

PC* 2025/ 2026

Bellevue

DS de chimie 2 – 7 Novembre 2025

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée ; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points . Les expressions littérales sont systématiquement attendues .
 - Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre .
 - L'utilisation de la calculatrice est autorisée .
- Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, **résultats encadrés** , rappel des numéros de questions , espace entre 2 réponses pour aérer la copie .
- ☞ **Le non respect de ces consignes de présentation entraînera l'absence de correction et d'évaluation de la copie .**

Le sujet est composé de quatre parties totalement indépendantes et à l'intérieur de chaque partie , les sous parties sont également indépendantes

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont indiquées à la fin de chaque partie .

Première partie

L'hydrocérusite est un carbonate de plomb dont la version synthétique, appelée céruse, a longtemps été utilisée comme pigment avant que sa toxicité ne pose problème. Sa structure générale est : $\text{Pb}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$ avec x , y et z des nombres entiers. On admet que le plomb est à l'état d'oxydation +II et on rappelle que le numéro atomique du plomb est 82. Les contre-ions hydroxyde et carbonate, permettent d'assurer la neutralité de ce composé solide. L'objectif de cette partie est de déterminer les valeurs des indices x , y et z .

Q1. Donner la plage de longueurs d'onde du spectre électromagnétique qui est majoritairement affectée par un pigment ou un colorant et préciser l'origine microscopique de cet effet.

Q2. Représenter une structure de Lewis pour chacun des contre-ions hydroxyde et carbonate.

Q3. Établir la structure électronique de l'ion Pb^{2+} en détaillant les règles ou méthodes utilisées. Préciser, sur cette base, pourquoi les états d'oxydation privilégiés du plomb sont +II et +IV.

Q4. Établir une première relation entre les indices x , y et z .

Pour déterminer la formule brute de l'hydrocérusite, on s'intéresse maintenant au dosage d'une solution d'hydrocérusite de concentration C par une solution d'acide sulfurique, un diacide considéré comme fort, de même concentration C . La courbe obtenue par simulation numérique est représentée sur la figure 1. On négligera tout phénomène de précipitation éventuel qui pourrait être rencontré lors du dosage.

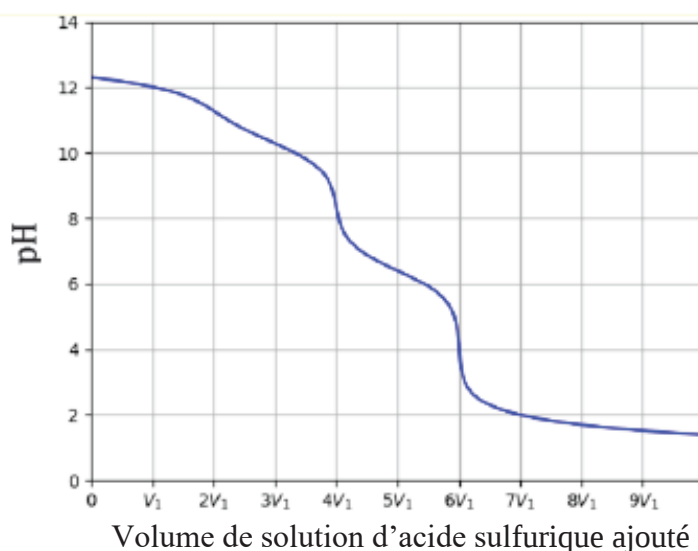


FIGURE 1 - Courbe représentative du dosage d'une solution d'hydrocérusite par une solution d'acide sulfurique de concentration C . Le volume de référence noté V_1 est le même que sur la figure 2.

Q5. Donner les équations de réactions décrivant les transformations acido-basiques sur chacun des domaines de la courbe et justifier le nombre de sauts de pH observés et exploitables sur la courbe.

Q6. En déduire une relation impliquant les indices y , z et certains volumes repérés sur la courbe de dosage, puis une relation directe entre y et z .

En déduire une formule complète de l'hydrocérusite compatible avec les résultats précédents en donnant les plus petites valeurs entières acceptables pour x , y et z .

Afin de confirmer ce résultat, on effectue un dosage conductimétrique de la même solution d'hydrocérusite, donc toujours de concentration C , par une solution d'iodure de potassium de concentration $4C$. Un solide jaune PbI_2 est formé lors de la transformation. La courbe obtenue lors de ce dosage, représentant l'évolution de la conductivité de la solution σ en fonction du volume de solution d'iodure de potassium ajouté, est représentée sur la figure 2.

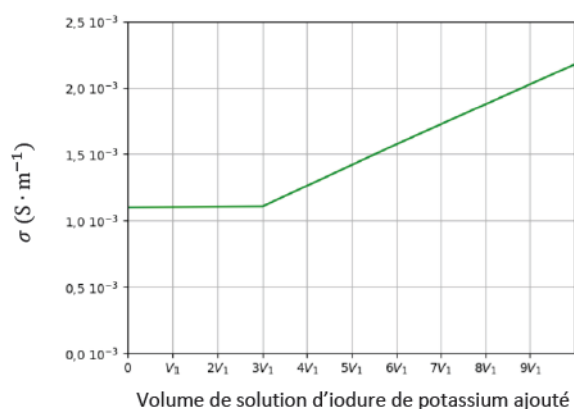


FIGURE 2 - Courbe représentative du dosage d'une solution d'hydrocérusite par une solution d'iodure de potassium de concentration $4C$. Le volume de référence noté V_1 est le même que sur la figure 1.

Q7. Représenter schématiquement le montage permettant d'effectuer ce dosage. Préciser les caractéristiques importantes de chaque élément du montage.

Q8 . Commenter et justifier l'allure générale de la courbe décrivant l'évolution de la conductivité.

Q9. Sur la base de la partie de la courbe située entre 0 et $3V_1$, estimer la valeur de λ° (K^+), la conductivité molaire ionique de l'ion potassium K^+ , et commenter la valeur obtenue.

Q10. Établir l'expression de x en fonction du (des) volume(s) repéré(s) sur la courbe de dosage et en déduire une relation entre x et z à partir des données du dosage précédent.

On aurait pu également envisager un dosage des ions plomb Pb^{2+} en utilisant ses propriétés oxydantes.

Q11. Justifier pourquoi il est difficile de doser directement les ions plomb Pb^{2+} .

Q12. Proposer le principe d'un dosage indirect d'une solution d'ions Pb^{2+} faisant intervenir de l'aluminium solide et une solution de dichromate de sodium ($2 Na^+ (aq); Cr_2O_7^{2-} (aq)$). Les équations de réaction décrivant les différentes étapes seront explicitées avec, le cas échéant, les constantes d'équilibre et les demi-équations électroniques associées.

- pK_a à 25 °C

$pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$	$pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,4$
$pK_a(HF/F^-) = 3,2$	$pK_a(HCl/Cl^-) = -7$
$pK_a(HBr/Br^-) = -9$	$pK_a(HI/I^-) = -10$
- Conductivités molaires ioniques à dilution infinie à 25 °C

$\lambda_0(Pb^{2+}) = 14,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\lambda_0(I^-) = 7,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	Potentiel standard (V)
$F_2 (g)$	$F^- (aq)$	2,87
$S_2O_8^{2-} (aq)$	$SO_4^{2-} (aq)$	2,01
$H_2O_2 (s)$	$H_2O (l)$	1,77
$PbO_2 (s)$	$PbSO_4 (s)$	1,69
$MnO_4^- (aq)$	$Mn^{2+} (aq)$	1,51
$PbO_2 (s)$	$Pb^{2+} (aq)$	1,45
$Cl_2 (g)$	$Cl^- (aq)$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} (aq)$	$Cr^{3+} (aq)$	1,33
$MnO_2 (s)$	$Mn^{2+} (aq)$	1,23
$O_2 (g)$	$H_2O (l)$	1,23
$Br_2 (l)$	$Br^- (aq)$	1,08
$NO_3^- (aq)$	$NO (g)$	0,96
$Hg^{2+} (aq)$	$Hg (l)$	0,85
$NO_3^- (aq)$	$NO_2^- (aq)$	0,84
$Ag^+ (aq)$	$Ag (s)$	0,80
$Fe^{3+} (aq)$	$Fe^{2+} (aq)$	0,77
$O_2 (g)$	$H_2O_2 (l)$	0,68
$I_2 (s)$	$I^- (aq)$	0,62

oxydant	réducteur	Potentiel standard (V)
$Cu^{2+} (aq)$	$Cu (s)$	0,34
$SO_4^{2-} (aq)$	$SO_2 (g)$	0,17
$S_4O_6^{2-} (aq)$	$S_2O_3^{2-} (aq)$	0,08
$H^+ (aq)$	$H_2 (g)$	0,00
$Pb^{2+} (aq)$	$Pb (s)$	-0,13
$Sn^{2+} (aq)$	$Sn (s)$	-0,14
$Ni^{2+} (aq)$	$Ni (s)$	-0,23
$Co^{2+} (aq)$	$Co (s)$	-0,29
$PbSO_4 (s)$	$Pb (s)$	-0,36
$Cd^{2+} (aq)$	$Cd (s)$	-0,40
$Fe^{2+} (aq)$	$Fe (s)$	-0,44
$Zn^{2+} (aq)$	$Zn (s)$	-0,76
$Al^{3+} (aq)$	$Al (s)$	-1,66
$Mg^{2+} (aq)$	$Mg (s)$	-2,37
$Na^+ (aq)$	$Na (s)$	-2,71
$K^+ (aq)$	$K (s)$	-2,92
$Cs^+ (aq)$	$Cs (s)$	-3,02

Deuxième partie**Formes polymorphes de la caféine**

La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température **forme II** (β -caféine) et la forme cristalline haute température **forme I** (α -caféine). La **forme II** est stable entre 25 °C et T_{trs} , température dite de transition à laquelle elle se transforme en **forme I**. La **forme I** fond à 236 °C.

L'objectif de cette sous-partie est de déterminer l'enthalpie de transition entre les deux formes. Afin d'établir les relations utiles, on considère pour commencer le cas général de l'équilibre solide-vapeur d'un corps pur.

Soit un système contenant une quantité de matière n_s d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_g de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système diphasé est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Pour le système étudié, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

où μ_i est le potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle de l'espèce chimique i .

Le potentiel chimique s'écrit de manière générale, en fonction de l'activité a_i de l'espèce chimique i , sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

Notations à utiliser pour la résolution de cette partie

$\mu_s ; \mu_g$	Potentiel chimique du corps pur dans la phase solide ; potentiel chimique du corps pur dans la phase vapeur
$\mu_g^I ; \mu_g^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase vapeur
$\mu_s^I ; \mu_s^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase solide
$h_s ; h_g$	Enthalpie molaire de la phase solide ; enthalpie molaire de la phase gazeuse.
$s_s ; s_g$	Entropie molaire de la phase solide ; entropie molaire de la phase gazeuse.
$v_s ; v_g$	Volume molaire de la phase solide ; volume molaire de la phase gazeuse.
$P_I ; P_{II}$	Pressions de sublimation relatives aux équilibres solide – vapeur des formes I et II de la caféine.
$\Delta_{\text{sub}}H = h_g - h_s$	Enthalpie de sublimation
$\Delta_{\text{sub}}S = s_g - s_s$	Entropie de sublimation
$\Delta_{\text{sub}}H(I) ; \Delta_{\text{sub}}H(II)$	Enthalpie de sublimation de la forme I ; enthalpie de sublimation de la forme II
$\Delta_{\text{trs}}H$	Enthalpie de transition (forme II --> forme I)
A_I et A_{II}	Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la forme I
B_I et B_{II}	Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la forme II

Q13. Donner les expressions du potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur en fonction de la pression totale P et le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure (pour laquelle on négligera les effets de la pression). On précisera dans ces deux cas la signification de la grandeur $\mu_i^\circ(T)$.

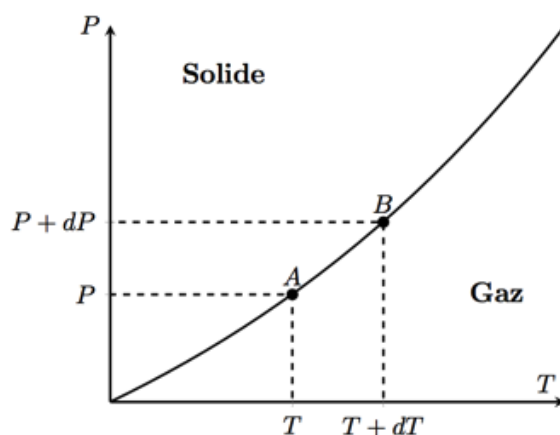
Q14. Montrer, à partir de la définition de l'enthalpie libre G et des deux principes de la thermodynamique, que :

$$\sum_i \mu_i dn_i = -T \delta_i S$$

où $\delta_i S$ correspond à la création d'entropie interne du système.

Q15. Déterminer la condition d'évolution spontanée du système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.

Toujours dans le cadre d'un équilibre solide-vapeur, on s'intéresse à deux états d'équilibre infiniment proches sur la courbe suivante, représentant les variations de la pression (de vapeur saturante) P en fonction de la température T .



Soit $A(T, P)$ un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase gaz et de la phase liquide :

$$\mu_g(T, P) = \mu_s(T, P)$$

Suite à une variation infinitésimale de la pression dP et de la température dT , l'équilibre entre les deux phases impose à nouveau l'égalité des potentiels chimiques au point B :

$$\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_s(T + dT, P + dP)$$

Q16. On note $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -s_i$ et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = v_i$. Etablir à l'aide des deux conditions précédentes sur les potentiels chimiques et d'une approximation qu'on justifiera, la relation dite de Clapeyron sous la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T v_g}$$

Q17. Montrer, en supposant l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}} H$ indépendante de la température, que la relation précédente peut également se mettre sous la forme de l'équation dite de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B$$

où B est une constante. Préciser l'expression de A en fonction de R et $\Delta_{\text{sub}} H$.

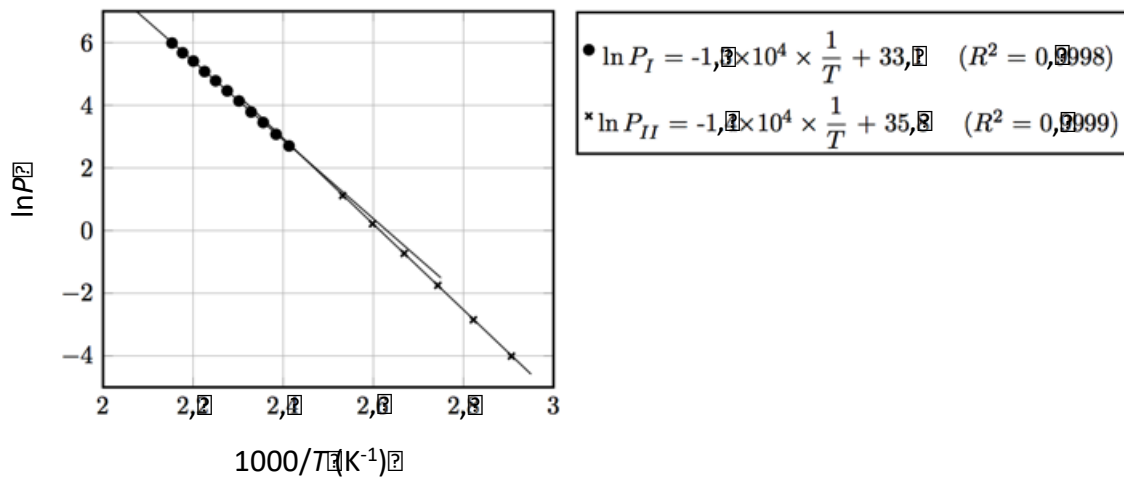
On considère désormais les équilibres solide-vapeur de chaque forme solide de la caféine avec leur vapeur selon :



Q18. Vérifier que la forme la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.

Q19. Etablir l'expression de la température de transition T_{trs} entre les deux formes cristallines de la caféine en fonction des coefficients A et B respectifs (qu'on notera avec les indices correspondant à chaque forme).

Le graphique suivant donne les pressions de sublimation mesurées à différentes températures pour la **forme II** et pour la **forme I** de la caféine :



Q20. À l'aide du graphique précédent, déterminer les valeurs de l'enthalpie de sublimation de chaque forme de la caféine ainsi que de la température de transition T_{trs} entre ces deux formes.

Q21. Evaluer l'enthalpie de transition $\Delta_{\text{trs}}H$ de la **forme II** vers la **forme I**. Proposer une justification de l'écart entre la valeur calculée et la valeur tabulée ($\Delta_{\text{trs}}H = 3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Troisième partie : soudure des aciers

Développé en 1903 par les ingénieurs Edmond Fouché et Charles Picard, le **procédé de soudure à la flamme** repose sur la combustion d'un combustible en présence de dioxygène. Pour cela on utilise des chalumeaux permettant la mise en contact contrôlée du dioxygène et du comburant. La grande majorité des chalumeaux utilise de l'acétylène (C_2H_2) comme combustible et du dioxygène pur comme comburant.

La flamme.

Nous allons donc nous intéresser, dans un premier temps, à la température atteinte par la combustion d'un mélange en sortie de chalumeau. La combustion de l'acétylène est partielle et conduit à la formation de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Le monoxyde de carbone produit est lui brûlé à la périphérie de la flamme en réagissant avec le dioxygène de l'air pour produire du dioxyde de carbone.

Q22. Écrire les équations de combustion qui se produisent.

La température maximale est atteinte lorsque l'on règle en sortie de la buse du chalumeau un flux équimolaire d'acétylène et de dioxygène. On suppose que les évolutions au coeur de la flamme et à sa périphérie sont adiabatiques, isobares et que les réactions sont totales. La périphérie de la flamme est composée du volume d'air nécessaire pour que la consommation du monoxyde de carbone soit quantitative.

Q23. Calculer, en explicitant les hypothèses utilisées, la température atteinte au coeur de la flamme.

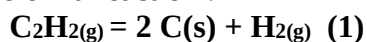
Q24. Calculer, en explicitant les hypothèses utilisées, la température atteinte à la périphérie de la flamme.

Q25. En réalité, la température obtenue au coeur de la flamme est d'environ 3800 K. Indiquer les hypothèses à remettre en cause pour expliquer la différence de résultat.

En pratique, la température de la flamme est contrôlée par l'opérateur qui ajuste les flux d'acétylène et de dioxygène jusqu'à obtenir une flamme présentant uniquement deux teintes avec une couleur bleue-violette au centre. On parle de flamme neutre, qui est le réglage de base utilisé pour les soudures. Dans certains cas on peut augmenter le flux d'acétylène, on obtient alors une flamme jaune-orange appelée flamme réductrice. Dans le cas de l'utilisation d'un excès de dioxygène la flamme se raccourcit, devient plus sombre et produit un sifflement, on parle de flamme oxydante.

Q26. Sans refaire de calculs détaillés, indiquer si la température de la flamme augmente ou diminue lorsqu'on utilise un excès de comburant ou de combustible dans le mélange .

Le réglage en flamme réductrice reste rare en raison de la production de monoxyde de carbone qui impose à l'opérateur de travailler dans des conditions particulièrement ventilées. L'aspect réducteur est dû à la décomposition de l'acétylène en excès selon la réaction :



Q27. Outre l'aspect réducteur qui évite l'oxydation des métaux chauffés autour de la soudure, l'apport de carbone est particulièrement intéressant pour la solidité de la soudure. Expliquer pourquoi.

Les gaz utilisés.

L'acétylène est le combustible permettant d'obtenir la flamme la plus chaude, cependant il est instable et peut se décomposer spontanément selon l'équation (1) vue précédemment. Celle-ci étant exothermique ($\Delta_r H^\circ(1) = -228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) la réaction peut s'emballer et conduire à des explosions. Une augmentation brusque de température ou de pression peut conduire à l'explosion, ainsi les normes de sécurité définissent une pression de 2 bar comme une valeur seuil d'explosivité. Tous les gaz sont considérés comme parfaits dans cette partie.

Q28. L'entropie standard de la réaction (1) est de $-60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer $\ln K$, le logarithme népérien de la constante d'équilibre de la réaction à 298 K.

Q29. Prédire les effets de l'augmentation de la pression ou de la température sur la position de l'équilibre de la réaction (1), une justification précise est attendue. Proposer alors une explication à l'augmentation du risque d'explosivité avec la température et la pression.

Des calculs similaires à ceux réalisés dans la partie précédente donnent une température finale de 6300 K pour la réaction (1) en partant de réactifs à température ambiante et en considérant une transformation adiabatique et isochore.

Q30. Détailler les changements à considérer dans les hypothèses et grandeurs utilisées pour réaliser ce calcul. On détaillera en particulier comment obtenir les grandeurs d'intérêt à partir des grandeurs tabulées.

Q31. Calculer alors l'augmentation de pression pour la réaction de décomposition de l'acétylène initialement à 2 bar et à 298 K se produisant dans une enceinte fermée isochore telle qu'une bouteille de gaz.

Soudure à l'arc.

La soudure à la flamme présente le désavantage de chauffer de grandes surfaces des métaux à relier et fragilise ainsi les structures. Pour les structures en acier on lui préfère le procédé de soudure à l'arc. Dans ce procédé un arc électrique est créé entre la zone à souder et une électrode provoquant une élévation de température importante et localisée. Si l'électrode choisie a une température de fusion suffisamment basse, elle peut fondre et sert donc de matériaux de soudure. On parle de soudage à la baguette. C'est cette technique qui va nous intéresser dans la suite. On s'intéresse toujours à la soudure d'aciers, alliages de fer et de carbone.

Dommmages possibles pendant la soudure.

La baguette utilisée pour la soudure ne contient pas uniquement le métal à faire fondre mais également

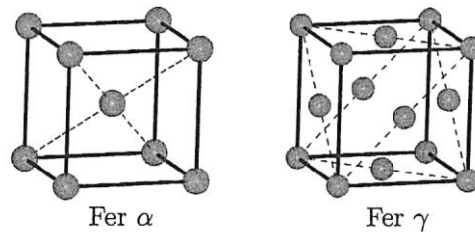
- un enrobage qui a plusieurs rôles :
- Consommer l'oxygène dans la proximité de la soudure et chasser l'air pour éviter toutes réactions parasites. En fondant, il va également former un laitier qui se mettra à la surface de la zone fondue et la protégera lors du refroidissement du métal. Il est ensuite enlevé par piquage (en meulant).
- Des rôles mécaniques en agissant sur la forme du cordon de soudage ou sa viscosité.
- Un rôle électrique : pour maintenir le passage du courant entre les pièces électriques, il faut que des ions circulent sous forme de gaz.

C'est ce dernier rôle qui va nous intéresser. Les baguettes les plus utilisées sont appelées baguettes rutilles car elles contiennent une majorité de dioxyde de titane TiO_2 . On ajoute, entre autres, de l'oxyde de potassium K_2O pour que l'arc électrique s'amorce plus facilement et soit plus stable. Un arc électrique est une ionisation du milieu entre les deux électrodes.

Q32. À l'aide des données fournies en annexe expliquer le rôle de l'oxyde de potassium.

Les aciers sont des solutions solides de fer et de carbone. Les teneurs en carbone étant faibles nous allons raisonner sur les structures cristallines du fer pur. À température ambiante le fer pur possède une structure de type cubique centré (de paramètre de maille $a = 0,286 \text{ nm}$; volume de la maille $V = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$). Il est appelé fer α . À 912°C le fer subit une transformation allotropique en passant de la structure cubique centrée à la structure cubique faces centrées ($a = 0,356 \text{ nm}$; $V = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$). Cette structure qui reste stable jusqu'à 1394°C est appelée fer γ .

Les structures cubique centrée et cubique faces centrées sont représentées Figure (1).

FIGURE 1 - Représentation des structures cristallines α et γ du fer.

Le chauffage autour de la zone de soudure va être très important, entraînant pour les zones les proches une transition de la phase α à la phase γ . Les zones légèrement plus éloignées vont également être chauffées mais en dessous de la température de transition.

Q33. Calculer le volume disponible par atome de fer dans chacune de ces deux phases. Conclure sur la possibilité qu'une craquelure apparaisse lors de la transition du fer α au fer γ .

Q34. Ces changements brusques de températures peuvent également entraîner des pertes de cristallinité dans la zone proche de soudure. Proposer une explication.

En fonction de la composition de l'enrobage, les baguettes de soudure peuvent absorber plus ou moins d'eau. Or, la présence d'eau est critique et peut endommager les aciers autour de la zone de soudage. En effet, les fortes énergies utilisées entraînent la décomposition de la molécule d'eau et la libération d'atomes d'hydrogène. Ceux-ci peuvent diffuser autour de la zone soudée ce qui peut générer des fissures après un certain temps.

Q35. Montrer que l'hydrogène est plus soluble dans le fer α que le fer γ . On considérera des alliages d'insertion avec une tolérance de 10 % pour insérer un atome. Pour le fer α il y a 12 sites interstitiels tétraédriques par maille (qu'on ne cherchera pas à situer) de rayon 51 pm.

Ainsi, dans les zones proches de la soudure, l'acier s'enrichit fortement en hydrogène sous la zone chauffée. Cependant, l'hydrogène diffuse peu dans la phase α , il va donc y avoir une accumulation importante d'atomes d'hydrogène sous la surface, sans que les concentrations en atome d'hydrogène puissent s'équilibrer (Figure (2)).

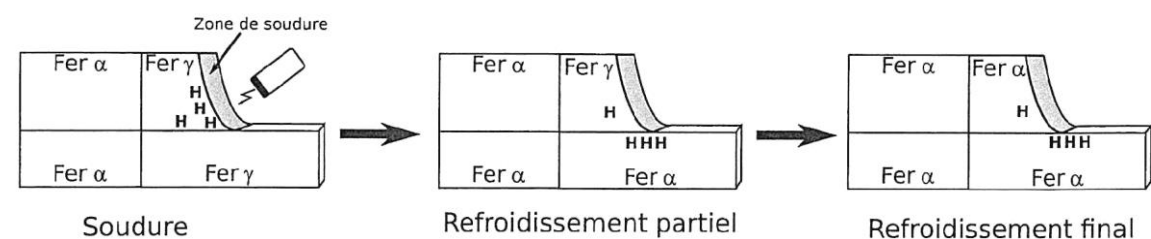


FIGURE 2 — Répartition et diffusion des atomes d'hydrogène lors de la soudure.

Q36. Montrer que la présence d'un excès d'atomes d'hydrogène dans la zone sous-jacente à la soudure entraîne une surpression à l'intérieur du métal.

On considérera deux zones contenant du fer dans sa phase α , la zone sous-jacente contenant une fraction molaire en hydrogène importante.

Annexe

Donnée numérique : $\frac{\sqrt{3}}{4} \approx 0,4$

Données thermodynamiques à 300 K (sauf mention contraire , les grandeurs seront supposées indépendantes de la température)

Espèces chimiques	C ₂ H _{2(g)}	O _{2(g)}	CO _(g)	H _{2(g)}	CO _{2(g)}	N _{2(g)}	C _(s)
$\Delta_f H^\circ$ kJmol ⁻¹	228		- 111		- 394		
C _p [°] en JK ⁻¹ mol ⁻¹	45	30	30	30	25	30	8,2

Energies réticulaires

TiO₂ : - 12 150 kJmol⁻¹ K₂O : - 2240 kJmol⁻¹

L'énergie réticulaire est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide ionique cristallisé en ses constituants en phase gazeuse.

Energies de première ionisation

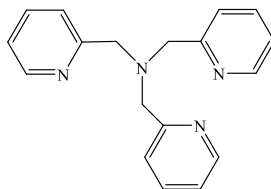
O : 1314 kJmol⁻¹ K : 419 kJmol⁻¹ Ti : 619 kJmol⁻¹ Fe : 763 kJmol⁻¹

Données concernant le fer

M : 56 gmol⁻¹ r_{Fe} = 127 pm r_H = 53 pm

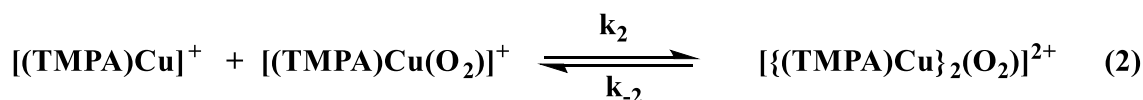
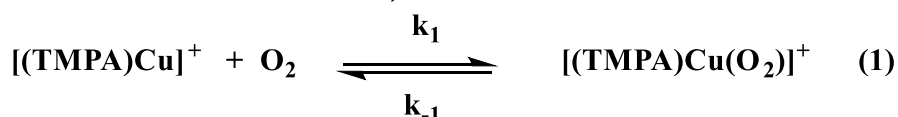
Quatrième partie : cinétique chimique**Exercice 1 :**

Certains complexes du cuivre(I) forment par addition avec le dioxygène des composés dont la réactivité se rapproche de celle de systèmes biologiques. C'est le cas par exemple pour les complexes de tris[(2-pyridyl)méthyl]amine, noté TMPA dans la suite.



TMPA

Dans le cas particulier du complexe formé entre ce ligand et le cuivre(I), sa réaction avec un excès de O₂ dans l'acétonitrile (CH₃CN) conduit à la formation d'un complexe à deux cations cuivre [{(TMPA)Cu}₂(O₂)]²⁺, considéré comme un modèle du centre actif de la tyrosinase. La formation de ce complexe se fait selon le schéma cinétique suivant, dont toutes les étapes sont supposées élémentaires (on considérera que toutes les espèces sont dissoutes dans l'acétonitrile) :



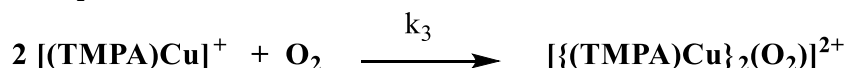
Q37. Que signifie le terme « étape élémentaire » ? Quelles en sont les conséquences sur l'expression de la vitesse des différentes réactions ci-dessus ?

Dans tous les cas, la valeur de k₋₂ est beaucoup plus faible que celle des autres constantes de vitesse. Dans ces conditions, l'étape (2) pourra être considérée comme non renversable pour la résolution de la loi de vitesse.

Q38. Déterminer la relation entre la concentration initiale C_{c,0} en complexe [(TMPA)Cu]⁺ et la concentration C_{p,inf} au bout d'un temps infini en produit [{ (TMPA)Cu }₂(O₂)]²⁺.

1er cas: à haute température, les constantes k₁ et k₋₁ sont beaucoup plus grandes que k₂ et k₋₂ et on peut considérer à tout instant que l'équilibre (1) est atteint.

Q39. Montrer que l'on peut alors considérer que les deux étapes du schéma précédent peuvent être décrites en une seule étape, dont on exprimera la constante de vitesse k₃ en fonction de k₁, k₂ et k₋₁:



Q40. En faisant l'hypothèse que l'excès de dioxygène par rapport au complexe est très grand, en déduire l'expression de la concentration en [{ (TMPA)Cu }₂(O₂)]²⁺ en fonction du temps.

2ème cas: à basse température, on peut considérer que la concentration de l'espèce $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{O}_2)]^+$ varie très faiblement, et peut être considérée comme stationnaire.

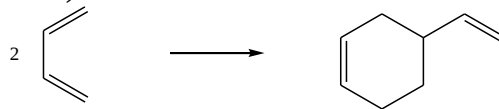
Q41. Préciser quelle est dans ces conditions l'approximation que l'on peut considérer . En déduire l'expression de la loi de vitesse dans ces conditions.

L'origine de cette différence de comportement provient d'une forte variation de la constante k_{-1} avec la température. La valeur de celle-ci à 200 K est de 8 s^{-1} alors qu'elle est de $2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ à 300 K.

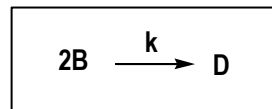
Q42. Evaluer la valeur de l'énergie d'activation correspondante et expliquer pourquoi la réaction considérée est très sensible à la température.

Exercice 2 :

Le buta-1,3-diène , dans des conditions convenables , en particulier de température et de pression , donne progressivement un dimère , le 4-vinylcyclohexène. Pour simplifier les notations , on notera B le réactif (buta-1,3-diène) et D le produit (dimère)



Soit



A- On étudie expérimentalement la réaction en introduisant du buta-1,3-diène gazeux dans un récipient préalablement vidé , de volume constant ($V_0 = 0,1 \text{ L}$) , sa température est maintenue à la valeur $T = 609 \text{ K}$. L'introduction du but-1,3-diène est telle que la pression initiale (buta-1,3-diène pur) vaut $P_0 = 1,013 \text{ bar}$. Ensuite , la pression totale P dans le récipient décroît : le tableau ci-dessous indique son évolution au cours du temps .

Temps (seconde)	900	1800	3600	5400	7200	9000
Pression (bar)	0,86	0,778	0,692	0,647	0,620	0,602

La phase gazeuse sera considérée comme un mélange parfait de gaz parfaits .

On considère pour la dimérisation le modèle simple d'une réaction non renversible d'ordre 2 , de constante de vitesse k . Dans la suite du problème n_B et n_0 désignent les quantités de matière respectivement du buta-1,3-diène et du dimère .

Au temps initial , la quantité de dimère est nulle .

Les concentrations à l'instant t sont notées C_B (en buta-1,3-diène) et C_D en dimère et la concentration initiale en buta-1,3-diène est notée C_0 .

Q43. Exprimer la concentration $C_B(t)$ en fonction de la variable t .

Q44 . Utiliser les valeurs expérimentales de la pression totale pour vérifier la loi proposée ci-dessus .

On pourra utiliser une régression linéaire : préciser le coefficient directeur , l'ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation .

Q45. Donner la valeur de la constante de vitesse k , en précisant l'unité .

Q46. Définir et déterminer la valeur du temps de demi-réaction . Quelle est alors la pression totale dans le récipient ?

B. la réaction est à nouveau conduite à la température $T = 609 \text{ K}$ mais cette fois-ci à pression totale constante $P_0 = 1,013 \text{ bar}$. L'avancement est alors suivi par variation du volume en fonction du temps à partir de la valeur initiale $V = V_0 = 0,1 \text{ L}$

Temps (seconde)	900	1800	3600	5400	7200	9000
Volume (Litre)	0,0839	0,0747	0,0653	0,0607	0,0582	0,0566

Q47. Montrer que le traitement effectué dans la partie A ne convient pas pour analyser les résultats expérimentaux.

Q48. Donner l'expression de la quantité de matière de buta-1,3-diène n_B e fonction de V , V_0 et de la quantité de matière initiale n_0 .

Q49. En revenant à la définition première de la vitesse volumique, établir l'équation différentielle vérifiée par n_B . Intégrer l'équation différentielle établie à la question précédente.

Q50. A partir des données du tableau de la partie B, vérifier la loi obtenue à la question. Déterminer la constante de vitesse. Conclusion ?

Donnée $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

.....*FM*.....