

## DS2 - Chimie (2 heures)

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront dans une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. Les candidats soigneront leur copie en conséquence. En particulier, les expressions littérales et les résultats des applications numériques seront **encadrés**. On changera de page pour un nouveau problème et on respectera les notations de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**Sujet à rendre, calculatrice interdite.**

Nom :

## I Cours

- Écrire le quotient réactionnel associé à la réaction :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ (s)}$
- Écrire le quotient réactionnel associé à la réaction :  $4\text{Al}_{(\text{s})} + 3\text{O}_{2\text{ (g)}} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$
- Soit la réaction :  $A + B \rightarrow C$ . En supposant que la réaction admette un ordre et en notant  $m$  et  $n$  les ordres partiels, écrire la loi de vitesse.
- Soit la réaction :  $A \rightarrow B$ . Établir l'expression de la concentration de  $A$  pour  $m = 1$ .
- Définir puis établir l'expression du temps de demi-réaction dans le cas d'un ordre 1.

## II Synthèse du dihydrogène

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $P_{\text{tot}} = 10$  bar. La température du système demeure constante et est telle que la constante d'équilibre  $K = 15$ . Initialement le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

- Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de  $P^o = 1$  bar.
- Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $P_{\text{tot}}$  et de  $P^o = 1$  bar. Calculer la valeur de  $Q_r$  dans l'état initial.
- Le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
- Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

## III Peroxyde de Baryum \*\*

La dissociation du peroxyde de baryum se fait suivant l'équation-bilan suivante :



On a mesuré, pour différentes températures, la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre d'un système contenant du dioxyde de baryum, du monoxyde de baryum et du dioxygène. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

$T$ (°C)	727	794	835	927
$P(\text{O}_2)$ (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

On suppose que l'on se place dans l'approximation d'Ellingham dans tout ce problème, c'est à dire que les enthalpie et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température. Les gaz sont supposés parfaits, et les solides non miscibles.

Données : masses molaires atomiques en g.mol<sup>-1</sup> : O : 16,0 ; Ba : 137

- Donner la valeur numérique de la constante d'équilibre  $K^o$  à  $T = 727$  °C.

- Dans un récipient indilatable, vide d'air, de volume  $V = 2,4$  L, on introduit 8,45 g de dioxyde de baryum. La température est portée à 727 °C. Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque la réaction s'arrête. A-t-on atteint un état d'équilibre ? On donne le résultat d'une ligne de console dans python :

[In] : (0.166\*10\*\*5\*2.4e-3)/(8.314\*(727+273))

[Out] : 0.00479

12. À l'état final précédent, on ajoute du dioxygène gazeux. Se produit-il une réaction ? Si oui, dans quel sens ? Quand la réaction s'arrête-t-elle ?

13. Même question si on ajoute une petite quantité de monoxyde de baryum.

14. On considère un état d'équilibre du système, à température fixée. Quelles sont les phases en présence parmi  $\text{BaO}_{2(\text{s})}$ ,  $\text{BaO}_{(\text{s})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{g})}$  si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ?

15. On considère le système dans l'état final de la question 11., on le porte à 927 °C. Calculer l'avancement à l'équilibre. Peut-on atteindre l'équilibre ? Justifier.

On donne le résultat d'une ligne de console dans python :

[In] :  $(1.245*10^{15}*2.4e-3)/(8.314*(927+273))$

[Out] : 0.0299

16. Dans l'enceinte de volume  $V = 2,4 \text{ L}$ , maintenue à 835 °C, on introduit une quantité  $n$  de dioxyde de baryum  $\text{BaO}_{2(\text{s})}$ . On attend que le système n'évolue plus et on mesure la pression dans l'enceinte. On effectue la manipulation pour différentes valeurs de  $n$  : tracer l'allure de la courbe  $P = f(n)$ . Justifier.

#### IV Décoloration de l'érythrosine

L'érythrosine B est un colorant qui se décolore en présence d'ions hypochlorites ( $\text{ClO}^-$ ), on souhaite étudier la cinétique de cette réaction de décoloration. Les ions hypochlorites sont introduits via une solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ )<sub>(aq)</sub> commerciale (**notée 0**) de concentration  $C = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ . Connaissant le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ( $\epsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B. On prépare quatre bêchers avec les mélanges suivants.

Solution n°	①	②	③	④
Solution <b>0</b> (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

FIGURE 1 – Préparation des mélanges

À chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (colorant E127) de concentration  $8,4 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc  $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant E127吸orbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale :



On suppose que la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[E127]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta$$

17. En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente.
  18. Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
  19. Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

20. À partir des deux courbes en annexes obtenues à partir de la solution n°1, déterminer la valeur probable de  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}^1$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations n°1, 2, 3 et 4.

Solution n°	①	②	③	④
$[\text{ClO}^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1})$	0,080	0,160	0,240	0,320
$k_{app}$ (unité SI)	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

FIGURE 2 – Tableau expérimental

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , la constante de vitesse apparente serait égale à  $2,75 \cdot 10^{-3}$  unité SI.

21. Déterminer la valeur de l'ordre partiel  $\beta$  et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

## Annexes

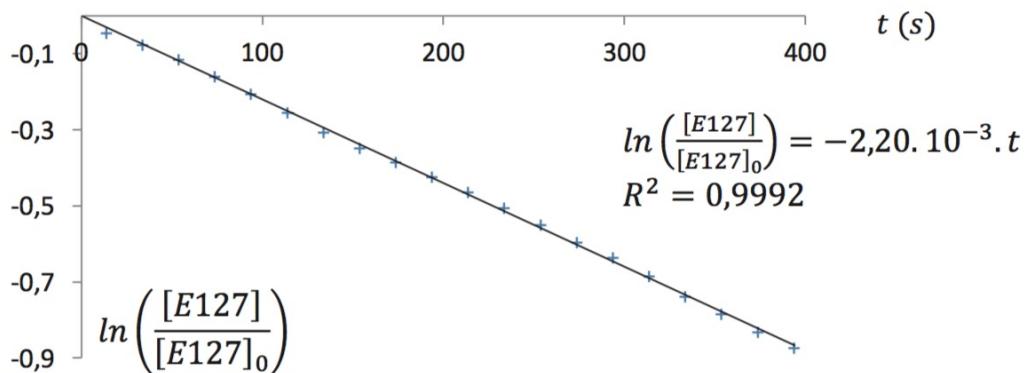


FIGURE 3 – Graphes expérimentaux - Tracé 1

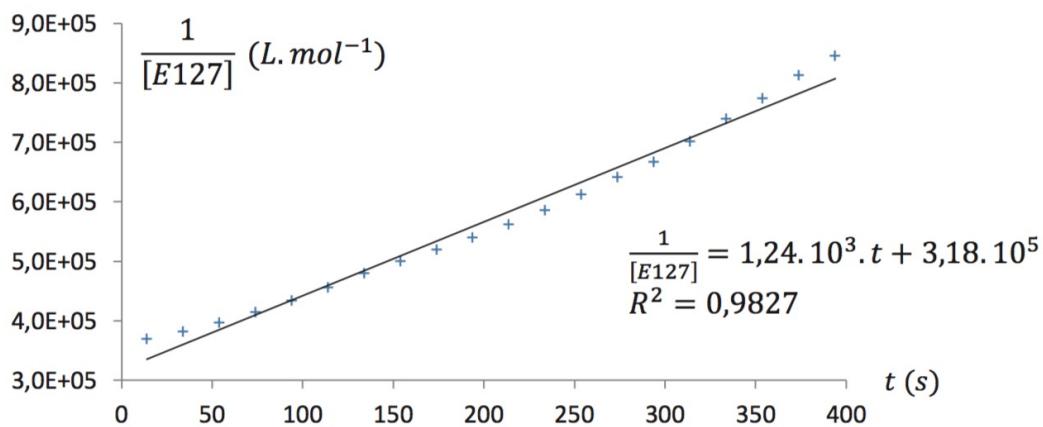


FIGURE 4 – Graphes expérimentaux - Tracé 2

Bon courage et bon travail ! ☺