

DS n° 2 chimie
Second principe de la thermodynamique & cinétique chimique

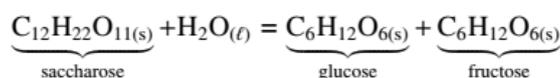
- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

Problème 1 : Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Le sirop d'érable, produit emblématique du Québec (province du Canada), est un concentré de sève d'érable recueillie en faisant des trous dans l'écorce de l'arbre au printemps.

Document - La composition du sirop d'érable

Le principal sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose. Dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel à l'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis.

Source : *Technique pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'inversion du saccharose à 298 K.
2. En déduire la valeur de sa constante d'équilibre K° à 298 K. Qu'en conclure ?

On prépare une solution de saccharose de concentration $[S]_0 = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À $T_1 = 293 \text{ K}$, on suit l'évolution temporelle de la concentration en saccharose $[S](t)$:

$t \text{ (h)}$	0	100	250	500	750	1 000
$[S] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,400	0,346	0,280	0,196	0,140	0,100

3. Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer la valeur de sa constante de vitesse k_1 dans les conditions de l'expérience.
4. À $T_2 = 313 \text{ K}$, on mesure une constante de vitesse $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Exprimer littéralement puis numériquement l'énergie d'activation E_a de cette réaction.

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse m_{sucres} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{sucres} . On suppose que :

- ✓ la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- ✓ la phase liquide est idéale ;
- ✓ la phase solide est constituée d'eau pure.

On note respectivement $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée.

5. Écrire, en la justifiant brièvement, une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}})$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$.

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} .

6. Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{sucres} , M_{eau} et M_{sucres} . Écrire ensuite une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$, $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$, R , T'_{fus} et x_{eau} .

7. Retrouver l'expression de la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT à pression fixée : $d\mu_{eau}^{*,liq}$ et $d\mu_{eau}^{*,sol}$

8. Dédire de ces relations différentielles et des questions précédentes l'équation :

$$(T'_{fus} - T_{fus})\Delta_{fus}H = RT_{fus}T'_{fus}\ln(x_{eau})$$

Où $\Delta_{fus}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

9. On note x_{sucre} la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{sucre} \ll 1$, démontrer que :

$$T'_{fus} - T_{fus} = Kx_{sucre}$$

avec K la constante cryoscopique, à exprimer en fonction de R , T_{fus} et de $\Delta_{fus}H$.

On prépare une solution à 15 % en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,5 °C.

10. En déduire la valeur numérique de x_{sucre} , puis celle de M_{sucre} .

11. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire en saccharose du sirop d'érable, puis la proportion massique.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Changement d'état solide-liquide de l'eau pure à $P = 1 \text{ bar} = P^\circ$:

- Température : $T_{fus} = 273,15 \text{ K}$
- Enthalpie de fusion molaire : $\Delta_{fus}H = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

	eau	saccharose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	fructose (C ₆ H ₁₂ O ₆)
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	18	342	180	180

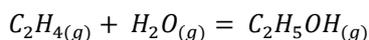
Données thermodynamiques à 298 K :

	H ₂ O _(l)	C ₁₂ H ₂₂ O _{11(s)}	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)} (glucose)	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)} (fructose)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-286	-2 226	-1 273	-1 266
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	70	360	212	223



P+roblème 2 : Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être produit à partir d'éthène gazeux mis en présence de vapeur d'eau, en catalyse acide, selon l'équation de réaction suivante :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée K° .

Le document 1 donne la représentation des graphiques représentant diverses fonctions donnant l'évolution de K° avec la température.

1. Déterminer la variance du système. Commenter.
2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction à partir du document 1. Vous explicitez votre démarche.
3. Rappeler la loi de Van't Hoff et montrer qu'elle permet de justifier l'évolution de K° avec la température.
4. On considère un système à l'équilibre. Étudier l'influence de la pression totale à température et composition constantes.

Document 1 : Évolution de la constante d'équilibre thermodynamique K° avec la température

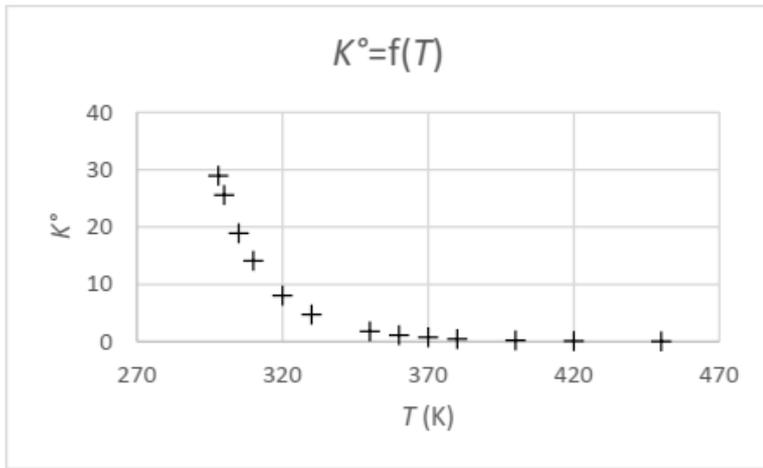


Figure 1-a : Évolution de K° en fonction de la température.

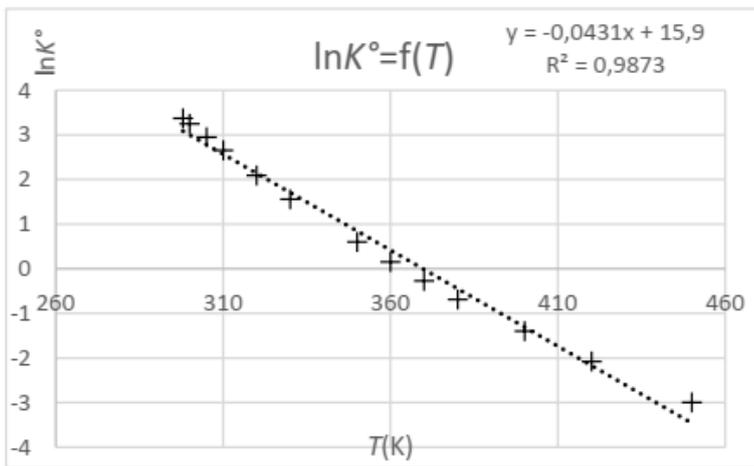


Figure 1-b : Évolution de $\ln(K^\circ)$ en fonction de la température.

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique

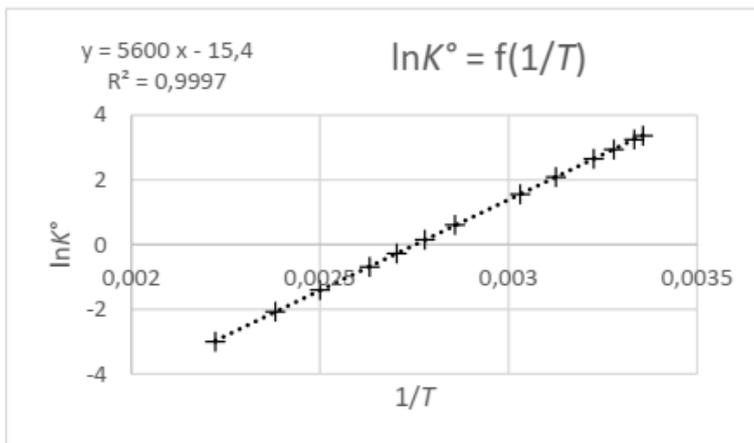


Figure 1-c : Évolution de $\ln(K^\circ)$ en fonction de l'inverse de la température

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique

Industriellement, la réaction a lieu à 523 K et à 70 bars. On considèrera, pour les questions suivantes, que la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^\circ = 9,07 \cdot 10^{-3}$ à 523 K. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On définit le taux d'avancement α de la réaction comme le rapport de la quantité (en mol) d'éthanol formé par la quantité initiale (en mol) d'éthène.

5. Déterminer la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

Les valeurs du taux d'avancement α en fonction de la température pour une pression de 70 bars sont données ci-dessous :

T (K)	293	373	423	473	573	623
α (%)	98	86	67	42	11	5

6. Expliquer le choix de température et de pression fait par les industriels.

Problème 3 : Le protoxyde d'azote, un gaz prétendument fun ?

Le protoxyde d'azote de formule brute N_2O est aussi connu sous le nom de gaz hilarant. C'est un gaz aux nombreux usages : il est utilisé dans les cartouches pour siphon à chantilly, dans certains aérosols, dans les kits *NOS* qui augmentent la puissance des moteurs à combustion interne, ou encore en chirurgie comme agent antalgique et anesthésique. Mais détourné de ces usages courants, il est parfois inhalé comme produit euphorisant, ce qui lui vaut une surveillance accrue par l'observatoire français des drogues et des toxicomanies. Cette pratique dangereuse et addictive, touchant souvent un public jeune et insouciant, est à proscrire absolument. Cette partie traite de quelques aspects de la chimie de cette molécule.



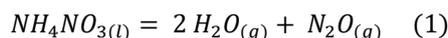
Données thermodynamiques à 298 K

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

	$NH_4NO_3 (s)$	$H_2O (l)$	$N_2O (g)$	$N_2 (g)$	$O_2 (g)$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-365,6	-285,1	82,05	×	×
Entropie standard $S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	151,1	69,91	219,9	191,3	204,8

	NH_4NO_3	H_2O
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	5,86	×
Température de fusion $T_{\text{fus}} (\text{K})$	443	×
Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	×	40,8
Température de vaporisation $T_{\text{vap}} (\text{K})$	×	373

Le protoxyde d'azote est préparé par décomposition du nitrate d'ammonium fondu à 520 K selon la réaction bilan suivante :



On suppose les grandeurs $\Delta_f H^\circ$ et S° indépendantes de la température dans tout domaine délimité par deux changements d'états successifs.

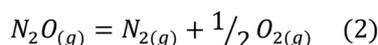
1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1). Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée à basse ou à haute température ? Justifier votre réponse.
2. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de la réaction (1). Justifier son signe.
3. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.
4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 520 K. Commenter.

Dans cette question, on considère un domaine de température tel que la réaction (1) est un équilibre chimique.

Quelle est alors l'influence sur cet équilibre :

5. de l'ajout de vapeur d'eau à température et volume constants ?
6. de l'ajout de vapeur d'eau à température et pression constantes ?
7. de l'ajout d'un gaz inerte à température et pression constantes ?

Soit la réaction de décomposition de N_2O suivante, supposée totale dans le domaine de température T considéré :



À l'instant initial $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé, une quantité n_1 de protoxyde d'azote à la pression initiale P_1 . Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	25	45	90
$P(t)/P_1$	1,000	1,120	1,196	1,314

8. Établir l'expression de $P(t)$ en fonction de $n(t)$, R , T , P_1 et V .
9. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction (1) en fonction de R , T et $\frac{dP}{dt}$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O avec k la constante de vitesse à la température T .

10. Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$. On la mettra sous la forme :

$$\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1$$

11. Donner l'expression de $P(t)$ et l'allure du graphe correspondant.
12. A l'aide d'une régression linéaire, vérifier l'ordre de la réaction et déterminer la valeur de la constante de vitesse k .
13. Calculer le temps de demi-réaction pour la réaction (2).
14. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 280 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Calculer le temps de demi-réaction à la température $T_2 = 1\,200 \text{ K}$.
15. Dans un moteur automobile à combustion interne, la durée de l'étape de compression est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes et la température atteinte en fin de compression est de l'ordre de $1\,200 \text{ K}$. Conclure quant à l'utilisation du protoxyde d'azote dans les kits "nitro" pour moteur automobile.

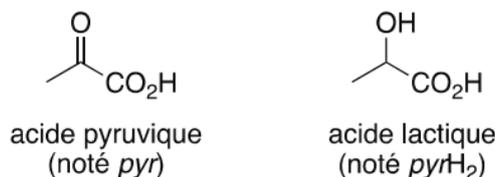
Problème 4 : Cinétique de réduction de l'acide pyruvique par l'ion europium (II)

Les terres rares constituent un ensemble d'éléments aux propriétés proches. Ce problème est consacré à l'euprium ($Z = 63$), élément situé vers le milieu des lanthanides, présent en moyenne à 2 ppm dans la croûte terrestre, dont le principal minerai est la bastnaésite. Ce terre rare présente couramment un état d'oxydation +II, sous forme d'oxyde à l'état solide ou d'ion Eu^{2+} en solution aqueuse.

Dans tout le problème, le volume du réacteur est constant ; les vitesses dont il est question sont implicitement des vitesses volumiques ; toutes les expériences sont effectuées à 298 K.

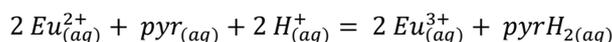
Avec l'importance biologique de l'hydrogénation de céto-acides, des études du comportement de l'acide pyruvique en tant qu'oxydant ont été conduites. Ainsi sa réduction en acide lactique a-t-elle été étudiée, en utilisant divers ions métalliques à l'état d'oxydation +II.

L'acide pyruvique (noté *pyr*) peut être réduit en acide lactique (noté *pyrH₂*) par l'ion Eu^{2+} en milieu aqueux acide.



Le déroulement de cette transformation est suivi en spectrophotométrie UV-visible par mesure de l'absorbance du milieu réactionnel à 402 nm, longueur d'onde à laquelle le seul réactif ou produit absorbant la lumière est l'ion Eu^{2+} , avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 24 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Afin de déterminer les ordres par rapport aux différents réactifs, les auteurs de l'étude font varier le réactif en défaut : Eu^{2+} ou *pyr* (l'ion H^+ est toujours en large excès). La transformation (supposée totale) qui se déroule dans le réacteur est :



- Justifier qu'il est peu probable que la transformation procède en un seul acte élémentaire.
- Définir les vitesses de consommation de l'ion Eu^{2+} et de formation de l'acide pyruvique $pyrH_2$. Donner la relation entre ces deux vitesses.
- En considérant les conditions de suivi expérimental de la transformation, montrer que la vitesse accessible à la mesure est la vitesse de consommation de Eu^{2+} .

Pour toute la suite du problème, cette vitesse de consommation de Eu^{2+} est notée v .

Cas où Eu^{2+} est en défaut

Lorsque Eu^{2+} est en défaut par rapport à l'acide pyruvique, les auteurs font les observations suivantes :

- En l'absence de Eu^{3+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est d'abord d'ordre 1, puis d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} , avec une phase intermédiaire sans ordre ;
- Lorsque l'ion Eu^{3+} est introduit en concentration élevée par rapport à Eu^{2+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est constamment d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} .

Exemple de suivi

Le tableau suivant fournit l'évolution de la concentration en ion Eu^{2+} au cours du temps à partir des conditions initiales suivantes :

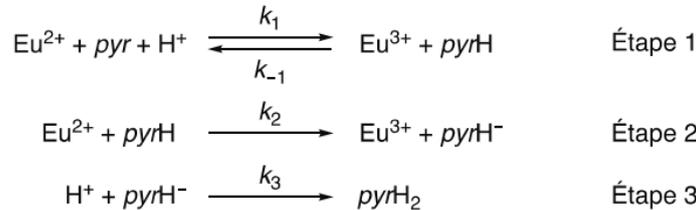
$$[Eu^{2+}]_o = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [Eu^{3+}]_o = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[pyr]_o = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [H^+]_o = 0,45 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

t / s	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,400	0,500
$[Eu^{2+}] / 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$	4,5	3,6	3,1	2,8	2,3	2,0	1,7

- Discuter l'intérêt de ce choix de concentrations initiales.
- Par une méthode de votre choix, vérifier que la transformation est bien d'ordre apparent 2 par rapport à Eu^{2+} et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} définie par $v = k_{app} \cdot [Eu^{2+}]^2$.

Les auteurs proposent le mécanisme ci-dessous :



Les auteurs supposent que la concentration en espèce $pyrH$ est constante au cours de la transformation et que l'étape 3 est rapide.

- Montrer que l'expression de stationnarité de la concentration de $pyrH$ conduit à la loi de vitesse :

$$v = 2 \cdot k_1 k_2 \frac{[Eu^{2+}]^2 \cdot [pyr] \cdot [H^+]}{k_{-1}[Eu^{3+}] + k_2[Eu^{2+}]}$$

- Interpréter les faits expérimentaux (ordre par rapport à Eu^{2+} variable au cours de la transformation et influence de la présence de Eu^{3+}) à partir de cette loi de vitesse. Identifier dans le mécanisme la cause de l'inhibition liée à la présence d'ion Eu^{3+} .
- Déterminer la valeur du rapport $k_1 k_2 / k_{-1}$.

Cas où l'acide pyruvique est en défaut

Lorsque l'acide pyruvique est en défaut par rapport aux ions Eu^{2+} et H^+ et qu'il n'y a pas d'ion Eu^{3+} dans le mélange initial, les auteurs observent que, dans les premiers instants de la transformation, la loi de vitesse est de la forme $v = k'_{app} \cdot [pyr]$ et la constante de vitesse apparente k'_{app} est proportionnelle à $[Eu^{2+}]$ et à $[H^+]$.

- Montrer que la loi de vitesse obtenue en 6. est cohérente avec ces observations et identifier l'étape cinétiquement déterminante au cours de ce premier régime.

Les auteurs mesurent $k'_{app} = 58 \text{ s}^{-1}$ avec les conditions initiales :

$$[Eu^{2+}]_o = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [Eu^{3+}]_o = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[pyr]_o = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [H^+]_o = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

- En déduire la valeur de k_1 puis k_2 / k_{-1} .

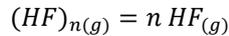
Problème 5 : équilibre en phase gazeuse

Données :

- Masse molaire :

Elément	H	F	N	O
Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	19,0	14,0	16,0

En phase gazeuse, le fluorure d'hydrogène HF existe en partie sous forme d'assemblage supramoléculaire, notés $(HF)_n$. L'étude porte sur l'évolution d'un système dans un récipient fermé ne renfermant initialement que l'assemblage $(HF)_n$. La dissociation de cet assemblage est modélisée par la réaction d'équation :



La mesure, à une température de 298K et à la pression $P = 1\text{bar}$, de la densité du mélange réactionnel gazeux conduit aux résultats suivants :

- valeur initiale de la densité : $d_i = 4,14$
 - valeur finale de la densité : $d_f = 2,07$.
1. Justifier l'existence de structures polymériques $(HF)_n$, issues de l'association de plusieurs molécules de fluorure d'hydrogène.
 2. Evaluer la masse molaire de l'air. Établir la relation de la densité d'un gaz en fonction de la masse molaire du gaz M_{gaz} et la masse molaire de l'air M_{air} dans le cadre du modèle des gaz parfaits.
 3. Déduire de ces résultats la valeur du degré de polymérisation n de molécules de fluorure d'hydrogène HF dans l'assemblage $(HF)_n$.
 4. Déterminer la valeur du taux de dissociation τ du polymère $(HF)_n$ sous 1bar et à 298K et de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation K° de cet édifice à cette température.
 5. Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation sous 1 bar si on augmente la température. Justifier précisément.
 6. Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation à 298 K si on augmente la pression. Justifier précisément.

Problème 6 : Réactivité d'un complexe mononucléaire de cuivre

Données :

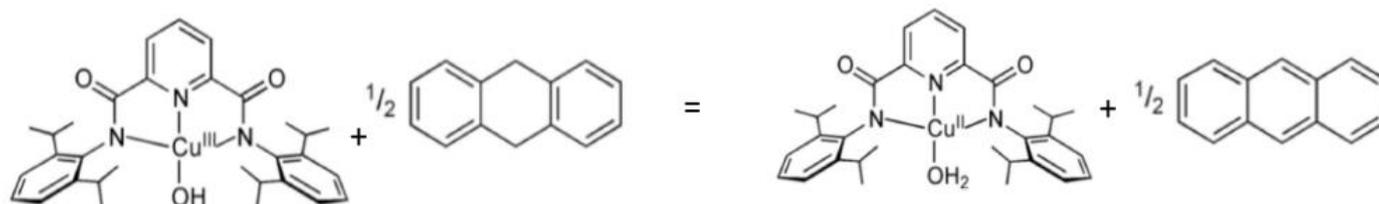
Constante des gaz parfait $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

constante de Boltzmann $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

constante de Planck $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

Pour trouver des catalyseurs, les chimistes s'inspirent d'enzymes naturelles comme la méthane monooxygénase (MMO) qui oxyde le méthane en méthanol dans des conditions douces : dans l'eau et à température ambiante.

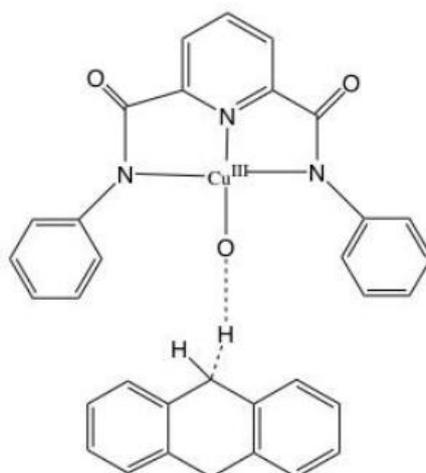
Un des premiers complexes à base de cuivre inspiré du site actif de la forme membranaire de la MMO et capable d'oxyder des alcanes a été synthétisé par Tolman et al. Le dihydroanthracène réagit par transfert d'atome d'hydrogène avec ce complexe neutre noté [LCu(OH)] selon l'équation ci-dessous :



On modélise au niveau microscopique, la réaction du complexe [LCu(OH)] avec le dihydroanthracène par un acte élémentaire bimoléculaire.

1. Représenter le profil réactionnel de cette transformation en considérant que les énergies potentielles des réactifs et des produits sont proches.

La structure de l'état de transition est donnée ci-dessous :



On se place dans le cadre de la théorie d'Eyring et on rappelle l'expression de k :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

Cette constante cinétique est déterminée à différentes températures (voir tableau ci-dessous).

Température (°C)	k_{exp} (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)
- 30	24,5628
- 40	14,8207
- 50	7,0249
- 60	4,0251
- 70	2,3145
- 80	1,0451

2. En déduire les valeurs des enthalpie et entropie d'activation de cette réaction.
3. Commenter les valeurs obtenues.