DS2C - Chimie (2 heures)

Éléments de correction

I Cours

1. Voir cours et TEST.
2. Voir cours et TEST.
3. Voir cours et TEST.
4. Voir cours et TEST.
5. Voir cours et TEST.

II Synthèse du dihydrogène

6. À l'équilibre : $\boxed{\frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}(P^o)^2} = K}$
7. On utilise la loi de Dalton, il vient : $\boxed{\frac{n_{CO}n_{H_2}^3 P_{tot}^2}{n_{CH_4}n_{H_2O}n_{tot}^2(P^o)^2} = K}$
8. Le calcul de Q_r à l'état initial donne $Q_r \approx 1,5 \neq K = 15$ donc le système $\boxed{\text{n'est pas à l'équilibre}}$.
9. Comme $Q_r \approx 1,5 < K = 15$, le système évoluera dans le $\boxed{\text{sens direct}}$.

III Peroxyde de Baryum ⋆⋆

D'après Centrale MP

10. À l'équilibre : $\frac{P(O_2)}{P^o} = \boxed{K=0,166}$ à 727 °C.
11. Tableau d'avancement en supposant qu'on atteint un équilibre :

	$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	$+ O_{2(g)}$
EI	n		0	0
EF	$n - 2\xi_{eq}$		$2\xi_{eq}$	ξ_{eq}

Avec $n = m/M = 5,0.10^{-2}$ mol.
À l'équilibre : $\frac{p(O_2)}{p^o} = K^o(T)$ et $p(O_2) = 0,166$ bar donc $\xi_{eq} = 4,8.10^{-3}$ mol. Comme $2\xi_{eq} < n$ on atteint effectivement un état d'équilibre.
À l'équilibre (en mol) : $\boxed{n(BaO_2) = 4,0.10^{-2} \ ; n(BaO) = 9,6.10^{-3} \ ; n(O_2) = 4,8.10^{-3}}$

12. On a $Q_r = \frac{p(O_2)}{p^o}$. Ajoute de dioxygène : Q_r augmente réaction dans le sens inverse (on peut aussi évoquer le principe de modération et analyser le sens de formation de gaz). La réaction s'arrête quand Q_r redevient égal à K^o, donc quand $n(O_2) = 4,8.10^{-3}$ mol. Il est possible qu'on ne puisse revenir à l'équilibre, si on a ajouté trop de dixoygène ($n_{ajout} > 4,8.10^{-3}$ mol) : alors $BaO_{(s)}$ devient réactif limitant et on atteint un $\boxed{\text{état de rupture d'équilibre}}$.
13. Ajout d'un constituant solide : $\boxed{\text{aucun effet sur l'équilibre}}$ car Q_r ne change pas.
14. Si on maintient $P(O_2) \neq P_{eq}$ alors on ne peut pas atteindre l'équilibre, il y a rupture d'équilibre dans le sens direct. Les phases en présence sont $BaO_{(s)}$ et $O_{2(g)}$.

15. À 927 °C, on a : $K^o(1200K) = 1,245$ donc $p(O_2) = 1,245$ bar. Tableau d'avancement en supposant qu'on atteint un équilibre :

(mol)	$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	$+ O_{2(g)}$
EI	$4,0.10^{-2}$		$9,6.10^{-3}$	$4,8.10^{-3}$
EF	$4,0.10^{-2} - 2\xi_{eq}$		$9,6.10^{-3} + 2\xi_{eq}$	$4,8.10^{-3} + \xi_{eq}$

À l'équilibre : $n(O_2)_{eq} = \frac{p(O_2)V}{RT}$ soit $\boxed{\xi_{eq} = 2,5.10^{-2} \text{ mol}}$. Cet état ne peut pas être atteint, il y a rupture d'équilibre, on ne peut atteindre que $\xi_f = 2,0.10^{-2}$ mol.

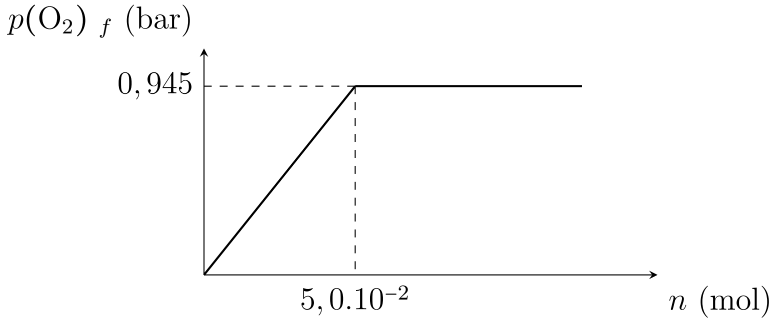
À l'état final (en mol) : $\boxed{n(BaO_2) = 0 \ ; n(BaO) = 5.10^{-2} \ ; n(O_2) = 2,5.10^{-2}}$

16. On ne demande pas les valeurs numériques détaillées mais voici ce qu'on peut poser. La quantité de matière n minimale de dioxyde de baryum nécessaire pour atteindre l'équilibre est donnée par les conditions suivantes : à l'équilibre $p(O_2)_{\ eq} = 0,945$ bar et $n(O_2)_{\ eq} = 2,5.10^{-2}$ mol. Tableau d'avancement en supposant qu'on atteint un équilibre :

(mol)	$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	$+ O_{2(g)}$
EI	n		0	0
EF	$n - 2\xi_{eq}$		$2\xi_{eq}$	ξ_{eq}

Avec $\xi_{eq} = 2,5.10^{-2}$ mol. La valeur minimal de n permettant d'atteindre l'équilibre est :
$\boxed{n_{min} = 2\xi_{eq} = 5,0.10^{-2} \text{ mol}}$.

— Si $n < n_{min}$: il y a rupture d'équilibre $n(O_2)_{\ f} = n/2$ et $p(O_2)_{\ f} = nRT/2V$
— Si $n > n_{min}$: on atteint l'équilibre $n(O_2)_{\ f} = n(O_2)_{\ eq}$ et $p(O_2)_{\ f} = p(O_2)_{\ eq} = 0,945$ bar



IV Décoloration de l'érythrosine

D'après Banque PT 2016

17. La concentration initiale en ions hypochlorites ClO^- est beaucoup plus grande que celle de $E127$ donc on peut négliger les variations de $[ClO^-]$: $[ClO^-] \approx [ClO^-]_0$. La vitesse se simplifie alors en : $\boxed{v = k_{app}[E127]^\alpha}$ avec $k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$.

18. Par définition, on a :

$$v = -\frac{d[E127]}{dt}$$

et donc avec la loi de vitesse simplifiée, et pour $\alpha = 1$, on arrive à :

$$v = -\frac{d[E127]}{dt} = k_{app}[E127]$$

que l'on intègre pour t de 0 à t et pour la concentration de $[E127]_0$ à $[E127]$. Il vient :

$$\ln\left(\frac{[E127]}{[E127]_0}\right) = -k_{app}t$$

ou encore : $\boxed{[E127](t) = [E127]_0 e^{-k_{app}t}}$

19. Avec le même raisonnement pour $\alpha = 2$, on arrive à :

$$-\frac{\mathrm{d}[E127]}{\mathrm{d}t} = k_{app}[E127]^2$$

Par intégration en utilisant la séparation des variables on obtient : $\boxed{\frac{1}{[E127](t)} = \frac{1}{[E127]_0} + k_{app}t}$

20. Si $\alpha = 1$, $\ln\left(\frac{[E127]}{[E127]_0}\right) = f(t)$ est une droite de pente $-k_{app}$ ce qui est le cas (points bien alignés et $R > 0,99$) donc on peut penser que $\boxed{\alpha = 1}$ et $\boxed{k_{app} = 2,2.10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}}$. Si $\alpha = 2$, $\frac{1}{[E127]} = f(t)$ est une droite. Ici les points sont vaguement alignés mais surtout R n'est pas strictement supérieur à $0,99$. On élimine donc le cas $\alpha = 2$.

21. On voit que $k_{app} = k[ClO^-]^\beta$ est proportionnelle à $[ClO^-]$ donc $\boxed{\beta = 1}$. De plus, pour $[ClO^-]_0 = 0,1$ mol.L^{-1}, $k_{app} = 2,75.10^{-3}$ SI, donc on obtient $\boxed{k = 2,75.10^{-2}\ \mathrm{L.mol.s^{-1}}}$

Bon courage et bon travail ! ☺