

**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

1. Écrire le quotient réactionnel associé à la réaction :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
2. Écrire le quotient réactionnel associé à la réaction :  $4\text{Al}_{(\text{s})} + 3\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
3. Soit la réaction :  $A + B \rightarrow C$ . On peut écrire :  $v = k_{\text{app}}[A]^m$ . Quel condition expérimentale a été imposée ?
4. Soit la réaction :  $A \rightarrow B$ . Établir l'expression de la concentration de  $A$  pour  $m = 2$ .
5. Définir puis établir l'expression du temps de demi-réaction dans le cas d'un ordre 1.

## II Dissociation du calcaire

La chaux vive, solide blanc de formule  $\text{CaO}$ , est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire solide  $\text{CaCO}_3$ , modélisée par la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut à 1000 K,  $K \approx 0,35$ . Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . On donne  $0,35/8,31 \approx 0,042$ .

6. Dans un réacteur de volume  $V = 10,0 \text{ L}$ , contenant initialement de l'air exempt de dioxyde de carbone à la pression  $P_0 = 1,00 \text{ bar}$ , on introduit  $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$  de calcaire. Un thermostat maintient la température à  $T = 1000 \text{ K}$ . Déterminer le sens d'évolution.
7. Que se passe-t-il si  $n_0$  est très faible ? La réaction est-elle totale ?
8. Que se passe-t-il si  $n_0$  est très élevé ? La réaction est-elle totale ?

Dans le réacteur précédent, à la même température, on souhaite optimiser la quantité de matière  $n_0$  de calcaire à apporter, afin de produire la quantité maximale de chaux possible, avec le meilleur rendement possible. Les spécifications du réacteur indiquent que, pour des raisons de sécurité, la pression dans l'enceinte ne doit pas dépasser  $P_{\text{max}} = 1,5 \text{ bar}$ .

9. Déterminer la quantité de matière minimale  $n_{\text{min}}$  à introduire en calcaire afin d'atteindre l'équilibre. L'équilibre est-il atteint dans les conditions indiquées ?
10. Calculer alors la pression finale atteinte en dioxyde de carbone. En déduire la pression totale à l'état final. La norme de sécurité est-elle respectée ?
11. Soit  $P$  la pression totale attendue dans l'enceinte en fin de réaction. Justifier soigneusement l'allure observée sur la figure ci-dessous.

Pression dans l'enceinte en fonction de la quantité  $n_0$  de calcaire apportée

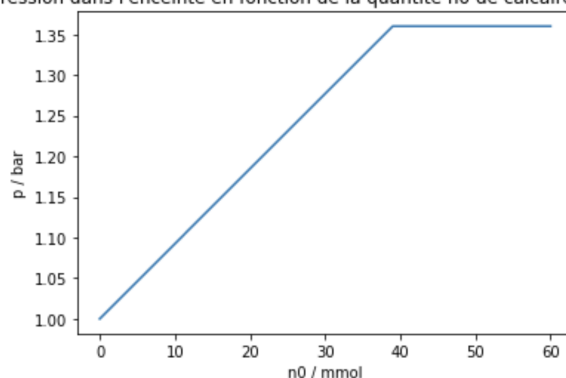
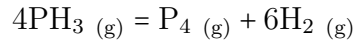


FIGURE 1 – Pression

12. Déterminer la valeur optimale de  $n_0$  à choisir.

### III Décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine  $\text{PH}_3$  sur catalyseur de silice  $\text{SiO}_2(\text{s})$  d'après :



On s'intéresse à l'étude cinétique de cette réaction supposée totale. À  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n_0$  de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable de volume  $V$  constant, initialement vide et maintenu à la température  $T = 800 \text{ K}$  pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale  $P$  dans le réacteur. La réaction est exothermique.

13. En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.
14. Dresser un tableau d'avancement en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement  $\xi$  quelconque.
15. Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale  $P_0$  dans le réacteur, la pression totale  $P$  à l'instant  $t$ , et la pression partielle  $P_{\text{PH}_3}$  en phosphine à l'instant  $t$  :

$$P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$$

16. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine  $C_{\text{PH}_3}$  dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale  $P$  et de la pression initiale  $P_0$ .

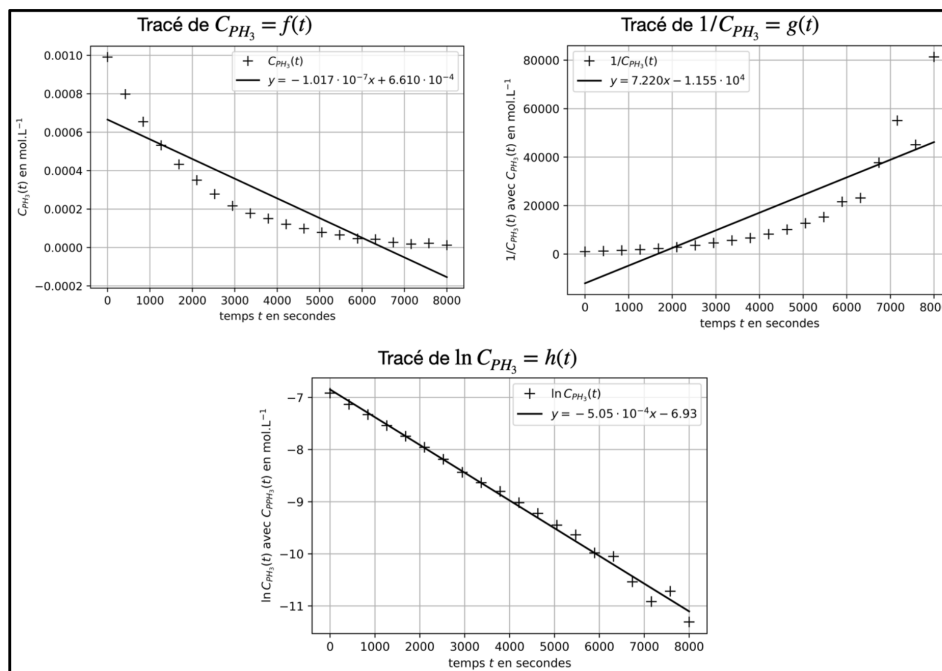


FIGURE 2 – Expériences

17. En vous basant sur la figure expérimentale précédente, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires  $C_{\text{PH}_3}(t)$  et  $C_0 = C_{\text{PH}_3}(t = 0)$ , le temps  $t$  et la constante de vitesse  $k$ .
18. Déterminer la valeur de  $k$ .
19. Établir l'expression littérale du temps  $\tau$  nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de  $k$ .
20. Évaluer  $\tau$  en secondes. On donne  $\ln 10 \approx 2,3$ .

Bon courage et bon travail ! ☺