

Cinétique & équilibres chimiques

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Évolution des systèmes chimiques : définition de la vitesse, loi de vitesse et ordre de réaction.

Exercice 1.A : Suivi d'une isomérisation par spectrophotométrie

On dispose du chlorure de dichlorobiséthylènediaminecobald (III) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Ce complexe existe sous deux formes isomères trans et cis, représentées ci-dessous (figure 1). On

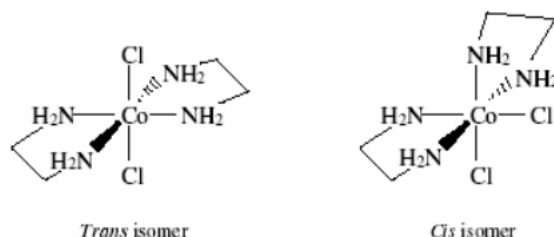


FIGURE 1 – Isomères (cis) et (trans)

étudie ici l'isomérisation dans le méthanol du complexe cis en complexe trans. La réaction $(\text{cis})-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \longrightarrow (\text{trans})-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ est supposée être totale et d'ordre 1 par rapport à l'isomère cis. Pour suivre la réaction, on mesure l'absorbance de la solution à 539 nm, longueur d'onde où les isomères absorbent. À cette longueur d'onde, on note ϵ_{cis} , le coefficient d'absorption molaire cis, et ϵ_{trans} , le coefficient d'absorption molaire trans.

- 1 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe cis, donner la loi horaire de la concentration en complexe cis.
- 2 Donner l'expression de l'absorbance A de la solution à n'importe quel instant en fonction de la concentration en complexe cis, notée $[\text{cis}]$, en complexe trans, notée $[\text{trans}]$, des coefficients d'absorption molaire, et de la longueur de la cuve l . Donner l'expression A_∞ de cette absorbance au bout d'un temps infini.
- 3 En utilisant les lois de conservation de la matière, montrer que $\ln [\text{cis}] = \ln A - A_\infty + \text{cste}$. Donner alors la loi horaire en fonction uniquement de la grandeur physique mesurée.
- 4 Une série de mesure est la suivante : Montrer par une analyse linéaire bien que la réaction effectivement d'ordre 1, et calculer la constante vitesse de la réaction.

t (en s)	300	810	1240	1700	2120	3110	3680	∞
A	0.153	0.143	0.134	0.126	0.119	0.105	0.101	0.027

FIGURE 2 – Évolution de l'absorbance en fonction du temps de réaction

Exercice 2.A : Produit de solubilité d'un sel d'argent

Doc 1 : Solution aqueuse Une solution aqueuse est obtenue en dissolvant une espèce appelée soluté (solide, liquide ou gazeuse pure) dans de l'eau. L'eau, jouant le rôle de solvant, est majoritaire devant le soluté. Après dissolution, les constituants sont entourés de molécules d'eau et on indique donc (aq) en indice de leur formule. Toute solution aqueuse est le siège de l'équilibre d'autoprotolyse dont l'équation est $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$. La constante d'équilibre de cette réaction, appelé produit ionique de l'eau, vaut $K_e = 1.0 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C.

Doc 2 : Solubilité et produit de solubilité La solubilité notée s est la quantité maximale de solide, liquide ou gaz que l'on peut dissoudre dans un litre solvant à température donnée. Au-delà, la solution est saturée et le système est hétérogène. On appelle produit de solubilité K_s la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction de solubilisation. Par exemple si l'on s'intéresse à la solubilisation du sulfate d'argent dans l'eau pure, l'équation de solubilisation s'écrit : $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et K_s est la constante d'équilibre thermodynamique à la température de travail choisie.

Doc 3 : Expérience Dans un bécher contenant 200 mL d'eau, on introduit un large excès de sulfate d'argent de sorte que la solution obtenue soit saturée après 15 min d'agitation. On étalonnera un conductimètre et on mesure la conductivité de la solution saturée à 25 °C ; l'expérimentateur relève la valeur de $\sigma = 448 \text{ mS m}^{-1}$.

Doc 4 : Conductivité La conductivité d'une solution peut être reliée à la concentration de l'ensemble des électrolytes présents en solution selon la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i^o C_i$ où λ_i^o représente la conductivité molaire ionique à dilution infinie associée à l'ion i et C_i la concentration de ce dernier.

Les conductivités molaires ioniques de quelques ions, supposées indépendantes de la température, sont recensées dans le tableau ci-dessous :

Ion	H_3O^+	HO^-	SO_4^{2-}	Ag^+
λ_i^o (en mS m mol^{-2})	34.9	19.8	16.0	6.19

Cinétique & équilibres chimiques

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Solvants moléculaires : grandeurs caractéristiques, classification. Vous traiterez sur un exemple de votre choix la dissolution d'un soluté dans l'eau.

Exercice 1.B : Réaction redox fer/cuivre

On considère 200 mL d'une solution de Fe^{3+} de concentration $c = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans laquelle on rajoute un large excès de poudre de cuivre. Il se produit la réaction d'oxydoréduction d'équation $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) = 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et de constante $K^o = 2.2 \cdot 10^{14}$ à 298 K.

Exercice 2.B : Dimérisation du buta-1,3-diène

Le buta-1,3-diène, dans les 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).



- 1 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 buta-1,3-diène est tel que la pression initiale 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. La phase gazeuse sera

Temps (en s)	900	1800	3600	5400	7200	9000
Pression (en bar)	0.86	0.778	0.692	0.647	0.620	0.602

considérée comme un mélange de gaz parfaits. On considère pour la dimérisation le modèle simple d'une réaction non renversable d'ordre 2, de constante de réaction k . Dans la suite du problème n_B et n_D 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). La concentration initiale en buta-1,3-diène sera notée c_0 .

- a Exprimer la concentration $c_B(t)$ en fonction de la variable t .

- b Afin de vérifier la loi proposée ci-dessus, il faut obtenir la grandeur c_B à partir des données expérimentales. En utilisant la nature de la phase gazeuse (mélange de gaz parfaits), donner l'expression de c_B en fonction de P , P_0 et c_0 . Calculer les valeurs prises par $\frac{1}{c_B}$ aux différents temps et tracer le graphe $\frac{1}{c_B} = f(t)$ (ou donner les éléments de la régression linéaire : coefficient directeur, ordonnée à l'origine et coefficient de corrélation)
- c Donner la valeur de la constante de vitesse k , en précisant l'unité.
- d Donner le temps de demi-réaction. Quelle est la pression totale dans le récipient ?
- 2 La réaction est à nouveau conduite à la température $T = 609$ K mais cette fois à pression totale constante $P_0 = 1.013$ bar. L'avancement est alors suivi par variation du volume en fonction du temps à partir de la valeur initiale $V_0 = 0.1$ L.

Temps (en s)	900	1800	3600	5400	7200	9000
Volume (en L)	0.0839	0.0747	0.0653	0.0607	0.582	0.566

- a Montrer que le traitement effectué à la Q.1, ne convient pas pour analyser ces résultats expérimentaux.
- b Donner l'expression de la quantité de matière de buta-1,3-diène n_B en fonction de V , V_0 et de la quantité de matière initiale n_0 .
- c Dans le cas d'une réaction se déroulant à volume variable, donner une définition exploitable de la vitesse. Exprimer l'équation différentielle en fonction de n_B .
- d Intégrer l'équation différentielle de la question Q2.c.
- e À partir des données du tableau de partie 2., vérifier la loi obtenue au 2.d. Déterminer la constante de vitesse. Conclusion(s) ?
- Données : $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Cinétique & équilibres chimiques

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

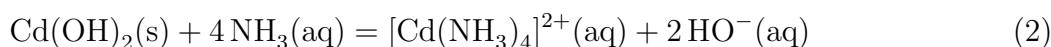
2018-11-21

Question de cours :

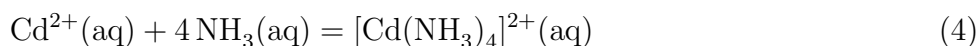
Loi de GW, coefficients d'activités et condition d'évolution des systèmes chimiques.

Exercice 1.C : Dissolution en solution aqueuse

On étudie à 298 K une solution contenant 0.01 mol d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$. Le volume de la solution est égal à $V_0 = 100$ mL. On ajoute n mol d'ammoniac NH_3 sans variation de volume, de façon à dissoudre 99 % du solide présent sous forme d'ions $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$. Le bilan de la réaction de dissolution du solide s'écrit :



On donne à 298 K les valeurs des constantes d'équilibre :



avec $K_3^o = 10^{-14}$ et $K_4^o = 10^7$.

- 1 Calculer la constante d'équilibre à 298 K relative à l'équilibre (2) étudié.
- 2 Calculer la valeur de n .

Exercice 2.C : Temps de demi-réaction

ON étudie la cinétique à 20 °C de la réaction entre l'ion hydroxyde HO^- et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté RBr dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du 2-méthylpropan-1-ol (qui sera noté ROH) :



Deux mécanismes limites sont proposés pour cette réaction :



La vitesse r correspondant à ce mécanisme est définie comme la vitesse d'apparition de l'alcool ROH, et suit la loi : $r = k[\text{RBr}]$.



La vitesse r correspondant à ce mécanisme est définie comme la vitesse d'apparition de l'alcool de ROH, et suit la loi $r = k[\text{RBr}][\text{HO}^-]$.

Nous nous proposons dans cet exercice d'identifier le mécanisme microscopique entre l'ion hydroxyde et le 1-bromo-2-méthylpropane grâce à l'analyse de la cinétique macroscopique de la réaction.

1. Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction $A \longrightarrow B$ admettant un ordre $a \geq 0$ par rapport à A , exprimer le temps de demi-réaction en fonction de la constante de réaction k et de la concentration initiale notée $[A]_0$.

2. Première expérience

Une première expérience a pour conditions initiales $[\text{RBr}]_0 = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$. On mesure la concentration en bromoalcane RBr à l'instant t :

t (en min)	0	10	20	30	40
$10^3 \cdot [\text{RBr}]$ (en mol dm^{-3})	10	5.0	2.5	1.2	0.6

- Comment se nomme ce type d'expérience ? Définir alors la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction dans le cadre de cette expérience.
- À l'aide des valeurs expérimentales, déterminer trois valeurs de $t_{\frac{1}{2}}$ en utilisant différentes origines. Cette réaction admet-elle un ordre ? Dans l'affirmative, quel est-il, et que vaut la constante de vitesse apparente ?

3. Seconde expérience :

On recommence une expérience analogue à la précédente avec les concentrations suivantes : $[\text{RBr}]_0 = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 50.50 \text{ mol dm}^{-3}$. On mesure alors l'évolution suivante des concentrations :

t (en min)	0	10	20	30	40
$10^3 \cdot [\text{RBr}]$ (en mol dm^{-3})	10	7.1	5.0	3.5	2.5

- Déterminer trois nouvelles valeurs de temps de demi-réaction, et en déduire éventuellement une constante de vitesse apparente.
- En déduire l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde, ainsi que la constante de vitesse k de la réaction. Le mécanisme de la réaction est-il S_{N1} ou S_{N2} .