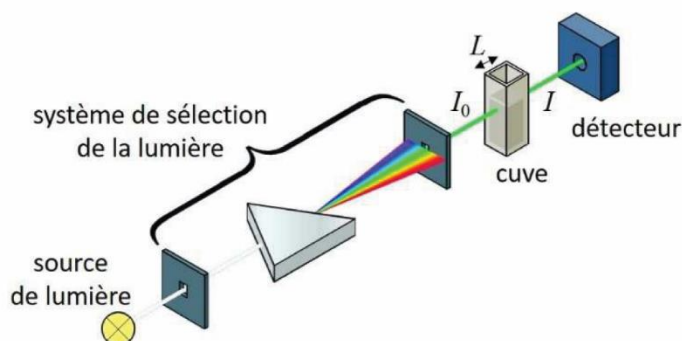


Devoir en temps libre n°4

Partie I. Cinétique de la formation d'un complexe

Information sur la spectrophotométrie :

La spectrophotométrie mesure l'absorbance A d'une solution dans une cuve de longueur L : la lumière arrive sur la cuve avec une intensité I_0 et ressort avec une intensité $I < I_0$.



Par définition,

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

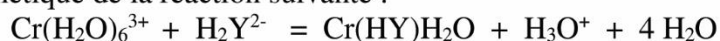
L'absorbance est reliée à la composition de la solution (loi de Beer-Lambert) :

$$A = \sum_i L \cdot \varepsilon_i \cdot C_i$$

avec i les constituants absorbant la lumière utilisée :

- C_i est la concentration du constituant i
- ε_i est une constante pour le constituant i (coefficient d'extinction molaire)

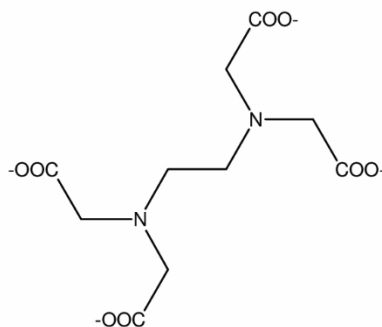
On étudie la cinétique de la réaction suivante :



La vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = - \frac{d[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}{dt} = k \cdot [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^\alpha \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$$

Pour la curiosité : H_2Y^{2-} est le ligand EDTA avec 2 H^+



La cinétique est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps. Pour la lumière choisie, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et $\text{Cr}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}$ sont les seules espèces qui absorbent avec des coefficients d'extinction molaire ε_1 pour $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et ε_2 pour $\text{Cr}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}$:

$$A = L \cdot (\varepsilon_1 \cdot [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] + \varepsilon_2 \cdot [\text{Cr}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}])$$

1. La première expérience est réalisée dans une solution tampon de $\text{pH} = 5$ en prenant comme concentrations initiales : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0 = a = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_0 = b = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$.

t (min)	0	5	10	25	40	60	∞
A	0,056	0,220	0,360	0,660	0,830	0,960	1,080

1.1 En écrivant $x = [\text{Cr}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}]$ pour la date t , exprimer l'absorbance A_t de la solution à la date t en fonction de x , a , ε_1 , ε_2 et L longueur de la cuve. Exprimer l'absorbance A_0 de la solution initiale et l'absorbance A_∞ obtenue quand la réaction est considérée terminée.

1.2 Montrer que si $\alpha = 1$, $f(t) = \ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$ est une droite en théorie.

1.3 Vérifier que $\alpha = 1$ avec les valeurs de l'expérience.

1.4 Donner la valeur de la constante apparente de vitesse k_{app} à $\text{pH} = 5$.

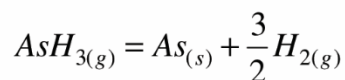
2. D'autres expériences ont été réalisées en modifiant le pH et la concentration initiale b . La concentration initiale a reste égale à $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans chaque cas, on a déterminé la valeur de la constante apparente de vitesse k_{app} .

Expérience	2	3	4	5
pH	4,6	5,2	5,2	4,8
$b = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_0$	0,300	0,300	0,150	0,150
$k_{app} (\text{min}^{-1})$	0,014	0,057	0,028	0,011

Déterminer β , χ et la constante k de la réaction.

Partie II. Cinétique de décomposition de l'arsine

La décomposition de l'arsine AsH_3 en arsenic As et dihydrogène H_2 s'écrit :

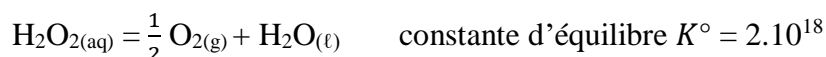


Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'arsine. On note k sa constante de vitesse. On étudie un réacteur fermé de volume constant contenant initialement uniquement de l'arsine à la pression P_0 . La température du réacteur est maintenue constante au cours de la réaction. On supposera que les gaz ont un comportement de gaz parfaits.

1. Déterminer l'expression théorique de la pression partielle en arsine $P(\text{AsH}_3)$ en fonction du temps t , de k et de P_0 .
2. En déduire l'expression théorique de la pression totale du système P en fonction de P_0 , de k et du temps t . Vers quelle valeur tend la pression totale du système lorsque le temps tend vers l'infini ?
3. Expliquer comment on peut évaluer la constante k à partir de mesures expérimentales de la pression totale P en fonction du temps t ?

Partie III. Décomposition de l'eau oxygénée

On s'intéresse dans ce problème à la réaction de décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, selon l'équation :



La réaction est menée dans une éprouvette munie d'un piston mobile, pouvant coulisser librement, ce qui permet de maintenir la pression à la valeur constante $P = P^\circ = 1,000 \text{ bar}$. La température est fixée à $T = 293 \text{ K}$. Les gaz seront considérés comme parfaits.

Données :

Point triple de l'eau : $T_T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_T = 611 \text{ Pa}$

Point critique de l'eau : $T_C = 374 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_C = 22 \text{ MPa}$

Masse molaire de l'eau : $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$

L'air sera modélisé comme un mélange de dioxygène et de diazote, aux fractions molaires respectives $x_{\text{O}_2} = 0,20$ et $x_{\text{N}_2} = 0,80$.

La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

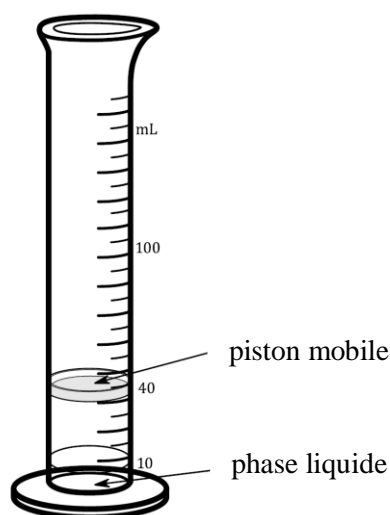


Schéma : Situation initiale de l'éprouvette

A) Évaporation de l'eau dans l'éprouvette

- Q1.** Donner l'allure du diagramme de phases (T, P) de l'eau, y placer le point triple T , le point critique C , le point de fusion F et le point d'ébullition E .
- Q2.** Dans l'industrie, l'eau n'est pas utilisée couramment dans son état supercritique. Est-ce parce qu'il n'y a pas d'applications utiles envisageables ? Y a-t-il d'autres raisons ?
- Q3.** Qu'appelle-t-on « pression de vapeur de l'eau à 293 K » ? Parmi les trois valeurs suivantes, retrouver celle qui correspond à cette pression de vapeur : 588 Pa ; 23,4 mbar ; 1,74 bar ? Expliquer.
- Q4.** Écrire l'équation de la réaction d'évaporation de l'eau dans l'éprouvette. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K°_{vap} de cette réaction.

On introduit 10 mL d'eau pure dans l'éprouvette, l'eau étant surmontée de 30 mL d'air sec. Le piston mobile est alors sur la graduation « 40 mL » (voir schéma).

- Q5.** Montrer que de l'eau doit nécessairement commencer à s'évaporer.
- Q6.** Dans l'hypothèse où l'air est saturé de vapeur d'eau dans l'état final et sachant que la pression dans l'enceinte est constante et égale à $P^\circ = 1,000$ bar à cause du piston mobile, déterminer la pression partielle de l'air dans l'état final. En déduire le nouveau volume de la phase gazeuse.
- Q7.** Vérifier alors l'hypothèse que l'air est bien saturé de vapeur d'eau dans l'état final.

Étant donné la faible quantité relative d'eau qui s'évapore, on négligera tout phénomène d'évaporation d'eau par la suite.

B) Décomposition de l'eau oxygénée, étude thermodynamique

On vide l'éprouvette de l'expérience précédente, on la sèche, puis on introduit 10 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de concentration $C_0 = 1,200 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution est surmontée de 30 mL d'air (schéma de la situation initiale identique à l'expérience précédente).

Q8. Au vu de la valeur de la constante d'équilibre, quelle hypothèse raisonnable peut-on formuler quant à l'avancement final de la réaction de décomposition de H_2O_2 ?

Q9. Décrire le système à l'état final : composition de la phase gazeuse et de la phase liquide, nouvelle position du piston.

Rappel : on néglige tout phénomène d'évaporation de l'eau.

C) Décomposition de l'eau oxygénée, étude cinétique

On se replace dans la situation initiale de l'expérience précédente, puis on suit l'évolution de la concentration de H_2O_2 dans la solution au cours du temps. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

<i>temps / h⁻¹</i>	0	0,5	1	2	4	8
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{mol.L}^{-1}$	1,200	0,952	0,755	0,474	0,188	0,029
$v / \text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$	0,577	0,442	0,350	0,221	0,089	0,016

Q10. Ecrire les définitions de la vitesse de formation de O_2 et de la vitesse de réaction. Établir que, si la réaction de décomposition de H_2O_2 a un ordre, alors la loi de vitesse.

Q11. Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse k . Est-ce que la réaction est d'accord la loi de vitesse de van't Hoff ?

On modifie seulement la température de la réaction de décomposition de H_2O_2 . Les autres deux expériences sont réalisées et ces vitesses initiales détectées et celle précédente sont comparées dans le tableau :

N° d'expérience	Température (K)	Rapport de vitesse initiale $v_{n,init.}/v_{1,init.}$
1	293	1,0
2	298	1,7
3	303	2,8

Q12. Ecrire l'expression de la loi d'Arrhénius. Préciser les signifiants et l'unités pour chaque grandeur physique.

Q13. Calculer l'énergie d'activation.