

Première partie

Extrait Agregation interne 2025 – analogue à un TP de Centrale

Q1. Une espèce colorée absorbe dans le domaine du visible c'est-à-dire dans une gamme de longueurs d'onde s'étendant de **400nm à 700 nm** , seul domaine perceptible par l'œil humain
L'absorption dans le domaine du visible s'accompagne d'une **transition entre 2 niveaux d'énergie électronique** .

Q2. Pour l'ion hydroxyde on compte $1 + 6 + 1 = 8$ électrons de valence , soit 4 doublets à répartir de façon à respecter au mieux les règles de stabilité , en particulier la règle de l'octet pour l'oxygène .
De même , pour l'ion carbonate on compte $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ électrons de valence , soit 12 doublets à répartir .



Q3. La configuration électronique d'un cation se déduit de celle de l'atome en enlevant en priorité les électrons caractérisés par la plus grande valeur de n et de plus grande énergie .

En respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Kleschkowski , la CEF du plomb s'écrit

Pb : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

ou $[_{54} \text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

On en déduit **$\text{Pb}^{2+} : [_{54} \text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$** et $\text{Pb}^{4+} : [_{54} \text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$

Le plomb est un métal ayant 4 électrons de valence : **$0 < \text{do (Pb)} < + \text{IV}$**

Pour les cations Pb^{2+} et Pb^{4+} la configuration électronique ne comporte que des sous couches totalement remplies , ce qui est facteur de stabilité .

Q4. La céruse est un composé solide ,elle doit donc être électriquement neutre , ce qui conduit à la relation :

$$\boxed{2x = y + 2z}$$

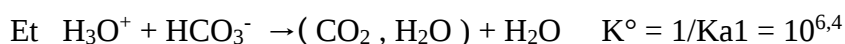
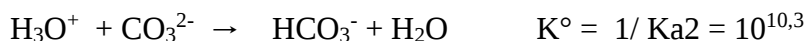
Q5. En supposant que le solide est un sel , il se dissocie totalement en ses ions constitutifs en solution aqueuse .



La solution à doser est alors une solution contenant des ions Pb^{2+} , des ions HO^- et des ions carbonates .

Ces deux derniers ions ont des propriétés basiques .

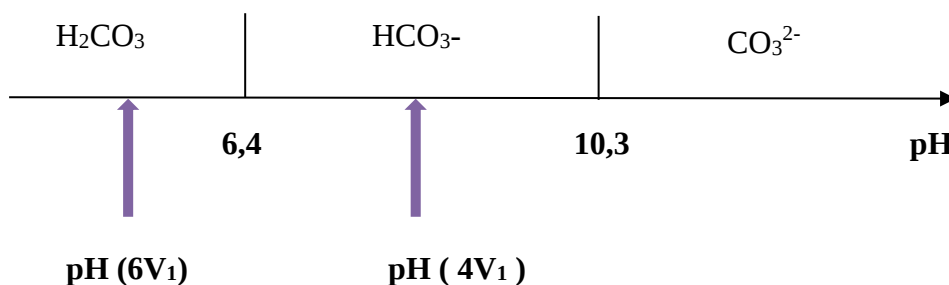
Lors de l'introduction de l'acide sulfurique assimilé à un diacide fort (c'est-à-dire à une solution d'ions H_3O^+ et SO_4^{2-} avec $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \text{ C}$) , les réactions possibles sont :



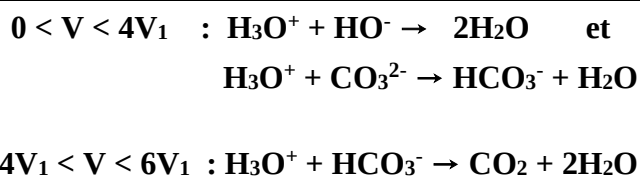
• La valeur des constantes d'équilibre est compatible avec des réactions totales : ces trois **réactions peuvent servir de support à un titrage**.

La question suivante qui se pose est : ces trois réactions sont -elles successives ou simultanées ?

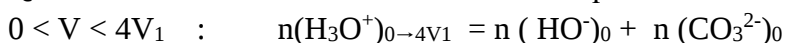
La courbe fournie fait apparaître **nettement** 2 sauts de pH, l'un à $V_{e1} = 4V_1$ et l'autre à $V_{e2} = 6V_1$. Pour répondre à la question, on considère les pH à ces deux équivalences et on les positionne sur le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques relatives aux ions carbonate.



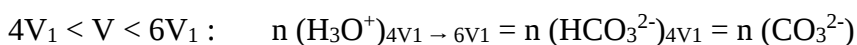
Ainsi les ions carbonate ont été dosés pour V_{e1} et les ions hydroxyde aussi. Les ions hydrogénocarbonate sont dosés entre V_{e1} et V_{e2} .



Q6. Il suffit alors d'écrire les relations aux équivalences :



$$2C \times 4V_1 = (y+z)CV_0$$



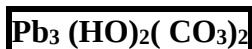
$$2C \times (6V_1 - 4V_1) = zCV_0$$

A partir des relations précédentes: $8V_1 = (y+z)V_0$ et $4V_1 = zV_0$, soit $y = z$

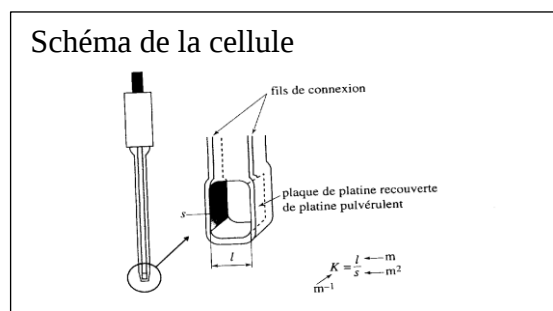
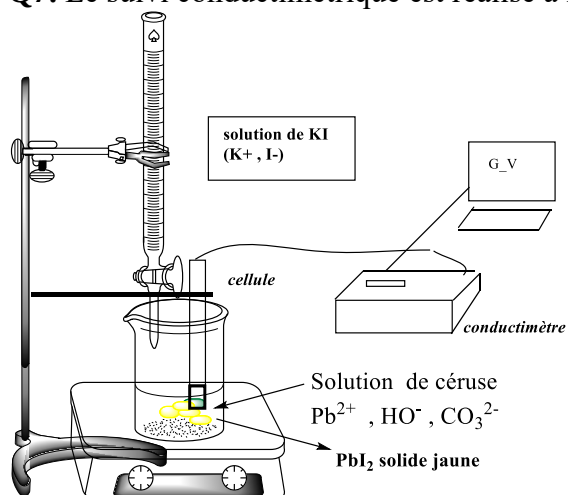
En reprenant la relation de Q4 : $2x = y + 2z$, on obtient finalement $2x = 3z$,

Soit $x = 3/2 z$ et $y = z$

Ce qui conduit à une formule du type $\text{Pb}_{2/3 z}(\text{HO})_z(\text{CO}_3)_z$ ou en utilisant les plus petites valeurs entières :



Q7. Le suivi conductimétrique est réalisé à l'aide d'une cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre



Q8 . Le titrage envisagée ici concerne les ions Pb^{2+} , il s'agit d'un titrage par précipitation pour lequel la réaction support a pour équation bilan :



La conductivité de la solution s'exprime selon $\sigma = \sum \lambda_i^\circ C_i$, la somme portant sur tous les ions présents dans la solution .

Par ailleurs , on peut dresser le bilan de matière suivant en fonction du volume V de solution d'iodure de potassium versé . Le point anguleux observé sur la courbe de la figure 2 s'identifie au volume équivalent

	$V < 3V_1$	$V = 3V_1$	$V > 3V_1$
Pb^{2+}	$x\text{CV}_0 - 4\text{CV}/2$ $x\text{CV}_0 - 2\text{CV}$	-	-
HO^-	$y\text{CV}_0$	$y\text{CV}_0$	$y\text{CV}_0$
CO_3^{2-}	$Z \text{CV}_0$	$Z \text{CV}_0$	$Z \text{CV}_0$
K^+	4CV	4CV_1	4CV
I^-	-	-	$4C (V - 3V_1)$

Les quantités de matière (exprimées en mole) indiquées dans le tableau ci-dessus sont celles du système obtenu apres que la réaction de titrage se soit produite , ce sont aussi celles du système à l'équilibre .

Enfin l'observation de segments de droite permet de conclure que la dilution est négligeable , autrement dit

$$V_{\text{tot}} = V_0 + V \simeq V_0$$

On en déduit l'expression de la conductivité :

$$V < 3V_1 \quad \sigma = \lambda_{\text{Pb}}^\circ \frac{C(xV_0 - 2V)}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{K}}^\circ \frac{4\text{CV}}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{HO}}^\circ \frac{y\text{CV}_0}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{CO}_3}^\circ \frac{z\text{CV}_0}{V_{\text{tot}}}$$

Indépendant de V si $V_{\text{tot}} \simeq V_0$

$$\sigma = \frac{\text{CV}}{V_0} (4\lambda_{\text{K}}^\circ - 2\lambda_{\text{Pb}}^\circ) + \lambda_{\text{Pb}}^\circ \frac{CxV_0}{V_0} + \lambda_{\text{HO}}^\circ \frac{y\text{CV}_0}{V_0} + \lambda_{\text{CO}_3}^\circ \frac{z\text{CV}_0}{V_0}$$

$$\sigma = \frac{\text{CV}}{V_0} (4\lambda_{\text{K}}^\circ - 2\lambda_{\text{Pb}}^\circ) + \text{cte}$$

$$V > 3V_1 \quad \sigma = \lambda_{\text{I}}^\circ \frac{4C(V - 3V_1)}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{K}}^\circ \frac{4\text{CV}}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{HO}}^\circ \frac{y\text{CV}_0}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{CO}_3}^\circ \frac{z\text{CV}_0}{V_{\text{tot}}}$$

$$\sigma = \frac{4\text{CV}}{V_0} (\lambda_{\text{I}}^\circ + \lambda_{\text{Pb}}^\circ) + \text{cte}$$

On trouve ainsi l'expression de l'équation des droites avant et après l'équivalence , ces expressions montrent bien un changement de coefficient directeur et une forte croissance après l'équivalence , ce qui est compatible avec le graphe de la figure 2 .

Q9. Pour $V < 3V_1$, on peut considérer que la courbe s'identifie à une droite horizontale c'est-à-dire à une droite de coefficient directeur nul .

Ceci se traduit par $4\lambda_{\text{K}}^\circ - 2\lambda_{\text{Pb}}^\circ \simeq 0$ soit $\lambda_{\text{K}}^\circ = 0,5 \lambda_{\text{Pb}}^\circ$

La différence entre les valeurs de λ_{K}° et de $\lambda_{\text{Pb}}^\circ$ illustre que la conductivité est liée essentiellement à la charge de l'ion .

(plus précisément au nombre de charge : même ordre de grandeur pour λ_{K^+} et λ_{I^-} , ions portant 1 charge en valeur absolue)

Q10. En se basant sur la stoechiométrie de la réaction de précipitation support du titrage , la relation à l'équivalence s'écrit :

$$\frac{n(I^-)_{0-3V_1}}{2} = \frac{n(Pb^{2+})_0}{1}$$

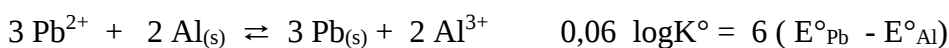
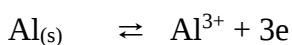
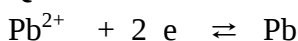
Soit $4C \times 3V_1 = 2x CV_0$ ou $6V_1 = x V_0$

Pour le titrage précédent on avait $4V_1 = z V_0$, on déduit $\boxed{\frac{x}{z} = \frac{3}{2}}$: on retrouve la même relation entre x et z que lors du dosage pH-métrique.

Q11. Le dosage redox des ions Pb^{2+} suppose de trouver un réducteur plus fort que lui, c'est-à-dire un réducteur appartenant à un couple tel que $E^\circ (Ox / Red) < E^\circ (Pb^{2+} / Pb)$.

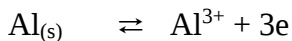
En se référant aux valeurs de E° fournies, on constate que $E^\circ (Pb^{2+} / Pb)$ a déjà une valeur faible et par conséquent il sera difficile de vérifier la condition cherchée.

Q12. L'aluminium est un puissant réducteur : les ions Pb^{2+} vont être réduits en Pb par l'aluminium.



On introduit l'aluminium en excès de telle sorte qu'après cette réaction,
 $n(Al) = n_0 - 2n(Pb^{2+})/3$

L'ion dichromate est un oxydant fort ; il réagit préférentiellement sur l'aluminium en excès



La fin de réaction pourra être repérée par un changement de couleur : la solution de dichromate est jaune-vert, la solution de Cr^{3+} est orange.

Deuxième partie : Mines Ponts

Mines -Ponts, PC, 2019

Q13. Pour un gaz parfait pur, le potentiel chimique s'exprime selon

$$\boxed{\mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}$$

μ_g° ; potentiel standard : potentiel chimique du gaz parfait pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Pour une espèce solide pure, en négligeant l'influence de la pression :

$$\boxed{\mu_s(T, P) \approx \mu_s^\circ(T)}$$

μ_s° ; potentiel standard : potentiel chimique de l'espèce solide pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Q14. Par définition l'enthalpie libre s'exprime selon $G = H - TS$.

Pour une évolution élémentaire $dG = dH - T dS - SdT$

Par ailleurs $H = U + PV$, d'où $dH = dU + PdV + VdP$

D'après le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{utile}} + \delta Q$

D'où $dG = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{utile}} + \delta Q + PdV + VdP - T dS - SdT$

D'après le deuxième principe $dS = \delta S_{\text{cr}} + \delta S_{\text{éch}}$ et

- le système étant en équilibre thermique, on a $\delta Q = T\delta S_{\text{éch}}$

- le système étant en équilibre mécanique, on a $P = P_{\text{ext}}$

Enfin en l'absence de travail utile, on obtient :

$$dG = (-PdV + T\delta S_{\text{éch}} + PdV + VdP) - T(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}}) - SdT$$

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_{\text{cr}}$$

Par ailleurs pour un système dont la composition peut varier l'identité thermodynamique relative à la fonction enthalpie libre s'écrit $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

Par identification des 2 expressions : $VdP - SdT - T\delta S_{\text{cr}} = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

Soit $\boxed{\sum \mu_i dn_i = -T\delta S_{\text{cr}}}$.

Rapport :

Question 30. Pour répondre à cette question, il fallait utiliser le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta W_p + \underbrace{\delta W'}_{=0} + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q \text{ ainsi que le deuxième principe de la}$$

thermodynamique : $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$.⁶ Comme précisé dans l'énoncé, le système étudié est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, on pouvait donc écrire $P_{\text{ext}} = P$ et $T_{\text{ext}} = T$. La principale erreur commise dans cette question a été d'écrire directement $dU = -PdV + \delta Q$ et $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ sans justification. 

Q15. La condition d'évolution est donnée par le second principe $\delta S_{\text{cr}} > 0$ (transformation irréversible).

D'après la relation établie à la question précédente, cette condition peut se réécrire : $\sum \mu_i dn_i < 0$.

Il suffit alors de développer l'expression de $\sum \mu_i dn_i$ pour le système considéré à savoir un système constitué de caféine pure présente à l'état solide et à l'état gazeux (système constitué de 2 espèces physico-chimiques)

$$\sum \mu_i dn_i = \mu_s dn_s + \mu_g dn_g$$

$$\text{De plus on a } dn_s = -dn_g \text{ d'où } \sum \mu_i dn_i = (\mu_s - \mu_g) dn_s$$

1^{er} cas : $\mu_s > \mu_g$

$\sum \mu_i dn_i > 0$; l'évolution se fait dans le sens $dn_s < 0$, soit caféine (s) $\rightarrow$ caféine (g)

2^{ème} cas : $\mu_s < \mu_g$

$\sum \mu_i dn_i < 0$; l'évolution se fait dans le sens $dn_s > 0$, soit caféine (g) $\rightarrow$ caféine (s)

Conclusion : la caféine évolue vers l'état où son potentiel est le plus faible.

La pression de vapeur saturante est définie comme étant la pression pour laquelle l'équilibre est réalisée pour une température T ; elle vérifie alors :

$$\mu_g(T, P) = \mu_s(T, P)$$

$$\text{soit } \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}\right) = \mu_s^\circ(T)$$

Pour le système soumis à la pression P , le potentiel de la caféine gazeuse vérifie :

$$\mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\text{Alors } P > P_{\text{sat}} \Rightarrow \mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) > \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}\right) = \mu_s^\circ(T)$$

En d'autres termes, si $P > P_{\text{sat}}$, le potentiel de la caféine à l'état solide est plus faible qu'à l'état gazeux et donc la caféine évolue vers son état solide.

Q16. En se limitant à un développement limité au 1^{er} ordre,

$$\mu(T + dT, P + dP) = \mu(T, P) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP$$

Compte tenu des relations rappelées donnant l'influence de la température et de la pression sur le potentiel chimique, on obtient :

$$\mu(T + dT, P + dP) = \mu(T, P) - S dT + v dP$$

On applique cette relation aussi bien pour l'état solide que pour l'état gazeux au point B :

$$\begin{aligned} \mu_s(T + dT, P + dP) &= \mu_g(T + dT, P + dP) \\ \mu_s(T, P) - S_s dT + v_s dP &= \mu_g(T, P) - S_g dT + v_g dP \end{aligned}$$

Or le point A est sur la courbe : $\mu_s(T, P) = \mu_g(T, P)$

D'où

$$\mu_s(\cancel{T}, \cancel{P}) - S_s dT + v_s dP = \mu_g(\cancel{T}, \cancel{P}) - S_g dT + v_g dP$$

$$(v_s - v_g) dP = (S_s - S_g) dT$$

D'autre part, la sublimation peut être modélisée par l'équation bilan : caféine_(s) $\rightleftharpoons$ caféine_(g)

On a d'une part $\Delta_{\text{sub}} G = \Delta_{\text{sub}} H - T \Delta_{\text{sub}} S$ et par ailleurs $\Delta_{\text{sub}} G = \mu_g(T, P) - \mu_s(T, P)$. Si on se place au point A, l'équilibre entre les deux phases est bien réalisé, soit $\Delta_{\text{sub}} G = 0$ et donc $\Delta_{\text{sub}} H = T \Delta_{\text{sub}} S$.

Or $\Delta_{\text{sub}} S = (S_g - S_s)$, par conséquent

$$(v_s - v_g) dP = -\Delta_{\text{sub}} S dT = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T} dT \quad \text{Ainsi} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{v_g - v_s}$$

Enfin on peut faire l'approximation $v_s \ll v_g$, soit

$$\boxed{\frac{dP}{dT} \simeq \frac{1}{T} \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{v_g}}$$

Rapport

Question 32. Une erreur très fréquente a été d'exprimer « on néglige v_s devant v_g » par « $v_s = 0$ »

Question 33. Il n'était pas nécessaire d'utiliser $v_g = \frac{\partial \mu_g}{\partial P}$ pour montrer que $v_g = \frac{RT}{P}$!

Q17. Si on assimile la caféine gazeuse à un gaz parfait, on a $v_g = RT / P$, d'où

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{1}{T} \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{RT} P \quad \text{ou} \quad \frac{dP}{P} \simeq \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{RT^2} dT$$

Si on suppose $\Delta_{\text{fus}} H$ indépendant de T , la primitivation (!) de la relation précédente s'écrit :

$$\ln P \simeq -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT} + \text{cte}$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant

$$A = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}$$

Remarque : On peut regretter le manque de rigueur de la relation donnée dans l'énoncé : $\ln P$ n'est pas correct (valable si P est exprimé en bar ? en Pascal ?), il faudrait une grandeur sans dimension :

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \dots$$

Q18. Conformément à ce qui a été vu plus haut, la forme la plus stable est celle dont le potentiel est le plus faible.

$$\begin{aligned}\mu_s^\circ(I) &= \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}I}}{P^\circ}\right) \\ \mu_s^\circ(II) &= \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}II}}{P^\circ}\right)\end{aligned}$$

Le potentiel le plus faible est donc associé à la pression de vapeur la plus faible.

Q19. A la température de transition T_{tr} , on a $\mu_s^I(T_{\text{tr}}) = \mu_s^{II}(T_{\text{tr}})$

$$\text{Soit } \mu_g^\circ(T_{\text{tr}}) + RT_{\text{tr}} \ln\left(\frac{P_{\text{sat}I}}{P^\circ}\right) = \mu_g^\circ(T_{\text{tr}}) + RT_{\text{tr}} \ln\left(\frac{P_{\text{sat}II}}{P^\circ}\right) \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{P_{\text{sat}I}}{P^\circ}\right) = \ln\left(\frac{P_{\text{sat}II}}{P^\circ}\right)$$

$$\text{Ainsi } -\frac{A_I}{T_{\text{tr}}} + B_I = -\frac{A_{II}}{T_{\text{tr}}} + B_{II} \quad \text{et}$$

$$T_{\text{tr}} = \frac{A_{II} - A_I}{B_{II} - B_I}$$

Q20. A partir des graphes fournis et de leurs modélisations, on détermine les valeurs des grandeurs A et B d'où

$$T_{\text{Tr}} = 370 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{sub}}H(I) = 108,1 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta_{\text{sub}}H(II) = 116,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Q21. La transition entre les deux formes peut être modélisée par caféine (II) $\rightleftharpoons$ caféine (I)

Elle peut se décomposer selon



Ainsi, d'après la règle de Hess, l'enthalpie de transition peut s'exprimer selon

$$\Delta_{\text{trs}}H = \Delta_{\text{sub}}H(II) - \Delta_{\text{sub}}H(I) = 116,4 - 108,1$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = 8,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Troisième partie : soudure des aciers

ENS Lyon , PC , 2025

Rapport III.A Remarques générales.

Nous reprenons les remarques et recommandations générales, pour la plupart mentionnées dans les rapports précédents, qui nécessitent d'être reconduites.

- Dans certaines copies, le manque de soin rend illisible les expressions littérales ou les formules topologiques. Il devient alors impossible d'attribuer des points ;
 - Pour les questions demandant des expressions littérales, les réponses sont trop souvent une simple suite de calculs, sans que soient définies les notations introduites ni précisée l'origine des expressions utilisées ;
 - Le jury attend que toutes les réponses soient, au moins, justifiées. Elles ne peuvent être considérées comme justes qu'à cette condition ;
 - Nous notons un certain manque de recul sur certains résultats obtenus qui entraînent en contradictions avec les observations expérimentales. La plupart des candidats préfèrent affirmer que les deux résultats sont en accord, quitte à contredire leur propre raisonnement plutôt que d'admettre une possible erreur de calcul ou l'utilisation d'un modèle incomplet ou inadapté.
 - Le jury a conscience que les applications numériques sont effectuées à la main. Pour autant, il est dommageable de se tromper dans des calculs élémentaires (division par 2 par exemple) ou de réaliser des approximations calculatoires trop grossières.
- Le jury tient à féliciter les candidats qui ont fait preuve de rigueur et pris le temps de justifier leur raisonnement.

La flamme

Q22. A partir des indications fournies et en respectant la conservation des éléments chimiques les équations bilan des réactions de combustion s'écrivent

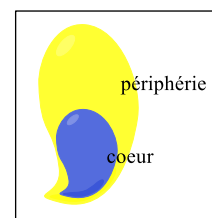


Q23. Au coeur de la flamme , on fait l'hypothèse que la seule réaction à considérer est la réaction de combustion de l'acétylène (C1)

Le système chimique considéré est alors constitué d'acétylène et de dioxygène introduits en quantités équimolaires et on considère pour ce système la transformation suivante :

Etat initial
 $T_i, P, \xi = 0$

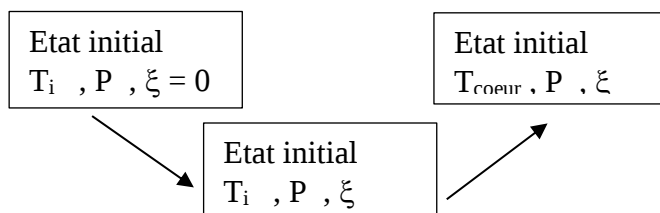
Etat initial
 T_f, P, ξ



On introduit alors les conditions indiquées :

- La combustion est une transformation isobare : d'après le premier principe , on a alors $\Delta H = Q$
- La combustion est une transformation adiabatique , soit $Q = 0$

Par ailleurs l'enthalpie étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi : on envisage le chemin suivant :



Si les capacités thermiques des différentes espèces chimiques peuvent être considérées indépendantes de la température ,on obtient l'expression suivante de ΔH :

$$\Delta H = \xi \Delta_r H + \sum n_i C_{pi} (T_{\text{coeur}} - T_i)$$

Enfin la combustion est supposée totale donc $\xi = n$ où n est la quantité de matière d'acétylène ou de dioxygène introduite et $\sum n_i C_{pi} = 2n C_p(\text{CO}) + n C_p(\text{H}_2)$

En conclusion :

$$T_{\text{coeur}} = T_i - \frac{n \Delta_r H^\circ(1)}{2n C_p(\text{CO}) + n C_p(\text{H}_2)} \quad \text{ou} \quad \boxed{T_{\text{coeur}} = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ(1)}{2C_p(\text{CO}) + n C_p(\text{H}_2)}}$$

A.N. $\Delta_r H^\circ(1) = 2(-111) - 228 = -450 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\boxed{T_{\text{coeur}} = T_i + 5625 \text{ K}}$$

$$2C_p(\text{CO}) + C_p(\text{H}_2) = 2 \cdot 25 + 30 = 80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Pour une température initiale de 300 K : $T_{\text{coeur}} = 5925 \text{ K}$ (!!)

Q24. A la périphérie de la flamme, le système chimique à considérer est constitué de CO, H₂ issus de la réaction (1) et **d'air**. Il est siège de la réaction de combustion (C2), on suppose qu'il n'y a pas d'autres réactions chimiques qui peuvent se produire.

Conformément aux indications, la quantité de dioxygène à la périphérie est $n(\text{O}_2) = 0,5 n(\text{CO}) = 0,5 \cdot 2n = n$

E assimilant l'air à un mélange O₂/N₂, on a aussi $n(\text{N}_2) = 4 n(\text{O}_2) = 4 n$

Un raisonnement analogue au précédent en prenant comme température initiale, la température de cœur permet d'exprimer la température en périphérie selon

$$T_{\text{périphérie}} = T_{\text{coeur}} - \frac{n \Delta_r H^\circ(2)}{2n C_p(\text{CO}_2) + n C_p(\text{H}_2) + 4n C_p(\text{N}_2)}$$

$$\boxed{T_{\text{périphérie}} = T_{\text{coeur}} - \frac{\Delta_r H^\circ(2)}{2C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2) + 4C_p(\text{N}_2)}}$$

A.N. $\Delta_r H^\circ(2) = 2(-394) + 2 \cdot (111) = -566 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\boxed{T_{\text{peripherie}} = T_{\text{coeur}} + 2830 \text{ K}}$$

$$2C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2) + 4C_p(\text{N}_2) = 2 \cdot 25 + 30 + 4 \cdot 30 = 200 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$T_{\text{périphérie}} = 8755 \text{ K} \quad (!!)$$

Q25. La principale hypothèse non validée est le caractère adiabatique de la transformation. On peut aussi envisager que les deux réactions se produisent simultanément.

Q26. Si on utilise un excès d'un des réactifs de la réaction (C1), il en restera après la réaction et il sera à considérer lors de la deuxième étape d'échauffement, ce qui conduit à une valeur plus élevée du dénominateur et donc une diminution de la température atteinte.

Q27. A l'état solide, le carbone et le fer conduisent à des alliages d'insertion qui présentent des propriétés mécaniques (solidité, résistance à la rupture, à la traction) plus intéressantes.

Les gaz utilisés

Q28. La constante d'équilibre est définie par la relation $-RT \ln K = \Delta_r G^\circ(T)$ et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

On en déduit : $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

A.N. $\ln K = \frac{228 \cdot 1000}{8,31 \cdot 298} - \frac{60}{8,31} \simeq \frac{228 \cdot 1000}{8 \cdot 300} - \frac{60}{8} = \frac{57 \cdot 10}{2 \cdot 3} - \frac{15}{2} = \frac{19 \cdot 10}{2} - \frac{15}{2} = \frac{175}{2} \simeq 90$

Q29. Influence d'une augmentation de température : elle est donnée par la relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$: $\ln K$ et donc K est une fonction décroissante de T .

Par conséquent, une augmentation de température se traduit par un déplacement de la réaction en sens indirect c'est-à-dire par une quantité de H_2 moins importante.

Influence de la pression : pour la réaction (1), le quotient réactionnel s'exprime selon

$$Q_r = \frac{P(H_2)}{P(C_2H_2)} = \frac{n(H_2)}{n(C_2H_2)}$$

Le quotient réactionnel est indépendant de la pression totale : une augmentation de pression n'a pas d'influence sur le déplacement d'équilibre.

En conclusion, les risques d'explosivité peuvent être associés à l'augmentation de température qui intervient au niveau cinétique d'où un emballement possible.

L'augmentation de pression peut être aussi un facteur d'explosivité mais seulement pour des critères de cinétique.

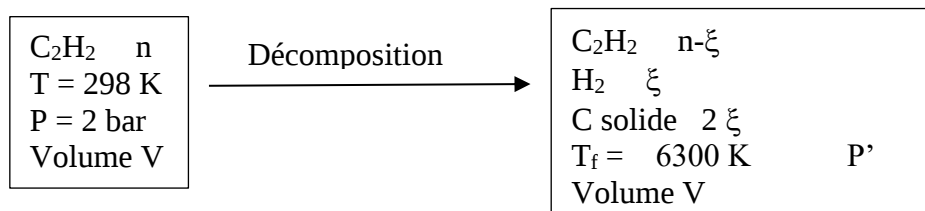
Q30. La transformation étant isochore, l'application du premier principe à la transformation conduit à $\Delta U = Q$: il faut considérer l'énergie interne du système et non son enthalpie.

Les capacités thermiques à considérer sont les capacités à volume constant et non celles à pression constante et pour les composés gazeux elles sont différentes, la relation de Mayer s'écrit $C_p - C_v = R$. La décomposition de la transformation en deux étapes reste valable.

Pour l'étape « chimique », on n'a pas rigoureusement $\Delta U = \xi \Delta_r U$ car $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

On a $\Delta U = \int_0^\xi \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$

Q31. L'évolution du contenu de la bouteille de gaz peut être schématisée selon



En restant dans le cadre d'un mélange idéal de gaz parfaits, il vient $\frac{P'V}{PV} = \frac{n - \xi + \xi}{n} \frac{T_f}{T}$

$P' = P \frac{T_f}{T}$

A.N. $P' = 2 \frac{6300}{298} \simeq 2 \frac{6300}{300} = 2 * 21 = 42 \text{ bars}$

Soudure à l'arc - Dommages possibles pendant la soudure

Q32. L'énergie réticulaire de K_2O est plus faible que celle de TiO_2 : les ions seront formés plus facilement et donc l'arc électrique sera plus facilement obtenu.

Q33. Le calcul du volume disponible par atome nécessite de connaître la multiplicité des mailles .

	Structure	Volume de la maille	Multiplicité	Volume pour un atome
Fer α	cc	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$	$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$	$V/2$ $V_\alpha = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$
Fer γ	cfc	$4,5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$	$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$	$V/4$ $V_\gamma = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$

$V_\gamma < V_\alpha$: lors du passage du fer α au fer γ , à nombre d'atomes de fer constant , il restera du volume vide , il n'y a pas de problème lors de la soudure .

Mais lorsque la soudure est terminée , la transition inverse fer $\gamma \rightarrow$ fer α se produit et là le volume occupé par les atomes dans l'état final est plus grand que dans l'état initial , d'où les craquelures .

Q34. Par analogie à l'obtention du verre à partir de la trempe de la silice , un brusque refroidissement conduit à des solides amorphes . l'organisation dans les solides est alors analogue à celle du liquide à haute température : on n'observe pas de périodicité , ce qui est la propriété fondamentale des solide cristallisés .

Q35. Pour le fer γ , il existe 4 sites octaédriques et 8 tétraédriques :

- le centre des sites octaédriques est situé au milieu des arêtes et le rayon maximal r_O de l'atome pouvant venir s'y insérer vérifie $r_O + R_{Fe} = \frac{a}{2}$; $r_O = 51 \text{ pm}$

- le centre des sites tétraédrique est situé au centre des cubes d'arête $a/2$ et le rayon maximal r_T de l'atome pouvant venir s'y insérer vérifie $r_T + R_{Fe} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$; $r_T = 27 \text{ pm}$

Pour le fer γ , le carbone pourra donc s'insérer avec un minimum de déformation uniquement dans les sites octaédriques , autrement dit on compte 4 atomes de carbone pour 4 atomes de fer

Pour le fer α , on compte 12 atomes de carbone pour 2 atomes de fer .

Ainsi , pour en même quantité de fer , la quantité de carbone sera plus élevée dans le fer α .

Q36. On considère les deux zones de part et d'autre de la soudure où l'on trouve du fer α . A la fin du refroidissement l'équilibre se traduit par l'égalité du potentiel chimique du fer dans les deux zones (dans une zone le fer est pratiquement pur et dans l'autre , il y a une fraction molaire importante en hydrogène) . En faisant l'hypothèse d'un mélange idéal

Soit $\mu^* (T, P) = \mu^* (T, P') + RT \ln x_{Fe}$

Si on avait la même pression des 2 cotés , $P = P'$, on obtiendrait $RT \ln x_{Fe} = 0$, ce qui n'est pas compatible avec la présence d'hydrogène .

La condition d'équilibre suppose donc une pression différente de part et d'autre .

D'autre part $\mu^* (T, P') = \mu^* (T, P) + V_m (P' - P)$ avec V_m : volume molaire du fer

On en déduit : $\mu^* (T, P) = \mu^* (T, P') + V_m (P' - P) + RT \ln x_{Fe}$ soit

$$P' - P = - \frac{RT}{V_m} \ln x_{Fe}$$

$x_{Fe} < 1$ donc $P' > P$, d'où la notion de **surpression**

Quatrième partie : cinétique chimique

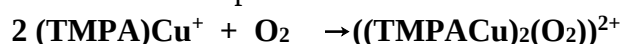
Exercice 1 : Mines Ponts, PC, 2014

Q37. Une étape élémentaire est une étape au cours de laquelle on passe directement des réactifs aux produits, *aucune espèce intermédiaire n'a pu être décelée*.

La vitesse d'une réaction élémentaire suit la relation de Van't Hoff (la vitesse ne dépend que des concentrations des réactifs et l'ordre partiel par rapport à un réactif s'identifie à son coefficient stoechiométrique).

$$\begin{aligned} \text{Ainsi } v_1 &= k_1 [(TMPA)Cu^+][O_2] & v_{-1} &= k_{-1} [(TMPA)Cu(O_2)^+] \\ v_2 &= k_2 [(TMPA)Cu^+][(TMPA)Cu(O_2)^+] & v_{-2} &= k_{-2} [((TMPA)Cu)_2(O_2)^{2+}] \end{aligned}$$

Q38. La relation demandée suppose de connaître le bilan macroscopique, c'est-à-dire l'équation bilan. Le mécanisme proposé est à séquence ouverte (aucun intermédiaire n'est régénéré) : l'équation bilan est obtenue alors en « sommant » les différentes étapes :



Au bout d'un temps infini, on peut considérer que la réaction est terminée et en supposant par ailleurs qu'elle est totale, on obtient

$$C_{p,inf} = [((TMPA)Cu)_2(O_2)^{2+}] = \xi \quad \text{et} \quad [(TMPA)Cu^+] = C_{c,0} - 2\xi \quad \text{avec} \quad \xi = C_{c,0} / 2$$

$$\boxed{C_{p,inf} = C_{c,0} / 2}$$

Q39. Soit v la vitesse de formation du complexe $((TMPA)Cu)_2(O_2)^{2+}$.

D'après le mécanisme proposé $v = v_2$ (Étape 2 cinétiquement déterminante)

Soit $v = k_2 [(TMPA)Cu^+][(TMPA)Cu(O_2)^+]$

L'hypothèse « équilibre 1 rapidement atteint » conduit à $\frac{[(TMPA)Cu(O_2)^+]}{[(TMPA)Cu^+][O_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\text{D'où } v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [(TMPA)Cu^+]^2 [O_2]$$

Cette expression s'identifie à la vitesse d'une étape élémentaire dont l'équation bilan serait celle donnée dans l'énoncé et de constante de vitesse $\boxed{k_3 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}}$

Q40. Si le dioxygène est introduit en excès, on peut lui appliquer la dégénérescence d'ordre : on pose $k_{3app} = k_3 [O_2]$.

On a alors $v = k_{3app} [(TMPA)Cu^+]^2$

Or par définition $v = -\frac{1}{2} \frac{d[(TMPA)Cu^+]}{dt}$

Par identification des deux expressions on obtient l'équation différentielle vérifiée par $[(TMAP)Cu^+]$:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[(TMPA)Cu^+]}{dt} = k_{3app} [(TMPA)Cu^+]^2$$

La résolution (après séparation des variables) conduit à $\frac{1}{[(TMPA)Cu^+]} = \frac{1}{C_{c,0}} + 2k_{3app}t$

Enfin, à partir du bilan de matière écrit ci-dessus :

$$[(\text{TMPA})\text{Cu})_2\text{O}_2^{2+}] = \frac{C_{C,0} - [(\text{TMPA})\text{Cu}^+]}{2}$$

On obtient :
$$[(\text{TMPA})\text{Cu})_2\text{O}_2^{2+}] = \frac{k_{3app} C_{C,0}^2 t}{1 + 2 k_{3app} C_{C,0} t}$$

Q41. On a toujours $v = k_2[(\text{TMPA})\text{Cu}^+][(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{O}_2)^+]$

L'application de l'AEQS à l'intermédiaire conduit à $v_1 = v_{-1} + v_2$ soit

$$[(\text{TMPA})\text{CuO}_2^+] = \frac{k_1[(\text{TMPA})\text{Cu}^+][\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[(\text{TMPA})\text{Cu}^+]}$$

En conclusion , dans ce cas :

$$v = \frac{k_2 k_1 [(\text{TMPA})\text{Cu}^+]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [(\text{TMPA})\text{Cu}^+]}$$

Q42. D'après la loi d'Arrhenius $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ ou $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Par intégration : $\ln k(T_2) - \ln k(T_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

Application numérique : $E_a = 84,9 \text{ kJmol}^{-1}$

Cette valeur est plutôt élevée , d'où l'influence notable de la température . Par exemple une augmentation de 10 °C se traduit par une constante de vitesse 3 fois plus grande .

Exercice 2 :

Q43 Pour déterminer l'expression de la concentration C_B en fonction du temps , il faut au préalable établir l'équation différentielle vérifiée par cette concentration :

Par définition , la vitesse s'exprime selon $v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$; or $d\xi = \frac{dn_B}{-2}$,

soit $v = -\frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_B}{V}\right)$ V étant constant ,

soit finalement , en adoptant les notations de l'énoncé :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt}$$

Par ailleurs , on a fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 , ceci se traduit par $v = k C_B^2$

Ainsi , l'équation différentielle vérifiée par C_B s'écrit :
$$-\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = k C_B^2$$

Résolution de l'équation différentielle : après séparation des variables , on procède à l'intégration :

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = k C_B^2 \Leftrightarrow -\frac{dC_B}{C_B^2} = 2k dt \quad \text{d'où} \quad \int_{t=0}^t -\frac{dC_B}{C_B^2} = \int_{t=0}^t 2k dt$$

On obtient :
$$\frac{1}{C_B} - \frac{1}{C_0} = 2kt \quad \text{ou} \quad \frac{1}{C_B} = \frac{1}{C_0} + 2kt \quad \text{soit encore} \quad C_B = \frac{C_0}{1 + 2C_0 kt}$$

Q44. Pour un mélange de gaz parfaits , on a $PV = n_{\text{tot}} RT$ où P désigne la pression totale et n_{tot} désigne le nombre total de moles de gaz .

Un bilan de matière à un instant t conduit à

	$2B \longrightarrow D$	Nombre total de moles de gaz
$t=0$	n_0	n_0
t	$n_0 - 2\xi$	$n_0 - \xi$

On en déduit $PV = (n_0 - \xi) RT$

Par ailleurs à l'instant initial, on peut écrire de même : $P_0 V = n_0 RT$

On en déduit : $\frac{P}{P_0} = \frac{n_0 - \xi}{n_0}$ soit $\frac{P}{P_0} = \frac{(n_0 - \xi)/V}{n_0/V} = \frac{C_0 - \xi/V}{C_0}$ et alors $\boxed{\frac{\xi}{V} = C_0 - \frac{P}{P_0} C_0}$

Enfin $C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_0 - 2\xi}{V} = C_0 - 2\frac{\xi}{V}$: $\boxed{C_B = C_0 \left(2\frac{P}{P_0} - 1 \right)}$

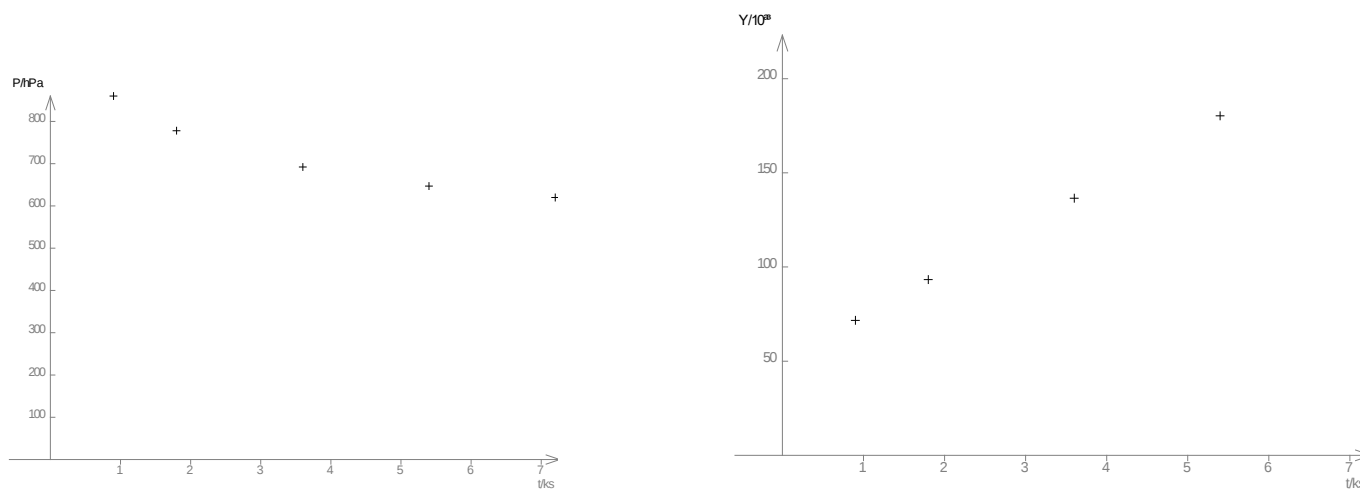
Valeurs numériques :

Concentration initiale : : $P_0 V = n_0 RT$ équivaut à $C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$ soit numériquement, en respectant les

unités : $C_0 = \frac{1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 609} = 20,0 \text{ mol m}^{-3}$

t	P	$C_B \text{ (mol m}^{-3}\text{)}$	$1 / C_B$
s	bar		
900	0.86	13,96	$71,64 \cdot 10^{-3}$
1800	0.778	10,72	$93,28 \cdot 10^{-3}$
3600	0.692	7,325	$136,5 \cdot 10^{-3}$
5400	0.647	5,548	$180,2 \cdot 10^{-3}$
7200	0.62	4,482	$223,1 \cdot 10^{-3}$

Représentations graphiques



On observe bien une droite pour la représentation de $1 / C_B$ en fonction du temps : l'hypothèse d'ordre est validée .

Remarque : on peut aussi chercher l'expression de la pression totale en fonction de t :

On pose $x = \xi / V$ $C_B = C_0 - 2x$

$$P = (C_0 - x) RT : P = \left(C_0 - \frac{C_0 - C_B}{2} \right) RT = \left(\frac{C_0 + C_B}{2} \right) RT \text{ ou } C_B = \frac{2P - P_0}{RT}$$

D'où $\frac{RT}{2P - P_0} = \frac{1}{C_0} + 2kt = \frac{RT}{P_0} + 2kt$

On trace les variations de $\frac{1}{2P - P_0}$ ou $\frac{1RT}{2P - P_0}$ en fonction de t : on doit trouver une droite .

Q45. Le coefficient directeur de la droite s'identifie à $2k$; à partir du graphe on détermine la valeur de ce coefficient directeur : $2,40 \cdot 10^{-5}$, on en déduit **$k = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$**

Q46. Par définition le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le réactif a été consommé de moitié : $C_B(t_{1/2}) = C_0 / 2$.

A partir de l'expression de C_B en fonction du temps , on en déduit : **$t_{1/2} = \frac{1}{2kC_0}$**

Application numérique : $t_{1/2} = 1 / (2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 20) = \underline{\underline{2083 \text{ s}}}$

Pour $t_{1/2}$; on a $\xi = n_0 / 4$ alors : $P_{1/2} = P_0 (n_0 - \xi) / n_0 = 3P_0 / 4$

$$\begin{aligned} P_{1/2} &= 3P_0 / 4 \\ P_{1/2} &= 0,76 \text{ bar} \end{aligned}$$

Q47. Les calculs réalisés précédemment supposent que le volume est constant , ce qui n'est plus le cas ici donc ces calculs ne peuvent pas être utilisés .

Q48 Pour la nouvelle expérience , la pression totale est égale à P_0 , la loi des gaz parfaits conduit alors à :

$$P_0 V = n_{\text{tot}} RT \quad \text{et à l'instant initial } P_0 V_0 = n_0 RT \quad \text{d'où } \frac{V}{V_0} = \frac{n_{\text{tot}}}{n_0}$$

On a toujours $n_{\text{tot}} = n_0 - \xi$ et $n_B = n_0 - 2\xi$; d'où : $\frac{V}{V_0} = \frac{n_0 - \xi}{n_0} = \frac{n_0 - \frac{n_0 - n_B}{2}}{n_0} = \frac{1}{2} + \frac{n_B}{2n_0}$ d'où :

$$n_B = n_0 \left(2 \frac{V}{V_0} - 1 \right)$$

Q49 . La définition de la vitesse reste valable : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$, d'où : $v = -\frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$ mais le volume n'étant pas constant , on a : $-\frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \neq -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_B}{V} \right)$

$$\left(V \text{ dépendant du temps : } -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_B}{V} \right) = -\frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} + \frac{n_B}{2V^2} \frac{dV}{dt} \right)$$

Par ailleurs on conserve l'hypothèse d'ordre 2 , soit $v = k C_B^2 = k (n_B / V)^2$.

l'équation différentielle s'écrit : $-\frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = k \left(\frac{n_B}{V} \right)^2$

Ceci peut se re-écrire : $-\frac{1}{2} \frac{dn_B}{dt} = k \left(\frac{n_B^2}{V} \right) = k \frac{n_B^2}{\frac{V_0}{2} \left(\frac{n_B}{n_0} + 1 \right)}$

il s'agit de l'équation différentielle vérifiée par n_B !

Q50. Après séparation des variables , on obtient :

$$\frac{dn_B}{n_B^2 \left(\frac{n_B}{n_0} + 1 \right)} = -4 \frac{k}{V_0} dt \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{n_0 n_B} + \frac{1}{n_B^2} \right) dn_B = -4 \frac{k}{V_0} dt$$

On peut intégrer :

$$\int_{t=0}^t \left(\frac{1}{n_0 n_B} + \frac{1}{n_B^2} \right) dn_B = \int_{t=0}^t -4 \frac{k}{V_0} dt$$

$$\left[\frac{1}{n_0} \ln(n_B) - \frac{1}{n_B} \right]_{t=0}^t = \left[-4 \frac{k}{V_0} t \right]_{t=0}^t$$

$$\frac{1}{n_0} \ln(n_B) - \frac{1}{n_B} - \frac{1}{n_0} \ln(n_0) + \frac{1}{n_0} = -4 \frac{k}{V_0} t$$

Soit :

$$\boxed{\frac{1}{n_0} \ln\left(\frac{n_B}{n_0}\right) + \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_B} = -4 \frac{k}{V_0} t}$$

Q51. Vérification : On pose $Y = \frac{1}{n_0} \ln\left(\frac{n_B}{n_0}\right) + \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_B}$; les variations de Y en fonction du temps doivent être représentées par une droite . dont le coefficient directeur s'identifie à $-4k/V_0$; ce qui permettra d'évaluer k .

D'autre part , Y peut s'exprimer en fonction du volume :

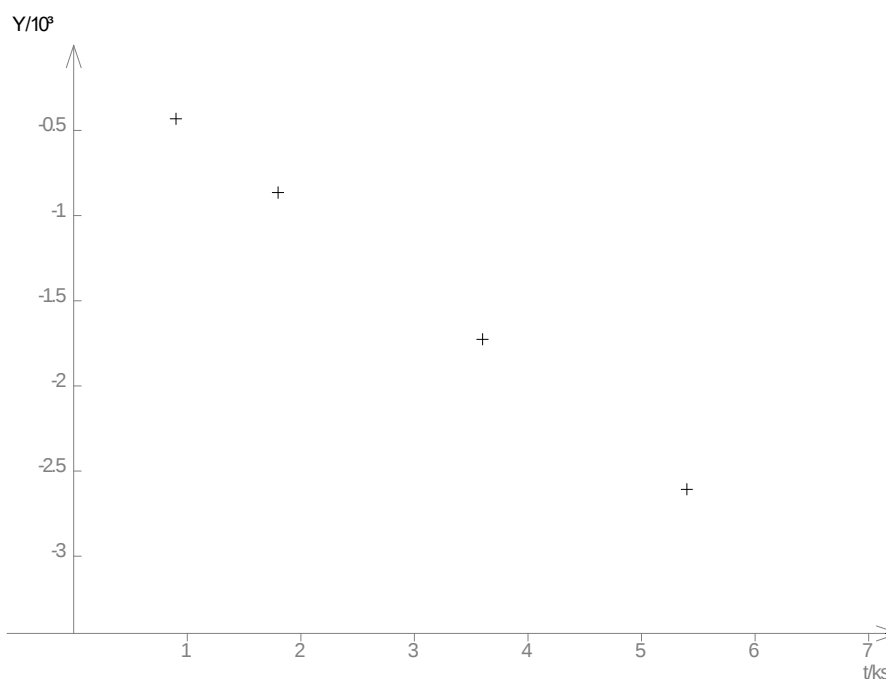
$$Y = \frac{1}{n_0} \ln\left(\frac{n_B}{n_0}\right) + \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_B} = \frac{1}{n_0} \ln\left(\frac{2V}{V_0} - 1\right) + \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_0} \frac{V_0}{2V - V_0} = \frac{1}{n_0} \left(\ln\left(\frac{2V}{V_0} - 1\right) + 1 - \frac{V_0}{2V - V_0} \right)$$

$$Y = \frac{1}{n_0} \left(\ln\left(\frac{2V}{V_0} - 1\right) + 2 \frac{V - V_0}{2V - V_0} \right)$$

A partir des valeurs expérimentales du volume , on calcule les valeurs de Y , puis on trace les variations de Y en fonction du temps .

Valeur de n_0 : on a $P_0 V_0 = n_0 RT$; $n_0 = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} / 8,314/609 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ mole

t	V	Y(*10 ³)
s	L	
900	0.0839	-0.4318
1800	0.0747	-0.8648
3600	0.0653	-1.726
5400	0.0607	-2.607
7200	0.0582	-3.453



Le coefficient directeur est égal à -0,4805 ; on en déduit $k = 0,4805 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 1,20 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Soit $k = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$

On retrouve la même valeur que dans la première partie ; ce qui était prévisible puisque la température n'avait pas été modifiée . (la constante de vitesse ne dépend que de la température)