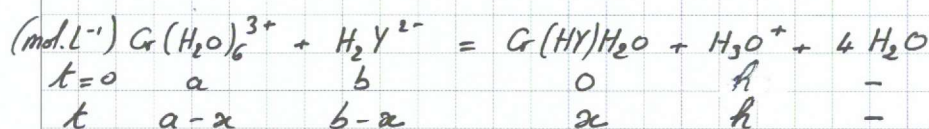


Correction du DL n°4

Partie I - Cinétique de la formation d'un complexe

1.1. À la date t , l'absorbance A_t s'écrit:

$$A_t = L \cdot (\epsilon_1 [Cr(H_2O)_6^{3+}]_t + \epsilon_2 [Cr(HY)(H_2O)]_t)$$



constant car on utilise une solution tampon pH=5

D'où $A_t = L \cdot (\epsilon_1 (a-x) + \epsilon_2 x)$

De plus $A_0 = L \cdot \epsilon_1 \cdot a$ (car $x=0$ à $t=0$)
 $A_\infty = L \cdot \epsilon_2 \cdot a$ car $x \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} a$ ($b > a$)

1.2. $b \gg a$ donc il y a dégénérescence de l'ordre pour H_2Y^{2-} : $[H_2Y^{2-}] \approx b$

$$\begin{aligned} v &= k [Cr(H_2O)_6^{3+}]^\alpha \cdot b^\beta \cdot (10^{-pH})^\gamma \quad (\text{car } pH = -\log [H_{eq}^+]) \\ &= k_{app} [Cr(H_2O)_6^{3+}]^\alpha \end{aligned}$$

Hypothèse $\alpha = 1$: $v = k_{app} [Cr(H_2O)_6^{3+}]$ et $v = -\frac{d[Cr(H_2O)_6^{3+}]}{dt}$

Donc $-\frac{d[Cr(H_2O)_6^{3+}]}{dt} = k_{app} [Cr(H_2O)_6^{3+}]$

$$\Rightarrow [Cr(H_2O)_6^{3+}] = a \cdot e^{-k_{app} \cdot t} \quad \text{et} \quad [Cr(H_2O)_6^{3+}] = a - x$$

Donc $k_{app} \cdot t = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$

On cherche à relier $\frac{a}{a-x}$ à $\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$

$$\left. \begin{aligned} \bullet \quad A_{\infty} - A_t &= L \cdot \varepsilon_2 \cdot a - L(\varepsilon_1(a-x) + \varepsilon_2 x) \\ &= L \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \cdot (a-x) \\ \bullet \quad A_{\infty} - A_0 &= L \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \cdot a \end{aligned} \right\} \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = \frac{a-x}{a}$$

Donc $k_{app} \cdot t = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = -\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right)$

Donc en théorie $f(t) = \ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right)$ est une droite de pente $-k_{app}$

1.3. Pour vérifier si l'hypothèse $\alpha=1$ est valable, on peut tracer le graphique $\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}\right) = f(t)$ ou faire une régression linéaire.

Avec une régression linéaire, on obtient $R^2 = 0,999926...$

donc la fonction est bien une droite : l'hypothèse de l'ordre 1 est valable.

1.4. Avec la régression linéaire, on obtient une pente égale à $-k_{app}$; d'où $k_{app} = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
(ou $5,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

2. On sait $k_{app} = k \cdot b^{\beta} \cdot (10^{-pH})^{\alpha}$ (d'après la question 1.2.)

Donc $\frac{k_{app}(2)}{k_{app}(3)} = \frac{(10^{-pH_2})^{\alpha}}{(10^{-pH_3})^{\alpha}}$ car $b_2 = b_3$ et k est constant.
 $\Rightarrow 0,246 = (10^{5,2-4,6})^{\alpha}$ donc $\alpha = -1$

et $\frac{k_{app}(3)}{k_{app}(4)} = \left(\frac{b_3}{b_4}\right)^{\beta}$ car $pH_3 = pH_4$ et k est constant.
 $\Rightarrow 2,04 = \left(\frac{0,300}{0,150}\right)^{\beta}$ donc $\beta = 1$

$k_{app(5)} = k \cdot b_5 \cdot (10^{-pH_5})^{-1}$
 $\Rightarrow k = \frac{k_{app(5)} \cdot 10^{-pH_5}}{b_5} = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$
 (ou $1,94 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$)

Partie II - Cinétique de décomposition de l'arsine

1. On sait $v = k [AsH_3] = -\frac{d[AsH_3]}{dt}$ (1)

$$P_{AsH_3} \cdot V = n_{AsH_3} \cdot RT \Leftrightarrow [AsH_3] = \frac{P_{AsH_3}}{RT}$$

donc $\frac{d[AsH_3]}{dt} = \frac{dP_{AsH_3}}{dt} \cdot \frac{1}{RT}$
(car V est constant.)

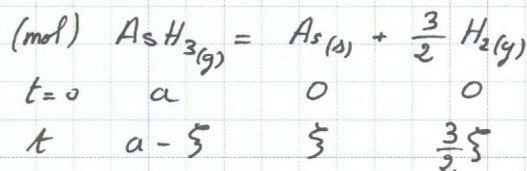
$$(1) \Rightarrow k P_{AsH_3} = -\frac{dP_{AsH_3}}{dt}$$

$$\Rightarrow P_{AsH_3} = P_{AsH_3,0} \cdot e^{-kt} \quad \text{et } AsH_3 \text{ est seul}$$

à $t=0$: $P_{AsH_3,0} = P_0$

Donc $\boxed{P_{(AsH_3)} = P_0 \cdot e^{-kt}}$

2. $P = P_{AsH_3} + P_{H_2}$



En considérant les gaz parfaits $P = \frac{(a-x)RT}{V} + \frac{3}{2}x \frac{RT}{V}$ (2)

et $P_0 = \frac{aRT}{V}$

À l'aide de la question 1., on a $P_{AsH_3} = \frac{(a-x)RT}{V} = P_0 e^{-kt}$

$$\Rightarrow \frac{3}{2}x \frac{RT}{V} = P_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Avec (2) et (3) :

$$P = \frac{aRT}{V} + \frac{1}{2}x \frac{RT}{V} = P_0 + \frac{1}{2}P_0(1 - e^{-kt})$$

Donc $\boxed{P = P_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}e^{-kt} \right)}$ et $\boxed{P_\infty = \frac{3P_0}{2}}$

3. Si on a des mesures (P, t) , on peut chercher une relation linéaire

$$P = P_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}e^{-kt} \right) \Leftrightarrow \frac{2P}{P_0} = 3 - e^{-kt}$$

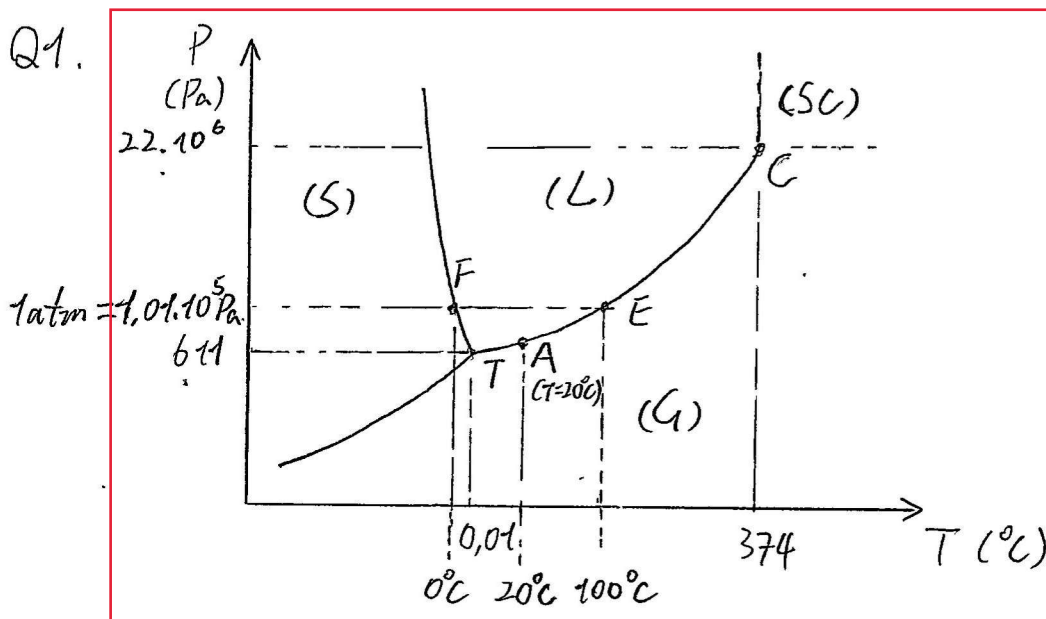
$$\Leftrightarrow e^{-kt} = 3 - \frac{2P}{P_0}$$

$$\Leftrightarrow -kt = \ln \left(3 - \frac{2P}{P_0} \right)$$

Si on trace $\ln \left(3 - \frac{2P}{P_0} \right) = f(t)$, on a une droite de pente $-k$: on peut évaluer k avec un graphique ou une régression linéaire.

Partie III. Décomposition de l'eau oxygénée

Q1.



Q2. a) Il y a de nombreuses applications envisagées en recherche pour l'eau supercritique par exemple, l'oxydation hydrothermale de polluants organiques. Mais ces applications ne sont pas encore développées à l'industrielle.

b) L'état supercritique de l'eau n'est pas utilisée couramment dans l'industrie, en raison des contraintes très fortes, nécessaires pour atteindre cet état. ($P \geq 220 \text{ bar}$, $T \geq 374^\circ\text{C}$)

Q3. La pression de vapeur de l'eau à 293K est la pression pour laquelle il y a équilibre entre l'eau liquide et l'eau gazeuse. à 293K. Il s'agit de l'ordonnée du point de la frontière Liquide/Gaz à l'abscisse 293K = 20°C : Point A sur le diagramme de phase de question 1.

Comme on le voit sur le diagramme, ce Point A est compris entre les points T et E sur la frontière Liquide/Gaz

Q3 (suite)

Son ordonnée est donc comprise entre : $P_T = 614 \text{ Pa}$ et $P_E = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. La seule valeur qui convienne parmi les valeurs proposées est donc : $P_A = 23,4 \text{ mbar} = 2340 \text{ Pa}$.

La pression de vapeur de l'eau à 293K est $P_{v,293\text{K}} = 23,4 \text{ mbar}$.

Q4 : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $K^\circ_{\text{vap}} = Q_{\text{eq}} = a_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^{-1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = 1^{-1} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}}{P^\circ}$
 $\Rightarrow K^\circ_{\text{vap}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}}{P^\circ}$

$$K^\circ_{\text{vap},293\text{K}} = \frac{P_{v,293\text{K}}}{P^\circ} = 0,0234$$

Q5. L'air étant initialement sec : $P_{\text{H}_2\text{O},0} = 0 \Rightarrow Q_0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},0}}{P^\circ} = 0$

Donc $Q_0 < K^\circ_{\text{vap},293\text{K}}$, la réaction d'évaporation doit donc évoluer spontanément dans le sens direct, c'est-à-dire que de l'eau liquide doit nécessairement s'évaporer.

Q6. On sait qu'on aura dans l'état final : $P_{\text{H}_2\text{O},F} = P_{v,293\text{K}} = 0,0234 \text{ bar}$.

Or pour des gaz parfaits, il est d'accord avec loi de Dalton

$$P_{\text{tot},F} = P_{\text{H}_2\text{O},F} + P_{\text{air},F} = P^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{air},F} = P^\circ - P_{\text{H}_2\text{O},F} = 0,9766 \text{ bar}$$

La quantité de matière d'air n_{air} n'a pas changé au cours de cette transformation. Initialement le volume de gaz $V_0 = 30 \text{ mL}$ ne contient que de l'air, on avait donc :

$$P^\circ V_0 = n_{\text{air}} RT$$

Q6 (suite)

Dans l'état final, le volume est V_F alors..

$$P_{\text{air},F} V_F = n_{\text{air}} RT$$

On en déduit : $P^0 V_0 = P_{\text{air},F} V_F \Rightarrow V_F = \frac{V_0 P^0}{P_{\text{air},F}} = 30,72 \text{ mL}$

Le volume de phase gazeuse n'a augmenté que de 2,4%, lors de l'évaporation.

Q7. Par loi des gaz parfaits

$$n_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},293K} \cdot V_F}{RT} = 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{H}_2\text{O},0} = \frac{P_{\text{eau}} \cdot V_0}{M_{\text{eau}}} = 0,556 \text{ mol}$$

On trouve que $n_{\text{H}_2\text{O}(g)} \ll n_{\text{H}_2\text{O},0}$, Il y avait donc bien assez d'eau liquide pour saturer l'air en vapeur d'eau.

Q8. $K^0 = 2 \cdot 10^{18} \gg 1$, on peut s'attendre à ce que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée soit quantitative au bout d'une durée assez longue, la réaction devait donc être quasi-totale.

On en déduit que l'avancement final $\xi_f \approx \xi_{\text{max}} = C_0 V_0 = 0,0120 \text{ mol}$

Q9. l'évaporation de l'eau étant négligeable alors $V_{\text{liq}} = 10 \text{ mL}$

L'air à initialement un volume $V_0 = 30 \text{ mL}$ et une composition

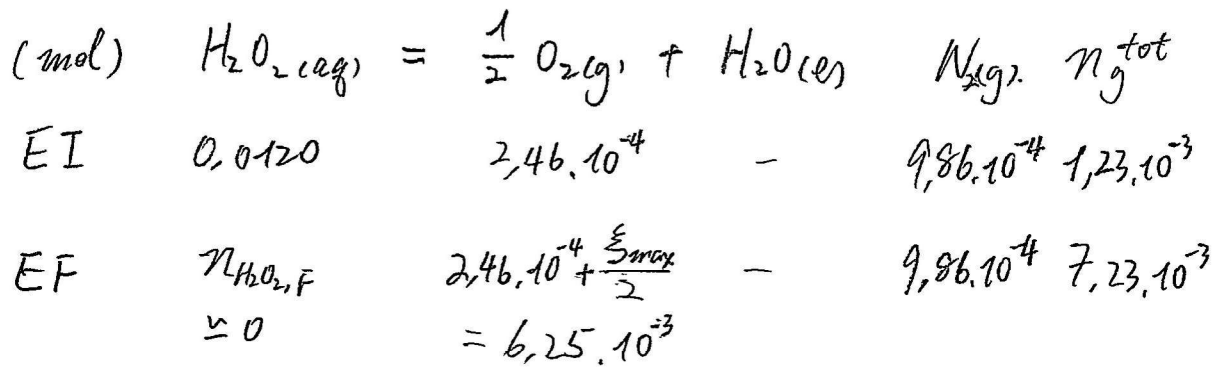
$$X_{\text{O}_2} = 0,20 \text{ et } X_{\text{N}_2} = 0,80$$

On en déduit :

- la quantité de matière d'air : $n_{\text{air},0} = \frac{P^0 V_0}{RT} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- la quantité initiale de O_2 : $n_{\text{O}_2,0} = X_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{air},0} = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- la quantité initiale de N_2 : $n_{\text{N}_2,0} = X_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{air},0} = 9,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Q9 (suite)

Tableau d'avancement de réaction



Dans l'état final, on a

$$n_{\text{O}_2, \text{F}} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2, \text{F}} = n_{\text{N}_2, 0} = 9,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{g}, \text{F}} = 7,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Alors } x_{\text{O}_2, \text{F}} = \frac{n_{\text{O}_2, \text{F}}}{n_{\text{g}, \text{F}}} = 0,864$$

$$x_{\text{N}_2, \text{F}} = \frac{n_{\text{N}_2, \text{F}}}{n_{\text{g}, \text{F}}} = 0,136$$

$$\text{le volume de phase gazeuse, } V_{\text{F}} = \frac{n_{\text{g}, \text{F}} RT}{P^0} = 176 \text{ mL}$$

$$V_{\text{F}, \text{tot}} = V_{\text{liq}} + V_{\text{F}} = 186 \text{ mL}$$

Le piston se fixe sur la graduation << 186 mL >> dans l'état final.

On vérifie la concentration finale de H_2O_2

$$K^0 = a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}, a_{\text{H}_2\text{O}_2}^{-1} = \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{F}}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{F}}}{C^0} \right)^{-1} \text{ or } P_{\text{O}_2, \text{F}} = x_{\text{O}_2, \text{F}} P^0 = 0,864 \text{ bar}$$

$$\text{alors } C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{F}} = \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{F}}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{C^0}{K^0} = 4,65 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q10. a) $v_{f, O_2} = \frac{d[O_2]}{dt}$

b) $v = k \cdot C_{H_2O_2}^\alpha = k \cdot C_{H_2O_2}$ où $\alpha = 1$.

Q11. On fait la régression linéaire sur des données pour la fonction

$$\ln v = \ln k C_{H_2O_2}^\alpha = \ln k + \alpha \ln C_{H_2O_2} = f(\ln C_{H_2O_2})$$

On a $R^2 = 0,9994 > 0,999$ la courbe est bien linéaire

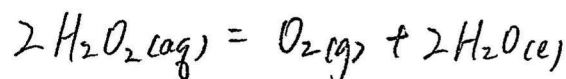
$a = \alpha = 0,9585 \simeq 1$ (on prend une valeur d'ordre courante)

$b = \ln k = -0,77119 \Rightarrow k = 0,462 \text{ h}^{-1}$

l'ordre de réaction est 1 et la constante de vitesse $k = 0,462 \text{ h}^{-1}$

il n'est pas d'accord avec la loi de van't Hoff, car l'équation

de réaction s'écrit avec les nombres stoechiométrique tous entiers plus petits plus possible :



$|v_{H_2O_2}| = 2$ n'est pas identique à l'ordre.

Q12. $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

k : constante de vitesse, unité variable

A : facteur pré-exponentiel (de collision), unité variable

E_a : énergie d'activation (J, mol⁻¹)

R : constante gaz parfait (8,314 J, K⁻¹, mol⁻¹)

T : température (K)

Q13. La vitesse initiale $v_0 = k C_{H_2O_2,0}$

Or $C_{H_2O_2,0}$ est constante.

$$\Rightarrow \frac{v_{n,0}}{v_{1,0}} = \frac{k_n C_{H_2O_2,0}}{k_1 C_{H_2O_2,0}} = \frac{k_n}{k_1} = \frac{A \exp(-\frac{E_a}{RT_n})}{A \exp(-\frac{E_a}{RT_1})} = \exp(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_n})$$

$$\Rightarrow \ln \frac{v_{n,0}}{v_{1,0}} = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_n} \right)$$

On fait la régression linéaire pour la fonction $\ln \frac{v_{n,0}}{v_{1,0}} = f(\frac{1}{T_n})$

obtient $R^2 = 0,9999... > 0,999$ la courbe est bien linéaire.

$$a = -\frac{E_a}{R} = -9141,6 \Rightarrow E_a = 76,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$