction molaire de l'eau est $x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{0.3} = 0.3$ donc $n(\text{H}_2\text{O}) = 9 \times 10^{-2}$ mol.

5. Tableau d'avancement :

	CoO	H ₂	Co	H ₂ O
état init.	n_0	$0.1 - \xi_1$	n_1	ξ_1
état fin.	$n_0 - \xi_2$	$0.1 - \xi_1 - \xi_2$	$n_1 + \xi_2$	$\xi_1 + \xi_2$

6. Tableau d'avancement :

	CoO	CO	Co	CO ₂
état init.	$n_0 - \xi_2$	ξ_1	$n_1 + \xi_2$	$0.2 - \xi_1$
état fin.	$n_0 - \xi_2 - \xi_3$	$\xi_1 - \xi_3$	$n_1 + \xi_2 + \xi_3$	$0.2 - \xi_1 + \xi_3$

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.

$$7. n(\text{CO}_2) = 0.2 - \xi_1 + \xi_3, n(\text{CO}) = \xi_1 - \xi_3, n(\text{H}_2\text{O}) = \xi_1 + \xi_2 \text{ et } n(\text{H}_2) = 0.1 - \xi_1 - \xi_2$$

$$8. n(\text{H}_2\text{O}) = \xi_1 + \xi_2 = 9,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$9. \text{ On a } K_2 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{0.1 - (\xi_1 + \xi_2)} \Rightarrow K_2 = 9.00$$

$$10. K_3 = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})} \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{1}{K_1} K_2 \Rightarrow K_3 = 119$$

$$11. \text{ L'équilibre de la réaction 3 permet de trouver } \xi_1 - \xi_3 \text{ car } K_3 = \frac{0.2 - (\xi_1 - \xi_3)}{\xi_1 - \xi_3} = 119, \text{ ce qui donne } \xi_1 - \xi_3 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Finalement } n(\text{H}_2) = 10^{-2} \text{ mol}, n(\text{CO}_2) = 1,98 \times 10^{-1} \text{ mol}, n(\text{CO}) = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

I. Temps de demi-réaction

D'après le cours on a ($\alpha = 1$) :

– Ordre 0 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad [A](t) = -kt + [A]_0 \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

– Ordre 1 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad [A](t) = [A]_0 \exp(-kt) \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

– Ordre 2 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad : \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

II. Première expérience

1 Une telle expérience est dite en dégénérescence de l'ordre.

2 Si la réaction admet un ordre, alors on a $v = k[\text{RBr}]^a[\text{HO}^-]^b$. Dans le cas d'une concentration très grande en ions hydroxyde par rapport au bromoalcane, on peut supposer que la concentration en ions hydroxyde est constante et égale à $[\text{HO}^-]_0$ quel que soit le temps t . L'ordre de la réaction s'écrit alors :

$$v = k_{app}[\text{RBr}]^a \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[\text{HO}^-]_0^b$$

3 Les valeurs expérimentales montrent que pour passer d'une concentration de 10 à $10/2 = 5$, il faut $10 - 0 = 10$ minutes. De même pour passer de 5,0 à 2,5, il faut 10 minutes et pour passer de 1,2 à 0,6, il faut encore 10 minutes.

4 Les temps de demi-réaction sont indépendants de la concentration initiale. C'est une réaction d'ordre 1 par rapport à RBr .

$$\text{On a } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}, \text{ soit } k_{app} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k_{app} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

III. Seconde expérience

1 L'expérience est à nouveau en dégénérescence de l'ordre, mais avec une concentration différente en ions hydroxyde. Une analyse similaire nous amène à déterminer un temps de demi-réaction de 20 minutes

2 La constante de vitesse apparente $k_{app2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. La constante de vitesse apparente est proportionnelle à la concentration en ions HO^- , la réaction est donc d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde.

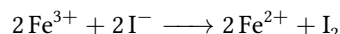
3 L'ordre global de la réaction est donc 2. Et la constante de vitesse est donnée par

$$k = \frac{k_{app1}}{[HO^-]_{01}} \Rightarrow k = 6,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

4 On retient donc la seconde loi de vitesse pour la réaction (ordre 1 par rapport à chacun des réactifs)

Exercice 3 : UNE RÉACTION TOTALE

1. L'équation de la réaction est :



Il faut prendre $2Fe^{3+}$ et $2Fe^{2+}$ pour équilibrer les charges.

2. Avant que la réaction ne se produise, on a $n_0(Fe^{3+}) = C_1 V_1 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $n_0(I^-) = C_2 V_2 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

3. La réaction consomme autant d'ions Fe^{3+} que d'ions I^- , le réactif limitant est donc celui qui est en plus faible quantité, il s'agit de Fe^{3+} .

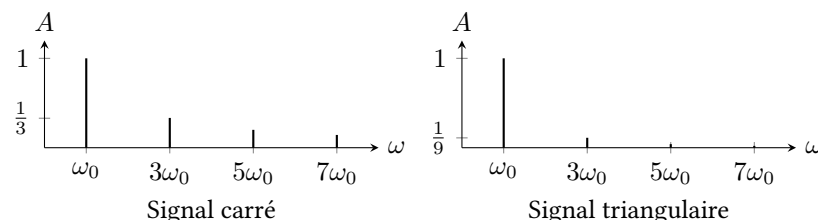
L'avancement maximal de la réaction est atteint lorsque tous les Fe^{3+} ont été consommés, donc $\xi_{max} = \frac{n_0(Fe^{3+})}{2} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

À la fin de la réaction, il n'y a plus d'ions Fe^{3+} , la quantité de matière d'ions I^- restants est : $n_f(I^-) = n_0(I^-) - 2\xi_{max} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $n_f(Fe^{2+}) = 2\xi_{max} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $n_f(I_2) = \xi_{max} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$

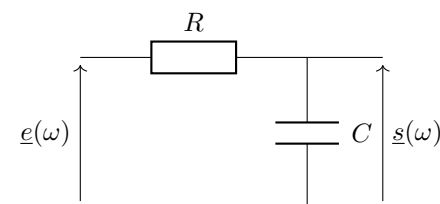
4. Pour que le mélange soit en proportions stœchiométriques, il faut que les quantités de matières initiales d'ions Fe^{3+} et I^- soient identiques, donc il faut que $C_1 V_1 = C_2 V_2$ soit $V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2} = \frac{1}{2} V_1 = 1,5 \text{ ml}$

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

1. Spectres :



2. Filtre passe-bas :



3. La fonction de transfert est :

$$\underline{H}(\omega) = \frac{1}{1 + jRC\omega} = \frac{1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}},$$

avec $\omega_0 = \frac{1}{RC}$. Le gain du filtre est :

$$G = |\underline{H}(\omega)| = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega/\omega_0)^2}}$$

4. Lorsque $\omega \gg \omega_0$, $(\omega/\omega_0)^2 \gg 1$ et le gain du filtre s'exprime comme :

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(\omega/\omega_0)^2}} = \frac{\omega_0}{\omega}$$

5. À la sortie du filtre, on a

$$A'(n) = G(n\omega_c) A_c(n) = \frac{\omega_0}{n\omega_c} \frac{A_c(1)}{n} = \frac{\omega_0}{\omega_c} \frac{A_c(1)}{n^2}. \quad (4)$$

6. On a donc à la sortie du filtre

$$A'(n) = \frac{A'(1)}{n^2}, \quad (5)$$

le signal à la sortie du filtre est donc triangulaire.

Exercice 5 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE

1. Les pressions partielles des différents gaz sont données directement par la loi des gaz parfaits :

$$- p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = 3,6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$- p_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V} = 7,2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$- p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V} = 10,9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

2. La constante d'équilibre s'écrit comme :

$$K = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)/p_0 \times p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)/p_0}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5)/p_0} = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times p_0}$$

3. On calcule le quotient réactionnel dans l'état initial :

$$Q = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} \times p_0} = 2,17 > K$$

Donc la réaction évolue dans le sens de formation des réactifs (vers la gauche).

4. Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
E.I.	0.10		0.20		0.30
E.F.	$0.10 - x$		$0.20 + x$		$0.30 + x$

5. Un avancement négatif signifie que les produits sont consommés, dans ce cas, PCl_3 serait épuisé en premier, on peut donc dire que $x > -0.20$ mol. Un avancement positif indique que PCl_5 est consommé et on ne pourra pas en consommer plus de 0.10 mol. On a donc bien $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$
6. À l'équilibre, on a

$$K = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times p_0} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)n_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{n_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times \frac{p_0 V}{RT}} = \frac{(0.2 + x)(0.3 + x)}{(0.1 - x) \times 0.276} = 1.78$$

qui possède deux solutions négatives : $x_1 \simeq -0,011$ mol et $x_2 \simeq -0,98$ mol. La seconde solution est en contradiction avec la question précédente, on conserve donc $x_1 \simeq -0,011$ mol. Donc on obtient $n_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) = 0.1 - x_1 = 0,11$ mol

Exercice 6 : SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

1. Tableau d'avancement :

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
E.I.	3		5		0
E.F.	$3 - \xi_f$		$5 - 2\xi_f$		ξ_f

2. À l'équilibre, on peut écrire la relation :

$$K = \frac{p_0^2 p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO})p(\text{H}_2)^2} = \left(\frac{p_0 V}{RT}\right)^2 \frac{\xi_f}{(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2}$$

Si 80 % de la quantité de CO est convertie, il en reste 20 % à l'équilibre et on a $(3 - \xi_f) = 0.2 \times 3$ donc $\xi_f = 2,4$ mol. Le volume nécessaire est donné par l'équation précédente :

$$V = \frac{RT}{p_0} \sqrt{\frac{K(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2}{\xi_f}} \simeq 0,37 \text{ l}$$

3. À l'équilibre, la quantité totale d'espèces gazeuses est $n_{\text{tot}} = 3 - \xi_f + 5 - 2\xi_f + \xi_f = 8 - 2\xi_f$. La formule des gaz parfaits donne pour l'ensemble $p_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT$ donc $\frac{V}{RT} = \frac{8 - 2\xi_f}{p_{\text{tot}}}$. En substituant cette expression dans l'équation donnant K on obtient :

$$K = \left(\frac{p_0}{p_{\text{tot}}}\right)^2 \frac{\xi_f(8 - 2\xi_f)^2}{(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2} \quad \text{soit} \quad p_{\text{tot}} = p_0 \sqrt{\frac{\xi_f(8 - 2\xi_f)^2}{K(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2}}$$

On trouve alors $p_{\text{tot}} \simeq 3,58 \times 10^7 \text{ Pa}$

4. On calcule le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{p_0^2 p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO})p(\text{H}_2)^2} = \left(\frac{p_0 V}{RT}\right)^2 \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})n(\text{H}_2)^2}$$

on sait également que la pression initiale totale est $p_{\text{tot}} = 10 \text{ bar} = 1 \times 10^6 \text{ Pa} = n_{\text{tot}} RT/V = 4RT/V$ donc $\frac{RT}{V} = p_{\text{tot}}/4$. On obtient alors

$$Q = \left(\frac{4p_0}{p_{\text{tot}}}\right)^2 \frac{1}{2 \times 1^2} \simeq 0.08 > K$$

La réaction va donc se faire dans le sens de fabrication des réactifs (consommation de CH_3OH).

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

1. Le quotient réactionnel est $Q = \frac{p(\text{H}_2)^2 \times p(\text{S}_2)/p_0^3}{p(\text{H}_2\text{S})^2/p_0^2} = 0$ car il n'y a pas de produits dans l'enceinte. La réaction se fera dans le sens de fabrication des produits.

2. Tableau d'avancement :

	$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{S}_2(\text{g})$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$		$2\xi_f$		ξ_f

3. À l'équilibre, on a

$$K = \frac{1}{p_0} \frac{p(\text{H}_2)^2 \times p(\text{S}_2)}{p(\text{H}_2\text{S})^2} = \frac{RT}{p_0 V} \frac{n(\text{H}_2)^2 \times n(\text{S}_2)}{n(\text{H}_2\text{S})^2} = \frac{RT}{p_0 V} \frac{4\xi_f^3}{(n_0 - 2\xi_f)^2} \quad (6)$$

4. On peut affirmer que $\xi_f \ll n_0$ car la constante d'équilibre est très faible ($K \ll 10^{-4}$), et donc la réaction est très peu avancée. Avec cette approximation on peut écrire $n_0 - \xi_f \simeq n_0$ et on obtient avec l'équation 6 :

$$\xi_f = \left(\frac{n_0^2 p_0 V K}{4RT} \right)^{1/3} \simeq 1,54 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

5. La résolution numérique donne $\xi_f \simeq 1,52 \times 10^{-6} \text{ mol}$. L'approximation faite à la question précédente induit donc une erreur relativement faible de l'ordre de 1,7 %.