

# DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

**calculatrice: autorisée**

**durée: 2 heures**

## Sujet

<u>Soufre</u> .....	2
I. <u>Structure électronique de S et O</u> .....	2
II. <u>Une propriété atomique de S et O</u> .....	3
III. <u>Structure de composés oxygénés du soufre</u> .....	4
IV. <u>Structure cristalline d'un sulfure (sphalérite)</u> .....	5
V. <u>Thermodynamique (réaction d'oxydation du dioxyde de soufre)</u> .....	6
A. <u>Étude générale de l'équilibre chimique</u> .....	6
B. <u>Étude d'un équilibre à 750 K</u> .....	7
C. <u>Convertisseur</u> .....	7
1) <u>Convertisseur isotherme</u> .....	7
2) <u>Convertisseur adiabatique</u> .....	7
VI. <u>Étude cinétique (décomposition produisant du dioxyde de soufre)</u> .....	8
A. <u>Étude expérimentale</u> .....	8
B. <u>Étude théorique</u> .....	8

# Soufre

## I. Structure électronique de S et O

*Données:*

*Numéro atomique:*

*de l'oxygène :*  $Z=8$

*du soufre :*  $Z=16$

1. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental :

- De l'atome d'oxygène.
- De l'atome de soufre.

2. Positionner ces deux éléments (ligne et colonne) dans la classification périodique des éléments à 18 colonnes. On justifiera soigneusement la réponse.

---

## II. Une propriété atomique de S et O

*Données:*

*Énergie de première ionisation:*

*de l'oxygène :*  $E_{i,1} = 1,31 \text{ MJ.mol}^{-1}$

*du soufre :*  $E_{i,1} = 1,00 \text{ MJ.mol}^{-1}$

3. Écrire l'équation de la réaction définissant la première ionisation d'un élément.
  4. Justifier la différence de première ionisation entre l'oxygène et le soufre.
-

### III. Structure de composés oxygénés du soufre

On considère les composés suivants:

- dioxyde de soufre  $SO_2$
- trioxyde de soufre  $SO_3$
- ion sulfate  $SO_4^{2-}$

Dans chacune de ces espèces l'atome de soufre est l'atome central et aucune de ces molécules ne comporte de liaison  $O-O$ .

5. Donner la représentation de Lewis (en cas d'existence de plusieurs mésomères, on ne précisera que le plus stable) pour chacun de ces trois composés. On indiquera les charges formelles, les doublets liants et les doublets non liants éventuels.
  6. Pour chaque composé, donner la formule VSEPR ( $AX_nE_m$ ). En utilisant ce modèle VSEPR, prévoir les géométries pour chaque composé. Dessiner chaque composé.
  7. Indiquer à chaque fois la valeur de l'angle  $O-S-O$  parmi les valeurs suivantes:  $90^\circ$  ;  $107^\circ$  ;  $109,5^\circ$  ;  $119,5^\circ$  ;  $120^\circ$  ;  $125^\circ$ .
-

## IV. Structure cristalline d'un sulfure (sphalérite)

Données:

*Masses atomiques*

du soufre :  $M(S) = 32,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

du zinc :  $M(Zn) = 65,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

*Rayon ionique*

du soufre :  $R(\text{ion sulfure}) = 184 \text{ pm}$

du zinc :  $R(\text{ion zinc}) = 74 \text{ pm}$

*Rayon covalent*

du soufre :  $R(S) = 102 \text{ pm}$

du zinc :  $R(Zn) = 125 \text{ pm}$

Paramètre de la maille cubique:  $a = 540 \text{ pm}$

Masse volumique du sulfure :  $\rho = 4084 \text{ kg.m}^{-3}$  .

La structure du sulfure de zinc étudié peut être décrite comme suit : les ions *sulfure* forment un réseau cubique à faces centrées, tandis que les ions *zinc* occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau des anions.

8. Dessiner la maille conventionnelle de ce composé en différenciant de façon claire les ions *sulfure* des ions *zinc* .

9. Formule:

- Combien la maille dessinée contient-elle d'ions *sulfure* . Justifier.
- Combien la maille dessinée contient-elle d'ions *zinc* . Justifier.
- En déduire la formule du composé étudié.

10. A partir de la valeur de la masse volumique de ce sulfure, calculer la valeur du paramètre  $a$  de maille cubique. Justifier la formule utilisée.

11. En déduire la valeur de la plus courte distance dans ce sulfure entre le centre d'un ion *sulfure* et le centre d'un ion *zinc* . Justifier la formule utilisée.

12. Comparer ce résultat aux valeurs données pour les rayons et conclure.

## V. Thermodynamique (réaction d'oxydation du dioxyde de soufre)

Données:

$$T(K) = \theta (^{\circ}C) + 273,15$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Constante des gaz parfaits:  $R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pression standard de référence:  $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$

Propriétés thermodynamiques des composés dans l'état gaz parfait:

Composé	Enthalpie standard de formation	Entropie standard	Capacité thermique
	$\Delta_f H^{\circ}(25^{\circ}C)$	$S^{\circ}(25^{\circ}C)$	$C_p^{\circ}$
	$\text{kJ.mol}^{-1}$	$\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$SO_2$	-296,8	248,0	47,8
$O_2$	0	205,0	31,6
$SO_3$	-395,7	256,4	65,3
$N_2$	0	191,5	29,8

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre selon la réaction équilibrée:  $2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$

### A. Étude générale de l'équilibre chimique

13. Calculer à  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  :

- L'enthalpie standard de la réaction:  $\Delta_r H^{\circ}(T_0)$
- L'enthalpie libre standard de la réaction:  $\Delta_r G^{\circ}(T_0)$
- La constante d'équilibre  $K^{\circ}(T_0)$  .

14. Un système constitué de dioxyde de soufre, de dioxygène et de trioxyde de soufre, est à l'équilibre à la température  $T$  . On donne  $\Delta_r H^{\circ}(T) < 0$  .

- Dans quel sens la réaction évolue-t-elle quand on élève la température, à pression constante? Justifier brièvement votre réponse.
- Indiquer qualitativement l'influence, à température constante, de la pression totale sur le

taux de conversion à l'équilibre du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre. Justifier brièvement votre réponse.

### B. Étude d'un équilibre à 750 K

On se place à  $T_1=750\text{ K}$ . À la température  $T_1$ , la constante d'équilibre de la réaction est  $K^\circ(T_1)=10,05 \cdot 10^3$ .

15. Calculer l'enthalpie standard de la réaction:  $\Delta_r H^\circ(T_1)$

Un mélange est initialement constitué par 100 moles de dioxyde de soufre et par 50 moles de dioxygène. La réaction conduit, sous la pression  $P_1$  et à la température  $T_1=750\text{ K}$ , à un état d'équilibre caractérisé par un avancement  $\xi_1=48\text{ moles}$ .

16. Déterminer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre. Exprimer la valeur des pressions partielles  $P_{SO_3}$ ,  $P_{SO_2}$  et  $P_{O_2}$  en fonction de la pression totale  $P_1$ .

17. Calculer la valeur de  $P_1$ .

### C. Convertisseur

Un mélange gazeux sortant d'un four a la composition molaire suivante: 8% de dioxyde de soufre, 12% de dioxygène et 80% de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation de  $SO_2$  en  $SO_3$  est réalisée selon la réaction étudiée. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. On considérera 100 moles de mélange gazeux à l'entrée du convertisseur à la température 750 K.

1) *Convertisseur isotherme:*

Le convertisseur fonctionne de façon isotherme à la température 750 K. On observe que 98% du  $SO_2$  est oxydé en  $SO_3$ .

18. Quelle est la valeur de l'avancement  $\xi_2$  de la réaction?

19. En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du convertisseur, déterminer  $P_2$ .

20. Calculer la chaleur échangée par le convertisseur avec l'extérieur.

2) *Convertisseur adiabatique*

Le convertisseur fonctionne de façon adiabatique et sous une pression constante égale à 1 bar. Le mélange gazeux est toujours introduit à 750 K. Alors 60% du  $SO_2$  est oxydé en  $SO_3$ .

21. Déduire de la valeur de l'avancement  $\xi_3$  et du bilan énergétique, la valeur de la température  $T_3$  des gaz à leur sortie du convertisseur.

22. Calculer le quotient réactionnel  $\pi$  de la réaction à la sortie du convertisseur et la constante d'équilibre  $K^\circ(T_3)$  de la réaction. Conclure.

## VI. Étude cinétique (décomposition produisant du dioxyde de soufre)

La dissociation du chlorure de sulfuryle  $SO_2Cl_2(g)$  en dioxyde de soufre et en dichlore procède selon l'équation:  $SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$ . On étudie la cinétique de cette réaction à  $297^\circ C$ . A cette température, on admettra que la réaction est totale.

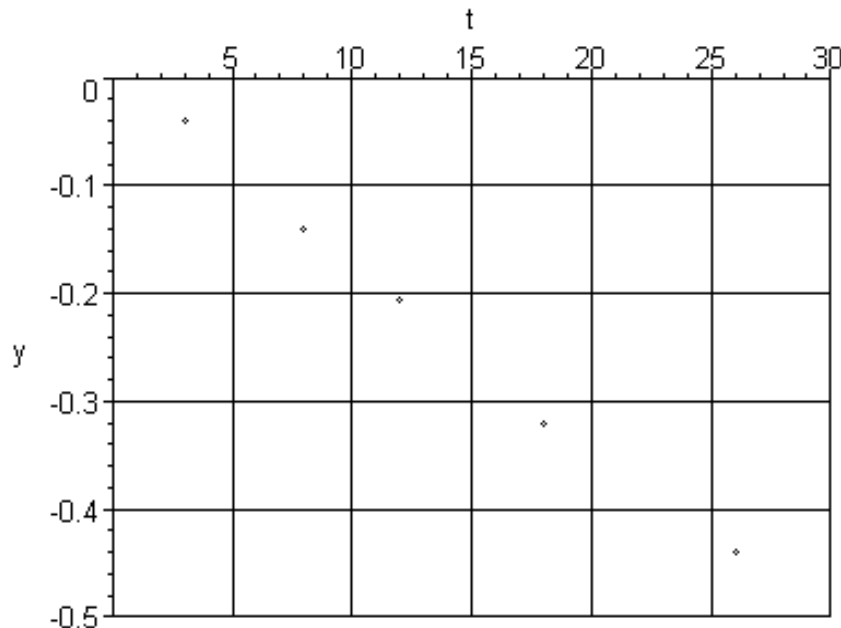
### A. Étude expérimentale

On introduit au temps  $t=0$  une quantité connue de  $SO_2Cl_2$  dans une enceinte initialement vide de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale  $P(t)$  en fonction du temps. On notera  $p(t)$  la pression partielle en  $SO_2Cl_2$  à l'instant  $t$ . Tous les gaz sont supposés parfaits.

23. Montrer que l'on a à chaque instant:  $p(t) = 2P_0 - P(t)$

24. Établir la relation entre  $p(t)$ ,  $P_0$  et  $t$  en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.

On réalise une série de mesures pour  $P_0 = 408 \text{ millibars}$ . On donne le tracé de  $y = \ln \frac{p(t)}{P_0}$  en fonction de  $t$  en  $\text{min}$ .



25. Déterminer la constante de temps associée à la réaction

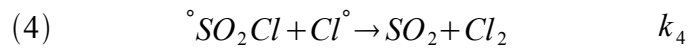
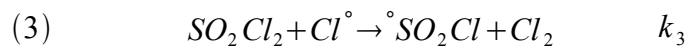
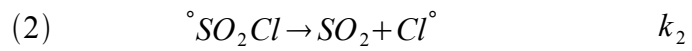
26. Déterminer la valeur de  $t_{1/2}$  et la pression existant alors à l'intérieur de l'enceinte.

### B. Étude théorique

Le mécanisme proposé, pour la réaction, est donné ci-après:







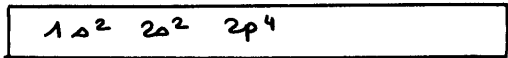
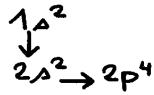
27. Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels ? Quel est le type du mécanisme proposé ?  
Reconnaitre la nature des différents actes élémentaires qui interviennent dans ce mécanisme.

28. En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) donner la loi de vitesse suivie par  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et retrouver l'ordre de la réaction.

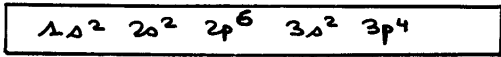
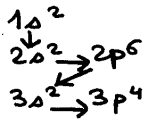
---

Réponses

1) O



S



2)

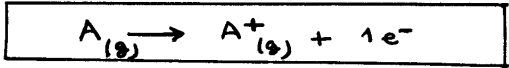
période 1  
période 2  
période 3

	s		d										p					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
période 1	X																	X
période 2	X	X											X	X	X	O	X	X
période 3	X	X											X	X	X	S		

oxygène période 2  
colonne 16

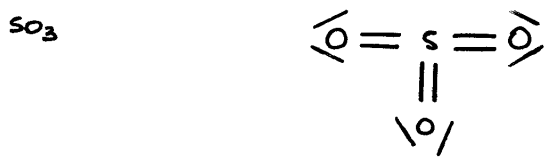
soufre période 3  
colonne 16

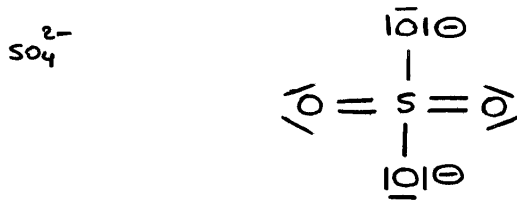
3) Énergie de première ionisation = énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron.



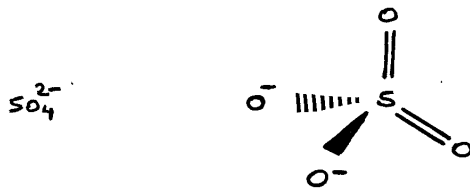
4) Au sein d'un même groupe (ici famille des chalcogènes - colonne 16-) l'énergie de première ionisation diminue si le numéro atomique augmente car l'électron de valence est en moyenne situé de plus en plus loin du noyau et donc plus facile à arracher.

5) Représentations de Lewis :





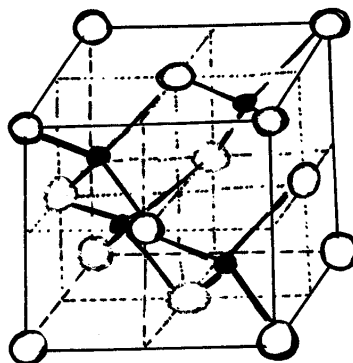
- 6)  $SO_2 \rightarrow AX_2E$  géométrie triangulaire (coudée)  
 $SO_3 \rightarrow AX_3$  géométrie triangulaire (équilatérale)  
 $SO_4^{2-} \rightarrow AX_4$  géométrie tétraédrique



7) angles

- $SO_2$   $119,5^\circ$  (doublet non liant répulsif)  
 $SO_3$   $120^\circ$   
 $SO_4^{2-}$   $109,5^\circ$

8)



○ ion sulfure

● ion zinc

9) nombre d'ions sulfure : sommet :  $8 \times \frac{1}{8}$   
 centre des faces :  $6 \times \frac{1}{2}$   
 = 4

nombre d'ions zinc : 1/2 sites tétraédriques :  $4 \times 1$   
 = 4

formule :  $4 \text{ S pour } 4 \text{ Zn}$  soit 1 S pour 1 Zn  
 donc  $\text{ZnS}$

10) masse : celle de 4 S et 4 Zn soit :  $4 (M(\text{S}) + M(\text{Zn})) / N_A$

volume :  $a^3$

donc

$$\rho = \frac{4 (M(\text{S}) + M(\text{Zn}))}{N_A a^3}$$

$$a = \left( \frac{4 (M(\text{S}) + M(\text{Zn}))}{\rho N_A} \right)^{1/3}$$

A.N.  $= \left( \frac{4 (32,1 + 65,4) 10^{-3}}{4084 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3}$

$$a = 541 \text{ pm}$$

11) Le contact au lieu au niveau des sites tétraédriques  
 La plus courte distance entre les deux centres Zn et S correspond  
 à la moitié de la diagonale d'un petit cube (1/8<sup>e</sup> maille)  
 soit au quart de la diagonale de la maille

$$d_{\min} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A.N.  $= \frac{541 \sqrt{3}}{4}$

$$d_{\min} = 234 \text{ nm}$$

12) En supposant la liaison ionique

$$\begin{aligned} d_{\min} &= R_{\text{Zn}^{2+}} + R_{\text{S}^{2-}} \\ &= 74 + 184 = \underline{258 \text{ nm}} \end{aligned}$$

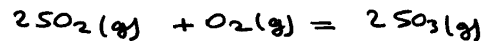
En supposant la liaison covalente

$$\begin{aligned} d_{\min} &= R_{Zn} + R_S \\ &= 125 + 102 = \underline{227 \text{ nm}} \end{aligned}$$

Ici :  $227 < d_{\min} < 258 \text{ nm}$

La liaison dans la spharécite (ou blende) possède donc un caractère partiellement covalent.

13)



$$\Delta_r H^\circ(T_0 = 298,15\text{K}) = 2 \times -395,7 - 2 \times -296,8 - 1 \times 0 = \boxed{-197,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ(T_0 = 298,15\text{K}) = 2 \times 256,4 - 2 \times 248 - 1 \times 205 = \boxed{-188,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$\Delta_r G^\circ(T_0) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T_0 \Delta_r S^\circ(T_0) = \boxed{-141,7 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$\begin{matrix} \uparrow \\ 298,15 \end{matrix}$

$$\Delta_r G^\circ(T_0) = -RT_0 \ln K^\circ \quad \text{donc}$$

$$\begin{aligned} \ln K^\circ &= -\frac{-141,7 \cdot 10^3}{8,3145 \times 298,15} \\ &= 57,16 \end{aligned}$$

$$\boxed{K^\circ = 6,6 \cdot 10^{24}} \quad (\text{quantitative à } 298,15\text{K})$$

14) • En vertu de la loi de Van't Hoff, si on élève la température à P cste, la réaction évolue dans le sens endothermique.

Ici  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc évolution ← sens 2  
(exothermique)

• En vertu de la loi de Le Chatelier, si on élève la pression à T cste, la réaction évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, donc évolution → sens 1

(si  $P \uparrow$ , le taux de conversion  $\uparrow$ )

15)

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r C_p^\circ \quad \text{supposé indépendant de T}$$

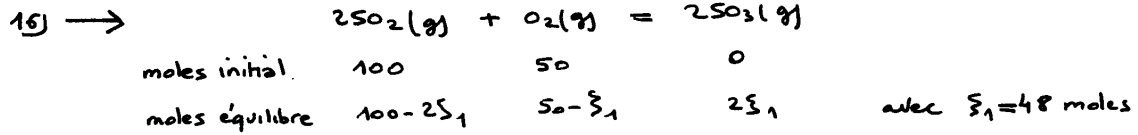
$$\boxed{\Delta_r H^\circ(T_1) - \Delta_r H^\circ(T_0) = \Delta_r C_p^\circ (T_1 - T_0)}$$

A.N.

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^\circ &= 2 \times 65,3 - (2 \times 47,8 + 1 \times 31,6) \\ &= 3,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1 = 750\text{K}) = -197,8 + 3,4 \cdot 10^{-3} (750 - 298,15)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1 = 750\text{K}) = -196,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



moles $\text{SO}_2$ :	4
moles $\text{O}_2$ :	2
moles $\text{SO}_3$ :	96

moles total gaz: 102  
 $\xi_n$

$\rightarrow$  pressions partielles

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{4}{102} P_1 \approx 3,92\%$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{2}{102} P_1 \approx 1,96\%$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{96}{102} P_1 \approx 94,12\%$$

17) Pour trouver  $P_1$ , on écrit la constante d'équilibre

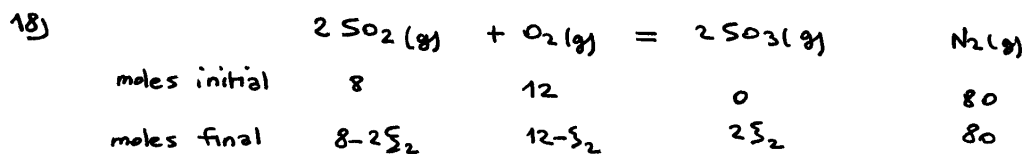
$$\begin{aligned} K^\circ(T_1) &= \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)} \\ &= \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} P^\circ \\ &= \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \xi_n P^\circ P_1^{-1} \end{aligned}$$

$$P_1 = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \xi_n P^\circ \frac{1}{K^\circ(T_1)}$$

A.N.

$$= \frac{96^2}{4^2 \cdot 2} \cdot 102 \cdot 1 \cdot \frac{1}{10,05 \cdot 10^3}$$

$$P_1 = 2,92 \text{ bar}$$



98% du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$  (g).  
On a donc:  $n_{\text{SO}_3} = 2\xi_2 = \frac{98}{100} \times 8$

$$\xi_2 = 3,92 \text{ moles}$$

moles $\text{SO}_2$ :	0,16
moles $\text{O}_2$ :	8,08
moles $\text{SO}_3$ :	7,84
moles $\text{N}_2$ :	80

moles total gaz : 96,08

19) En utilisant la formule vue en 17)

$$P_2 = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \xi_n P^\circ \frac{1}{K^\circ(T_1)}$$

$$= \frac{7,84^2}{0,16^2 \cdot 8,08} \cdot 96,08 \cdot \frac{1}{10,05 \cdot 10^3}$$

$$P_2 = 2,84 \text{ bar}$$

20)

$$\Delta H = \sum_2 \Delta_r H$$

$$Q_p = \sum_2 \Delta_r H^\circ(T_1 = 750\text{K})$$

A.N.

$$= 3,92 \times -196,3$$

$$Q_p = -769 \text{ kJ}$$

(dégagement de 769 kJ)

21) → 60% du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$

On a donc  $n_{\text{SO}_3} = 2\xi_3 = \frac{60}{100} \times 8$

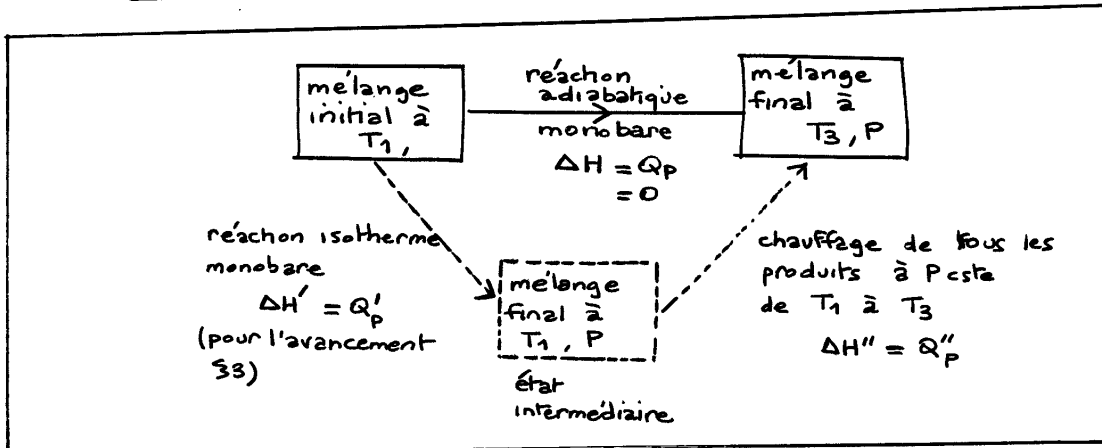
$$\xi_3 = 2,40 \text{ moles}$$

moles $\text{SO}_2$ :	3,2
moles $\text{O}_2$ :	9,6
moles $\text{SO}_3$ :	4,8
moles $\text{N}_2$ :	80

moles total gaz : 97,6

→ Le problème étudié ici est le problème "classique" de la "température de flamme adiabatique". La chaleur produite

par la réaction sert à élever la température de l'ensemble des produits finaux.  
 Ce problème classique est basé sur la propriété de la variation d'une fonction d'état (ici  $\Delta H$ ) d'être indépendante du chemin envisagé. On envisage donc ici un état intermédiaire où les gaz finaux sont en même quantité mais à la température  $T_1$  (au lieu de  $T_3$ )



$$\begin{aligned} \text{avec } \Delta H' &= \sum_3 \Delta_r H^\circ(T_1) \\ &= 2,4 \times -196,3 \\ &= -471,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \Delta H'' &= \sum C_p^\circ (T_3 - T_1) \\ &= (m_{SO_2} C_{p,SO_2}^\circ \\ &\quad + m_{O_2} C_{p,O_2}^\circ \\ &\quad + m_{SO_3} C_{p,SO_3}^\circ \\ &\quad + m_{N_2} C_{p,N_2}^\circ) (T_3 - T_1) \\ &= (3,2 \times 47,8 \\ &\quad + 9,6 \times 31,6 \\ &\quad + 4,8 \times 65,3 \\ &\quad + 80 \times 29,8) \cdot 10^{-3} (T_3 - T_1) \\ &= 3,15 (T_3 - T_1) \\ &\quad / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

finallement

$$\begin{aligned} \underbrace{\Delta H}_{\text{nul}} &= \Delta H' + \Delta H'' \\ 0 &= \sum_3 \Delta_r H^\circ(T_1) + \sum C_p^\circ (T_3 - T_1) \end{aligned}$$

$$T_3 = T_1 - \frac{\sum_3 \Delta_r H^\circ(T_1)}{\sum C_p^\circ}$$



$$\text{A.N.} \quad T_3 = 750 - \frac{2,4 \times -196,3}{3,15}$$

$$T_3 = 899 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} 22) \text{ quotient de réaction:} \quad \pi &= \frac{n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{O}_2}} \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^{\nu} \\ &= \frac{4,8^2}{3,2 \times 9,6} \left( \frac{1}{1} \right)^{-1} \end{aligned}$$

$$\pi = 22,9$$

constante d'équilibre à 899 K : Par exemple :

$$\bullet \Delta_r H^\circ(T_3) - \Delta_r H^\circ(T_0) = \Delta_r C_p^\circ (T_3 - T_0)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_3) = -197,8 + 3,4 \cdot 10^{-3} (899 - 298,15)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_3) = -195,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet \Delta_r S^\circ(T_3) - \Delta_r S^\circ(T_0) = \Delta_r C_p^\circ \ln \frac{T_3}{T_0}$$

$$\Delta_r S^\circ(T_3) = -188,2 + 3,4 \ln \frac{899}{298,15}$$

$$\Delta_r S^\circ(T_3) = -184,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \bullet \Delta_r G^\circ(T_3) &= \Delta_r H^\circ(T_3) - T_3 \Delta_r S^\circ(T_3) \\ &= -30,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\bullet \Delta_r G^\circ(T_3) = -R T_3 \ln K^\circ(T_3)$$

$$\ln K^\circ(T_3) = 4,01$$

$$K^\circ(T_3) = 55,2$$

on constate :

$$\pi \neq K^\circ$$

En sortie du réacteur, le mélange n'est pas à l'équilibre chimique.

23)

	$\text{SO}_2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$			
$t=0$ moles	$n_0$			Total : $n_0$ $n = n_0 + \xi$ total
$t$ moles	$n_0 - \xi$ $n_{\text{SO}_2 \text{Cl}_2}$	$\xi$	$\xi$	

donc

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} &= n_0 - \xi \\ &= n_0 - (n_{\text{total}} - n_0) \end{aligned}$$

$$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 2n_0 - n_{\text{total}}$$

et, en multipliant par  $\frac{RT}{V}$ 

$$p(t) = 2P_0 - P(t)$$

24) Pour une réaction du premier ordre, la vitesse volumique s'écrit

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

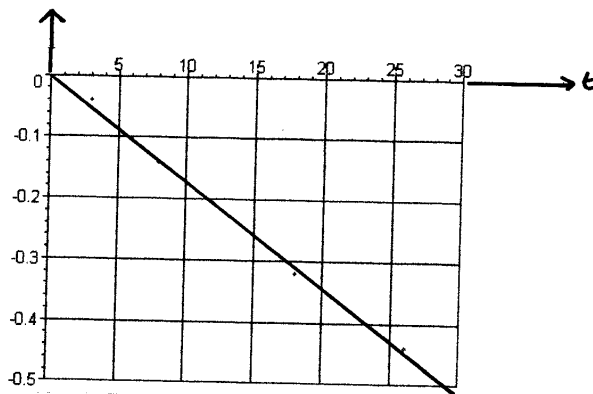
$$\text{soit puisque } \left| \begin{aligned} p(t) &= \frac{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} RT}{V} \\ &= [\text{SO}_2\text{Cl}_2] RT \end{aligned} \right.$$

$$-\frac{dp}{dt} = k p$$

$$\int_{P_0}^p \frac{dp}{p} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{p(t)}{P_0} = -k t$$

25)

 $\ln \frac{p}{P_0}$ la pente de la droite donne  $-k$ 

$$-k = \frac{-0,5}{29}$$

$$k = 0,0172 \text{ min}^{-1}$$

$$26) \text{ En } t_{1/2} : p = P_0 - \frac{P_0}{2} \\ = \frac{P_0}{2}$$

donc :

$$t_{1/2} = - \ln \left( \frac{P_0/2}{P_0} \right) / k$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{A.N.} \quad = \frac{0,693}{0,0172}$$

$$t_{1/2} = 40,3 \text{ min}$$

et la pression vaut

$$P = 2P_0 - p \\ = 2P_0 - \frac{P_0}{2}$$

$$P = \frac{3P_0}{2}$$

$$\text{A.N.} \quad = \frac{3 \times 408}{2}$$

$$P = 612 \text{ millibars}$$

- 27) - les intermédiaires réactionnels sont des radicaux.  
 - il s'agit d'un mécanisme en chaîne  
 - étape (1) : initiation.  
 étapes (2)  
 et (3) : propagation.  
 étape (4) : rupture.

$$28) \text{ On pose} \quad v_1 = k_1 [SO_2Cl_2] \\ v_2 = k_2 [SO_2Cl] \\ v_3 = k_3 [SO_2Cl_2] [Cl^\bullet] \\ v_4 = k_4 [SO_2Cl] [Cl^\bullet]$$

AEQS pour l'intermédiaire  $SO_2Cl^\bullet$

$$\frac{d[SO_2Cl^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0$$

AEQS pour l'intermédiaire  $Cl^\bullet$

$$\frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad v_1 - v_4 = 0 & \quad \text{donc} \quad [\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^\bullet] = \frac{k_1}{k_4} [\text{SO}_2\text{Cl}_2] \\ v_2 - v_3 = 0 & \quad \text{donc} \quad [\text{SO}_2\text{Cl}]/[\text{Cl}^\bullet] = \frac{k_3}{k_2} [\text{SO}_2\text{Cl}_2] \end{aligned}$$

Puis vitesse de la réaction : par exemple

$$v = - \frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt}$$

$$\text{avec} \quad \frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = -v_1 - v_3$$

donc

$$v = v_1 + v_3$$

$$= k_1 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] [\text{Cl}^\bullet]$$

$$\text{avec} \quad [\text{Cl}^\bullet]^2 = \frac{k_1}{k_4} / \frac{k_3}{k_2}$$

$$v = \left[ k_1 + k_3 \left( \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \right)^{1/2} \right] [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

$$v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$