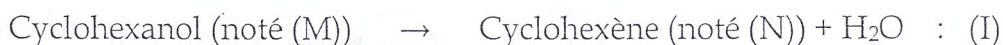


DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE MINÉRALE

2^{ème} SEMESTRE

EXERCICE 1

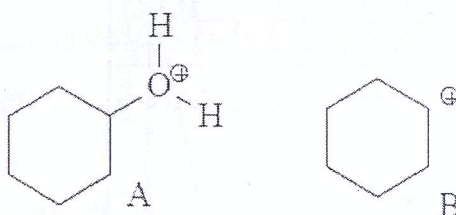
On étudie le bilan suivant :



On propose pour cette réaction le mécanisme suivant :

- (1): $\text{M} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{A}$: Réaction très facile (pré-équilibré rapide).
 (-1): $\text{A} \xrightarrow{k_{-1}} \text{M} + \text{H}^+$: Réaction très facile (pré-équilibré rapide).
 (2): $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{B} + \text{H}_2\text{O}$: Réaction difficile.
 (-2): $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{-2}} \text{A}$: Réaction facile.
 (3): $\text{B} \xrightarrow{k_3} \text{N} + \text{H}^+$: Réaction facile et non réversible.

On donne les représentations topologiques suivantes :



- 1-a) Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition de M de la réaction (I).
- 1-b) Donner l'expression de la vitesse volumique d'apparition de N de la réaction (I).
- 1-c) Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction (I).
- 2) Quelle est la nature du mécanisme réactionnel proposé ?
- 3) Préciser la molécularité (M) de chacune des étapes.
- 4) Écrire la loi de van 't Hoff pour chaque étape.
- 5-a) Préciser les intermédiaires réactionnels.

5-b) Déterminer l'expression de la concentration de A ($[A]$) en fonction de k_1 , k_{-1} et les concentrations de $[M]$ et de $[H^+]$.

5-c) Énoncer les conditions d'application de l'Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (AEQS).

5-d) En appliquant l'AEQS, trouver l'expression de la concentration de B ($[B]$).

5-e) Quelle est l'étape cinétiquement déterminante à ce mécanisme.

6) Établir l'expression de la vitesse de la réaction (I) en appliquant l'AEQS.

7) La réaction admet-elle un ordre global ?

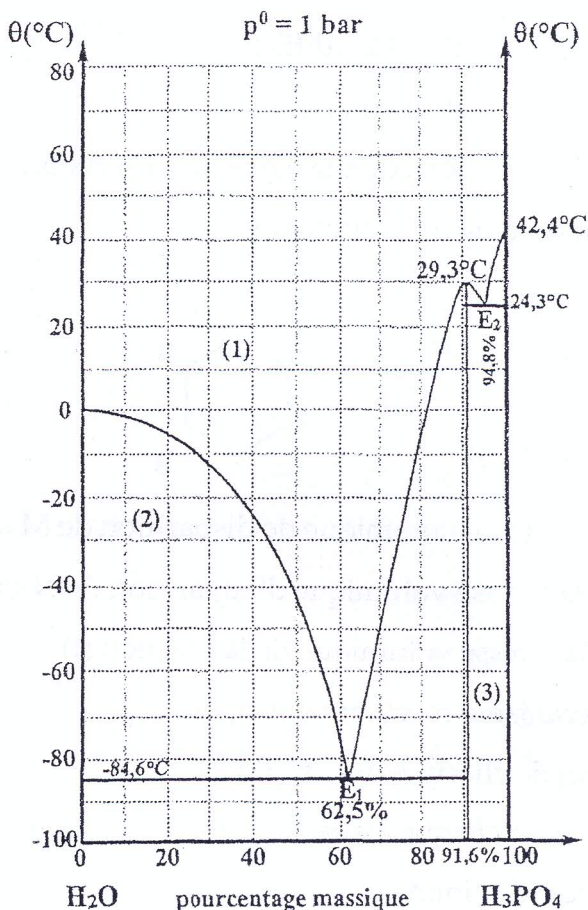
8) Représentez le diagramme Energie potentielle = f (Coordonnées Réactionnelles) correspondant à ce mécanisme, en tenant compte des indications.

EXERCICE 2

Diagramme binaire eau (noté (A)) - acide phosphorique (noté (B))

Soit le diagramme isobare solide-liquide du système eau-acide phosphorique.

La composition est exprimée en pourcentage massique $\% W(H_3PO_4) = \% W_B$.



- 1-a) Préciser pour chacun de ces deux entités (H_2O et H_3PO_4), la présentation de Lewis, type VSEPR, la Figure de répulsion et la polarité.
- 1-b) En déduire la nature de miscibilité entre (A) et (B) à l'état liquide
- 2) Déterminer la nature de miscibilité de (A) dans (B) et de (B) dans (A) à l'état solide.
- 3) Etablir l'expression de la fraction molaire de (B) en fonction de la fraction massique de (B).
- 4-a) Déterminer la formule du composé intermédiaire défini par la verticale 91,6% massique en H_3PO_4 .
- 4-b) Quelle est la nature de la fusion de ce composé intermédiaire ?
- 5) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de (1) à (3).
- 6-a) Préciser les températures et les domaines de composition des mélanges pour lesquels on a le maximum des phases en équilibre.
- 6-b) Donner la nature de ces équilibres et les équations correspondantes.
- 7) un mélange formé de 0,030 mole d'eau et de 0,0129 mole d'acide phosphorique est refroidi lentement de 20°C jusqu'à (-90°C) .
- 7-a) Représenter l'allure de la courbe de température en fonction du temps, lors du refroidissement lent de ce mélange et indiquer les températures de rupture de pente.
- 7-b) Déterminer la composition et la masse de chacune des phases en équilibre à $(-84,6 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très faible.
- 7-c) Déterminer la masse minimale de H_3PO_4 qu'il faut ajouter au mélange initiale, pour n'observer qu'une seule phase solide à 20°C .

Données :

Masse molaire (g.mol^{-1}): $M_{(\text{P})} = 30,97$; $M_{(\text{O})} = 16$; $M_{(\text{H})} = 1$.

Numéro atomique : ${}_1\text{H}$, ${}_8\text{O}$ et ${}_{15}\text{P}$.

Fin de l'énoncé