

3.  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2$ . On en déduit que

$$\int_{[\text{NO}]_0}^{[\text{NO}](t)} \frac{d[\text{NO}]}{[\text{NO}]^2} = -2k \int_0^t dt$$

donc

$$-\frac{1}{[\text{NO}](t)} + \frac{1}{[\text{NO}]_0} = -2kt$$

$$\text{d'où } [\text{NO}](t) = \frac{[\text{NO}]_0}{1 + [\text{NO}]_0 2kt}$$

4. Au temps de demi-réaction, nous avons :

$$[\text{NO}](\tau_{1/2}) = [\text{NO}]_0/2 \text{ et donc:}$$

$$\frac{2}{[\text{NO}]_0} - \frac{1}{[\text{NO}]_0} = 2k\tau_{1/2} \quad (\Rightarrow) \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{NO}]_0}$$

AN A 1057°C,  $k = 28 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  et pour  $p_0 = 200 \text{ mmHg}$   
nous avons  $[\text{NO}]_0 = 22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , d'où :

$$\tau_{1/2} = 80 \text{ minutes}$$

5.  $k(T) = A e^{-E_a/RT}$  où A est le facteur préexponentiel et  $E_a$  l'énergie d'activation. On en déduit :

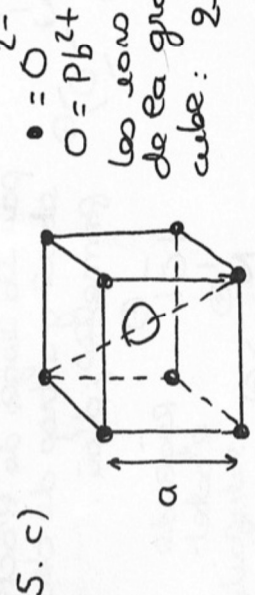
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \rightarrow \ln k \text{ fonction affine de } \frac{1}{T}$$

Une régression linéaire sur les 3 valeurs du tableau donne un coefficient de corrélation  $|r| = 0,9999 \dots > 0,99$  ce qui valide  $E_a$  (si) et :

$$E_a = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\alpha: E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} = 166 \cdot 10^{-18} \text{ J}$  et  $E_I(1) = 12 \cdot 10^{-18} \text{ J}$   
 $E_I(2) = 24 \cdot 10^{-18} \text{ J}$   
 d'où:  $E_I(1) < E_{ph} < E_I(2)$

On peut donc observer la première ionisation mais pas la seconde.



$a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_+ + r_-) = 300 \text{ pm}$   
 d'où

5.d) la compacité C est le quotient entre le volume occupé par les ions et le volume de la maille. Ici  $\gamma = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4 \pi r^3$ . On en profite dans la maille et un ion  $Pb^{2+}$ , d'où:

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi r^3 + 1 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{2 (r_+ + r_-)^3}$$

AN = 0,69

5.e) la masse volumique est:

$$\rho = \frac{1 \times \frac{M(O)}{N_A} + 1 \times \frac{M(Pb)}{N_A}}{a^3} = \frac{3\sqrt{3} \frac{M(O) + M(Pb)}{N_A}}{2 (r_+ + r_-)^3}$$

A.N.:  $\rho = 137 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

## II Décomposition du monoxyde d'azote

1. D'après la loi des gaz parfaits, on sait que la pression partielle en  $NO_2$  vérifie:

$p = [NO]RT \Rightarrow \text{à } t=0 \quad [NO]_0 = \frac{p_0}{RT} \leftarrow \text{en Pa}$   
 mais attention aux unités!!  $\uparrow$  en mol.m<sup>-3</sup>

On peut donc d'arriver le tableau ci-dessous dans lequel la concentration initiale a été convertie en mol.l<sup>-1</sup>, unité plus adaptée en chimie.

|                                                   |                    |                     |                     |                     |                     |
|---------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $[NO]_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$              | $11 \cdot 10^{-3}$ | $167 \cdot 10^{-3}$ | $222 \cdot 10^{-3}$ | $333 \cdot 10^{-3}$ | $444 \cdot 10^{-3}$ |
| $v_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ | $14 \cdot 10^{-4}$ | $30 \cdot 10^{-4}$  | $55 \cdot 10^{-4}$  | $12 \cdot 10^{-3}$  | $23 \cdot 10^{-3}$  |

La loi de vitesse s'écrit:  $v = k[NO]^a$  donc à  $t=0$ ,  
 $v_0 = k[NO]_0^a \Rightarrow a \ln v_0 = a \ln [NO]_0 + \ln k$ . On doit donc vérifier que  $\ln v_0$  est une fonction affine de  $\ln [NO]_0$ . Le coefficient directeur de la droite sera l'ordre  $a$  de la réaction.

Régression linéaire: on obtient un coefficient de corrélation  $|r| = 0,9996 > 0,99$  ce qui valide la loi et on en déduit:

$a = 2$  Valeur entière la plus proche

2. la régression linéaire donne l'ordonnée à l'origine de la droite:  $\ln k = 4,786$  d'où

$k = 12 \cdot 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Cette valeur numérique est concordante avec les valeurs du tableau donnant les constantes  $k$  de la fonction de  $\theta$ .

# Correction de l'épreuve de chimie

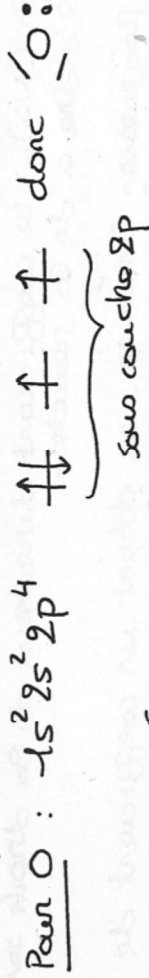
DS3 MP1 et 2

## I Atomistique

1. Les règles utilisées sont :

- (a) Le principe de Pauli : 2 e<sup>-</sup> dans un atome ne peuvent pas avoir deux 4 nombres quantiques égaux.
- (b) La règle de Kurchrowski : dans l'état fondamental, l'ordre de remplissage des sous-couches se fait par valeurs (n+l) croissantes, en cas de liençant, pour une valeur n+l donnée, par le plus petit n.

(c) Règle de Hund : lorsqu'une sous-couche est incomplète, on doit y placer les e<sup>-</sup> avec le plus possible de spins parallèles.

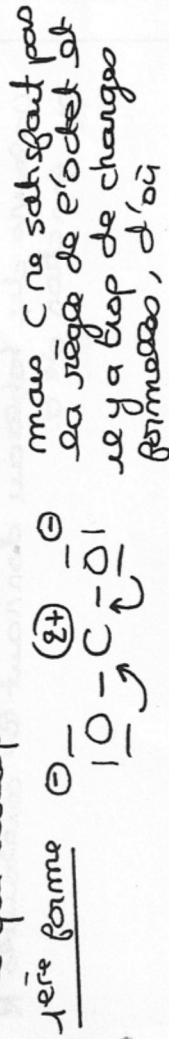


2. Il y a 6 électrons de valence : ceux des sous-couches 2s et 2p

Couche : bloc p ou 16<sup>e</sup> colonne

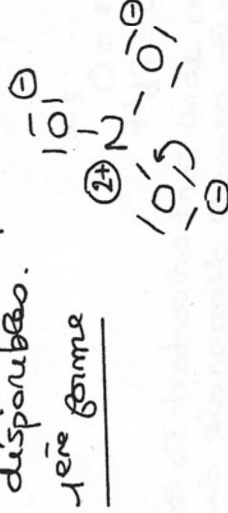
Période : 2<sup>e</sup> période car  $n_{\max} = 2$

3. Pour CO<sub>2</sub> :  $N(C) = 4$  e<sup>-</sup> de valence donc la molécule possède en tout  $4 + 2 \times 6 = 16$  e<sup>-</sup> de valence ce qui correspond à 8 doublets

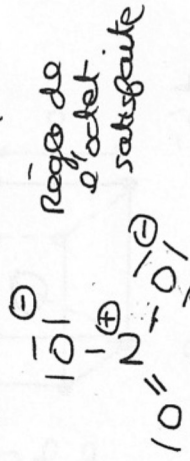


## $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ (Molécule linéaire)

4. Pour NO<sub>3</sub> :  $N \times (N) = 5$  donc  $N \times (NO_3) = 5 + 6 \times 3 + 1$  ce qui correspond à 12 doublets disponibles.



maux N ne satisfait pas la règle de l'octet et il y a trop de charges formelles, d'où :



## (ion trigonal plan)

5. a) Pour les éléments légers il y a autant de protons que de neutrons donc :

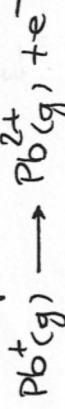
$$A \approx 2Z \text{ et } A \approx N \text{ (même nombre)}$$

$\uparrow$  nombre de neutrons

Pour des éléments plus lourds, il y a plus de neutrons que de protons pour assurer la stabilité des noyaux (sinon il y aurait trop de charges positives), d'où  $A \geq 2Z \Rightarrow N \approx A \geq 2Z$ , ce qui est bien le cas pour Pb.

5. b) Énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation : c'est l'énergie à fournir à l'atome gazeux pour lui arracher 1<sup>ère</sup> électon :  $\text{Pb}(g) \rightarrow \text{Pb}^+(g) + e^-$

Pour l'énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation, c'est l'énergie à fournir pour arracher un 2<sup>e</sup> électon



Il faut que l'énergie du photon  $E_{ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  soit supérieure à  $E_I(1)$  ou  $E_I(2)$