

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE MINÉRALE

EXERCICE 1

Partie A : On se propose d'étudier à 298K, la cinétique chimique en milieu aqueux de la réaction suivante :



1-a) Donner l'expression de la vitesse de disparition de A ($V_d(A)$).

1-b) Donner l'expression de la vitesse d'apparition de D ($V_a(D)$).

1-c) Ecrire la loi de vitesse (v) prévue de la réaction (R1) en fonction de la constante de vitesse k et les ordres partiels α et β (respectivement aux concentrations de A et B).

2) A partir d'une solution de 4 mol.L⁻¹ en A ($[A]_0$) et 10⁻⁴ mol.L⁻¹ en B ($[B]_0$), on se propose d'étudier la cinétique chimique de la réaction R1.

2-a) Ecrire l'expression de la vitesse de la réaction (R1) en fonction de la concentration de [B].

2-b) Sachant que la constante de vitesse apparente : $k_{app} = 3 \text{ h}^{-1}$. Déterminer l'ordre de la réaction et calculer le temps de demi-réaction de la réaction (R1).

Partie B : La réaction de substitution nucléophile (SN1) est une réaction complexe :



Elle se déroule en trois étapes élémentaires :

Etape (1) : $CH_3)_3CCl \rightarrow CH_3)_3C^+ + Cl^-$: Constante de vitesse k_1

Etape (-1) : $CH_3)_3C^+ + Cl^- \rightarrow CH_3)_3CCl$: Constante de vitesse k_{-1}

Etape (2) : $CH_3)_3C^+ + HO^- \rightarrow CH_3)_3COH$: Constante de vitesse k_2

3) Quelle est la nature du mécanisme proposé ?

4) Exprimer la vitesse v de formation du produit $CH_3)_3COH$ de la réaction R2.

5) Écrire la loi de Van 't Hoff pour chaque étape.

6-a) À quels intermédiaires réactionnels peut-on appliquer l'AEQS ?

6-b) En appliquant l'AEQS, trouver une relation entre les vitesses pour chaque intermédiaire réactionnel.

7) Établir la loi de vitesse pour cette réaction (R2).

8) Expérimentalement, on constate que la loi de vitesse est d'ordre 1 et ne dépend que de la concentration en réactif $[CH_3)_3CCl]$. Sous quelles conditions la loi de vitesse peut-elle correspondre aux observations expérimentales ?

EXERCICE 2

On considère le diagramme binaire isobare **Solide - Liquide** Fer (noté (A)) - Titane (noté (B)) donné sur la Figure ci-dessous (**Figure 1**), limité au domaine compris entre le Fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe (C_2). À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600°C . Il se forme alors une solution solide notée α .

1-a) Déterminer la nature de miscibilité de (B) dans (A) à l'état liquide et à l'état solide.

1-b) Déterminer la composition ($\%W_B$) de la miscibilité maximale de (B) dans (A).

2) Nommer les courbes (a), (b) et (d).

3) Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines numérotés de I à VI.

4-a) Déterminer la composition molaire en Titane ($X_{\text{Ti}} = X_B$) du composé défini (C_1) correspondant à l'abscisse $\%W(\text{Ti}) = \%W(\text{B}) = 30\%$.

4-b) En déduire la formule chimique de ce composé (C_1) et la nature de sa fusion.

5) Justifier la position du composé défini $\text{C}_2 : \text{TiFe}$ sur ce diagramme, à 46% en masse de Ti.

6) Donner la nature, l'équation de l'équilibre invariant relatif au diagramme et préciser la température correspondante.

7) On porte 100g d'un mélange de composition $\%W(\text{Ti}) = \%W(\text{B}) = 20\%$ à la température de 1400°C . Quelle est la nature des phases présentes, ainsi que les masses de chaque phase. On précise que le point F a pour coordonnées : $\%W(\text{Ti}) = 17\%$ et $T(\text{F}) = 1400^\circ\text{C}$.

8) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de mélange de composition $\%W(\text{Ti}) = \%W(\text{B}) = 5$ et 10% de 1600 à 600°C , en indiquant la nature de(s) phase(s) en présence.

9) Représenter sur le diagramme, avec deux couleurs différentes, le trajet suivi par les différentes phases au cours du refroidissement d'un mélange de composition $\%W(\text{Ti}) = 5\%$ (à partir de 1600°C jusqu'à 600°C).

Données : Masse molaire (en g.mol^{-1}) : $M_{\text{Ti}} = 47,9$; $M_{\text{Fe}} = 55,8$.

Points	$T(^{\circ}\text{C})$	$\%W(\text{Ti}) = \%W(\text{B})$
P	1314	7%
D	1314	12,5%
Q	1314	30%
F	1400	17%
Z	1540	0%

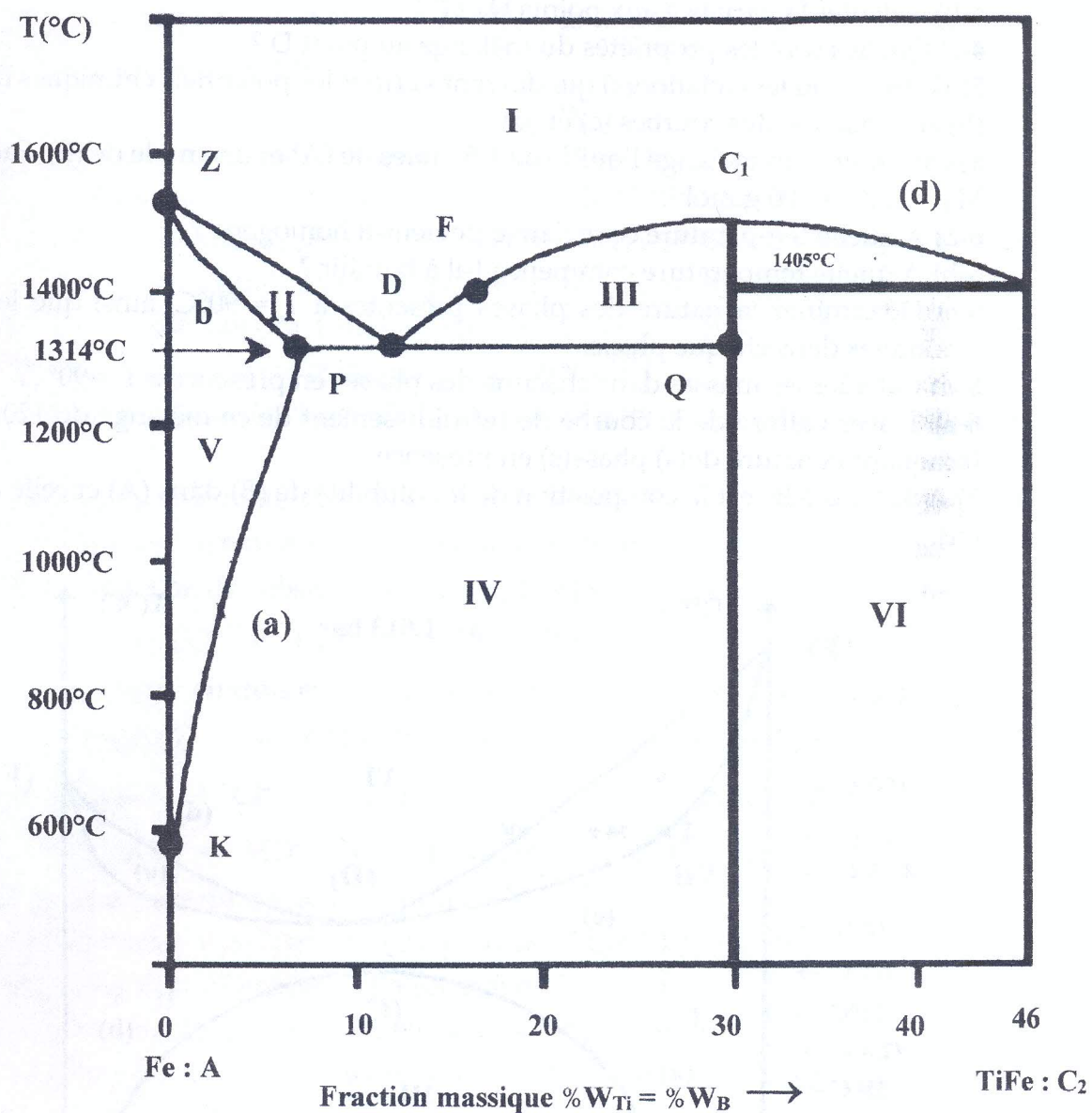


Figure 1 : Diagramme Fe - Ti, représenté seulement dans la région Fe-TiFe en fonction du pourcentage massique de Ti.

EXERCICE 3

Le diagramme binaire **Liquide-Vapeur**, sous une pression $p = 1,013 \text{ bar}$, d'un mélange (A)-(B) est représenté en fonction de la fraction massique de (B) (W_B) à la Figure ci-dessous. Données : Points : C($W_B = 0,55$; $T = 60^\circ\text{C}$) et D($W_B = 0,6$; $T = 70^\circ\text{C}$).

1-a) Quel est le liquide le plus volatil ?

1-b) Dans quel domaine de température les deux liquides (A) et (B) sont totalement miscibles.

Q2) Préciser la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de I à VII.

Q3) Indiquer les noms des courbes (a), (b), (c) et (d).

4-a) Que représentent les points C, D, E et F ?

4-b) Calculer la variance aux points D et E ?

4-c) Quelles sont les propriétés du mélange au point D ?

5) Ecrire la (ou les) relation(s) qui doivent vérifier les potentiels chimiques de (A) et de (B) sur chacune des courbes (c) et (d).

6) On chauffe un mélange liquide de 1,5 moles de (A) et une mole de (B). Sachant que : $M_A = 2$, $M_B = 100 \text{ g.mol}^{-1}$.

6-a) A quelle température ce mélange devient-il homogène ?

6-b) A quelle température commence-t-il à bouillir ?

6-c) Déterminer la nature des phases présentes à $T = 90^\circ\text{C}$, ainsi que les fractions massiques dans chaque phase.

6-d) Calculer les masses dans chacune des phases en présence à $T = 90^\circ\text{C}$.

6-e) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange de 120 à 20°C , en indiquant la nature de(s) phase(s) en présence.

7) A 35°C , quelle est la composition de la solubilité de (B) dans (A) et celle de (B) dans (A).

