

PC\* 2024 / 2025

Belleuve

## Devoir 3 à rendre le 13 Novembre

**Question 1** : pour un acte élémentaire d'ordre 1, établir la relation entre l'énergie d'activation  $E_a$  et l'enthalpie d'activation  $\Delta_r H^\ddagger$ .

**Exercice 2 :**

En phase gazeuse, le fluorure d'hydrogène HF existe en partie sous forme d'assemblage supramoléculaire, noté  $(HF)_n$ . L'étude porte sur l'évolution d'un système dans un récipient fermé ne renfermant initialement que l'assemblage  $(HF)_n$ . La dissociation de cet assemblage est modélisée par la réaction d'équation  $(HF)_n = n HF$ .

La mesure, à une température de 298 K et à la pression  $P = 1$  bar, de la densité du mélange réactionnel gazeux conduit aux résultats suivants

— valeur initiale de la densité :  $d_i = 4,14$  ;

— valeur finale de la densité :  $d_f = 2,07$ .

**Q 16.** Évaluer la masse molaire de l'air. Établir la relation entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la masse molaire de l'air dans le cadre du modèle des gaz parfaits.

**Q 17.** Déduire de ces résultats la valeur du nombre  $n$  de molécules de fluorure d'hydrogène HF dans l'assemblage  $(HF)_n$ .

**Q 18.** Déterminer la valeur du taux de dissociation de l'assemblage  $(HF)_n$  sous 1 bar et à 298 K et de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de cet édifice à cette température.

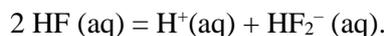
**Q 19.** Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation sous 1 bar si on augmente la température.

Justifier précisément.

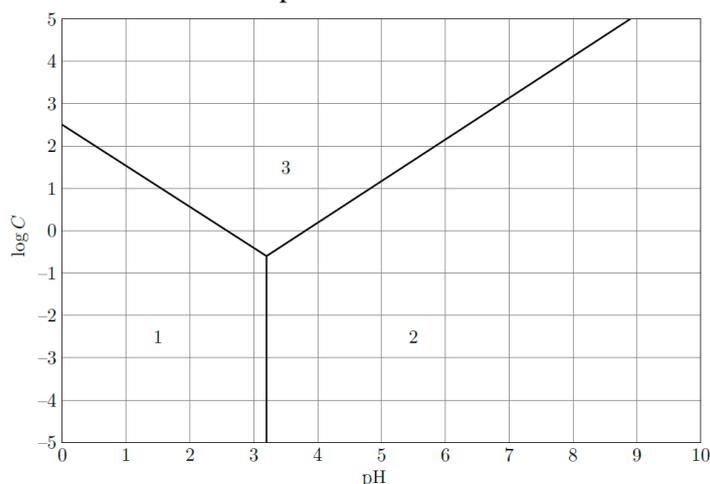
**Q 20.** Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation à 298 K si on augmente la pression. Justifier précisément.

**I.E.2) Équilibre en solution aqueuse**

En solution aqueuse, l'acide fluorhydrique est un acide faible. Par ailleurs, il est susceptible d'interagir avec l'ion fluorure pour former l'ion  $HF_2^-$ . Il est donc à la fois donneur et accepteur d'ions fluorure, cette propriété est modélisée par la réaction d'équation :



Un diagramme de prédominance des espèces fluorées est représenté figure 6. La grandeur  $C$  représente la concentration totale en élément fluor ( $C$  est exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Sur une frontière séparant deux domaines, la concentration en élément fluor est la même pour chacune des deux espèces.



**Figure 6** Diagramme de prédominance des espèces fluorées en solution aqueuse à 298 K

**Q 21.** Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple  $HF/F^-$  en explicitant la méthode suivie.

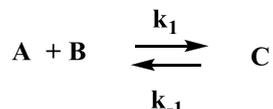
**Q 22.** Déterminer, à partir de ce diagramme, la constante d'équilibre de la réaction modélisant les propriétés de donneur et d'accepteur d'ions fluorure de l'acide fluorhydrique.

**Q 23.** Retrouver par un raisonnement théorique, l'équation de la frontière entre les domaines 2 et 3.

**Exercice 3 :**

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

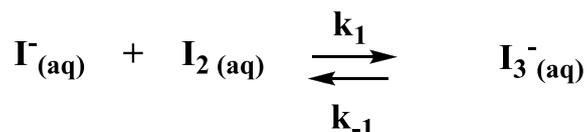


On note les concentrations molaires des espèces A, B et C respectivement :  $a$ ,  $b$ ,  $c$  à l'équilibre ( $a-x_0$ ), ( $b-x_0$ ), ( $c+x_0$ ) à l'instant  $t_0$  où  $x_0$  est la perturbation initiale, ( $a-x$ ), ( $b-x$ ), ( $c+x$ ) à l'instant  $t$  où  $x$  est une petite perturbation

**I1.** Montrer que l'équation de vitesse peut s'écrire :  $-\frac{dx}{dt} = x(k_1(a+b) + k_{-1})$  moyennant une approximation que l'on justifiera.

**I2.** On peut alors définir le temps de relaxation  $\tau$  comme le temps au bout duquel  $x = x_0/2$ . Etablir l'expression de  $\tau$  en fonction de  $a$ ,  $b$  et des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

**I3.** Application : Lors du retour à l'équilibre après variation de température sous illumination par un laser, le temps de relaxation  $\tau$  à 298 K de la réaction



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 :

$[I^-]$ ( $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ )	$[I_2]$ ( $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ )	$\tau$ (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.