

Exercice 3 (Extrait Centrale,MP , 2018)

Q54 . L'intérêt d'utiliser un excès d'ammoniaque doit être traduit en termes d'évolution du système chimique : on cherche à déplacer la réaction vers la droite (augmentation du rendement en hydrazine) .

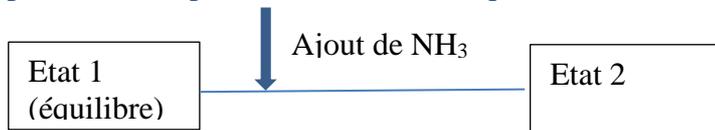
Condition d'évolution : $\Delta_r G d\xi < 0$ et pour $dx > 0$: $\Delta_r G < 0$

Ainsi la réaction est d'autant plus déplacée vers la droite que $\Delta_r G$ est négatif .

$$\text{Or } \Delta_r G = RT \ln (Q_r / K^\circ) \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{[N_2H_4][Cl^-]}{[NH_2Cl][NH_3][HO^-]}$$

Ainsi si on NH_3 est introduit en excès (augmentation de $[NH_3]$) , on diminue la valeur de Q_r et donc de $\Delta_r G$. En d'autres termes la valeur de $\Delta_r G$ est d'autant plus négative que la concentration en $[NH_3]$ est grande .

Autre façon de présenter la réponse : méthode classique



Condition d'évolution à partir de l'état 2 : $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

$$\text{Dans un état quelconque : } \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{[N_2H_4][Cl^-]}{[NH_2Cl][NH_3][HO^-]}$$

Etat 1 : état d'équilibre : $Q_{r1} = K^\circ$:

$$\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = RT \ln \left(\frac{[NH_3]_2}{[NH_3]_1} \right)$$

$[NH_3]_2 > [NH_3]_1$: $\Delta_r G_2 < 0$: le système évolue dans le sens $d\xi > 0$: l'introduction de NH_3 en excès permet d'é déplacer le système vers la droite , ce qui présente l'intérêt d'augmenter le rendement.

Q55. Il s'agit de montrer que $\alpha = 1$ mais la loi de vitesse ne s'exprime pas seulement en fonction de $[NH_2Cl]$Il faut expliquer comment on peut se ramener à un seul réactif .

Les conditions initiales retenues montrent que NH_3 est **introduit en excès** par rapport à la chloroamine , alors

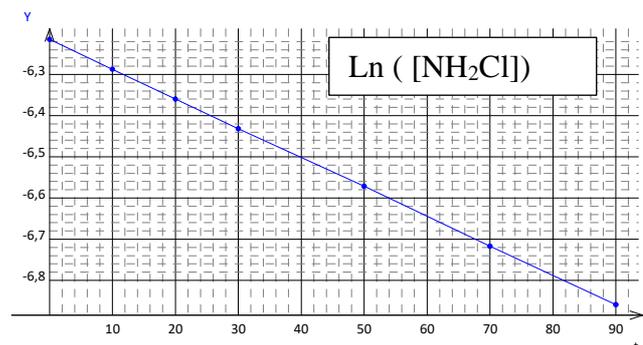
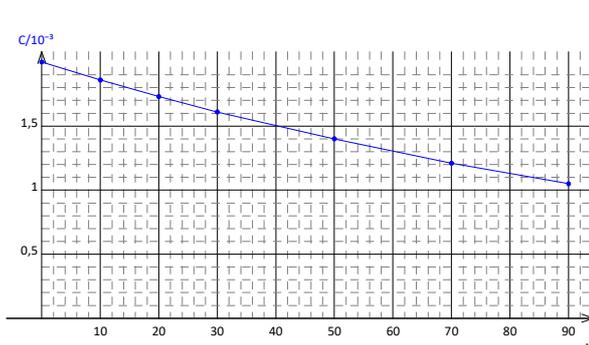
$$\forall t \quad [NH_3]_t \simeq [NH_3]_0$$

D'où $v = k[NH_2Cl]_t[NH_3]_t \simeq k [NH_3]_0[NH_2Cl]_t$, on pose $k_{app} = k [NH_3]_0$

On est ramené aux cas précédents $v = k_{app}[NH_2Cl]_t$

Méthode de dégénérescence de l'ordre

Pour vérifier que l'ordre est égal à 1 , on trace les variations de $\ln ([NH_2Cl])$ en fonction de t :



On observe bien une droite $\alpha = 1$

Q56. A partir du graphe précédent, on détermine $k_{app} = -$ coefficient directeur

Résultats de la modélisation

Ecart-type sur $Y=1,296 \cdot 10^{-3}$

Intervalle de confiance à 95%

$a=(-7,15 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ coeff directeur

$b=(-6,2156 \pm 0,0020)$

$$k_{app} = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Or $[\text{NH}_3]_0 = 1 \text{ molL}^{-1}$: $k_{app} = k [\text{NH}_3]_0 = k$

$$k = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ Lmin}^{-1} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Attention aux unités

Q57. L'énergie d'activation renvoie à l'influence de la température sur k et donc à la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Pour déterminer l'énergie d'activation on réalise plusieurs expériences à différentes températures et on détermine pour chaque température la valeur de k (cf ci-dessus)

On trace ensuite le graphe donnant les variations de $\ln k$ en fonction de $1/T$: on doit trouver une droite dont le coefficient directeur est $-E_a/R$

Q58. La réaction étant d'ordre 1, on a -dans le cas où NH_3 est introduit en excès- $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$

Pour les conditions proposées $[\text{NH}_3]_0 = 30 [\text{NH}_2\text{Cl}]$, l'approximation « NH_3 introduit en excès » est bien réalisée.

On en déduit $k_{app} = k [\text{NH}_3]_0 = 7,15 \cdot 10^{-3} * 30 = 0,215 \text{ min}^{-1}$ et $t_{1/2} = 3 \text{ min } 12 \text{ s}$

Q59.

Notion de catalyseur :

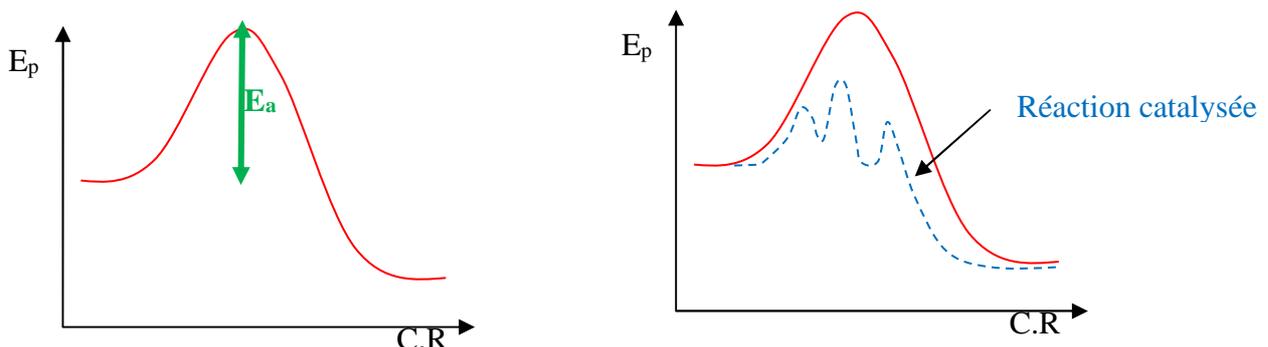
Definition : un catalyseur est une espèce qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction.

Un catalyseur n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction (il participe au mécanisme - description microscopique - mais il est régénéré en fin de réaction).

Un catalyseur ne modifie pas la composition à l'équilibre.

Profil réactionnel : énergie potentielle du système chimique en fonction d'une Coordonnée Réactionnelle (paramètre géométrique -distance, angle- significatif de l'évolution du système au cours de la réaction)

Description microscopique



E_a : barrière d'énergie que doit franchir le système pour que la réaction ait lieu

En présence d'un catalyseur, le chemin réactionnel pour passer des réactifs aux produits est modifié mais l'intérêt est que toutes les étapes de ce nouveau chemin ont des énergies d'activation faible.

Exemple : réaction catalysée par une enzyme

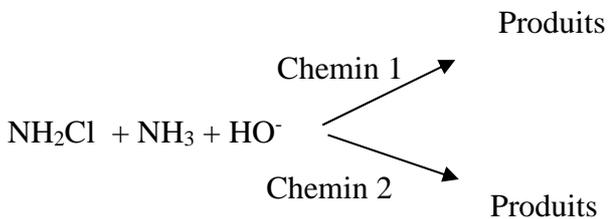
Réaction : $S \rightarrow P$

La transformation est catalysée par une enzyme E : la transformation de S en P ne se fait pas directement mais en deux étapes

$S + E \rightleftharpoons SE$ SE : intermédiaire réactionnel

$SE \rightarrow P + E$

L'existence de 2 chemins réactionnels peut être modélisée par



$$[NH_2Cl] = [NH_2Cl]_0 - x_1 - x_2$$

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = -\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt}$$

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = -v_1 - v_2$$

En conservant l'expression de la vitesse donnée pour les deux voies, on a

$$v_1 = k_1 [NH_2Cl][NH_3] \quad \text{et} \quad v_2 = k_2 [NH_2Cl][NH_3]$$

La catalyse par les ions HO^- a pour effet de modifier la constante de vitesse, **cette constante va dépendre de la concentration en HO^- et $[HO^-] = 10^{-14+pH}$**

Ainsi, si le chemin 2 est celui correspondant à la catalyse, on peut mettre k_2 sous la forme $k[HO^-]$ soit $k_2 \cdot 10^{pH}$

Finalement

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = (-k_1 - k_2 \cdot 10^{pH}) [NH_2Cl][NH_3]$$

D'où une constante globale $k = k_1 + k_2 \cdot 10^{pH}$