DS n°4
CINÉTIQUE CHIMIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE

Problème n°1 : Cinétique de récupération de l'or métallique (CCINP Chimie PC 2021)

La récupération de l'or métallique à partir d'une solution aqueuse contenant de l'or sous forme de chlorure d'or (III) $AuCl_4^-{}_{(aq)}$ peut s'effectuer de plusieurs manières. L'une d'elles consiste à utiliser un réducteur tel que l'acide méthanoïque HCOOH. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :

$$2\ AuCl_4^-{}_{(aq)} + 3\ HCOOH_{(aq)} = 2\ Au_{(s)} + 3\ CO_{2(g)} + 6\ H^+{}_{(aq)} + 8\ Cl^-{}_{(aq)}$$

Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par K. Pacławski and T. Sak en 2014. Dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k.[AuCl_4^-]^p.[HCOOH]^q$$

p et q étant les ordres partiels par rapport aux réactifs et k la constante de vitesse de la réaction.

Les auteurs réalisent à différents instants t_i un spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant initialement un mélange de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$ de concentration $C_0 = 1{,}5\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$ et de $HCOOH_{(aq)}$ de concentration $C_0' = 1{,}5\cdot10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ à un pH fixé à 2,7 et une température de 50 °C. Seules ces deux espèces sont responsables des absorbances mesurées dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées.
Les spectres obtenus à différents instants t_i sont représentés sur la figure 1 ci-après (les différentes courbes, notamment *(a)* et *(b)*, y représentent le spectre à des instants différents). Le temps est exprimé en minutes dans toutes les expériences réalisées.

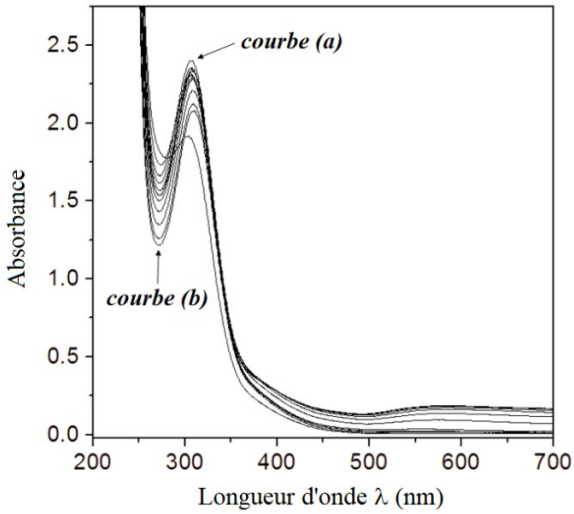


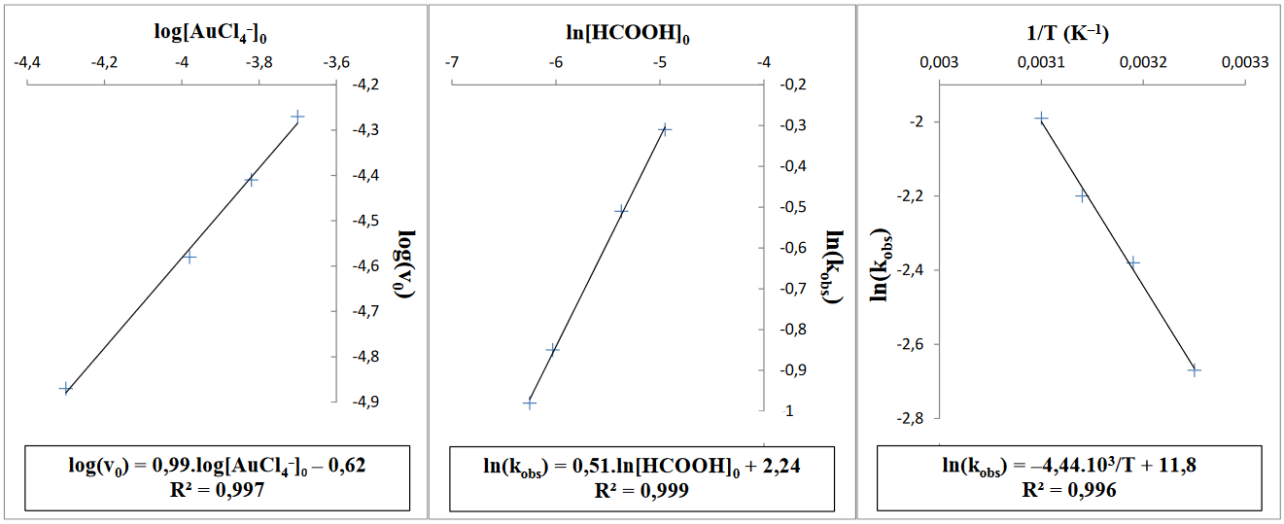
Figure 1

Les auteurs réalisent ensuite, à une longueur d'onde λ_0 judicieusement choisie, un suivi de l'absorbance au cours du temps pour différentes séries d'expériences dont les conditions initiales sont présentées dans le tableau 1, le pH étant maintenu égal à 2,7 dans toutes les expériences réalisées ("M" signifie "mol·L^{-1}") :

Série A d'expériences $\theta = 50$ °C $[HCOOH]_0 = 5{,}0\cdot10^{-3}$ M	Série B d'expériences $\theta = 50$ °C $[AuCl_4^-]_0 = 5{,}0\cdot10^{-5}$ M	Série C d'expériences $[HCOOH]_0 = 1{,}5\cdot10^{-3}$ M $[AuCl_4^-]_0 = 1{,}5\cdot10^{-4}$ M
$[AuCl_4^-]_{01} = 5{,}0\cdot10^{-5}$ M	$[HCOOH]_{01} = 5{,}0\cdot10^{-3}$ M	$\theta_2 = 35$ °C
$[AuCl_4^-]_{02} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ M	$[HCOOH]_{02} = 1{,}0\cdot10^{-2}$ M	$\theta_3 = 40$ °C
$[AuCl_4^-]_{03} = 1{,}5\cdot10^{-4}$ M	$[HCOOH]_{03} = 1{,}5\cdot10^{-2}$ M	$\theta_4 = 45$ °C
$[AuCl_4^-]_{04} = 2{,}0\cdot10^{-4}$ M	$[HCOOH]_{04} = 2{,}0\cdot10^{-2}$ M	$\theta_5 = 50$ °C

Tableau 1

Grâce aux mesures d'absorbance enregistrées au cours du temps, K. Pacławski and T. Sak parviennent à tracer différentes courbes correspondant à chaque série d'expériences. Les résultats des régressions linéaires (équations et coefficient de corrélation R^2) figurent au bas de chaque courbe de la figure 2 : v_0 représente la vitesse initiale et k_{obs} une constante introduite par les auteurs.



Série A d'expériences **Série B d'expériences** **Série C d'expériences**

Figure 2

Q1. Préciser, à l'aide d'un diagramme approprié, l'espèce chimique prédominante du couple acide-base dont l'espèce acide est l'acide méthanoïque ($pK_a(HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}) = 3{,}8$) dans les conditions opératoires utilisées pour la récupération de l'or.

Q2. Estimer la valeur de la longueur d'onde λ_0 choisie par K. Pacławski and T. Sak pour réaliser le suivi expérimental de l'absorbance au cours du temps.
Attribuer, en justifiant, les deux courbes *(a)* et *(b)* de la figure 1 aux instants $t_0 = 0$ et $t = 120$ min.

Q3. Expliquer comment les auteurs peuvent déterminer la vitesse initiale v_0 de la réaction à partir du suivi de l'absorbance au cours du temps.

Q4. Dans les deux séries B et C d'expériences réalisées, une constante notée k_{obs} est introduite par K. Pacławski and T. Sak. Justifier son introduction et donner son expression.

Q5. À partir du graphique de la série A d'expériences de la figure 2, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des deux réactifs. Détailler la démarche.

Q6. À partir du graphique de la série B d'expériences de la figure 2, déterminer l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif. En déduire, en justifiant la réponse, si la réaction de réduction du chlorure d'or (III) par l'acide méthanoïque pourrait ou non s'apparenter à un acte élémentaire.

Q7. Préciser quelles grandeurs caractéristiques de la réaction peuvent être déterminées grâce au graphique correspondant à la série C d'expériences de la figure 2. Déterminer les valeurs de ces grandeurs.

Problème n°2 : Étude cinétique du traitement des gaz de dissolution du procédé Purex (Mines-Ponts PC 2011)

Nous allons nous intéresser dans cette partie du problème à l'étude cinétique de la réaction de réduction du diiode (I_2) par l'hydroxylamine (NH_2OH).
Dans la suite, on supposera que les réactions correspondent à des actes élémentaires et que les équilibres acide - base sont établis.

Données :
Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
Constantes d'acidité : $K_A(^+NH_3OH / NH_2OH) = 10^{-6}$

Des résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 1 suivante. Nous allons tester différents modèles pour essayer de les interpréter.

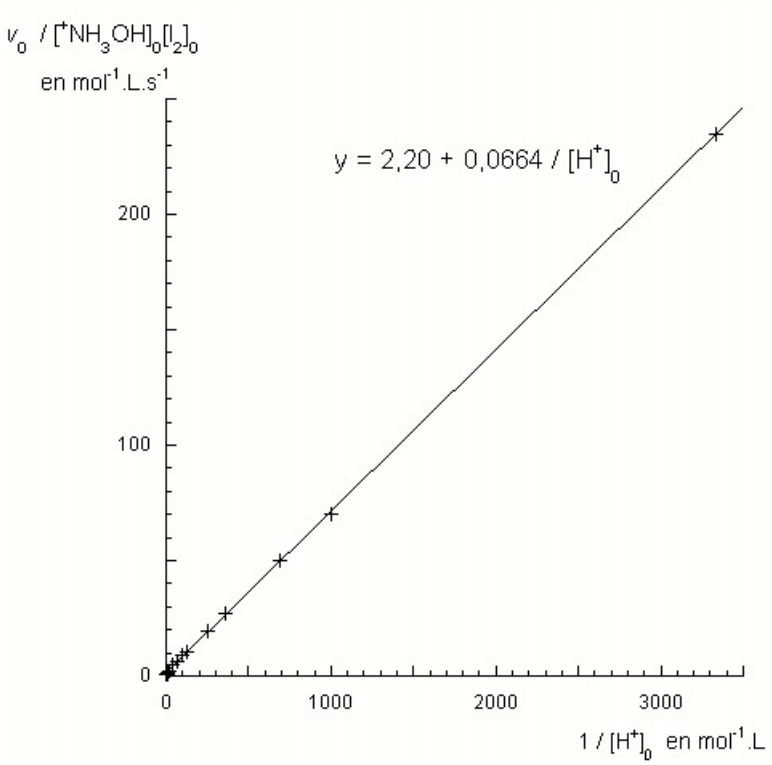


Figure 1 : Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction.
v_0 est la vitesse initiale de disparition du diiode.
Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions :
$[I_2]_0 = 5{,}9.10^{-4}$ mol.L^{-1}, $[^+NH_3OH]_0 = 5{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1}, $[I^-]_0 = 2{,}6.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

Premier modèle

Le mécanisme proposé pour cette réaction de réduction s'écrit :

$$\mathrm{I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+} \qquad (k_a, k_{-a})$$
$$\mathrm{INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+} \qquad k_b$$
$$\mathrm{HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+} \qquad k_c$$

Les espèces INHOH et HNO ne sont pas détectables.

Q1. Déduire l'équation de la réaction de réduction du diiode par l'hydroxylamine.

Q2. Exprimer la vitesse v de disparition du diiode en fonction de $[I_2]$, $[^+NH_3OH]$, $[I^-]$, $[H^+]$ et des constantes données dans l'énoncé.

Q3. Montrer qu'on peut considérer que $k_{-a}.[I^-]_0.[H^+]_0 << k_b$, l'indice 0 indiquant le temps initial.

Q4. Donner l'expression de la vitesse initiale, v_0, de disparition du diiode.

Q5. Expliquer pourquoi la courbe de la figure 1 est incompatible avec le mécanisme proposé.

Deuxième modèle

Le modèle précédent s'avérant un peu trop simple, il est affiné :

$$\mathrm{I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+} \qquad (k_1, k_{-1})$$
$$\mathrm{INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+} \qquad k_3$$
$$\mathrm{I_2 + {}^+NH_3OH \rightleftarrows {}^+INH_2OH + I^- + H^+} \qquad (k_4, k_{-4})$$
$$\mathrm{{}^+INH_2OH \rightarrow I^- + HNO + 2\,H^+} \qquad k_6$$
$$\mathrm{HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+} \qquad k_8$$

Les espèces INHOH, $^+INH_2OH$ et HNO ne sont pas détectables.

Q6. En commentant l'effet des ions H^+ sur le mécanisme, justifier l'intervention des ions $^+NH_3OH$.

Q7. Donner, dans ces conditions, l'expression de v_0, vitesse initiale de disparition du diiode.

Q8. Déterminer à l'aide de la figure 1 les valeurs des constantes k_1 et k_4, commenter.

Troisième modèle

Le mécanisme précédent demeure cependant incomplet car lorsqu'on considère attentivement la zone des valeurs de pH très acides, on observe une déviation par rapport à la linéarité comme le montre la figure 2.

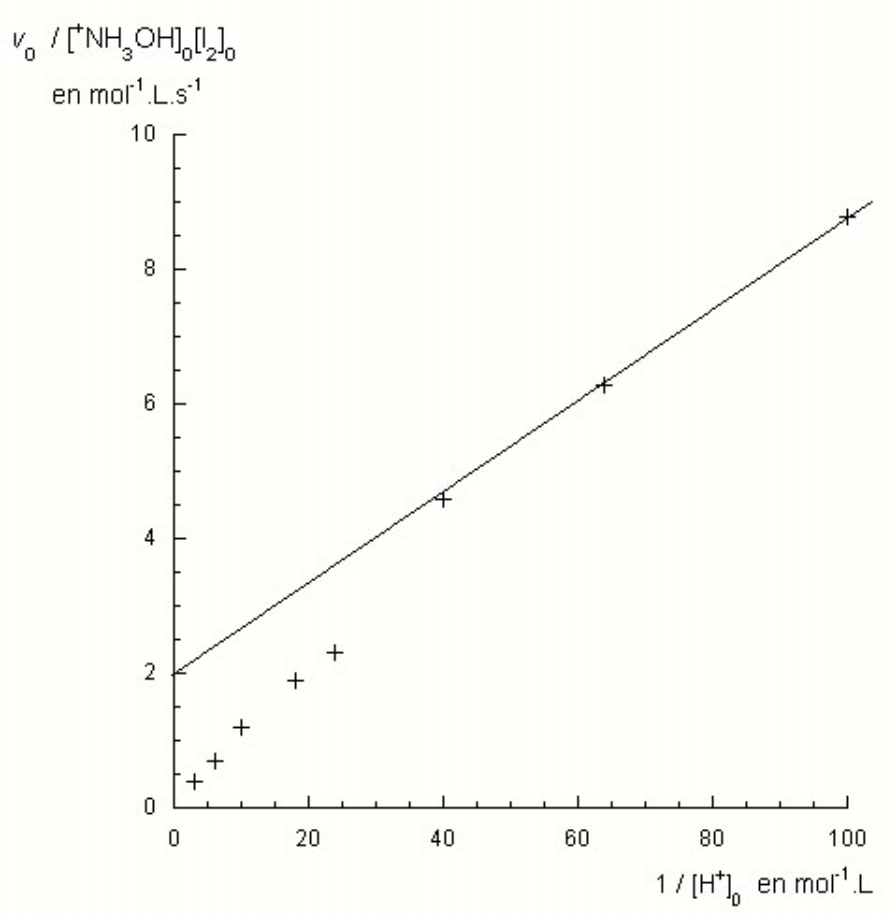


Figure 2 : Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction.
Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions :
$[I_2]_0 = 5{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}, $[^+NH_3OH]_0 = 2{,}8.10^{-2}$ mol.L^{-1}, $[I^-]_0 = 3{,}5.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

Afin d'expliquer ce phénomène, on introduit des étapes supplémentaires. Le mécanisme suivant est alors proposé :

$$I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+ \qquad (k_1, k_{-1})$$

$$INHOH + H^+ + H_2O \rightarrow NH_2OH + H_2OI^+ \qquad k_2$$

$$INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+ \qquad k_3$$

$$I_2 +^+ NH_3OH \rightleftarrows^+ INH_2OH + I^- + H^+ \qquad (k_4, k_{-4})$$

$$INH_2OH^+ + H^+ + H_2O \rightarrow^+ NH_3OH + H_2OI^+ \qquad k_5$$

$$^+INH_2OH \rightarrow I^- + HNO + 2\,H^+ \qquad k_6$$

$$I^- + H_2OI^+ \rightarrow I_2 + H_2O \qquad k_7$$

$$HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \qquad k_8$$

Les espèces INHOH, $^+INH_2OH$, H_2OI^+ et HNO ne sont pas détectables.

Q9. Donner, à l'aide de la figure 2, une estimation du pK_A de l'acide H_2OI^+. Justifier.

Q10. Donner l'expression théorique du rapport $\frac{v_0}{[^+NH_3OH]_0[I_2]_0}$ dans le cas général. On posera $\alpha = \frac{k_2}{k_3} \simeq \frac{k_5}{k_6}$ et $\beta = \frac{k_{-1}}{k_3} \simeq \frac{k_{-4}}{k_6}$.

Q11. Déterminer, à l'aide de la figure 3, la valeur des constantes α et β.

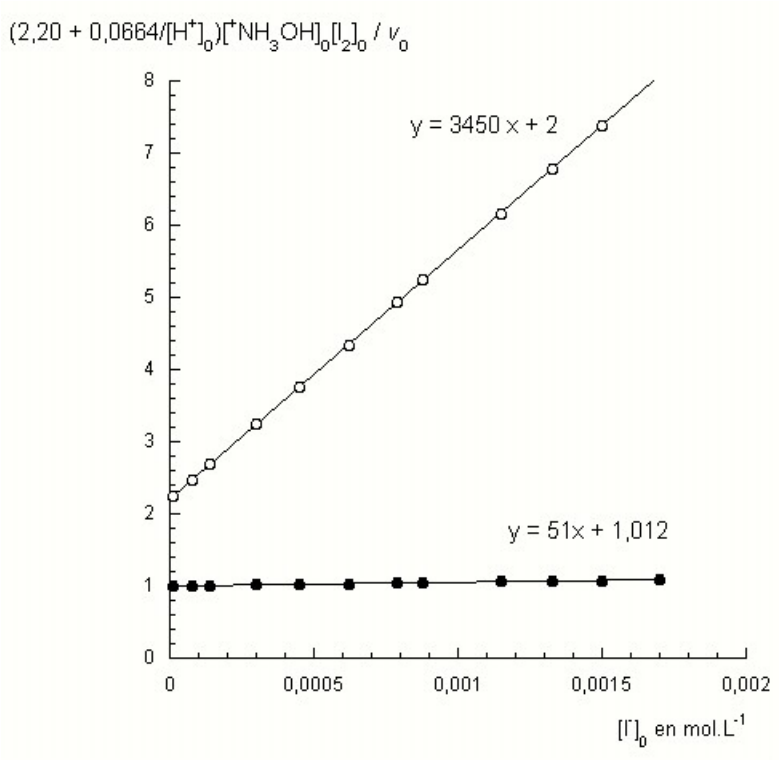


Figure 3 : Dépendance du rapport $\left(2{,}20+\frac{0{,}0664}{[H^+]_0}\right)\frac{[^+NH_3OH]_0[I_2]_0}{v_0}$ en fonction de la concentration initiale en ions iodure.
Les expériences sont réalisées à 25 °C dans les conditions
$[I_2]_0 = 6{,}2.10^{-4}$ mol.L^{-1}, $[^+NH_3OH]_0 = 3{,}1.10^{-2}$ mol.L^{-1},
● $[H^+]_0 = 10^{-3}$ mol.L^{-1} ; ○ $[H^+]_0 = 10^{-1}$ mol.L^{-1}

Q12. Discuter, à l'aide du mécanisme réactionnel et des résultats précédents, l'influence des ions iodure sur la vitesse de la réaction.

Q13. Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la réduction du diiode par l'hydroxylamine.

Problème n°3 : Construction du diagramme orbitalaire de l'éthyne

L'acétylène (appelé éthyne par la nomenclature IUPAC) est un composé chimique hydrocarbure de la classe des alcynes de formule brute C_2H_2. Il a été découvert par Edmund Davy en Angleterre en 1836. C'est l'alcyne le plus simple, constitué de deux atomes de carbone et deux d'hydrogène.

On se propose de construire le diagramme orbitalaire de l'éthyne à l'aide de la méthode des fragments.

Le fragment CH

1. Quelles d'orbitales atomiques sont à prendre en compte pour construire le diagramme orbitalaire du fragment CH.

2. D'après le modèle quantique, quelle est l'énergie de l'orbitale atomique à considérer pour l'hydrogène ?

3. Toujours d'après le modèle quantique, exprimer l'énergie d'une orbitale atomique pour un atome polyélectronique en définissant les termes utilisés.

Pour connaître l'énergie des différentes orbitales de valence du carbone, nous allons utiliser dans un premier temps le modèle de Slater développé dans le document 1.

4. Calculer les énergies des orbitales atomiques de valence du carbone à l'aide de ce modèle.

5. On donne les énergies expérimentales des orbitales atomiques du carbone dans le document 2. Commenter les valeurs de Slater et les valeurs expérimentales, quel est le défaut du modèle de Slater ?

Un autre modèle a été développé par Clementi et Raimondi dans les années 60. Ils ont établi les formules détaillées dans le document 3.

6. Calculer les énergies des orbitales atomiques de valence du carbone à l'aide des formules de Clementi et Raimondi. Commenter les valeurs obtenues.

Pour la suite du problème, on raisonnera avec les énergies expérimentales des orbitales atomiques du carbone données dans le document 2.

7. Construire le diagramme orbitalaire du fragment CH. Préciser et justifier quelle hypothèse il est possible de faire pour en simplifier la construction. Représenter schématiquement les différentes orbitales moléculaires obtenues en tenant compte du caractère dissymétrique de la molécule. Indiquer le caractère liant, antiliant ou non-liant de chaque orbitale.

La molécule d'éthyne

La base de données Orbimol donne les énergies suivantes (en eV) pour les différentes orbitales moléculaires de l'éthyne :
-33,0 ; -20,6 ; -15,5 ; -11,5 ; -11,5 ; 2,1 ; 2,1 ; 3,6 ; 5,1 ; 6,7.

8. Construire le diagramme orbitalaire de l'éthyne C_2H_2 par interaction entre deux fragments CH. On pourra s'aider des valeurs données par Orbimol pour placer correctement les orbitales moléculaires. Représenter schématiquement des différentes orbitales moléculaires.

9. Pour chaque orbitale, préciser le caractère σ ou π ainsi que le caractère liant ou antiliant de la liaison CC.

10. Faire correspondre les représentations schématiques des orbitales moléculaires aux courbes d'isodensité données dans le document 4.

11. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'éthyne. Vérifier la cohérence de la multiplicité de la liaison CC avec le modèle des orbitales moléculaires.

Données :

Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6.

Document 1 : Calcul de la charge effective par le modèle de Slater

Le modèle de Slater permet de calculer la charge effectivement perçue Z^* par un électron selon $Z^* = Z - \sigma$.
Z étant la charge du noyau et σ la constante d'écran calculée à partir des constantes de Slater regroupées dans le tableau ci-après.

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				couches supérieures
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

<u>Exemple sur l'atome de béryllium Be (Z = 4)</u>
configuration électronique $1s^2\ 2s^2$

La charge effectivement perçue par l'électron 1s est égale à :
$Z^*(1s) = 4 - \sigma_{1s}$
D'après le tableau, l'écrantage n'est dû qu'à l'autre électron 1s et $\sigma_{1s} = \sigma_{1s\to1s} = 0{,}30$ (les électrons 2s sont sur une couche supérieure).
$Z^*(1s) = 3{,}70$

La charge effectivement perçue par l'électron 2s est égale à :
$Z^*(2s) = 4 - \sigma_{2s}$
désormais le noyau est écranté par les deux électrons 1s et l'autre électron 2s d'où :
$\sigma_{2s} = 2.\sigma_{1s\to2s} + \sigma_{2s\to2s} = 2\times0{,}85 + 0{,}35 = 2{,}05$
$Z^*(2s) = 1{,}95$

Document 2 : Énergies des orbitales atomiques (en eV)

Extrait du site :
http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/energies_orbitales.htm

Élément	1s	2s	2p
C	-308	-19,2	-11,8

Document 3 : Formules de Clementi et Raimondi

Extrait de : Chimie Inorganique, Huheey, Keiter & Keiter, De Boeck Université, p.33.

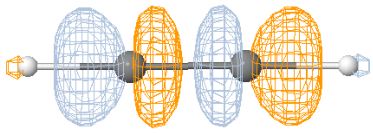
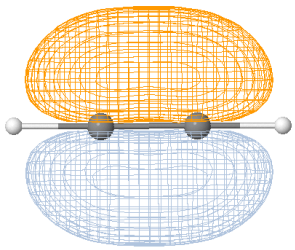
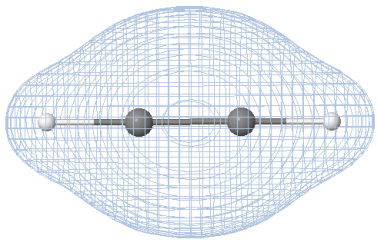
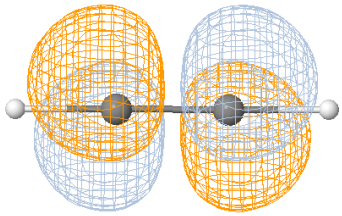
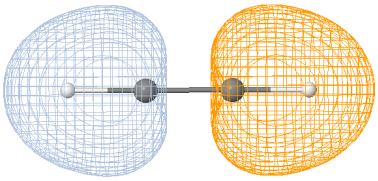
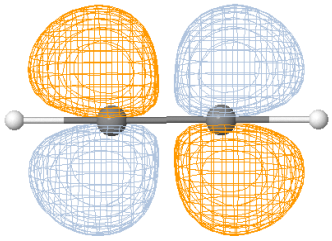
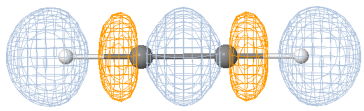
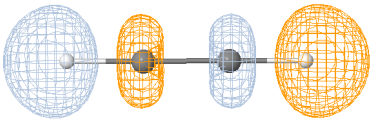
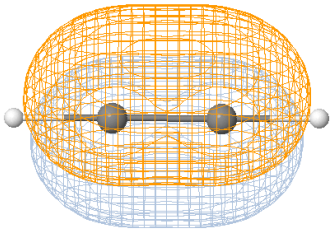
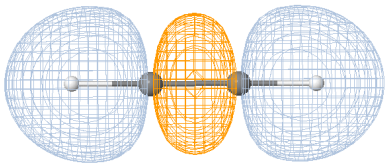
Clementi et Raimondi ont déterminé des formules empiriques permettant de calculer l'écrantage $\sigma_{n,\ell}$ subi par un électron occupant une orbitale atomique (n,ℓ).

$\sigma_{1s} = 0,3.(N_{1s} - 1) + 0,0072.(N_{2s} + N_{2p}) + 0,0158.(N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$
$\sigma_{2s} = 1,7208 + 0,3601.(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0,2062.(N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$
$\sigma_{2p} = 2,5787 + 0,3326.(N_{2p} - 1) - 0,0773.N_{3s} - 0,0161.(N_{3p} + N_{4s}) - 0,0048.N_{3d} + 0,0085.N_{4p}$

$N_{n\ell}$ représente le nombre d'électrons dans l'orbitale atomique (n,ℓ).

Document 4 : Courbes d'isodensité des orbitales moléculaires de C_2H_2

Extrait de la base de données Orbimol

	 OM A	
 OM B	 OM C	 OM D
 OM E	 OM F	 OM G
 OM H	 OM I	 OM J