PC* 2022/ 2023
Bellevue

Devoir à rendre le 7 Novembre 2022

Exercice 1 :

Dans les années 1950, Eigen a développé la ***méthode de relaxation*** pour étudier des réactions en cinétique chimique. Cette méthode évite le mélange des réactifs avec précision en étudiant un système réactif déjà mélangé, à l'équilibre, puis légèrement écarté de sa position d'équilibre. Des techniques de spectrophotométrie ou de conductimétrie permettent de suivre le retour à l'équilibre du système chimique.

Modèle : Soit la réaction suivante capable de se relaxer, elle est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs dans le sens direct et dans le sens inverse

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C$$

On note les concentrations molaires des espèces A, et C respectivement :
a , b , c à l'équilibre
$(a-x_0)$, $(b-x_0)$, $(c+x_0)$ à l'instant t_0 où x_0 est la perturbation initiale
(a-x) , (b-x) , (c+x) à l'instant t où x est une petite perturbation

II1. Montrer que l'avancement volumique x vérifie l'équation différentielle $-\frac{dx}{dt} = x(k_1(a+b) + k_{-1})$ moyennant une approximation que l'on justifiera.

II2. On peut alors définir le temps de relaxation τ comme le temps au bout duquel $x = x_0/2$. Etablir l'expression de τ en fonction de a, b et des constantes de vitesse k_1 et k_{-1}.

II3. Application : Lors du retour à l'équilibre après variation de température sous illumination par un laser, le temps de relaxation τ à 298 K de la réaction

$$I^-_{(aq)} + I_{2\,(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I_3^-{}_{(aq)}$$

dépend des concentrations molaires des ions iodure et du diiode.
Dans le tableau suivant, qui regroupe des résultats expérimentaux, $[I^-]$ et $[I_2]$ sont les concentrations molaires à l'équilibre :

$[I^-]$ $(10^{-3}$ molL$^{-1})$	$[I_2]$ $(10^{-3}$ molL$^{-1})$	τ (ns)
0,57	0,36	70,7
1,58	0,24	47,2
2,39	0,39	39,0
2,68	0,16	37,9
3,45	0,14	32,4

Proposer une méthode permettant de déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} que l'on calculera.

Exercice 2 : ***Thermodynamique de quelques réactions de dissociation d'acides dans l'eau***

A - Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions

Dans le *Journal of Chemical Education* (vol. 48, mai 1971), G.V. Calder et T.J. Barton ont rassemblé quelques valeurs de grandeurs thermodynamiques relatives à la dissociation de certains acides dans l'eau.

Tableau 1 : valeurs relatives à $AH(aq) + H_2O = H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ (à 25 °C)					
acide *AH*	pK_a	$\Delta_r G°$ ($kJ.mol^{-1}$)	$\Delta_r H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	$T\Delta_r S°$ ($kJ.mol^{-1}$)	$\Delta_r S°$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
CH_3COOH	4,76	27	– 0,4	– 28	– 94
$Cl\ CH_2COOH$	2,86	16	– 4,6	– 21	– 70
Cl_3CCOOH	0,65	à calculer	6,3	à calculer	à calculer

A.1) À l'aide des valeurs du tableau 1, donner avec deux chiffres significatifs les valeurs de $\Delta_r G°$, $T\Delta_r S°$ et $\Delta_r S°$ à 25 °C pour l'acide trichloroacétique.

A.2) Pour les acides acétique et 2-chloroacétique, comparer les contributions relatives de $\Delta_r H°$ et $T\Delta_r S°$ dans le calcul du pK_a à 25 °C.

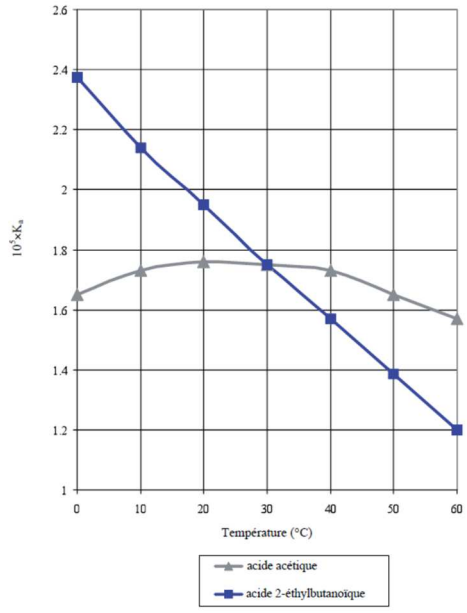
B - Influence de la température

B.1) Parmi les trois valeurs de pK_a du tableau 1, laquelle dépend le plus de la température ? Calculer sa variation ΔpK_a pour une élévation de température de 1,0 °C, et en déduire le nombre de décimales que l'on peut afficher pour une valeur de pK_a lorsque la température est donnée au degré près.
La figure 4 ci-dessous présente l'évolution de la constante d'acidité en fonction de la température pour l'acide acétique et pour l'acide 2-éthylbutanoïque.

B.2) Chacune des courbes tracées sur la figure 4 délimite deux domaines du plan. Quelle nouvelle ordonnée peut-on placer sur le graphe pour que ces domaines correspondent à des domaines de prédominance ? En utilisant un raisonnement mettant en jeu l'affinité chimique, placer les espèces correspondantes dans les différents domaines du plan.

B.3) Montrer que les deux propositions « $\Delta_r C_p°$ est nulle » et « $\Delta_r G°$ est une fonction affine de la température » sont équivalentes.

B.4) Montrer que l'étude en température, illustrée à la figure 4, ne suit pas en toute rigueur, l'approximation d'Ellingham.



C.Les oxoacides

Nous vous proposons de découvrir la spécificité des oxoacides par rapport aux autres acides, et de retrouver la relation entre leur structure et leur acidité (pK_A). Lorsque le pK_A d'un oxoacide HA sera mentionné, il est sous-entendu qu'il s'agira du pK_A du couple acide/base HA/A^-.

1. Proposer une interprétation pour l'évolution des pK_A dans la série suivante : $HClO$, $HClO_2$ et $HClO_3$ (Tableau (1)).

2.Pour la série de la question (1), écrire chacun des acides en utilisant la formule générale des oxoacides suivante : $X(O)_n(OH)_p$, avec X = Cl.

2a. En déduire une équation linéaire approximative qui permet de retrouver leur pK_A . Déterminer le pK_A de $HClO_4$.

2b.Un écart entre la valeur estimée par la relation approximative établie en (2a) et la valeur expérimentale est observé car l'acidité est modulée par l'atome X. Proposer une explication à cette différence dans le cas des acides chlorique et iodique .

Acide	Nom	pK_{A1}	pK_{A2}	pK_{A3}
HNO_3	acide nitrique	−1,4		
HF	acide fluorhydrique	3,2		
HCl	acide chlorhydrique	−7		
HClO	acide hypochloreux	7,5		
$HClO_2$	acide chloreux	2,0		
$HClO_3$	acide chlorique	−2,7		
$HClO_4$	acide perchlorique	…		
HIO_3	acide iodique	0,8		
H_2CO_3	acide carbonique	3,9	10,3	
H_3BO_3	acide borique	9,2	12,7	13,8
H_2SO_3	acide sulfureux	1,8	7,2	
H_2SO_4	acide sulfurique	−2	2	
H_3PO_4	acide phosphorique	2,1	7,2	12,4
H_3PO_3	acide phosphoreux	2,0	6,7	
H_3AsO_4	acide arsénique	2,2	7,0	11,5
H_4SiO_4	acide orthosilicique	…	…	…

Tableau 1 : Valeurs de pK_A pour différents acides.

3. pK_A et structure

3a. Ecrire l'équation de la réaction (E1) de dissociation d'un oxoacide en solution aqueuse, traduisant la première acidité. Par souci de simplification, il sera noté HA_{aq}. Etablir l'expression de l'enthalpie de cette réaction en fonction des données thermodynamiques suivantes :

- enthalpies de solvatation $\Delta H°_S$ de HA_{gaz} et des ions H^+ et A^- à l'état gazeux ;
- affinités électroniques A_E que l'on précisera ;
- énergies d'ionisation E_i que l'on précisera ;
- énergie de liaison D que l'on précisera.

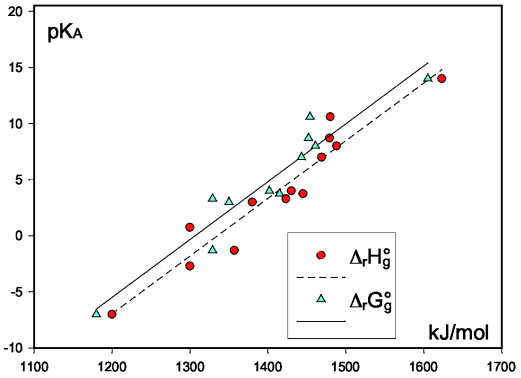
On dessinera le cycle thermodynamique utilisé pour cette étude en précisant la nature et l'état physique des espèces impliquées.

3b.Montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA peut s'écrire sous la forme : $pK_{A1} = a + b\,(D_{HA} - AE(A) - T\Delta_rS°)$

où a et b désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides et où $\Delta_rS°$ désigne l'entropie standard de la réaction de dissociation de l'oxoacide HA et T la température absolue. Expliciter les approximations effectuées, et donner les expressions de a et b en fonction des données.

3c.Ecrire l'équation de la réaction (E2) qui traduit la première acidité de HA en phase gazeuse. Pour la famille des oxoacides, à T fixée, les représentations de pK_A en fonction des enthalpies libres standard $\Delta_r G°_g$ et des enthalpies standard $\Delta_r H°_g$ de cette réaction prennent la forme de deux droites parallèles (Figure (1)). Déduire une propriété du terme entropique pour la réaction traduisant l'acidité de HA en phase gazeuse pour la famille des oxoacides représentés.

Figure 1 : pK_A en solution aqueuse en fonction de $\Delta_r H°_g$ et $\Delta_r G°_g$ de quelques oxoacides.



3d.On admet que cette propriété est encore conservée en phase aqueuse pour l'étude qui est conduite. En outre, en admettant que la rupture homolytique d'une liaison ne dépend quasiment que de la nature des atomes de la liaison et pas des voisins, montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA se met sous la forme : pK_{A1} = a' + b'AE(A), où a' et b' désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides. Donner les expressions de a' et b'.