

Correction du DS de chimie du 12 Novembre :

Exercice 1 (extrait Agregacion externe Physique 2020 + Centrale 2008)

I- Etude d'un mélange binaire eau-hydrazine

1. Pour un gaz parfait en mélange idéal , le potentiel chimique s'exprime selon :

$$\mu_{iv} = \mu_{iv}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)$$

2.

2a. D'après la définition du potentiel chimique , le potentiel chimique de l'espèce 1 en phase liquide

s'exprime selon : $\mu_{1l} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$

Il suffit donc de dériver l'expression de G fournie en considérant les paramètres T, P et n_2 constants :

$$\mu_{1l} = \left(\mu_{1l}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right) \right) + n_{1l} \left(\frac{RT}{n_{1l}} - \frac{RT}{n_{1l} + n_{2l}} \right) - n_{2l} \frac{RT}{n_{1l} + n_{2l}} - ART \frac{n_{2l}(n_{1l} + n_{2l}) - n_{1l}n_{2l}}{(n_{1l} + n_{2l})^2}$$

$$\mu_{1l} = \left(\mu_{1l}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right) \right) - ART \frac{n_{2l}^2}{(n_{1l} + n_{2l})^2}$$

On introduit la fraction molaire de l'espèce 1 : $x_{1l} = \frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}}$ et $x_{1l} + x_{2l} = 1$

$$\boxed{\mu_{1l} = \mu_{1l}^{\circ}(T) + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2}$$

2b. On considère un mélange des deux espèces A_1 et A_2 . L'équilibre liquide-vapeur pour le mélange se traduit par $\mu_{1l} = \mu_{1v}$ pour l'espèce A_1 (et de même $\mu_{2l} = \mu_{2v}$ pour l'espèce A_2)

μ_{1l} ayant l'expression déterminée ci-dessus et $\mu_{1v} = \mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right)$

On en déduit

$$\mu_{1l}^{\circ}(T) + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2 = \mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right)$$

Pour pouvoir introduire la pression de vapeur saturante P_{1S} , il faut considérer l'espèce A_1 pure .

Alors , l'équilibre à une température fixée entre liquide et vapeur se traduit par $\mu_{1l}^* = \mu_{1v}^*$

Or le gaz A_{1v} est assimilé à un gaz parfait ; son potentiel chimique s'exprime donc selon

$\mu_{1v}^* = \mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right)$ et **pour A_1 pur l'équilibre est réalisé pour $P_1 = P_{1S}$**

Pour le liquide pur , si on néglige l'influence de la pression , on a $\mu_{1l} \approx \mu_{1l}^{\circ}$

Ainsi l'égalité des potentiels chimiques conduit à : $\mu_{1l}^{\circ} = \mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{1S}}{P^{\circ}} \right)$

En reportant cette expression de μ_{1l}° dans la précédente , il vient :

$$\mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{1S}}{P^{\circ}} \right) + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2 = \mu_{1v}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right)$$

$$RT \ln \left(\frac{P_{1S}}{P^{\circ}} \right) + RT \ln(x_{1l}) - ART(1 - x_{1l})^2 = RT \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right)$$

$$\boxed{P_1 = x_{1l} P_{1S} \exp[-A(1 - x_{1l})^2]}$$

2c. Pour la pression totale $P = P_1 + P_2$, on obtient

$$P = x_{1l} P_{1S} \exp[-A(1 - x_{1l})^2] + x_{2l} P_{2S} \exp[-A(1 - x_{2l})^2]$$

En introduisant $x_{1l} + x_{2l} = 1$:

$$P = x_{1l}P_{1S} \exp[-A(1-x_{1l})^2] + (1-x_{1l})P_{2S} \exp[-A(x_{1l})^2]$$

La courbe représentant les variations de P en fonction de la fraction molaire en phase liquide est désignée par courbe d'ébullition dans un diagramme isotherme

Pour $A=0$, on a $P = x_{1l}P_{1S} + (1-x_{1l})P_{2S} = (P_{1S} - P_{2S})x_{1l} + P_{2S}$

Or si $A=0$, l'expression de G_1 s'écrit $G_1 = n_{1l}(\mu_{1l}^\circ + RT \ln x_{1l}) + n_{2l}(\mu_{2l}^\circ + RT \ln x_{2l})$: on retrouve l'expression des potentiels chimiques pour un mélange idéal.

P est une fonction affine de x_{1l} , caractéristique d'un mélange liquide idéal

3a. L'extremum est désigné par point **AZEOTROPE**

3b. La dérivation par rapport à x_{1l} de l'expression de P conduit à :

$$\frac{dP}{dx_{1l}} = P_{1S} \exp[-A(1-x_{1l})^2] + 2x_{1l}P_{1S}A(1-x_{1l}) \exp[-A(1-x_{1l})^2] - P_{2S} \exp[-A(x_{1l})^2] - 2(1-x_{1l})P_{2S}Ax_{1l} \exp[-A(x_{1l})^2]$$

$$\frac{dP}{dx_{1l}} = P_{1S} \exp[-A(1-x_{1l})^2] (1 + 2x_{1l}A(1-x_{1l})) - P_{2S} \exp[-A(x_{1l})^2] (1 + 2A(1-x_{1l})x_{1l})$$

$$\frac{dP}{dx_{1l}} = (1 + 2Ax_{1l}(1-x_{1l}))(P_{1S} \exp[-A(1-x_{1l})^2] - P_{2S} \exp[-A(x_{1l})^2])$$

On pose
$$Q(x_{1l}, A) = -\frac{1+2Ax_{1l}(1-x_{1l})}{A} = 2x_{1l}^2 - 2x_{1l} - \frac{1}{A}$$

Racines du polynôme $Q(x_{1l}, A)$: $X_1 = \frac{2 - \sqrt{4 + \frac{8}{A}}}{4} = \frac{1 - \sqrt{1 + \frac{2}{A}}}{2}$ et $X_2 = \frac{2 + \sqrt{4 + \frac{8}{A}}}{4} = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{2}{A}}}{2}$

A étant positif : on a $X_1 < 0$ et $X_2 > 1$; Autrement dit aucune des racines du polynôme ne se situe dans l'intervalle $]0,1[$.

3c. L'existence d'un extremum sur la courbe représentant P en fonction de x_{1l} suppose $\frac{dP}{dx_{1l}} = 0$, soit pour

$$x_{1l} \text{ dans }]0,1[: P_{1S} \exp[-A(1-x_{1l})^2] - P_{2S} \exp[-A(x_{1l})^2] = 0$$

Soit :

$$\frac{P_{1S}}{P_{2S}} = \frac{\exp[-A(x_{1l})^2]}{\exp[-A(1-x_{1l})^2]} = \exp[-A(x_{1l})^2 + A(1-x_{1l})^2]$$

$$\ln\left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}}\right) = -A(x_{1l})^2 + A(1-x_{1l})^2$$

ou en introduisant x_0 , valeur de x_{1l} pour l'extremum $A = \frac{\ln\left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}}\right)}{(1-x_0)^2 - x_0^2} : \boxed{A = \frac{\ln(P_{1S}) - \ln(P_{2S})}{1-2x_0}}$

4a. Il suffit de revenir aux notations de base

$$w = \frac{m_1}{m_1+m_2} = \frac{n_1M_1}{n_1M_1+n_2M_2} \text{ d'où } w(n_1M_1 + n_2M_2) = n_1M_1 \text{ soit } w(x_1M_1 + x_2M_2) = x_1M_1$$

$$w(x_1M_1 + (1-x_1)M_2) = x_1M_1 \text{ et finalement } x_1 = \frac{wM_2}{(1-w)M_1 + wM_2}$$

A.N. $x_1 = \frac{0,74 \cdot 18}{0,26 \cdot 32 + 0,74 \cdot 18} ; \boxed{x_1 = 0,62}$

4b. On a $A = \frac{\ln(P_{1S}) - \ln(P_{2S})}{1 - 2x_0}$ soit $A = \frac{\ln(6,06 \cdot 10^4) - \ln(1,01 \cdot 10^5)}{1 - 2 \cdot 0,62}$

$$A = 2,13$$

4c. La fraction molaire en phase vapeur est reliée à la pression totale par la relation $P_1 = x_{1v} P$

Par ailleurs, on a :

$$P = P_1 + P_2$$

$$P_1 = x_{1l} P_{1S} \exp[-A(1 - x_{1l})^2] \quad \text{et} \quad P_2 = x_{2l} P_{2S} \exp[-A(1 - x_{2l})^2]$$

A.N.

$$P_1 = x_{1l} P_{1S} \exp[-A(1 - x_{1l})^2] = 0,8 \cdot 6,06 \cdot 10^4 \exp(-2,13 \cdot 0,2^2) = 4,45 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_2 = x_{2l} P_{2S} \exp[-A(1 - x_{2l})^2] = 0,2 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \exp(-2,13 \cdot 0,8^2) = 5,17 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$P = 4,97 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$x_{1v} = 4,45 / 4,97$$

$$x_{1v} = 0,90$$

d) Le paramètre A est supposé indépendant de T, on a alors

$$A = \frac{\ln(P_{1S}) - \ln(P_{2S})}{1 - 2x_0} \quad \text{et} \quad A = \frac{\ln(P'_{1S}) - \ln(P'_{2S})}{1 - 2x'_0}$$

$$\text{On en déduit : } x_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{A} \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right) \right) \quad \text{et} \quad x'_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{A} \ln \left(\frac{P'_{1S}}{P'_{2S}} \right) \right)$$

$$\text{D'où } x'_0 - x_0 = -\frac{1}{2A} \ln \left(\frac{P'_{1S}}{P'_{2S}} \right) + \frac{1}{2A} \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right) \quad \text{et} \quad \frac{x'_0 - x_0}{x_0} = \frac{-\frac{1}{2A} \ln \left(\frac{P'_{1S}}{P'_{2S}} \right) + \frac{1}{2A} \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right)}{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{A} \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right) \right)}$$

$$\frac{x'_0 - x_0}{x_0} = \frac{-\ln \left(\frac{P'_{1S}}{P'_{2S}} \right) + \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right)}{\left(A - \ln \left(\frac{P_{1S}}{P_{2S}} \right) \right)}$$

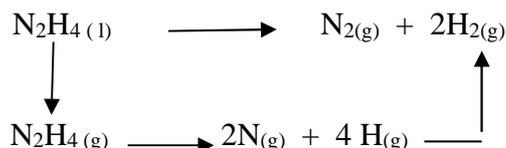
A.N. $\ln(P_{1S} / P_{2S}) = -0,511$; $\ln(P'_{1S} / P'_{2S}) = -0,494$; $A = 2,13$ $\left| \frac{x'_0 - x_0}{x_0} \right| = 6,22 \cdot 10^{-3}$ ou **0,62 %**

Conclusion : La position de l'azéotrope n'évolue pas beaucoup quand on passe de 100° à 105°C .

II-Décomposition de l'hydrazine

5. La réaction de formation standard d'une espèce est la réaction traduisant la formation de UNE mole de cette espèce dans son état standard (à la température considérée) à partir de ses éléments constitutifs pris chacun dans leur état standard de référence à la température considérée .

6. L'enthalpie standard de la réaction peut être déterminée à partir des énergies de liaison et pour cela on réalise un cycle enthalpique (légitimé par la règle de Hess) :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ + (D_{\text{N-N}} + 4 D_{\text{N-H}}) - (D_{\text{N}\equiv\text{N}} + 2 D_{\text{H-H}})$$

Le calcul conduit bien à $-50,3 \text{ kJmol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique .

Remarque : $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4(l))$

Pour l'entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i$: $\Delta_r S^\circ = 331,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ > 0$: en accord avec l'augmentation d'entités chimiques .

7. La constante d'équilibre K° vérifie $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ$ et $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$.

Ainsi , $\Delta_r G^\circ(298) = -50,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot 331,5 = -149\,087 \text{ Jmol}^{-1}$ et $K^\circ(298) = 1,36 \cdot 10^{26}$

On pourra considérer la réaction quantitative à 298 K : l'hydrazine liquide n'est pas stable .

8. L'énergie libérée par la réaction est d'origine thermique et s'exprime selon $E = -Q = -\xi \Delta_r H^\circ$.

La réaction étant supposée totale , on a $\xi = n_0$ (quantité de matière initiale d'hydrazine) .

Pour $E = 1,0 \cdot 10^8 \text{ J}$, on obtient $n_0 = 1988 \text{ mol}$ soit une masse de $1988 \cdot (32) = 63616 \text{ g}$

La densité de l'hydrazine étant égale à 1 , on en déduit la quantité en litres : $63,6 \approx 64 \text{ L}$

Etude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

9. Le premier objectif d'une étude cinétique est de déterminer les facteurs cinétiques de la réaction en vue d'optimiser les conditions (température , concentrations initiales ...) opératoires ; on cherche à établir la loi de vitesse.

Un autre objectif est la validation d'un mécanisme , en comparant les résultats expérimentaux à la loi de vitesse établie à partir du mécanisme) .

10. Il s'agit ici simplement d'appliquer la relation de définition de la vitesse volumique d'une réaction :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[MH]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[O_2]}{dt}$$

11. Cette question a pour vocation de vérifier si la notion de stoechiométrie d'une réaction est bien comprise : les quantités de matières n'évoluent pas indépendamment les unes des autres ...

Ainsi $\frac{d[MH]}{dt} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{d[O_2]}{dt}$ d'où $[MH] = \frac{\alpha}{\beta} [O_2] + cte$

c'est ce qui permet d'introduire l'avancement de réaction... $\forall i \quad d\xi = \frac{dn_i}{\bar{\nu}_i}$

On trace les variations de [MH] en fonction de [O₂] : on obtient bien une droite de coefficient 1/2 , par conséquent :

$$\alpha = 1 \text{ et } \beta = 2$$

12. L'hypothèse d'un ordre permet d'écrire la vitesse sous la forme $v = k [MH]^p [O_2]^q$

13. La méthode de dégénérescence d'ordre consiste à introduire tous les réactifs en excès sauf un de façon à pouvoir négliger les variations de leurs concentrations au cours du temps .

Alors la vitesse ne s'exprime qu'en fonction de la concentration du réactif non introduit en excès .

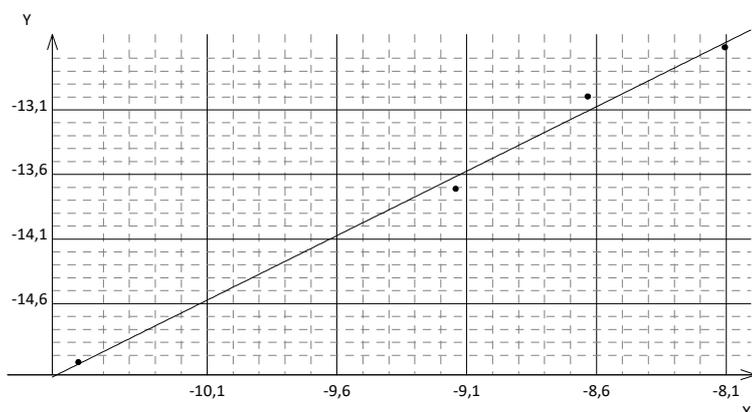
14. Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction , MH est introduite en excès par rapport à O₂ si $[MH] > [O_2]/2$.

Les conditions décrites permettent ben de considérer que MH a été introduit en excès , la loi de vitesse peut alors se réécrire $v = k_{obs} [O_2]^q$ avec $k_{obs} = k[MH]_0^p$

Par ailleurs , la définition de v (cf Q10) conduit à $v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt}$ ou $-\frac{d[O_2]}{dt} = 2 v$

$$D'o\grave{u} \left(-\frac{d[O_2]}{dt} \right)_{t=0} = 2 v_0 = 2k_{obs}[O_2]_0$$

Ainsi le tracé de $\ln \left(-\frac{d[O_2]}{dt} \right)_{t=0}$ en fonction de $\ln ([O_2]_0)$ permet de déterminer l'ordre partiel par rapport à O_2



Ecart-type sur $Y=107,4 \cdot 10^{-3}$
 Intervalle de confiance à 95%
 $a=(998 \pm 249)10^{-3}$
 $b=(-4,5 \pm 2,3)$

Conclusion : ordre partiel par rapport à O_2 , $q = 1$

15. Si on conserve un ordre 1 au cours du temps, le temps de demi réaction doit être indépendant de la concentration initiale.

Aux erreurs de mesure près, on peut effectivement considérer que la valeur du temps de demi réaction est la même pour les 4 expériences.

16. On a d'une part $v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt}$ et d'autre part $v = k_{obs} [O_2]$

On en déduit l'équation différentielle vérifiée par la concentration en O_2 : $-\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = k_{obs} [O_2]$

La résolution conduit à $[O_2] = [O_2]_0 \exp(-2k_{obs}t)$, d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k_{obs}}$

En prenant comme valeur moyenne de $t_{1/2}$ 62,5 min, on obtient $k_{obs} = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

De plus $k_{obs} = k [MH]_0$, soit finalement

$$\mathbf{k = 1,11 \text{ mol}^{-1}\text{Lmin}^{-1}}$$

Attention aux unités

17. Si la réaction était élémentaire, les ordres partiels s'identifieraient aux coefficients stoechiométriques, ce n'est pas le cas pour le dioxygène : La réaction n'est pas élémentaire

La description microscopique n'est pas alors identique à la description macroscopique, d'où la proposition d'un mécanisme...

18. D'après le mécanisme proposé, on a $-\frac{d[O_2]}{dt} = v_1 + v_3 = k_1[O_2][MH] + k_3[O_2][Y]$

L'expression de la vitesse ne doit pas faire apparaître un intermédiaire réactionnel ...

On applique l'AEQS aux différents intermédiaires réactionnels :

- à X : $v_1 = v_2$

- à Y : $v_2 = v_3$

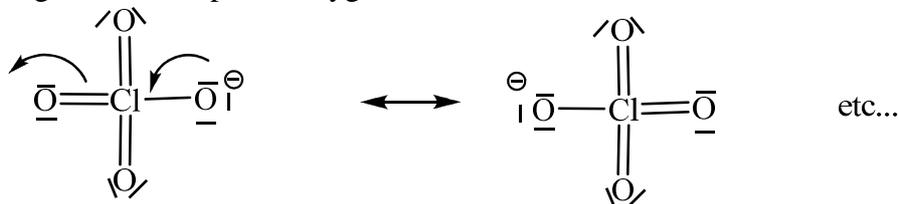
Finalement $v_3 = v_1$ et $-\frac{d[O_2]}{dt} = 2v_1 = 2k_1[O_2][MH]$

La réaction admet un ordre et on retrouve un ordre 1 pour chaque réactif.

Exercice 2 (X , PC , 2020)

19. L'ion Ag^+ donne un précipité avec les ions chlorure , ce qui a pour effet de déplacer la deuxième étape dans le sens de formation de D .

20 . Pour l'ion perchlorate , on compte $7 + 4 \cdot 6 + 1 = 32$ électrons de valence , soit 16 doublets à répartir de façon à respecter la règle de l'octet pour l'oxygène et assurer un maximum de stabilité :



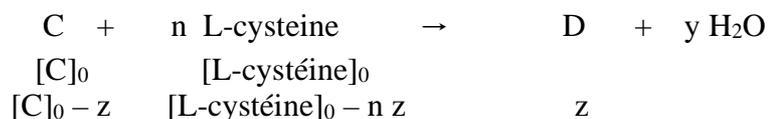
Mais l'existence de formes mésomères conduit à une répartition de la charge « moins » sur les 4 atomes d'oxygène , ce qui diminue le caractère donneur de doublet électronique .

On évite ainsi la coordination des ions perchlorate dur le platine (à la place de l'eau , meilleur ligand) . On introduit au moins 2 équivalents de AgClO_4 pour neutraliser les deux Cl .

Etude de la formation du complexe D

21. le composé D étant la seule espèce absorbant à la longueur d'onde de travail choisie : $A = \epsilon_D l [D]$

Soit z l'avancement volumique de la réaction de formation du complexe D à un instant t , le bilan de matière s'écrit



La réaction étant supposée quantitative (β grande) , l'avancement volumique est donné par la quantité de réactif limitant .

■ Pour $x \rightarrow 0$, le complexe est introduit en défaut par rapport au ligand , d'où $z = [\text{C}]_0$

Par conséquent $A_g = \epsilon_D l [\text{C}]_0 = \epsilon_D l x C_{tot}$

■ Pour $x \rightarrow 1$, le complexe est introduit en excès ; la L-cysteine est alors le réactif en défaut :

$$z = \frac{[\text{L-cysteine}]_0}{n} \quad . \quad \text{Par conséquent} \quad A_d = \frac{\epsilon_D l}{n} C_{tot} (1 - x)$$

17. Les deux segments de droite se coupent pour x^* vérifiant $\epsilon_D l x^* C_{tot} = \frac{\epsilon_D l}{n} C_{tot} (1 - x^*)$,

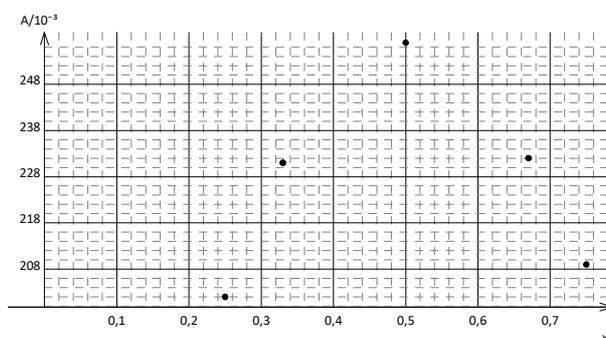
soit $n x^* = 1 - x^*$:

$$x^* = \frac{1}{1+n}$$

18. Les valeurs de x sont symétriques par rapport $x^* = 0,5$. Pour deux valeurs symétriques , la comparaison des valeurs de A donne une bonne estimation de n :

$$A(1 - x) = \frac{A(x)}{n}$$

19. Graphiquement :



$$x^* = 0,5 : n = 1$$

Formule brute de D : $C_{11}H_{15}N_2O_2 S Pt^+$

Formule brute de la L-cystéine : $C_3H_6S N O_2$

La formule brute de D ne fait apparaître qu'un seul atome de soufre donc 1 seul ligand est fixé sur le platine .

26. L'obtention de segments de droite n'est possible que si la réaction de formation du complexe est quantitative (usuellement $\beta > 10^4$).

Etude cinétique de la formation du complexe

27. On observe $[L\text{-cystéine}]_0 > 10 [C]_0$ et la réaction de formation a une stoechiométrie 1 : 1 ; on peut donc considérer que la **L-cystéine est introduite en large excès par rapport au complexe C .**

Ainsi , à tout instant , on peut faire l'approximation $[L\text{-cystéine}] \approx [L\text{-cystéine}]_0 = C_0$

28. Pour la réaction $C + L\text{-cystéine} \rightarrow D$, le bilan de matière à un instant t s'écrit en fonction de l'avancement volumique x

$$[D] = x \quad \text{et} \quad [C] = C_0 - x$$

On en déduit :

$$A_0 = \epsilon'_C l [C]_0$$

$$A_t = \epsilon'_C l ([C]_0 - x) + \epsilon'_D l x$$

$$A_\infty = \epsilon'_D l [C]_0$$

$$\text{Puis : } A_\infty - A_t = (\epsilon'_D - \epsilon'_C) l ([C]_0 - x) \quad \text{et} \quad A_\infty - A_0 = (\epsilon'_D - \epsilon'_C) l [C]_0 \quad : \quad \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \frac{[C]_0 - x}{[C]_0}$$

Si la réaction était un acte élémentaire , la loi de vitesse s'exprimerait selon $v = k [C] [L\text{-cystéine}]$ et dans les conditions de l'expérience , la dégénérescence d'ordre s'applique : $v = k_{app} [C]$

L'équation différentielle vérifiée par x , déduite des 2 expressions de v, s'écrit $\frac{d[D]}{dt} = k_{app} [C]$, soit

$$\frac{dx}{dt} = k_{app} ([C]_0 - x)$$

A résolution conduit à

$$-\ln([C]_0 - x) + \ln[C]_0 = k_{app} t$$

**En conclusion si la réaction était un acte élémentaire $\ln (A_\infty - A_t)$ serait une fonction affine de t .
Compte tenu du graphe de la figure 5 , on peut conclure que la réaction n'est pas un acte élémentaire .**

29. Si la réaction n'est pas un acte élémentaire, elle est nécessairement complexe, ce qui par définition, suppose un mécanisme en plusieurs étapes et donc l'existence d'intermédiaire réactionnel (!) ...

30. Toutes les étapes d'un mécanisme étant élémentaires, leur vitesse suit la loi de Van' Hoff.

On en déduit : $\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I_1] - k_2[D]$

$$\frac{d[C]}{dt} = k[C][L - \text{cystéine}] + k'[I_1]$$

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k[C][L - \text{cystéine}] - k'[I_1] - k_1[I_1]$$

Hypothèse 1 : l'équilibre est rapidement atteint

$$\frac{[I_1]}{[C][L - \text{cystéine}]} = K \quad \text{et} \quad K = \frac{k}{k'}$$

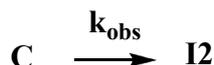
La vitesse de formation de I_2 s'exprime alors selon $v_{fI_2} = k_1[I_1] = k_1 K [C][L - \text{cystéine}]$

Hypothèse 2 : les conditions expérimentales sont choisies de telle sorte que la L-cystéine est en excès :

$$v_{fI_2} = k_1[I_1] = k_1 K [C][L - \text{cystéine}]_0$$

$$\text{On pose } k_{obs} = k_1 K [L - \text{cystéine}]_0$$

La vitesse de formation de I_2 s'exprime alors $v_{fI_2} = k_{obs} [C]$, ce qui correspond bien à la loi de vitesse d'un acte élémentaire dont l'équation bilan est :



31. On considère le mécanisme modèle



$$\text{On a : } -\frac{d[C]}{dt} = k_{obs}[C] \quad , \quad \text{par intégration } \boxed{[C] = [C]_0 \exp(-k_{obs} t)}$$

32. Pour l'intermédiaire I_2 : $\frac{d[I_2]}{dt} = k_{obs}[C] - k_2[I_2]$ ou $\frac{d[I_2]}{dt} + k_2[I_2] = k_{obs}[C]$

Il s'agit d'une équation du 1^{er} ordre avec second membre : une façon de la résoudre est de mettre la solution sous la forme générale $[I_2] = [I_2]_{homogène} + [I_2]_{particulière}$

$$\text{Avec } [I_2]_{homogène} = A \exp(-k_2 t)$$

$$[I_2]_{particulière} = \lambda \exp(-k_{obs} t) \quad \text{et} \quad -k_{obs} \lambda + k_2 \lambda = k_{obs}[C]_0$$

$$\text{Enfin } [I_2]_0 = 0 \quad \text{soit} \quad A + \lambda = 0$$

$$\text{Conclusion : } \boxed{[I_2] = \frac{[C]_0 k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} [\exp(-k_{obs} t) - \exp(-k_2 t)]}$$

33. Pour déterminer l'évolution temporelle de la concentration en D, on peut

- exploiter l'équation différentielle qu'elle vérifie : $\frac{d[D]}{dt} = k_2[I_2]$ en introduisant l'expression obtenue pour $[I_2]$

- mais **plus simplement** (cf énoncé ...) exploiter le bilan de matière :

$$[C]_0 = [C] + [I_2] + [D] \quad \text{.....} ([C]_0 - x_1 + x_1 - x_2 + x_2)$$

$$\boxed{[D] = [C]_0 \left(1 - \exp(-k_{obs} t) - \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} [\exp(-k_{obs} t) - \exp(-k_2 t)] \right)}$$

34. Remarque préliminaire : Dans les conditions de l'expérience, on obtient

$$A_{\infty} - A_0 = (\varepsilon'_D l - \varepsilon'_C l) C_0$$

$$A_{\infty} - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [D]$$

Par ailleurs l'expression de [D] en fonction du temps peut se ré-écrire :

$$[D] = [C]_0 - [C]_0 \exp(-k_{obs}t) - [C]_0 \left(\frac{1}{k_2 - k_{obs}} [\exp(-k_{obs}t) - \exp(-k_2t)] \right)$$

$$[D] = [C]_0 - [C] \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_{obs}} \right) + [C]_0 \frac{\exp(-k_2t)}{k_2 - k_{obs}}$$

D'où $A_{\infty} - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [D]$

$$A_{\infty} - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [C]_0 + \varepsilon'_D l [C] \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_{obs}} \right) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2t)}{k_2 - k_{obs}}$$

$$A_{\infty} - A_t = [C] \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{obs}} - \varepsilon'_C l \right) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2t)}{k_2 - k_{obs}}$$

$$A_{\infty} - A_t = [C]_0 \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{obs}} - \varepsilon'_C l \right) \exp(-k_{obs}t) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2t)}{k_2 - k_{obs}}$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant

$$a_1 = [C]_0 \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{obs}} - \varepsilon'_C l \right) \quad \text{et} \quad a_2 = - \frac{\varepsilon'_D l [C]_0}{k_2 - k_{obs}}$$

En adoptant l'expression donnée dans l'énoncé, on a

$$A_{\infty} - A_t = \exp(-k_2t) [a_2 + a_1 \exp((k_2 - k_{obs})t)]$$

Hypothèse : $k_2 < k_{obs}$ soit $k_2 - k_{obs} < 0$

Alors, pour des temps très longs ($t \rightarrow \infty$),

$$A_{\infty} - A_t \approx a_2 \exp(-k_2t) \quad \text{ou} \quad \ln(A_{\infty} - A_t) = \ln a_2 - k_2t$$

Ainsi **k_2 s'identifie à l'opposé du coefficient directeur de la droite tracée sur la figure 5.**

$$k_2 = \frac{-0,31+0,11}{90}$$

$$\boxed{k_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

35. La grandeur ΔA peut se réécrire $\Delta A = a_1 \exp(-k_{obs}t)$ ou $\ln(\Delta A) = \ln a_1 - k_{obs}t$

Dans le cadre du modèle envisagé, $\ln(\Delta A)$ est une fonction affine de t et $-k_{obs}$ s'identifie au coefficient directeur de la droite.

L'observation d'une droite sur la figure 6 permet de valider le modèle et on détermine

$$k_{obs} = \frac{-1,32+2}{5}$$

$$\boxed{k_{obs} = 0,14 \text{ min}^{-1} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

(on vérifie $k_2 < k_{obs}$)

36. la loi d'Arrhenius donne la dépendance de la constante de vitesse en température : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

E_a : énergie d'activation, A : facteur préexponentiel

37. Fondamentalement, la constante de vitesse vérifie $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

A partir de la relation d'Eyring, on obtient : $\ln k = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}$

D'où $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2}$ et $E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2} \right)$

Soit $E_a = RT + \Delta_r H^\ddagger$

On reporte dans la relation d'Arrhénius sous la forme $k = A \exp(-E_a/RT)$: $k = A \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)$

Par identification des deux expressions de k , on obtient :

$$A = \frac{\frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ddagger + \Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)$$

$$\boxed{A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right)}$$

Alors

$$\frac{dA}{dT} = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right)$$

Pour des valeurs de $\Delta_r S^\ddagger$ fortement négatives, le terme exponentiel tend vers zéro, **ce qui permet de négliger les variations de A avec T.**

Pour $\Delta_r S^\ddagger = -173,02 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right) = \exp(-19,8) = 2,5 \cdot 10^{-9}$

Pour $\Delta_r S^\ddagger = -232,19 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right) = \exp(-26,9) = 2,0 \cdot 10^{-12}$

Dans ce cas, le facteur pre-exponentiel ne peut pas correspondre au nombre de collisions entre réactifs (nombre qui devrait vraiment être impacté par la température)

Le facteur préexponentiel rend compte alors de la réorganisation de structure entre les réactifs et le complexe activé (ou état de transition) : $\Delta_r S^\ddagger < 0$ traduit un **ordre plus fort** au niveau du complexe activé.

38. On a $\ln k = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}$ soit $\ln\left(\frac{k_B T}{hk}\right) = \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$

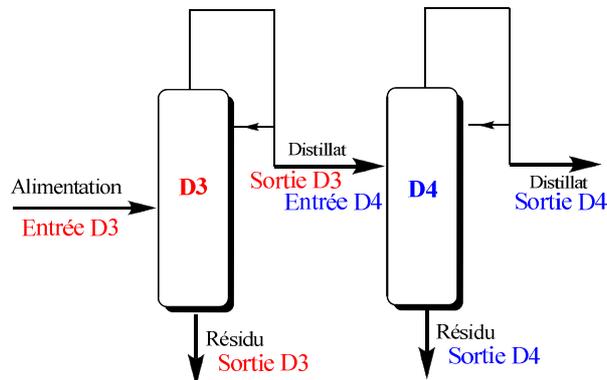
A partir des valeurs expérimentales de k en fonction de T , on trace **les variations de $\ln\left(\frac{k_B T}{hk}\right)$ en fonction de $1/T$** : on doit trouver une droite dont le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine permettront de déterminer $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$

39. L'atome de soufre de la cystéine est un site nucléophile, il remplace un autre site nucléophile (l'oxygène) : on peut décrire la transformation comme une substitution nucléophile

Exercice 3 (Concours général des lycées)

Q40. Cf TP 4

Q41. Un bilan de matière concerne une espèce et traduit simplement la **conservation** de la masse de cette espèce entre l'entrée et la sortie d'une colonne .



On note Q_{mi} le débit massique de l'espèce i , Q_m^D le débit massique du distillat et Q_m^R le débit massique du résidu .

■Colonne D3

La totalité d'acétone (A) se trouve dans le distillat et la totalité du butanol (B) se trouve dans le résidu :

$$\begin{aligned} \text{Bilan de matière pour l'acétone } Q_{mAe} &= Q_{mAs} = Q_{mA}^D + Q_{mA}^R & \text{soit } w_A Q_m^e &= w_A^D Q_m^D \\ \text{Bilan de matière pour le butanol : } Q_{mBe} &= Q_{mBs} = Q_{mB}^D + Q_{mB}^R & \text{soit } w_B Q_m^e &= w_B^R Q_m^R \\ \text{Bilan de matière pour l'éthanol : } Q_{mEe} &= Q_{mEs} = Q_{mE}^D + Q_{mE}^R & \text{soit } w_E Q_m^e &= w_E^D Q_m^D + w_E^R Q_m^R \end{aligned}$$

A partir des valeurs fournies pour les fractions massiques et la valeur du débit massique d'alimentation $Q_m^e = 150 \text{ kg h}^{-1}$, on obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} 0,22Q_m^e = w_A^D Q_m^D \\ 0,61Q_m^e = 0,999Q_m^R \\ 0,17Q_m^e = (1 - w_A^D)Q_m^D + 0,001Q_m^R \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{On en déduit } Q_m^R &= \frac{0,61}{0,999} Q_m^e = 91,6 \text{ kg h}^{-1} \text{ puis} \\ 0,17Q_m^e &= Q_m^D - 0,22Q_m^e + 0,001Q_m^R \Rightarrow Q_m^D = 58,4 \text{ kg h}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_m^R &= 91,6 \text{ kg h}^{-1} \\ Q_m^D &= 58,4 \text{ kg h}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Et on peut déterminer aussi } w_A^D = 0,22 \frac{Q_m^e}{Q_m^D} = 0,565$$

■Colonne D4

En adoptant la même démarche :

$$\begin{aligned} \text{Bilan de matière pour l'acétone : } w_A Q_m^e &= w_A^D Q_m^D + w_A^R Q_m^R \\ \text{Bilan de matière pour l'éthanol : } w_E Q_m^e &= w_E^D Q_m^D + w_E^R Q_m^R \end{aligned}$$

Ce qui conduit au système :

$$\begin{cases} 0,65Q_m^{D3} = 0,984Q_m^D + 0,037Q_m^R \\ (1 - 0,565)Q_m^{D3} = 0,016Q_m^D + 0,963Q_m^R \end{cases}$$

On obtient

$$\begin{aligned} Q_m^R &= 25,8 \text{ kg h}^{-1} \\ Q_m^D &= 32,6 \text{ kg h}^{-1} \end{aligned}$$

Q42. Le titre molaire en acétone x_A se déduit du titre massique w_A selon :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_E} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_E}{M_E}} = \frac{1}{1 + \frac{M_A w_E}{M_E w_A}}$$

	Distillat	Résidu
w_A	0,984	0,037
x_A	0,980	0,030

Q43. La température en tête de colonne est celle pour laquelle la **phase vapeur** a une fraction molaire égale à celle du distillat et la composition de la phase vapeur est lue sur la courbe de rosée .

On lit sur le diagramme

$$\boxed{t \text{ (tete de colonne) } = 57^\circ\text{C}}$$

La température dans le bouilleur est celle pour laquelle la **phase liquide** a une fraction molaire égale à celle du résidu et la composition de la phase vapeur est lue sur la courbe d'ébullition .

$$\boxed{t \text{ (bouilleur) } = 77-78^\circ\text{C}}$$

Q44. Il suffit de tracer les plateaux liés à l'évolution de la vapeur en partant d'une fraction molaire à 0,03 et en arrivant à une fraction molaire égale à 0,98 .

On dénombre **10 plateaux** .