

Bellevue

Question 1 : Il s'agit d'établir un lien entre les deux expressions de la constante de vitesse

- expression donnée par la relation empirique d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/RT)$ (E1)

- expression établie dans le cadre du modèle de l'état de transition : $k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$ (E2)

A partir de l'expression (E1) : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ et

A partir de l'expression (E2) : $\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT} = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$

La dérivation par rapport à la température, en supposant $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$ indépendants de T, conduit à

$$(E1) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$(E2) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2}$$

Par identification : $\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2}$

soit

$$\boxed{E_a = RT + \Delta_r H^\ddagger}$$

Exercice 1 : (Centrale, PC, 2021)

Q16. L'air peut être assimilé à un mélange de O₂ (20%) et N₂(80%), alors

$$M_{\text{air}} = 0,20M(\text{O}_2) + 0,80 M(\text{N}_2)$$

$$\boxed{M_{\text{Air}} = 28,8 \text{ gmol}^{-1} \approx 29 \text{ gmol}^{-1}}$$

Pour un gaz, la densité est définie **par rapport à l'air** :

$$\text{densité} = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}} = \frac{M}{M_{\text{air}}}$$

Masse volumique du gaz : masse d'un volume de gaz V pris dans des conditions de température et de pression fixées P et T

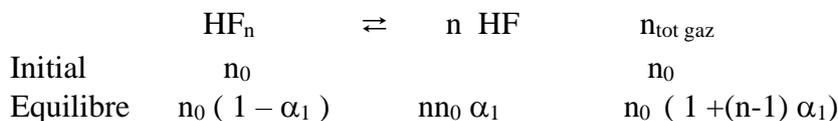
Masse volumique de l'air : masse du même volume V d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

L'hypothèse de gaz parfait permet d'écrire : $PV = n_{\text{air}} RT = (m_{\text{air}}/M_{\text{air}}) RT$

et $PV = n_{\text{gaz}} RT = (m_{\text{gaz}}/M_{\text{gaz}}) RT$, d'où l'expression ci-dessus

Soit $\boxed{d = \frac{M}{29} \text{ avec } M \text{ exprimée en } \text{gmol}^{-1}}$

Q17. On note n₀ la quantité de matière initiale de l'assemblage (HF)_n. Le bilan de matière à l'équilibre en fonction de α₁ et de n₀ s'écrit



Expression de la densité dans l'état initial et dans l'état d'équilibre

A l'état initial, HF_n est le seul gaz présent : $d_i = \frac{M(\text{HF}_n)}{29} = n \frac{M(\text{HF})}{29}$: on peut déterminer n : $\boxed{n = 6}$

A l'état d'équilibre, le système est constitué d'un mélange de gaz : $d_f = \frac{M_f}{29}$ avec M_f : masse molaire du mélange.

De la même façon que la masse molaire de l'air s'exprime selon $M = x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}$, la masse molaire d'un mélange s'exprime selon $M = \sum x_i M_i$; x_i : fraction molaire du constituant i, M_i sa masse molaire.

$$M_f = \frac{n n_0 \alpha_1}{n_0 (1 + (n-1) \alpha_1)} M(\text{HF}) + \frac{n_0 (1 - \alpha_1)}{n_0 (1 + (n-1) \alpha_1)} M(\text{HF}_n) = \frac{n n_0 \alpha_1}{n_0 (1 + (n-1) \alpha_1)} M(\text{HF}) + \frac{n n_0 (1 - \alpha_1)}{n_0 (1 + (n-1) \alpha_1)} M(\text{HF}_n)$$

$$\boxed{d_f = \frac{n}{(1 + (n-1) \alpha_1)} M(\text{HF})}$$

A.N.

$$\boxed{\alpha_1 = 0,20}$$

Constante d'équilibre K° .

Elle est définie par $K^\circ = Q_{\text{req}}$ et $Q_r = \frac{(a(\text{HF}))^n}{a(\text{HF}_n)} = \frac{P_{\text{HF}}^6}{P_{\text{HF}_6} P^5} = \frac{(6n_0\alpha)^6}{(n_0(1-\alpha))(n_0(1+5\alpha))^5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^5$

Soit $K^\circ = \frac{(6\alpha_1)^6}{(1-\alpha_1)(1+5\alpha_1)^5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^5$ A.N. $K^\circ = 0,122$

Q19. La réponse à cette question est liée à la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ et suppose de connaître le signe de l'enthalpie de réaction.

Or la cohésion de l'assemblage $(\text{HF})_6$ est assurée par des liaisons H et cette enthalpie de réaction peut s'exprimer selon

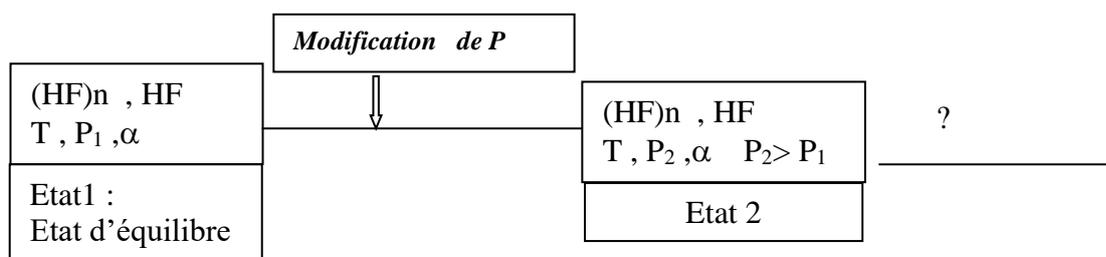
$\Delta_r H^\circ = 6 \Delta_{\text{diss}} H^\circ$ où $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ est l'énergie d'une liaison hydrogène

Or $\Delta_{\text{diss}} H^\circ > 0$ et donc $\Delta_r H^\circ > 0$: la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température ; en d'autres termes :

Si on augmente la température , le taux de dissociation augmente .

Q20. L'influence de la pression ne peut être analysée qu'à partir de l'expression du quotient réactionnel et par ailleurs la question est « justifier précisément » : un raisonnement analogue à celui du cours est attendu

....



Condition d'évolution : $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$ et $Q_r = \frac{(6\alpha)^6}{(1-\alpha)(1+\alpha)^5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^5$

D'autre part , $K^\circ = Q_{r1}$

D'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}}\right) = 5 RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2}\right)$

Ainsi pour $P_2 > P_1$: $\Delta_r G_2 > 0$ et le système évolue dans le sens $d\xi < 0$.

En d'autres termes ,

Si on augmente la pression à T fixée le taux de dissociation diminue

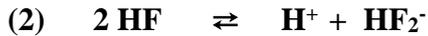
Extrait du rapport Centrale PC 2021

Q16. Une majorité de candidats connaît la composition molaire moyenne de l'air et sait l'exploiter correctement pour évaluer Mair. Quelques mélanges fantaisistes sont toutefois proposés. Des confusions entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la densité d'un liquide par rapport à l'eau sont rencontrées. Certains raisonnements n'aboutissent pas, les candidats oubliant de considérer que la masse volumique du gaz et de l'air sont mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

Q17. Trop souvent, les candidats se contentent de calculer le rapport entre la densité initiale et la densité finale du mélange pour calculer n . Ce raisonnement est faux, dans la mesure où l'assemblage $(\text{HF})_n$ n'est pas totalement dissocié dans l'état final. Le calcul de la densité finale doit tenir compte des proportions de l'assemblage $(\text{HF})_n$ et de HF dans le mélange gazeux.

Q18. Les réponses à cette question sont majoritairement fausses. Le bilan de matière est rarement effectué, le taux de dissociation de $(\text{HF})_n$ est parfois confondu avec la fraction molaire de HF. L'expression littérale de la constante d'équilibre est souvent erronée.

Q21. Compte tenu des indications de l'énoncé, les réactions susceptibles de se produire dans une solution d'acide fluorhydrique sont :



Les espèces contenant du fluor peuvent être classées en deux groupes :

-celles ne contenant qu'un atome de fluor : HF et F⁻

-celle contenant 2 atomes de fluor : HF₂⁻

La concentration totale **en fluor**, s'exprime alors selon $C = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2 [\text{HF}_2^-]$

Qualitativement, lorsque la quantité totale en fluor (C) augmente, on peut prévoir que la quantité de HF₂⁻ augmente : le domaine 3 est associé à l'espèce HF₂⁻.

Par ailleurs, les domaines 1 et 2 se différencient par la valeur du pH et donc le caractère acide-base des espèces : à pH élevé on trouve majoritairement l'espèce basique.

Conclusion **1 : HF 2 : F⁻ 3 : HF₂⁻**

D'autre part le pK_a s'identifie au pH tel que [HF] = [F⁻], c'est-à-dire au pH de la frontière entre les domaines 1 et 2.

Ainsi **pK_a = 3,2**

Q22. On considère la réaction $2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$.

Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$

On s'intéresse alors à la frontière entre les espèces HF et HF₂⁻, c'est-à-dire la frontière entre les domaines 1 et 3.

Sur cette frontière, d'après les conventions imposées, on a $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}]$

D'où $C = 4 [\text{HF}_2^-] + [\text{F}^-] = 2 [\text{HF}] + [\text{F}^-]$ et $K^\circ = \frac{[\text{HF}][\text{H}^+]}{2[\text{HF}]^2} = \frac{[\text{H}^+]}{2[\text{HF}]}$

Or dans le domaine 1 [F⁻] << [HF] : $C \approx 2 [\text{HF}]$

On en déduit $\log K^\circ = \log ([\text{H}^+]) - \log (2[\text{HF}]) = \log ([\text{H}^+]) - \log C$

L'équation de la frontière s'écrit : $\log C = -\text{pH} - \log K^\circ$

$-\log K^\circ$ s'identifie à l'ordonnée à l'origine de la droite frontière entre les domaines 1 et 3

$$\boxed{\log K^\circ = -2,5 \quad \text{et} \quad K^\circ = 10^{-2,5} = 3,2 \cdot 10^{-3}}$$

Q23. En adoptant une démarche analogue à celle de la question précédente, on obtient

Convention à la frontière : $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{F}^-]$

$C = [\text{HF}] + 4 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}] + 2 [\text{F}^-]$

Or $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$ et $K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]}$ d'où $[\text{HF}_2^-] = \frac{K^\circ [\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]} = \frac{K^\circ}{[\text{H}^+]} \left(\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_a} \right)^2 = \frac{K^\circ}{K_a^2} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$

Soit $\frac{[\text{F}^-]}{2} = \frac{K^\circ}{K_a^2} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$ ou $2[\text{F}^-] = \frac{K_a^2}{K^\circ [\text{H}^+]}$

Enfin dans le domaine 2 [HF] << [F⁻] : $C \approx 2 [\text{F}^-]$

Equation de la droite frontière entre les domaines 2 et 3

$$\boxed{\log C = -2\text{pK}_a - \log K^\circ + \text{pH} = -3,9 + \text{pH}}$$

Exercice 2 :

Avant tout il est nécessaire de bien comprendre l'exercice

Ainsi on part d'un système à l'équilibre pour lequel les concentrations des espèces sont respectivement a , b et c .

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

	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

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

■ Dans un premier temps , on s'intéresse à l'état d'équilibre . Par définition c'est un état pour lequel il n'y a pas d'évolution , ce qui se traduit par $\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{\text{equilibre}} = 0$, or $\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{\text{equilibre}} = k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_{-1}[C]_{\text{eq}}$

Soit $k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}$ ou en adoptant les notations de l'énoncé : **$k_1ab = k_{-1}c$**

■ D'autre part , on introduit la variable x : $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b+x) - k_{-1}(c+x)$

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

Pour retrouver l'expression de l'énoncé , on fait l'approximation x^2 négligeable devant $x(a+b)$ par exemple

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

2. l'équation différentielle précédente est une équation du 1^{er} ordre sans second membre :

de la forme $\frac{dx}{dt} + kx = 0$ avec **$k = k_1(a+b) + k_{-1}$**

On en déduit l'expression générale de la solution $x = A \exp(-kt)$

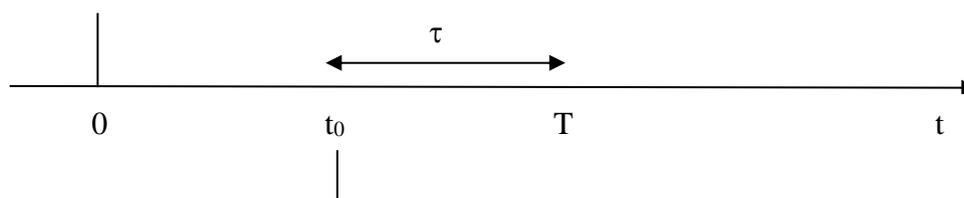
La constante A est déterminée à partir des conditions initiales : à $t = t_0$, $x = x_0$

Soit $x_0 = A \exp(-kt_0)$ ou $A = x_0 \exp(+kt_0)$

D'où $\boxed{x = x_0 \exp[-k(t-t_0)]}$

Expression du temps de relaxation :

S'appropriier -Analyser : « temps au bout duquel » représente une durée plus qu'une date (un instant) , c'est le temps qui s'est écoulé à partir de t_0 pour que $x = x_0 / 2$.



0 avec changement d'origine

Alors $\tau = (T - t_0)$ avec $x (T) = x_0 / 2$

Soit $x_0 / 2 = x_0 \exp[-k(T-t_0)]$ on en déduit $\tau = \frac{\text{Ln}2}{k}$ ou

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

Remarque : Si on prend l'origine des temps au moment où la perturbation a été réalisée , on retrouve $\tau = T - 0 = T$ (c'est ce qui est généralement utilisé pour déterminer le temps de demi réaction qui est aussi un durée ...)

.....mais il faut que ce soit clair au niveau de la rédaction

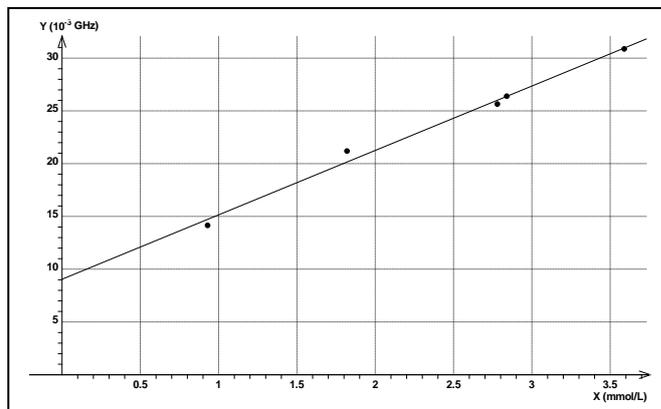
Soyez clair, rigoureux, efficace et honnête

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

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

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 $9,04 \cdot 10^6$

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

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