

PC* 2022/ 2023

Bellevue

Devoir de chimie à rendre le 7 Novembre
Eléments de correction

Exercice 1

Avant tout il est nécessaire de bien comprendre l'exercice « S'approprier- Analyser »

■ On part d'un système à l'équilibre pour lequel les concentrations des espèces sont respectivement a, b et c. L'équilibre étant réalisé, **la LAM** s'applique à savoir $K^\circ = \frac{c}{ab}$

et d'après le **cours de cinétique** on a $K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$

■ A partir de cet état d'équilibre, on impose une perturbation à t_0 : le système n'est plus alors à l'équilibre .

► en particulier, la LAM ne s'applique plus : $\frac{c+x_0}{(a+x_0)(b+x_0)} \neq K^\circ$.

Le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre . C'est pendant cette évolution (cad pour $t > t_0$) que l'on s'intéresse à la cinétique

Synthèse :

	A	B	C	
Equilibre	a	b	c	$K^\circ = \frac{c}{ab} = \frac{k_1}{k_{-1}}$
Perturbation, t_0	a-x ₀	b-x ₀	c+x ₀	$\frac{c+x_0}{(a+x_0)(b+x_0)} \neq K^\circ$
Evolution A un instant t	a-x	b-x	c+x	

■ Pour établir l'équation **différentielle vérifiée par x**, on utilise la méthode générale, à savoir

1) expression de la vitesse de la réaction d'après la définition .

2) expression de la vitesse d'après les hypothèses sur les ordres

L'identification de ces deux expressions de v conduira à l'équation différentielle cherchée

Par définition, $v = -\frac{d[A]}{dt}$ ou $v = -\frac{d[B]}{dt}$ ou $v = +\frac{d[C]}{dt}$

Par ailleurs les réactions directe et inverse sont supposées d'ordre 1 par rapport à chaque réactif ; on a alors

$$\frac{d[C]}{dt} = v_{directe} - v_{inverse} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

On introduit la variable x : $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b+x) - k_{-1}(c+x)$

Soit $\frac{dx}{dt} = k_1ab - k_{-1}c - x[k_1(a+b) + k_{-1}] - k_1x^2$

En utilisant la condition à l'équilibre $k_1ab = k_{-1}c$, $\frac{dx}{dt} = -x[k_1(a+b) + k_{-1}] - k_1x^2$

Pour retrouver l'expression de l'énoncé, on fait **l'approximation x² négligeable**, ce qui est compatible avec x petit .

Conclusion $-\frac{dx}{dt} \approx x[k_1(a+b) + k_{-1}]$

2. l'équation différentielle précédente est une équation du 1^{er} ordre sans second membre, de la forme $\frac{dx}{dt} + kx = 0$ avec $k = k_1(a+b) + k_{-1}$ d'où l'expression générale de la solution :

$$x = A \exp(-kt)$$

La constante A est déterminée à partir des conditions initiales : à $t = t_0$, $x = x_0$; soit $x_0 = A \exp(-kt_0)$ ou $A = x_0 \exp(+kt_0)$

Conclusion

$$\boxed{x = x_0 \exp[-k(t-t_0)]}$$

Expression du temps de relaxation : il vérifie $x_0/2 = x_0 \exp[-k(t_{rel}-t_0)]$

On en déduit $t_{rel} - t_0 = \frac{\ln 2}{k}$ ou $t_{rel} - t_0 = \frac{\ln 2}{k_1(a+b)+k_{-1}}$

►► En fait le temps de relaxation est la **durée après t_0** nécessaire pour diviser les concentrations par 2 : $\tau = t_{rel} - t_0$ alors on a simplement

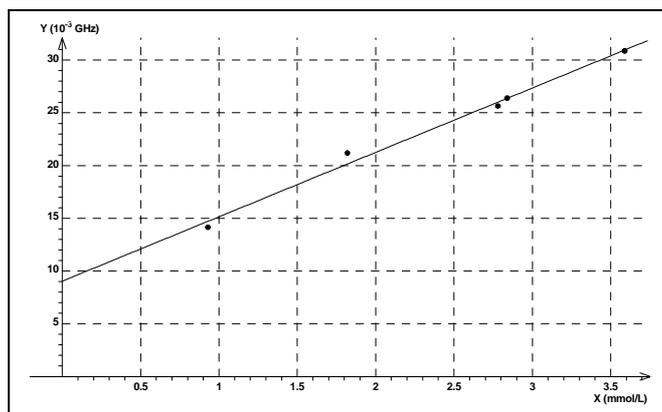
$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1(a+b) + k_{-1}}$$

I3. L'expression précédente de τ conduit à $\frac{1}{\tau} = \frac{k_1}{\ln 2} (a+b) + \frac{k_{-1}}{\ln 2}$

Autrement dit $1/\tau$ est une fonction affine de $(a+b)$: **coefficient directeur $k_1/\ln 2$** et **ordonnée à l'origine $k_{-1}/\ln 2$**

Application : A partir des valeurs fournies

a	b	τ	a+b	$1/\tau$
mol/L	mol/L	ns	mmol/L	s^{-1}
0.00057	0.00036	70.70	0.9300	$14.14 \cdot 10^6$
0.00158	0.00024	47.20	1.820	$21.19 \cdot 10^6$
0.00239	0.00039	39.00	2.780	$25.64 \cdot 10^6$
0.00268	0.00016	37.90	2.840	$26.39 \cdot 10^6$
0.00345	0.00014	32.40	3.590	$30.86 \cdot 10^6$



On observe bien une droite ,
Coefficient directeur 6,104
Ordonnée à l'origine $9,04 \cdot 10^6$

$$k_1 = 4,23 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 6,27 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Exercice 2 : (Centrale PC 2010 + XPC 2013)

IIA1. La réaction considérée est la réaction de solvolysé acide de AH. Par définition, sa constante d'équilibre est la constante d'acidité K_a ; par conséquent

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_a^\circ(T) \quad \text{ou} \quad \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(10^{-pK_a})$$

A.N. $\Delta_r G^\circ(298K) = 3,7 \text{ kJmol}^{-1}$

Par ailleurs $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

On en déduit $T \Delta_r S^\circ = 2,6 \text{ kJmol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 8,7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

IIA2. Pour l'acide éthanoïque, on a $\Delta_r H^\circ = -0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T \Delta_r S^\circ = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$: on peut faire l'approximation

$$\Delta_r H^\circ \ll T \Delta_r S^\circ, \text{ d'où } \Delta_r G^\circ \approx -T \Delta_r S^\circ$$

Pour l'acide éthanoïque, c'est le terme entropique qui a la plus grande contribution.

Pour l'acide 2-chloroacétique, on a $\Delta_r H^\circ = -4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T \Delta_r S^\circ = -21 \text{ kJ mol}^{-1}$: on a toujours une plus grande contribution du terme entropique mais elle n'est pas aussi marquée.

IIB. La dépendance en température est exprimée par la relation de Van't Hoff

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

Et $pK_a = -\log K_a = -\frac{\ln K_a}{\ln 10}$: $\frac{dpK_a}{dT} = -\frac{1}{\ln 10} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Ainsi la valeur de pK_a dépend d'autant plus de T que la valeur **absolue** de $\Delta_r H^\circ$ est élevée.

C'est la valeur du K_{a3} associée à Cl_3CCOOH qui dépend le plus de la température.

Par intégration de l'expression précédente

$$pK_a(T+1) - pK_a(T) = -\frac{1}{\ln 10} \int_T^{T+1} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Dans l'intervalle de Température considéré on peut considérer que $\Delta_r H^\circ$ ne varie pas, d'où

$$pK_a(T+1) - pK_a(T) = \frac{1}{\ln 10} \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_T^{T+1} \quad pK_a(T+1) - pK_a(T) = \frac{1}{\ln 10} \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T(T+1)} \right]$$

A.N. $pK_a(T+1) - pK_a(T) = 5,8 \cdot 10^{-7} * \Delta_r H^\circ$, $pK_a(T+1) - pK_a(T) = 0,004$

Pour avoir 3 décimales il faudrait donc pouvoir différencier précisément T et T+1 ; si ce n'est pas le cas, on ne peut donner que 2 décimales.

IIB2. On pose $Y = Q_r$ de la réaction de solvolysé acide $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Pour un système contenant les espèces AH et A^- , l'enthalpie libre de réaction s'exprime selon

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = -RT \ln K_a^\circ + RT \ln Y = RT \ln (Y / K_a^\circ)$$

A une température donnée, si $Y > K_a^\circ$, alors $\Delta_r G > 0$: le système évolue dans le sens de formation de l'acide AH :

AH est l'espèce dominante au dessus de la courbe

$Y = Q_r$ est la grandeur qu'il faudrait ajouter en ordonnée.

IIB3. On a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

$\Delta_r G^\circ$ fonction affine de T équivalent à $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ indépendants de T

Or $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum \nu_i C_{pi}^\circ$ ou $\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T1) = \int \sum \nu_i C_{pi}^\circ dT$

Si la valeur de $\sum v_i C_{pi}^\circ$ est pratiquement nulle, on pourra considérer que la valeur de l'intégrale est négligeable devant $\Delta_r H^\circ(T_1)$ et alors $\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_1)$: $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T.

IIB4. On a $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_a^\circ$

Supposons que l'approximation d'Ellingham est vérifiée : $\Delta_r G^\circ(T) = A + B T$

$$\text{D'où } \ln K_a^\circ = -\frac{A}{RT} - \frac{B}{R} ; \quad \frac{d \ln K_a^\circ}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

Quelle que soit la température, $\frac{d \ln K_a^\circ}{dT}$ doit avoir le signe de A ; autrement dit quelle que soit la température, la pente de la tangente doit avoir le même signe.

La fonction $\ln K_a^\circ$ et donc K_a° doit donc être monotone croissante ou monotone décroissante.

Ceci est bien vérifié pour l'acide 2-éthylbutanoïque mais pas pour l'acide éthanoïque (fonction d'abord croissante puis décroissante)

L'acide éthanoïque ne suit pas l'approximation d'Ellingham

C Les oxoacides

I. De l'exemple à la définition

1a. Le modèle de Lewis est le premier modèle permettant d'interpréter la formation des liaisons à l'intérieur d'un édifice polyatomique : une liaison résulte de la mise en commun de deux électrons de valence. Une structure de Lewis précise la répartition des doublets électroniques à l'intérieur d'une molécule pour que soient satisfaites les règles de stabilité (règle du duet pour H, règle de l'octet pour les éléments de la deuxième période, possibilité d'hypervalence pour les éléments de la troisième période).

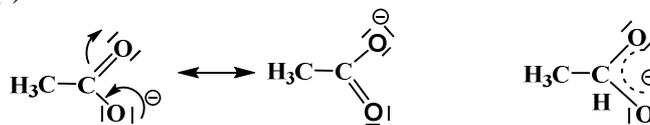
La géométrie autour d'un atome est prévue par le modèle VSEPR ; elle se déduit de sa structure VSEPR $AX_n E_p$ (justification attendue)

Enfin, un H à caractère acide doit être lié à un élément électronégatif, en général l'oxygène.

	HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄
Nombre d'électrons de valence, Nombre de doublets	1 + 5 + 3*6 = 24 24/2 = 12	2*1 + 4 + 3*6 24/2 = 12	2*1 + 6 + 4*6 = 32 32/2 = 16
Structure de Lewis			
Structure VSEPR Pour l'atome central	AX₃	AX₃	AX₄
Géométrie autour de l'atome central	Triangulaire plane	Triangulaire plane	Tétraédrique

1b. $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 < pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = 16.$

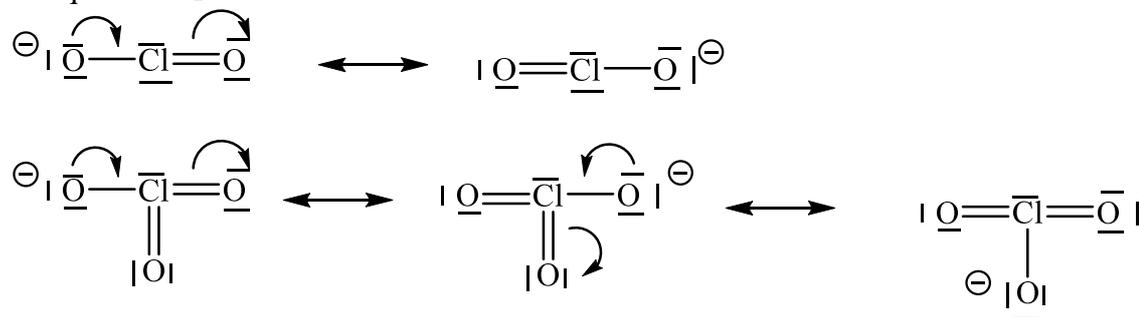
La plus grande acidité de l'acide éthanoïque peut s'expliquer par la stabilisation de la base conjuguée ; le principal facteur de stabilisation étant l'existence de formes mésomères, c'est à dire la possibilité de délocalisation de la charge (-).



1c. Conformément à ce qui précède la diminution du pKa de HClO à HClO₃ est lié à la stabilisation de la base conjuguée .

Les ions ClO₂⁻ et ClO₃⁻ donnent lieu à ces formes mésomères , l'ion ClO⁻ non : la force acide de HClO est plus faible que celle de HClO₂ ou HClO₃.

Pour ClO₃⁻ la délocalisation de la charge (-) est plus importante que pour ClO₂⁻ : HClO₃ est un acide plus fort que HClO₂



2. On trace les variations de pKa en fonction de n :

	Formule	n	pka
HClO	Cl(OH) ₁	0	7,5
HClO ₂	Cl(O) ₁ (OH) ₁	1	2,0
HClO ₃	Cl(O) ₂ (OH) ₁	2	- 2,7
HClO ₄	Cl(O) ₃ (OH) ₁	3	?

On observe une variation linéaire (affine !) que l'on peut modéliser par $pKa = 7,5 - 5,1 * n$

D'après ce modèle , on prévoit pour l'acide perchlorique (n = 3) **pKa = - 7,8**

2b. L'acidité peut être liée à la facilité avec laquelle la liaison O- H se rompt , cette facilité est elle même liée au pourcentage de caractère ionique de la liaison , soit à la polarisation de la liaison .

Cette polarisation est d'autant plus forte que l'élément X présente des effets inductifs attracteurs (-I) , c'est-à-dire que X est plus électronégatif .

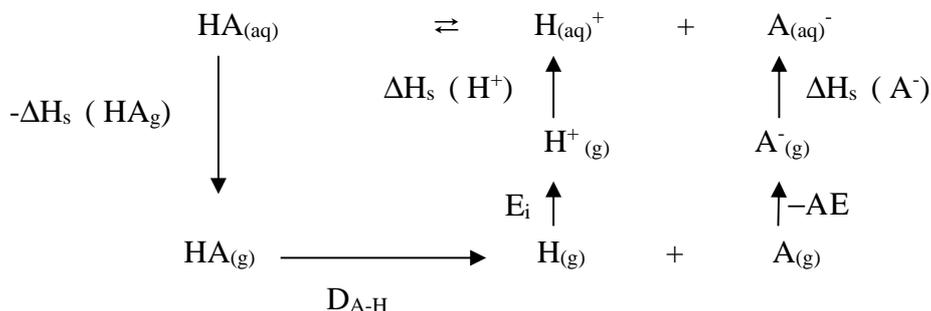
Ainsi Cl étant plus électronégatif que I , les acides chloriques sont plus forts que les acides iodiques . (pKa plus faibles pour les acides chloriques)

3. pKa et structure

3a. la réaction demandée n'est autre que la réaction de solvolysse acide , la seule question que l'on peut se poser est celle de l'utilisation de H₃O⁺ ou de H⁺_(aq) ; compte tenu des données de l'énoncé , on privilégie H_(aq)⁺ :



Cette réaction peut être décomposée selon le cycle :



E_i : énergie d'ionisation de l'hydrogène AE : affinité électronique de A

D : énergie de dissociation de la liaison A-H, c'est-à-dire plus précisément dans le cas des oxoacides de la liaison **O-H**

On obtient alors : $\Delta_r H^\circ = -\Delta H_s(\text{HA}_g) + D_{\text{A-H}} + E_i + \Delta H_s(\text{H}^+) - AE + \Delta H_s(\text{A}^-)$

3b. Par définition la constante d'acidité d'un couple acide-base AH / A^- est la constante d'équilibre de la réaction de solvolysé acide écrite ci-dessus.

Par ailleurs, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ et $\text{pKa}1 = -\log \text{Ka}1$

Soit $(\ln 10)\text{pKa}1 = \Delta_r G^\circ / RT = (\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ) / RT$

$$(\ln 10)\text{pKa}1 = [-\Delta H_s(\text{HA}_g) + D_{\text{A-H}} + E_i + \Delta H_s(\text{H}^+) - AE + \Delta H_s(\text{A}^-) - T \Delta_r S^\circ] / RT$$

$$\boxed{(\ln 10)\text{pKa}1 = [-\Delta H_s(\text{HA}_g) + E_i + \Delta H_s(\text{H}^+) + \Delta H_s(\text{A}^-)] / RT + [D_{\text{A-H}} - AE - T \Delta_r S^\circ] / RT}$$

Pour retrouver l'expression donnée dans l'énoncé, on pose

$$\boxed{\begin{aligned} a &= [-\Delta H_s(\text{HA}_g) + E_i + \Delta H_s(\text{H}^+) + \Delta H_s(\text{A}^-)] / (RT \ln 10) \\ b &= 1 / (RT \ln 10) \end{aligned}}$$

► la condition "a indépendant de la famille des oxoacides" nécessite de supposer que

$[-\Delta H_s(\text{HA}_g) + \Delta H_s(\text{H}^+) + \Delta H_s(\text{A}^-)]$ est indépendant de la famille.

3c. En phase gazeuse, on obtient $\text{HA}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{(g)}^+ + \text{A}_{(g)}^-$

L'observation d'une même évolution de pKa avec $\Delta_r H_g^\circ$ et avec $\Delta_r G_g^\circ$ ($\Delta_r H_g^\circ - T \Delta_r S_g^\circ$) montre que le terme entropique ne varie pas d'un acide à l'autre.

3d. Compte tenu des indications, on peut considérer que

D_{AH} n'est pas modifié d'un oxoacide à l'autre

le terme en $-T \Delta_r S^\circ$ n'est pas modifié d'un acide à l'autre.

Autrement dit ces deux grandeurs sont des constantes, on peut alors recréer l'expression précédente selon

$$\boxed{(\ln 10)\text{pKa}1 = \underbrace{[-\Delta H_s(\text{HA}_g) + E_i + \Delta H_s(\text{H}^+) + \Delta H_s(\text{A}^-)] / RT + [D_{\text{A-H}} - T \Delta_r S^\circ] / RT - AE / RT}$$

Constante

Soit $\text{pKa}1 = a' + b' AE(\text{A})$ avec

Ainsi $b' = -b$ et $a' = a + (D_{\text{AH}} - T \Delta_r S^\circ) / [RT \ln(10)]$