

PC* 2022/ 2023

Bellevue

DS de chimie 2 - 14 Octobre 2022

Elements de correction

Première partie

Q1. Un atome radioactif a un noyau instable (trop de protons ou trop de neutrons ou trop des 2) . Pour revenir vers un état stable, il est obligé de se transformer et la modification du noyau s'accompagne de l'émission de rayonnements : c'est le phénomène de radioactivité.

Q2a. Pour l'atome d'hydrogène , l'énergie ne dépend que du nombre quantique principal n et s'exprime selon $E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV$

Ainsi , on obtient :

Sous couche	n	Energie
4f	4	$E_n = -\frac{13,6}{16} = -0,85 eV$
5f	5	$E_n = -\frac{13,6}{25} = -0,544 eV$

Q2b. La condition de normalisation de la partie angulaire s'écrit $\iint Y_{4f}^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$

$$\iint Y_{4f}^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \left[\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi \right] \left[\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \left[(\cos\theta)^3 - \frac{3}{2} (1 - (\cos\theta)^2)(\cos\theta) \right] \right)^2 \sin\theta d\theta \right]$$

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi = 2\pi$$

$$I = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \left[(\cos\theta)^3 - \frac{3}{2} (1 - (\cos\theta)^2)(\cos\theta) \right] \right)^2 \sin\theta d\theta = \frac{7}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \left(-\frac{3}{2} (\cos\theta) + \frac{5}{2} (\cos\theta)^3 \right)^2 \sin\theta d\theta$$

$$I = \frac{7}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \left[\frac{9}{4} (\cos\theta)^2 - \frac{15}{2} (\cos\theta)^4 + \frac{25}{4} (\cos\theta)^6 \right] \sin\theta d\theta$$

$$I = \frac{7}{4\pi} \left[-\frac{9}{4 \cdot 3} (\cos\theta)^3 + \frac{15}{2 \cdot 5} (\cos\theta)^5 - \frac{25}{4 \cdot 7} (\cos\theta)^7 \right]_{\theta=0}^{\theta=\pi} = \frac{7}{4\pi} \left[\frac{3}{4} - \frac{3}{2} + \frac{25}{4 \cdot 7} + \frac{3}{4} - \frac{3}{2} + \frac{25}{4 \cdot 7} \right]$$

$$I = \frac{7}{4\pi} \left[-\frac{3}{2} + \frac{25}{14} \right] = \frac{7}{4\pi} \frac{4}{14} = \frac{1}{2\pi}$$

Conclusion : $\iint Y_{4f}^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 2\pi * \frac{1}{2\pi} = 1$: **la partie angulaire est bien normalisée**

2c. voir p 12

2d. Le rayon d'une orbitale s'identifie à la valeur maximale de r pour laquelle la fonction D est maximale .
On lit sur le graphe fourni **rayon de de l'orbitale = 16 a**

2e. L'expression de la partie angulaire étant indépendante de φ , pour tous les points situés sur un cercle centré sur l'axe Oz -caractérisés par la même valeur de θ - la partie angulaire a la même valeur . Pour ces points la valeur de r est également la même . Par conséquent pour tous ces points l'orbitale a la même valeur :

L'axe Oz est bien un axe de symétrie de révolution .

Soit M' le point symétrique du point $M (r , \theta , \varphi)$ par rapport au plan xOy : il a pour coordonnées $(r , \pi - \theta , \varphi)$.

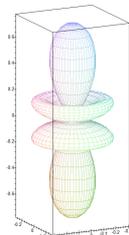
D'autre part $\cos (\pi - \theta) = - \cos \theta$.

La valeur de l'orbitale au point M' est donc égale à l'opposé de la valeur de l'orbitale calculée en M :

Le plan xoy est un plan d'antisymétrie pour l'orbitale considérée

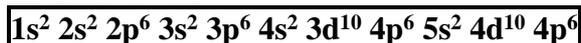
Pour l'orbitale considérée, une représentation de la surface d'isodensité de probabilité de présence est donnée ci-dessous :

Module de la partie angulaire de l'orbitale $l=3, m=0$



Q3. Les électrons de cœur sont décrits par les orbitales des sous couches totalement occupées précédant les sous couche de valence des lanthanides, autrement dit les sous couches totalement remplies précédant la sous couche $6s$ selon la règle de Klechkowski.

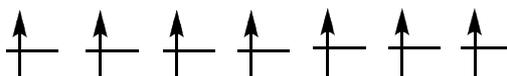
L'atome correspondant est le gaz noble situé à l'extrémité de la 5^{ème} période, il s'agit du Xénon dont la configuration électronique fondamentale d'écrit :



Son numéro atomique est $Z = 54$.

Q4. Pour l'Europium ($Z = 63$), la structure de la couche de valence s'écrit $(4f)^7(6s)^2$

D'après la règle de Hund, la répartition des électrons sur les OA $4f$ peut être schématisée selon



On compte **7 électrons non appariés**.

Un électron est caractérisés par 4 nombres quantiques : les 7 électrons on en commun les nombres quantiques $n=4$, $l=3$ et $m_s = 1/2$, ils se différencient par leur nombre quantique magnétique m qui prend les 7 valeurs $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

Q5. D'après la règle de Klechkowski les sous couches sont remplies selon les valeurs de $(n+l)$ croissant et si égalité selon les valeurs de n croissant.

Pour les lanthanides, la structure de valence devrait s'écrire $6s^2 4f^y$ avec $1 \leq y \leq 14$

Exceptions à la règle de Klechkowski : La, Ce, Gd

Q6. Un oxydant est une espèce susceptible de fixer un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce susceptible de libérer un ou plusieurs électrons

Q7. Il est indiqué que l'ion Ce^{4+} a une stabilité particulière (il a la même configuration qu'un gaz noble), aussi il ne fixera pas facilement un électron, on peut donc penser que Ce^{4+} est un oxydant moins fort que Ln^{4+} , ce qui se traduit par

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) < E^\circ (\text{Ln}^{4+} / \text{Ln}^{3+}).$$

Par analogie l'euporium Eu^{3+} peut facilement fixer un électron pour conduire à Eu^{2+} : Eu^{3+} est un bon oxydant :

$$E^\circ (\text{Eu}^{3+} / \text{Eu}^{2+}) > E^\circ (\text{Ln}^{3+} / \text{Ln}^{2+})$$

Q8. La configuration électronique d'un cation est obtenue à partir de celle de l'atome en enlevant en priorité les électrons sur les sous couches caractérisées par la plus grande valeur de n . En enlevant 3 électrons, on obtient pour TOUS les lanthane une sous couche de valence de type 4f, les sous couche 6s et éventuellement 5d étant vides. Ainsi on a un maximum de sous couches totalement remplies, ce qui correspond bien à un gain énergétique.

On notera que le gadolinium (III) est particulièrement stable : la sous couche 4f est à moitié remplie.

Q9. Conformément à ce qui a été vu ci-dessus, pour le Cerium (+ IV) on observe une structure analogue à celle du gaz noble, d'où la très grande stabilité de ce do et la difficulté d'enlever un électron supplémentaire pour obtenir Ce (V).

Q10. Pour la proposition A, on perd la notion de bloc d : les éléments Sc et Ti, Y et Zr n'apparaissent pas dans le même bloc.

On retrouve bien un bloc f correspondant au remplissage progressif de la sous couche nf .

On conserve l'analogie de structure de valence pour les éléments situés sur une même colonne : pour la 3^{ème} colonne : $nd^1 (n+1)s^2$ (Sc, Y, La).

Cette proposition prend en compte la vraie configuration dans l'état fondamental.

Pour la proposition B, on observe bien les blocs selon la règle de Kechkowski

2 premières colonnes : bloc s

14 colonnes suivantes : bloc f à partir de la 6^{ème} période

10 colonnes suivantes : bloc d à partir de la 4^{ème} période

6 colonnes suivantes : bloc p

Deuxième partie : (CCINP – TPC, 2022)

Q11. Pour déterminer la valeur du pH de la solution réalisée, on adopte la démarche classique :

① Bilan des espèces acides et basiques introduites :

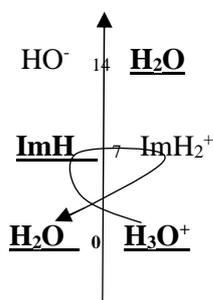
Imidazole : $C_0 = 3,404 / 68,08 / 1 = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

H_3O^+ (issu de HCl, acide fort) : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HCl})$ soit $C_0' = 886 \cdot 10^{-3} / 35,45 / 1 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$

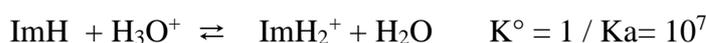
② Recherche parmi toutes les réactions acide-base celle qui affecte le plus l'évolution de la solution ; on note ImH l'imidazole.

D'après les données l'imidazole est une espèce amphotère, cependant son caractère acide est associé à un $\text{pK} = 14,5 > 14$: cette acidité ne peut pas être observée en solution aqueuse.

Finalement on ne considère que son caractère basique :



Réaction Prépondérante :



Cette réaction étant quantitative, elle conduit à un nouveau système dont la composition est déterminée par le réactif limitant, c'est-à-dire H_3O^+ .

Ainsi on obtient un nouveau système constitué de $\text{ImH} : 0,05 - 0,025 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$
 $\text{ImH}_2^+ : 0,025 \text{ molL}^{-1}$

On répète alors la démarche précédente sur ce nouveau système : la nouvelle réaction principale à considérer est $\text{ImH} + \text{ImH}_2^+ \rightleftharpoons \text{ImH}_2^+ + \text{ImH}$, $K^\circ = 1$.

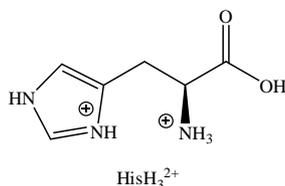
Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière ; par conséquent à l'équilibre on retrouve un mélange équimolaire d'imidazole et d'ion imidazolium et alors

$$\boxed{\text{pH} = \text{pKa} = 7}$$

Q12. La formule de l'histidine fait apparaître 2 sites basiques et un site acide : des réactions intramoléculaires pourraient être envisagées en solution aqueuse, ce qui ne facilite pas la prévision de la forme prépondérante et par conséquent la prévision du dosage.

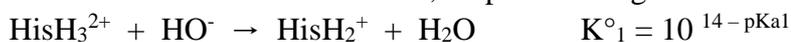
En introduisant un acide fort, on cherche à obtenir en solution la forme la plus acide qu'il soit et on pourra ainsi doser les 3 acidités, conformément aux 3 sauts de pH visibles sur la courbe.

La forme la plus acide a pour formule :



Q13. L'acide fort H_3O^+ est introduit en quantité telle que $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2n(\text{HisH})$: il réagit quantitativement sur les 2 sites basiques et par conséquent la **solution initiale est une solution de HisH_3^{2+}** dont la formule est représentée ci-dessus.

Lors de l'introduction de soude, on peut envisager les trois réactions :



En se basant sur la courbe, on peut dire que ces trois réactions sont successives. Par ailleurs c'est toujours la même quantité de matière qui est dosée, aussi il faut vérifier $V_{e2} = 2V_{e1}$ $V_{e3} = 3V_{e1}$

En utilisant la méthode des tangentes, on détermine : $V_{e1} \approx 0,37 \text{ mL}$ $V_{e2} \approx 0,75 \text{ mL}$ et $V_{e3} \approx 1,1 \text{ mL}$

Q14. Lors du dosage d'une acidité faible, on observe $\text{pKa} = \text{pH}$ ($1/2$ équivalence). Cette relation n'est correcte que si l'acidité est faible, ce qui n'est pas le cas pour une acidité caractérisée par $\text{pKa} = 1,8 \dots$ d'où l'indication de cette valeur, on n'a pas $1,8 = \text{pH}$ ($0,37/2$) ...

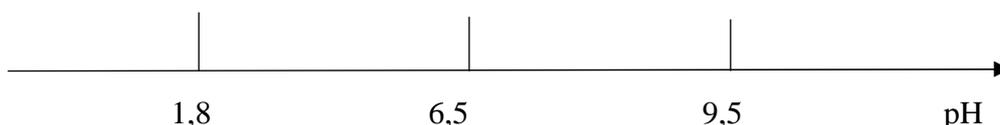
Le début de la courbe de dosage sans point d'inflexion est aussi un indicateur de cette acidité plutôt forte.

Pour les deux autres acidités, on relève aux demi équivalences $\text{pH} = 6,5$ et $\text{pH} = 9,5$; d'où

$$\boxed{\text{pKa}2 = 6,5 \text{ et } \text{pKa}3 = 9,5}$$

Pour ces valeurs de pKa, on a bien des acidités faibles

Q15. Aucune difficulté :



Troisième partie : les solutions aqueuses d'acide nitrique

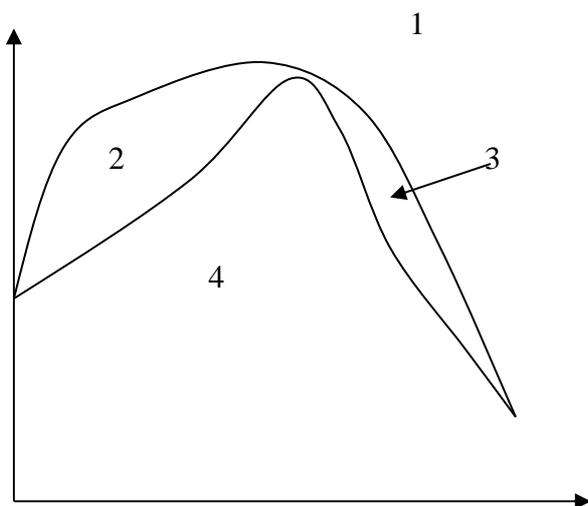
Q16 La préparation de la solution souhaitée se fera dans une fiole jaugée .

Il faut $n(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol}$

Or $n(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{0,60 m(S)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{0,60 \cdot 1,4 \cdot V(S)}{M(\text{HNO}_3)}$ avec $V(S)$ exprimé en mL : **$V(S) = 0,75 \text{ mL}$**

On prélève , à l'aide d'une pipette graduée ou mieux une micropipette , 0,75 mL de la solution S , on les introduit dans une fiole jaugée de 1 Litre contenant un fond d'eau distillée . On complète jusqu'au 2/3 avec de l'eau , on agite pour homogénéiser et enfin on ajuste le trait de jauge .

Q17. La composition des systèmes décrits par un point situé dans les différents domaines est indiquée ci-dessous .



Domaine	composition
1	1 phase vapeur
2	1 phase vapeur 1 phase liquide
3	1 phase vapeur 1 phase liquide
4	1 phase liquide

Q17a. la température d'ébullition se lit à l'intersection de la verticale $x = 0,4$ et de la courbe d'ébullition :

$T_{\text{eb}} = 112^\circ\text{C}$

Q17b. La température la plus élevée se trouve dans la zone la plus proche du mélange en ébullition , c'est-à-dire en bas de la colonne à distiller et la température décroît lorsqu'on se déplace de bas en haut de la colonne :

Température la plus élevée : T_B , à la base de la colonne

Température la plus basse : T_H , en haut de la colonne

A la base de la colonne , la température s'identifie à la température d'ébullition du mélange , c'est-à-dire **$T_B = 112^\circ\text{C}$**

La température en haut de la colonne est liée à la nature de la vapeur qui y parvient . Si on suppose que la hauteur de la colonne est suffisante pour que la distillation soit réalisée de façon optimale , la vapeur qui parvient en haut de la colonne est la température d'ébullition de l'eau pure (qui constitue le distillat) , c'est-à-dire 100°C (sous pression atmosphérique)

$T_B = 112^\circ\text{C}$ $T_H = 100^\circ\text{C}$

Q17c. Lorsque le mélange est entièrement séparé , la solution récupérée est le **résidu de distillation** , c'est-à-dire un mélange liquide eau –acide nitrique ayant la composition de l'azéotrope et de plus la quantité totale d'acide nitrique se trouve dans ce distillat .

Soit m la masse totale initiale ($m = 1 \text{ kg}$) : $m = m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}$ avec $m_{\text{HNO}_3} = 0,4 \text{ m}$ et $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 \text{ m}$

Résidu de distillation $w_{\text{HNO}_3} = 0,684$ soit $0,684 \cdot (m_{\text{solution}}) = m_{\text{HNO}_3}$

Or $m_{\text{HNO}_3} = 0,4 \text{ m}$, d'où **$m_{\text{solution}} = 0,585 \text{ kg}$**

Q17d. Pour enlever l'eau (c'est-à-dire sécher) , on peut proposer du CaCl_2 , du MgSO_4 , du tamis moléculaire

Q18.question résolue en TD

On considère le système constitué du mélange liquide surmonté de sa vapeur . A l'équilibre , il y a unicité du potentiel pour toutes les espèces , ce qui se traduit par : $\forall i \quad \mu_{i, \text{liquide}} = \mu_{i, \text{gaz}}$.

En supposant que dans la phase vapeur , les gaz sont assimilables à des gaz parfaits en mélange idéal , leur potentiel chimique peut s'exprimer selon :

$$\mu_{i, \text{gaz}}(T, P) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i / P^\circ)$$

D'où , en utilisant l'expression du potentiel chimique d'une espèce en mélange liquide idéal :

$$\mu_{i, l} = \mu_{i, l}^* + RT \ln(x_i) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i / P^\circ)$$

Par ailleurs , si on considère l'espèce i liquide pure en présence de sa vapeur ; l'unicité du potentiel conduit de même à

$$\mu_{i, \text{liquide pur}} = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i \text{ pur} / P^\circ)$$

Or dans ces conditions , la pression partielle en phase vapeur est par définition la pression de vapeur saturante de l'espèce i ; soit

$$\mu_{i, \text{liquide pur}} = \mu_{i, l}^* = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i \text{ pur} / P^\circ) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i^* / P^\circ)$$

En reportant cette égalité dans la relation ci-dessus , on obtient :

$$\mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i^* / P^\circ) + RT \ln(x_i) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i / P^\circ)$$

On en déduit **$P_i = x_i P_i^*$**

Q19. L'activité traduit en général l'écart de comportement d'une espèce dans le système considéré par rapport au comportement correspondant à un état de référence . Ici , cet état de référence est le constituant pur .

Le potentiel chimique d'une espèce en mélange réel s'exprime alors selon :

$$\mu_{i, l} = \mu_{i, l}^*(T, P) + RT \ln(a_i)$$

Q20. On considère que les mélanges acide nitrique – eau sont réels . En adoptant un raisonnement analogue à celui de la question Q18 , l'égalité du potentiel en phase liquide et en phase vapeur conduit à

$$P_i = a_i P_i^*$$

D'autre part le coefficient d'activité γ_i est défini par $a_i = \gamma_i x_i$. Finalement :

$$\mathbf{a_i = P_i / P_i^* \quad \text{et} \quad \gamma_i = a_i / x_i = P_i / (x_i P_i^*)}$$

Enfin , pour calculer les valeurs , il faut celle de la pression de vapeur saturante ..Par définition , elle correspond au constituant pur , donc $P^*(\text{HNO}_3) = P(x_{\text{HNO}_3} = 1)$ c'est à dire $P^*(\text{HNO}_3) = 48 \text{ mm Hg}$
Les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Fraction molaire en HNO_3	0,22	0,30	0,40	0,53	0,72	0,95	1,00
P (H_2O) en mm Hg	7,53	4,93	2,83	1,35	0,46	0,08	0,00
P(HNO_3) en mm Hg	0,49	0,89	3,08	10,49	26,03	44,09	48,00
a (HNO_3)	0,010	0,018	0,064	0,2185	0,5422	0,918	1
γ (HNO_3)	0,046	0,062	0,160	0,412	0,753	0,967	1

On constate que pour les solutions diluées d'acide nitrique (faible fraction molaire en acide nitrique), activité et fraction molaire ne peuvent pas être confondues : le modèle de mélange réel ne peut pas être appliqué . En d'autres termes , les solutions d'acide nitrique ne sont pas des mélanges idéaux .

Q21a. Il suffit là encore d'écrire l'unicité du potentiel en considérant comme système une solution diluée idéale surmontée de sa vapeur .

Remarque : une solution diluée idéale correspond à une solution infiniment diluée , le terme « idéale » n'est pas judicieux ...

$$\mu_{i, \text{liquide}} = \mu_{i, \text{gaz}} \quad \text{équivalent à} \quad \mu_{i,l}^{\infty} + RT \ln(x_i) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(P_i / P^{\circ})$$

$$\text{On introduit ensuite la loi de Henry : } P_i = x_i k_i : \mu_{i,l}^{\infty} + RT \ln(x_i) = \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}(T) + RT \ln(x_i k_i / P^{\circ})$$

On en déduit

$$\boxed{k_i = P^{\circ} \exp [(\mu_{i,l}^{\infty} - \mu_i^{\text{GP}^*, \circ}) / RT]}$$

Q21b. Par analogie à ci-dessus , on peut écrire $\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^{\infty} + RT \ln(a_i^{\infty})$

avec a_i^{∞} : activité du constituant i d'une solution réelle avec pour référence le corps infiniment dilué .

Le coefficient d'activité correspondant vérifie : par $a_i^{\infty} = \gamma_i^{\infty} x_i$

Q21c. Si on choisit comme référence la solution diluée idéale ou solution infiniment diluée , on obtient pour le mélange réel :

$$\boxed{a_i^{\infty} = P_i / k_i \quad \text{et} \quad \gamma_i^{\infty} = a_i^{\infty} / x_i = P_i / (x_i k_i)}$$

A ce niveau , il manque la valeur de k_i ...

Si on se place dans une solution que l'on peut considérer comme « diluée idéale » , on sait que la loi de Henry s'applique , c'est à dire $P_i = x_i k_i$; connaissant la valeur de P_i et x_i , on pourra alors déterminer k_i .

Pour qu'une solution puisse être considérée comme telle il faut qu'elle soit infiniment diluée ; autrement dit elle doit correspondre à des fractions molaires très faibles .

Ainsi , pour déterminer la constante de Henry relative à l'eau , on choisit dans le tableau le mélange correspondant à la plus faible valeur pour la fraction molaire en eau , c'est à dire celui correspondant à la fraction molaire la plus grande en HNO_3 (mais différente de 1 !) .

Pour $x(\text{HNO}_3) = 0,95$ soit $x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,95 = 0,05$ on a $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 \text{ mm Hg}$,

d'où $\mathbf{k(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 / 0,05 = 1,6 \text{ mmHg}}$

Fraction molaire en HNO_3	0,22	0,30	0,40	0,53	0,72	0,95	1,00
P (H_2O) en mm Hg	7,53	4,93	2,83	1,35	0,46	0,08	0,00
P(HNO_3) en mm Hg	0,49	0,89	3,08	10,49	26,03	44,09	48,00
Fraction molaire en eau	0,78	0,70	0,60	0,46	0,28	0,05	0
$a^{\infty}(\text{H}_2\text{O})$	4,70	3,08	1,77	0,844	0,287	0,05	-

On retrouve qu'activité et fraction molaire ne peuvent être confondues que pour des solutions très diluées en eau ($x < 0,28$) : le modèle de solution diluée idéale ne peut s'appliquer qu'à ces solutions .

Quatrième partie : Etude d'électrons solvatés (Centrale PC)

Etude de la disparition de $e^-_{(aq)}$

Q22. En supposant que l'on se place dans le cadre de solutions diluées, la loi de Beer –Lambert conduit à

$$A = \varepsilon \ell [e^-_{(aq)}] \quad \text{ou} \quad [e^-_{(aq)}] = A / \varepsilon \ell$$

ℓ représente le trajet optique qui correspond ici aux 16 passages dans la cellule, soit $\ell = 16 \cdot 4 = 64 \text{ cm}$

Ainsi : $[e^-_{(aq)}] = 7,00 \cdot 10^{-3} / (1,50 \cdot 10^4 \cdot 64)$; $[e^-_{(aq)}] = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$

Il s'agit bien d'une solution très diluée.

Q23a. On considère simplement la disparition de l'électron selon



Si on fait l'hypothèse d'ordre un la loi de vitesse de la réaction précédente s'écrit $v = k_{app} [e^-_{(aq)}]$ (l'eau étant le solvant, il est largement majoritaire : on peut lui appliquer la dégénérescence d'ordre, d'où l'introduction d'une constante apparente, à priori on écrirait $v = k [e^-_{(aq)}] [\text{H}_2\text{O}]^n$)

Par ailleurs, par définition la vitesse de la réaction s'exprime selon

$$v = - \frac{d[e^-_{(aq)}]}{dt}$$

Par identification des deux expressions de la vitesse, on obtient l'équation différentielle vérifiée par $[e^-_{(aq)}]$:

$$-\frac{d[e^-_{(aq)}]}{dt} = k_{app} [e^-_{(aq)}]$$

La résolution conduit à $\text{Ln}([e^-_{(aq)}]) = \text{Ln}([e^-_{(aq)}]_0) - k_{app} t$

Or $A = \varepsilon \ell [e^-_{(aq)}]$ d'où $\text{Ln}(A) = \text{Ln}(A_0) - k_{app} t$

Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre 1, on trace donc les variations de $\text{Ln}(A)$ en fonction de t :

t	A	Ln(A)
μs		
0	0.0067	-5.006
400	0.00403	-5.514
700	0.00264	-5.937
800	0.0023	-6.075

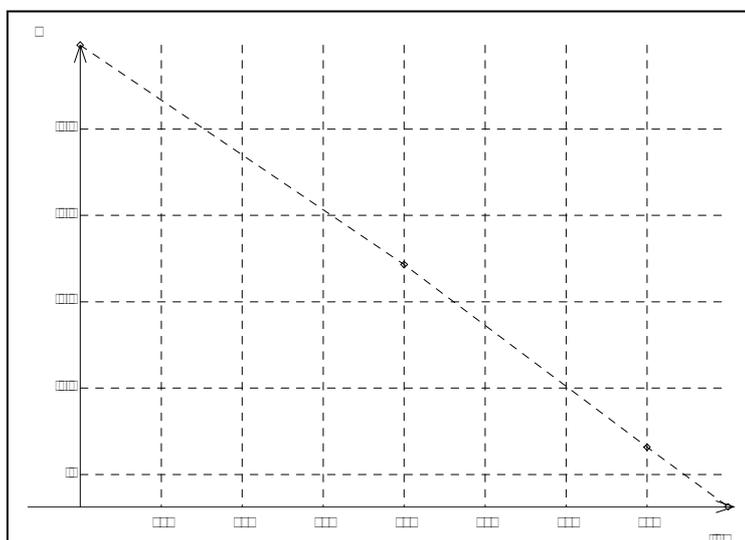
Modélisation :

Coeff corrélation = - 1

Ecart : 0,19 %

Coeff. directeur :- 1,399 .10³

Ordonnée à l'origine : -4,997



On trouve bien une droite : l'ordre 1 est confirmé et k_{app} s'identifie à l'opposé du coefficient directeur :

$$\text{border: 1px solid black; padding: 2px; } k_{app} = 1,40 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

La réaction étant d'ordre 1, le temps de demi-réaction s'exprime selon $t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_{app}}$

Soit $t_{1/2} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}$

Q23b. A pH plus faible, on trouvera dans le milieu des ions H^+ qui peuvent réagir quantitativement sur les ions HO^- formés selon $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$. Cette réaction a pour effet d'augmenter le quantité d'eau et donc la valeur de k_{app} , d'où une diminution de $t_{1/2}$

Q24.

Si K_1° désigne la constante d'équilibre de la réaction (1), on a

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_1^\circ$$

Par ailleurs, les considérations cinétiques conduisent à $\frac{d[e^-(aq)]}{dt} = -k_{app}[e^-(aq)] + k_2[H_{(aq)}][HO^-(aq)]$ et l'équilibre est caractérisé par $\frac{d[e^-(aq)]}{dt} = 0$. On établit ainsi le résultat bien connu : $K_1^\circ = \frac{k_{app}}{k_2}$

En conclusion : $\Delta_r G^\circ = RT \ln k_2 - RT \ln k_{app}$

Application numérique : la température est fixée à $25^\circ C$: $\Delta_r G^\circ = +23,4 \text{ kJmol}^{-1}$

On a $K_1^\circ (25^\circ C) = 7,78 \cdot 10^{-5}$

▪ En solution aqueuse l'acide conjugué d'une base est l'espèce AH impliquée dans la réaction de solvolysé basique d'équation-bilan : $A^- + H_2O \rightarrow AH + HO^-$

La réaction (1) suit ce schéma et correspond à la réaction de solvolysé basique de l'électron, on en déduit

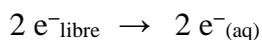
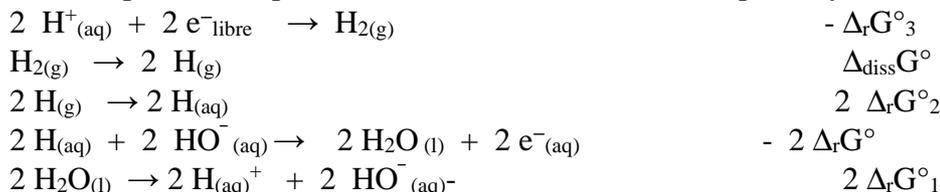
Acide conjugué de $e^-(aq)$: $H_{(aq)}$

Par ailleurs, par définition la constante d'équilibre de la réaction de solvolysé basique s'identifie à la constante de basicité K_b° et on a la relation $K_a^\circ = K_e^\circ / K_b^\circ$, d'où

$pK_a = pK_e - pK_1$; $pK_a = 9,9$

Etude thermodynamique de l'hydratation

Q25. on peut décomposer la réaction définissant l'enthalpie d'hydratation selon :



On en déduit :

$$\Delta_{\text{hyd}} G^\circ(e^-) = -0,5 \Delta_r G^\circ_3 + 0,5 \Delta_{\text{diss}} G^\circ + \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ + \Delta_r G^\circ_1$$

Application numérique : $\Delta_{\text{hyd}} G^\circ(e^-) = -133,15 - \Delta_r G^\circ = -156,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Q26. de même pour la réaction considérée, on peut proposer la décomposition :



Soit $\Delta_r G^\circ = -0,5 \Delta_r G^\circ_3 - \Delta_{\text{hyd}} G^\circ(e^-)$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ = -278,9 \text{ kJmol}^{-1}$

Q27. L'entropie standard de fusion est l'entropie de réaction associée à la réaction de fusion de l'ammoniac, c'est-à-dire de la réaction : $\text{NH}_3(\text{solide}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{liquide})$

Ainsi on a $\Delta_{\text{fusion}}S^\circ = S_m^\circ(\text{NH}_3 \text{ liquide}) - S_m^\circ(\text{NH}_3 \text{ solide})$ mais les entropies molaires ne sont pas données.

► Il faut relier $\Delta_{\text{fusion}}S^\circ$ à $\Delta_{\text{fusion}}H^\circ$, seule grandeur donnée pour la fusion .

Si on se place à la température de fusion de l'ammoniac, on a coexistence de l'ammoniac sous les deux phases (c'est-à-dire équilibre) et donc il y a égalité des potentiels chimiques, c'est-à-dire des enthalpies libres molaires partielles . Or puisqu'on considère l'ammoniac pur, les enthalpies libres molaires partielles sont égales aux enthalpies libres molaires : $G_{\text{solide}} = G_{\text{liquide}}$ soit $H_{\text{solide}} - T_{\text{fusion}} S_{\text{solide}} = H_{\text{liquide}} - T_{\text{fusion}} S_{\text{liquide}}$

On en déduit $H_{\text{solide}} - H_{\text{liquide}} = T_{\text{fusion}} (S_{\text{solide}} - S_{\text{liquide}})$ c'est-à-dire $\Delta_{\text{fusion}}H = T_{\text{fusion}} \Delta_{\text{fusion}}S$
Cette relation reste vérifiée pour les grandeurs standard :

$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_{\text{fus}}} \quad \boxed{\Delta_{\text{fus}}S^\circ = 31,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

■ Considérons toujours la réaction d'équation bilan $\text{NH}_3(\text{solide}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{liquide})$

On a $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ liquide}, T) - \mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ solide}, T)$ et d'autre part $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T) - T \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T)$

Les enthalpies et les entropies de réactions sont supposées indépendantes de la température, donc $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}})$ et $\Delta_{\text{fus}}S^\circ(T) \approx \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}})$ et $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) - T \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}})$

On en déduit

$$\mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ liquide}, T) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) - T \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}) - \mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ solide}, T)$$

Enfin, on a posé $\mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ solide}, T) = 0$,

$$\boxed{\mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ liquide}, T) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) - T \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}})}$$

On trouve donc bien une expression du type $\mu_{\text{liq}}^\circ(T) = a + bT$, avec

$$\boxed{a = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) \quad \text{et} \quad b = - \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}})}$$

$$\mu_{\text{liq}}^\circ(T) = 6,2 \cdot 10^3 - 31,6 T \text{ J mol}^{-1}$$

Q28.

i) En adoptant une démarche analogue, on obtient

$$\Delta_{\text{vap}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{T_{\text{vap}}}$$

$$\boxed{\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 97,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

ii) De même $\mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ vapeur}, T) = \Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_{\text{vap}}) - T \Delta_{\text{vap}}S^\circ(T_{\text{vap}}) - \mu^\circ(\text{NH}_3 \text{ liquide}, T)$

On a bien une expression du type $\mu_{\text{vap}}^\circ(T) = c + dT$, avec

$$\boxed{c = \Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_{\text{vap}}) + \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) \quad \text{et} \quad d = -(\Delta_{\text{vap}}S^\circ(T_{\text{vap}}) + \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}))}$$

$$\mu_{\text{vap}}^\circ(T) = 29,5 \cdot 10^3 - 128,7 T \text{ J mol}^{-1}$$

Q29. Pour un gaz parfait le potentiel chimique s'exprime selon :

$$\mu_{\text{vap}}(T, P) = \mu^{\text{GPPur}^\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \mu_{\text{vap}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Q30. En utilisant les formules semi-numériques précédentes, on obtient les valeurs

T	100	200	300	400
$\mu_{\text{liq}}^{\circ} (T) \text{ Jmol}^{-1}$	3040	-120	-3280	-06440
$\mu_{\text{vap}}^{\circ} (T) \text{ Jmol}^{-1}$	16630	3760	-9110	-21980

Voir le graphe en fin d'exercice

Q31. Au point triple il y a coexistence des trois phases liquide, solide et gaz.

La coexistence du liquide et du solide conduit à $\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{sol}}(T)$, soit en négligeant l'influence de la pression :

$$\mu^{\circ}_{\text{liq}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{sol}}(T) : 6,2 \cdot 10^3 - 31,6 T = 0 \quad , \text{ soit } T = 196 \text{ K}$$

La coexistence du liquide et de la vapeur conduit à $\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{vap}}(T)$, soit

$$\mu^{\circ}_{\text{liq}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{vap}}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) \quad , \text{ en prenant } T = 196 \text{ K} \quad , \text{ il vient } \mu^{\circ}_{\text{vap}}(196) = 4274,8 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\text{Et } -\mu^{\circ}_{\text{vap}}(T) = RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) \quad \text{d'où } P = P^{\circ} \exp(-2,62) \quad P = 0,076 \text{ bar}$$

