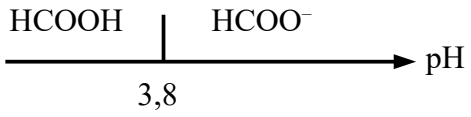
DS n°4
CINÉTIQUE CHIMIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE

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

Q1.
$pH = pK_a + \log([HCOO^-]/[HCOOH])$
si $[HCOO^-] > [HCOOH]$ alors $pH > pK_a = 3,8$
si $[HCOO^-] < [HCOOH]$ alors $pH < pK_a = 3,8$

d'où le domaine de prédominance :



À pH = 2,7, c'est l'acide méthanoïque HCOOH qui prédomine.

Q2.
On se place au maximum d'absorption pour avoir la meilleure sensibilité. On peut se placer vers 310 nm.

La courbe (a) présente l'absorbance la plus élevée, la courbe (b) la moins élevée.
Les espèces qui absorbent sont des réactifs, leur concentration diminue au cours du temps donc l'absorbance de la solution diminue aussi avec le temps.
La courbe (a) correspond à t_0 = 0 min.
La courbe (b) correspond à t = 120 min.

Q3.
$v = -dc/dt$ où c est la concentration du réactif qui absorbe ($AuCl_4^-$ ou HCOOH)
$A = \varepsilon.c.\ell$ soit $c = A/(\varepsilon.\ell)$
donc $v = -\frac{1}{\epsilon.\ell}\frac{dA}{dt}$

Les auteurs tracent A en fonction du temps, puis détermine la pente de la tangente initiale $\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$ et enfin v_0 par $v_0 = -\frac{1}{\epsilon.\ell}\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$.

Q4.
On constate que dans les deux séries d'expériences, **HCOOH est initialement introduit en excès par rapport à $AuCl_4^-$** (au moins un facteur 100 dans la série B, facteur 10 dans la série C).
On se place donc en dégénérescence de l'ordre vis à vis de HCOOH.
$[HCOOH](t) = [HCOOH]_0$

$v = k.[AuCl_4^-]^p.[HCOOH]^q$
donne $v = k.[HCOOH]_0^q.[AuCl_4^-]^p$
soit $v = k_{obs}.[AuCl_4^-]^p$ avec $k_{obs} = k.[HCOOH]_0^q$

Q5.
$v = k_{obs}.[AuCl_4^-]^p$
On suit la vitesse initiale qui s'exprime par : $v_0 = k_{obs}.[AuCl_4^-]_0^p$
$\mathbf{\log v_0 = \log k_{obs} + p.\log[AuCl_4^-]_0}$ (équation (1))
On trace $\log v_0$ en fonction de $\log [AuCl_4^-]_0$.
Les points sont bien alignés sur la droite de régression ce qui valide l'expression de la vitesse initiale.
La pente de cette droite est égale à p d'après l'équation (1).

L'ordre partiel par rapport à $AuCl_4^-$ vaut 1.

Q6.
$k_{obs} = k.[HCOOH]_0^q$
$\mathbf{\ln k_{obs} = \ln k + q.\ln[HCOOH]_0}$ (équation (2))
On trace $\ln k_{obs}$ en fonction de $\ln[HCOOH]_0$.
Les points sont bien alignés sur la droite de régression ce qui valide l'expression de k_{obs}.
La pente de cette droite est égale à q d'après l'équation (2).

L'ordre partiel par rapport à HCOOH vaut 1/2.

Une molécularité de 1+1/2 = 3/2 est incompatible avec une réaction modélisant un acte élémentaire.
En effet, la molécularité représente le nombre de molécules s'entrechoquant lors de l'acte élémentaire. Ce nombre ne peut être demi-entier.

Q7.
Avec la série C pour laquelle la température varie à concentrations égales, il est possible de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhénius (A et E_a).
$k_{obs} = k.[HCOOH]_0^q$
$k_{obs} = A.\exp(-E_a/RT).[HCOOH]_0^{1/2}$
$\mathbf{\ln k_{obs} = \ln A + 1/2.\ln[HCOOH]_0 - E_a/R \times 1/T}$

Le tracé de $\ln k_{obs}$ en fonction de 1/T donne une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A + 1/2.\ln[HCOOH]_0$

$-E_a/R = -4{,}44.10^3$
soit $\mathbf{E_a = 36{,}9\ kJ.mol^{-1}}$

$\ln A + 1/2.\ln[HCOOH]_0 = 11{,}8$ avec $[HCOOH]_0 = 1{,}5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$
soit $\mathbf{A = 3{,}4.10^6\ L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}}$

L'unité de A est celle de k.
$v = k.[AuCl_4^-].[HCOOH]^{1/2}$
v en $mol.L^{-1}.s^{-1}$
donc k en $L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$

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

Q1.
En additionnant les 3 actes élémentaires, on obtient l'équation-bilan :
$\mathbf{2\ I_2\ +\ NH_2OH\ +\ H_2O\ =\ HNO_2\ +\ 4\ I^-\ +\ 4\ H^+}$

Q2.
$v = -d[I_2]/dt$
$v = +v_a - v_{-a} + v_c$

Les espèces INHOH et HNO n'étant pas détectables, on peut en conclure qu'elles sont très réactives et leur appliquer l'approximation de l'état quas-stationnaire :
$d[INHOH]/dt = 0 = v_a - v_{-a} - v_b$ $\mathbf{v_a = v_{-a} + v_b}$
$d[HNO]/dt = 0 = v_b - v_c$ $\mathbf{v_b = v_c}$

Cela donne $v = v_b + v_c$ soit $\mathbf{v = 2.v_b = 2.v_c}$.

$v = 2.v_b = 2.k_b.[INHOH]$

$v_a = v_{-a} + v_b$
$k_a.[I_2].[NH_2OH] = k_{-a}.[INHOH].[I^-].[H^+] + 2.k_b.[INHOH].[I^-]$

$$[INHOH] = \frac{k_a.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-a}.[I^-].[H^+] + k_b}$$

$$v = \frac{2.k_a.k_b.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-a}.[I^-].[H^+] + k_b}$$

L'énoncé précise que les équilibres acide-base sont atteints :
$^+NH_3OH\ =\ NH_2OH\ +\ H^+$

$$K_A = \frac{[NH_2OH].[H^+]}{[^+NH_3OH]}$$

$$[NH_2OH] = \frac{K_A.[^+NH_3OH]}{[H^+]}$$

$$\mathbf{v = \frac{2.k_a.k_b.K_A.[I_2].[^+NH_3OH]}{[H^+].\left(k_{-a}.[I^-].[H^+] + k_b\right)}}$$

Q3.
$[I^-]_0 = 2{,}6.10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$
d'après le graphique, au minimum $1/[H^+]_0 = 10$ soit $[H^+]_0 = 10^{-1}\ mol{\cdot}L^{-1}$ au maximum.
$[I^-]_0.[H^+]_0$ est de l'ordre de inférieur à 10^{-8}.
Les étapes -a et b correspondent à des étapes de disparition de l'intermédiaire réactionnel INHOH, on peut considérer que **k_{-a} et k_b sont du même ordre de grandeur**.

On a alors $k_{-a}.[I^-]_0.[H^+]_0 << k_b$.

Q4.

Il vient $v_0 = \dfrac{2.k_a.k_b.K_A.[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0}{k_b.[H^+]_0}$

soit $\mathbf{v_0 = 2.k_a.K_A.\left(\dfrac{[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0}\right)}$

Q5.

$$\frac{v_0}{[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0} = \frac{2.k_a.K_A}{[H^+]_0}$$

Si ce modèle est correct le tracé de $\dfrac{v_0}{[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0}$ en fonction de $\dfrac{1}{[H^+]_0}$ doit être linéaire (de la forme y = a.x) or il est affine (de la forme y = a.x + b).

Donc le modèle proposé ne convient pas.

Q6.

On remarque que les étapes 1, -1, 3 et 8 correspondent à celles du mécanisme 1.

Le bilan est :

$2\ I_2 + NH_2OH + H_2O = HNO_2 + 4\ I^- + 4\ H^+$

Il y a donc production de H^+ au fur et à mesure de la réaction.
Le réactif NH_2OH restant va se protonner en $^+NH_3OH$.
Il convient donc d'envisager dans le mécanisme la réaction entre I_2 et $^+NH_3OH$ d'où l'ajout des étapes 4, -4 et 6.

Q7.

$v = -d[I_2]/dt$

$v = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} + v_8$

AEQS à INHOH : $0 = v_1 - v_{-1} - v_3$ $\quad v_1 - v_{-1} = v_3$

AEQS à $^+INH_2OH$: $0 = v_4 - v_{-4} - v_6$ $\quad v_4 - v_{-4} = v_6$

AEQS à HNO : $0 = v_3 + v_6 - v_8$ $\quad v_3 + v_6 = v_8$

$v = (v_1 - v_{-1}) + (v_4 - v_{-4}) + v_8 = v_3 + v_6 + v_8$

$v = 2.v_3 + 2.v_6 = 2.v_8$

$v = 2.k_3.[INHOH] + 2.k_6.[^+INH_2OH]$

$v_1 = v_3 + v_{-1}$

$k_1.[I_2].[NH_2OH] = k_{-1}.[INHOH].[I^-].[H^+] + k_3.[INHOH]$

$$[INHOH] = \frac{k_1.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-1}.[I^-].[H^+] + k_3}$$

$v_4 = v_6 + v_{-4}$

$k_4.[I_2].[^+NH_3OH] = k_{-4}.[^+INH_2OH].[I^-].[H^+] + k_6.[^+INH_2OH]$

$$[^+INH_2OH] = \frac{k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{k_{-4}.[I^-].[H^+] + k_6}$$

$$v=\frac{2.k_3.k_1.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-1}.[I^-].[H^+]+k_3}+\frac{2.k_6.k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{k_{-4}.[I^-].[H^+]+k_6}$$

On suppose comme pour le mécanisme 1 que :
$k_{-1}.[I^-]_0.[H^+]_0 << k_3$ et $k_{-4}.[I^-]_0.[H^+]_0 << k_6$

Cela donne :
$$v_0=2.k_1.[I_2]_0.[NH_2OH]_0+2.k_4.[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0$$

$^+NH_3OH = NH_2OH + H^+$
$$K_A=\frac{[NH_2OH]_0.[H^+]_0}{[^+NH_3OH]_0}$$
$$[NH_2OH]_0=\frac{K_A.[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0}$$

Il vient :
$$v_0=2.k_1.[I_2]_0.\frac{K_A.[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0}+2.k_4.[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0$$
$$\mathbf{v_0=2.[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0\left(\frac{k_1.K_A}{[H^+]_0}+k_4\right)}$$

Q8.
$$\frac{v_0}{[^+NH_3OH]_0.[H^+]_0}=\frac{2.k_1.K_A}{[H^+]_0}+2.k_4$$

Par identification avec le modèle de la figure 1 :
$2.k_4 = 2{,}20$
$2.k_1.K_A = 0{,}0664$ avec $K_A = 10^{-6}$

k_4 = 1,10 L.mol^{-1}.s^{-1}
k_1 = 3,32.10^4 L.mol^{-1}.s^{-1}

On constate que $k_1 >> k_4$, NH_2OH est bien plus réactif que $^+NH_3OH$ vis à vis de I_2.
H^+ est bien un inhibiteur de la réaction, quand sa concentration augmente, le terme $2.k_1.K_A/[H^+]_0$ diminue et le terme $2.k_4$ devient prédominant.

Q9.
Sur la figure 2, on constate que l'écart à la linéarité débute vers $1/[H^+]_0 = 40$ L.mol^{-1}, soit $[H^+] = 0{,}025$ mol·L^{-1}.
Le modèle 2 est donc incorrect pour $1/[H^+]_0 < 1/40$ L.mol^{-1}soit $[H^+]_0 > 0{,}025$ mol·L^{-1} ce qui donne pH < 1,6.

Pour des pH acides inférieurs à 1,6, il faut donc tenir compte d'une nouvelle espèce : H_2OI^+.
On estime donc le pK_a du couple H_2OI^+/HOI à 1,6.

Q10.

$v = -d[I_2]/dt$

$v = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} - v_7 + v_8$

AEQS à INHOH : $0 = v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3$ $\quad v_1 - v_{-1} = v_2 + v_3$

AEQS à $^+INH_2OH$: $0 = v_4 - v_{-4} - v_5 - v_6$ $\quad v_4 - v_{-4} = v_5 + v_6$

AEQS à HNO : $0 = v_3 + v_6 - v_8$ $\quad v_3 + v_6 = v_8$

AEQS à H_2OI^+ : $0 = v_2 + v_5 - v_7$ $\quad v_2 + v_5 = v_7$

$v = (v_1 - v_{-1}) + (v_4 - v_{-4}) - v_7 + v_8$

$v = v_2 + v_3 + v_5 + v_6 - v_7 + v_8$

$v = (v_2 + v_5 - v_7) + (v_3 + v_6) + v_8$

$v = 2.v_3 + 2.v_6$

$v = 2.k_3.[INHOH] + 2.k_6.[^+INH_2OH]$

$v_1 = v_{-1} + v_2 + v_3$ donne :

H_2O étant le solvant, on considère que $[H_2O]$ est contenu dans k_2.

$k_1.[I_2].[NH_2OH] = k_{-1}.[INHOH].[I^-].[H^+] + k_2.[INHOH].[H^+] + k_3.[INHOH]$

$$[INHOH] = \frac{k_1.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-1}.[I^-].[H^+] + k_2.[H^+] + k_3}$$

$v_4 = v_{-4} + v_5 + v_6$

H_2O étant le solvant, on considère que $[H_2O]$ est contenu dans k_5.

$k_4.[I_2].[^+NH_3OH] = k_{-4}.[^+INH_2OH].[I^-].[H^+] + k_5.[^+INH_2OH].[H^+] + k_6.[^+INH_2OH]$

$$[^+INH_2OH] = \frac{k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{k_{-4}.[I^-].[H^+] + k_5.[H^+] + k_6}$$

$$v = \frac{2.k_3.k_1.[I_2].[NH_2OH]}{k_{-1}.[I^-].[H^+] + k_2.[H^+] + k_3} + \frac{2.k_6.k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{k_{-4}.[I^-].[H^+] + k_5.[H^+] + k_6}$$

$$v = \frac{2.k_1.[I_2].[NH_2OH]}{\frac{k_{-1}}{k_3}.[I^-].[H^+] + \frac{k_2}{k_3}.[H^+] + 1} + \frac{2.k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{\frac{k_{-4}}{k_6}.[I^-].[H^+] + \frac{k_5}{k_6}.[H^+] + 1}$$

$$v = \frac{2.k_1.[I_2].[NH_2OH]}{\beta.[I^-].[H^+] + \alpha.[H^+] + 1} + \frac{2.k_4.[I_2].[^+NH_3OH]}{\beta.[I^-].[H^+] + \alpha[H^+] + 1}$$

En se plaçant à l'instant initial et en utilisant $[NH_2OH]_0 = \frac{K_A.[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0}$, il vient :

$$v_0 = \frac{2.k_1.[I_2]_0.\left(\frac{K_A.[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0}\right)}{\beta.[I^-]_0.[H^+]_0 + \alpha.[H^+]_0 + 1} + \frac{2.k_4.[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0}{\beta.[I^-]_0.[H^+]_0 + \alpha[H^+]_0 + 1}$$

$$\mathbf{\frac{v_0}{[I_2]_0.[^+NH_3OH]_0} = \frac{\frac{2.k_1.K_A}{[H^+]_0} + 2.k_4}{\beta.[I^-]_0.[H^+]_0 + \alpha.[H^+]_0 + 1}}$$

Q11.

$$\left(\frac{2.k_{1.}K_A}{[H^+]_0}+2.k_4\right).\frac{[I_2]_{0.}[^+NH_3OH]_0}{v_0}=\beta.[I^-]_{0.}[H^+]_0+\alpha.[H^+]_0+1$$

grâce au modèle 2, $2.k_1.K_A = 0{,}0664$ et $2.k_4 = 2{,}20$

$$\left(\frac{0{,}0664}{[H^+]_0}+2{,}20\right).\frac{[I_2]_{0.}[^+NH_3OH]_0}{v_0}=1+\alpha.[H^+]_0+\beta.[H^+]_0.[I^-]_0$$

Le tracé de $\left(\frac{0{,}0664}{[H^+]_0}+2{,}20\right).\frac{[I_2]_{0.}[^+NH_3OH]_0}{v_0}$ en fonction de $[I^-]_0$ donne une droite de pente $\beta.[H^+]_0$ et d'ordonnée à l'origine $1+\alpha.[H^+]_0$.

Pour $[H^+]_0 = 10^{-3}$:
$\beta.10^{-3} = 51$ et $1+\alpha.10^{-3} = 1{,}012$
soit $\beta = 51.10^3$ et $\alpha = 12$

Pour $[H^+]_0 = 10^{-1}$:
$\beta.10^{-1} = 3450$ et $1+\alpha.10^{-1} = 2$
soit $\beta = 35.10^3$ et $\alpha = 10$

En moyennant, on obtient :
$\alpha = 11$ L.mol^{-1}
$\beta = 43.10^3$ L^2.mol^{-2}

Q12.
Les courbes montrent que l'augmentation de la concentration des ions iodure diminue la vitesse de la réaction.

Le mécanisme proposé permet de l'expliquer, **la présence accrue d'ions iodure augmente les vitesses v_{-1} et v_{-4}** des étapes indirectes -1 et -4 et donc diminuent la vitesse de disparition de I_2.

Q13.
On a vu que H^+ et I^- étaient des inhibiteurs de la réaction.

Il faut donc éviter un milieu trop acide. D'après la figure 2, on remarque que la vitesse diminue fortement pour pH < 1,6.
On se placera donc à un pH supérieur à 1,6, par exemple un pH de 3.

Il ne faut pas ajouter d'ions iodure au milieu.
Comme la réaction forme des ions iodure, on pourra minimiser son impact, en se plaçant en **excès d'hydroxylamine** (I_2 étant peu soluble dans l'eau, on ne pourra pas mettre un excès de I_2).

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

1.
H (Z = 1) : $1s^1$ **il faut prendre la 1s de H**
C (Z = 6) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ **il faut prendre la 2s et les trois 2p de C**

2.
Modèle quantique pour H
Pour un électron situé sur une couche n : $E_n = -13{,}6/n^2$ (en eV)
Pour la 1s, n = 1 soit **$E(1s_H) = -13{,}6$ eV**.

3.
Dans l'atome polyélectronique, pour un électron situé sur une sous-couche (n, ℓ) :
$E(n,\ell) = -13{,}6.Z^{*2}/n^2$ (en eV)
avec $Z^* = Z - \sigma$
Z : charge du noyau
σ : constante d'écran
Z^* : charge effective, c'est la charge du noyau réellement perçue par l'électron (n,ℓ) considéré (qui « voit » le noyau chargé Z écranté par les autres électrons).

4.
C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

<u>Électron 2s</u> : $Z^*(2s) = 6 - \sigma_{2s}$
$\sigma_{2s} = 2.\sigma_{1s\to2s} + 1.\ \sigma_{2s\to2s} + 2.\ \sigma_{2p\to2s} = 2\times0{,}85 + 1\times0{,}35 + 2\times0{,}35 = 2{,}75$
$Z^*(2s) = 3{,}25$
E(2s) = -35,9 eV

<u>Électron 2p</u> : $Z^*(2p) = 6 - \sigma_{2p}$
$\sigma_{2p} = 2.\sigma_{1s\to2p} + 2.\ \sigma_{2s\to2p} + 1.\ \sigma_{2p\to2p} = 2\times0{,}85 + 2\times0{,}35 + 1\times0{,}35 = 2{,}75$
$Z^*(2p) = 3{,}25$
E(2p) = -35,9 eV

5.
Les énergies calculées par le modèle de Slater sont **très différentes des valeurs expérimentales**.
Par ailleurs, **le modèle de Slater ne distingue pas les électrons 2s et 2p** puisqu'il leur attribue la même énergie. C'est le gros défaut de ce modèle.

6.
C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

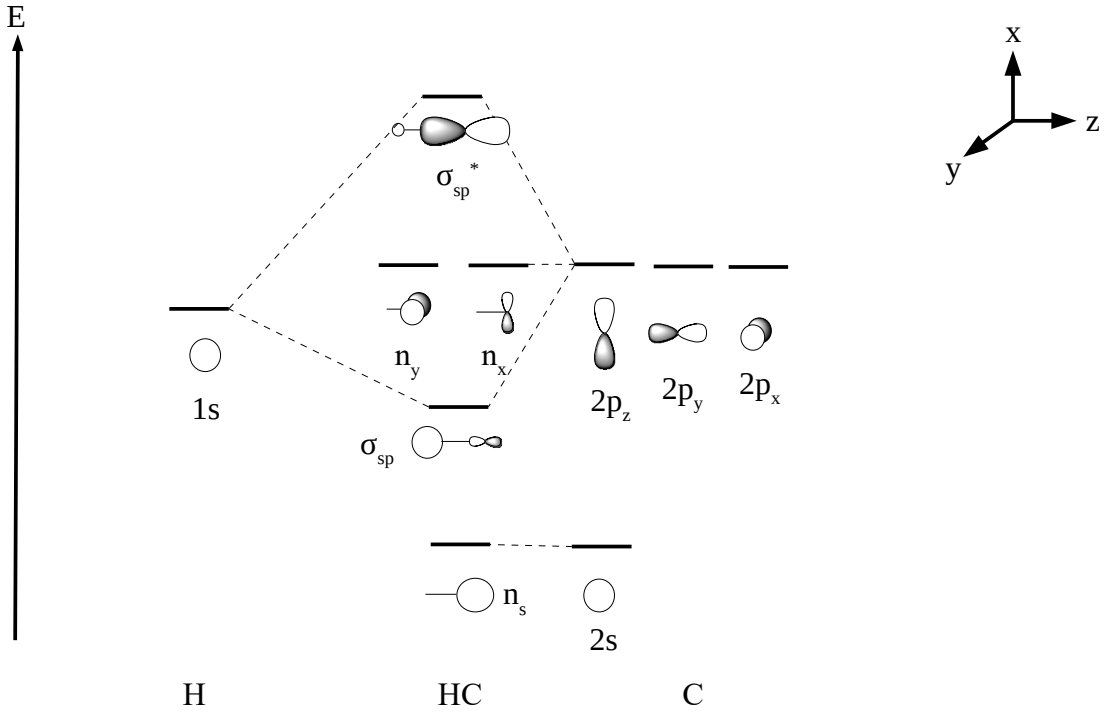
<u>Électron 2s :</u>
$S_{2s} = 1{,}7208 + 0{,}3601.(2 - 1 + 2) = 2{,}80$
$Z^*(2s) = 6 - 2{,}80 = 3{,}20$
E(2s) = -34,8 eV

<u>Électron 2p :</u>
$S_{2p} = 2{,}5787 + 0{,}3326.(2 - 1) = 2{,}91$
$Z^*(2p) = 6 - 2{,}91 = 3{,}09$
E(2p) = -32,5 eV

Les valeurs calculées sont toujours **très éloignées des valeurs expérimentales**.
En revanche, ce modèle fait la distinction entre les niveaux 2s et 2p et place le niveau 2s sous les niveaux 2p.

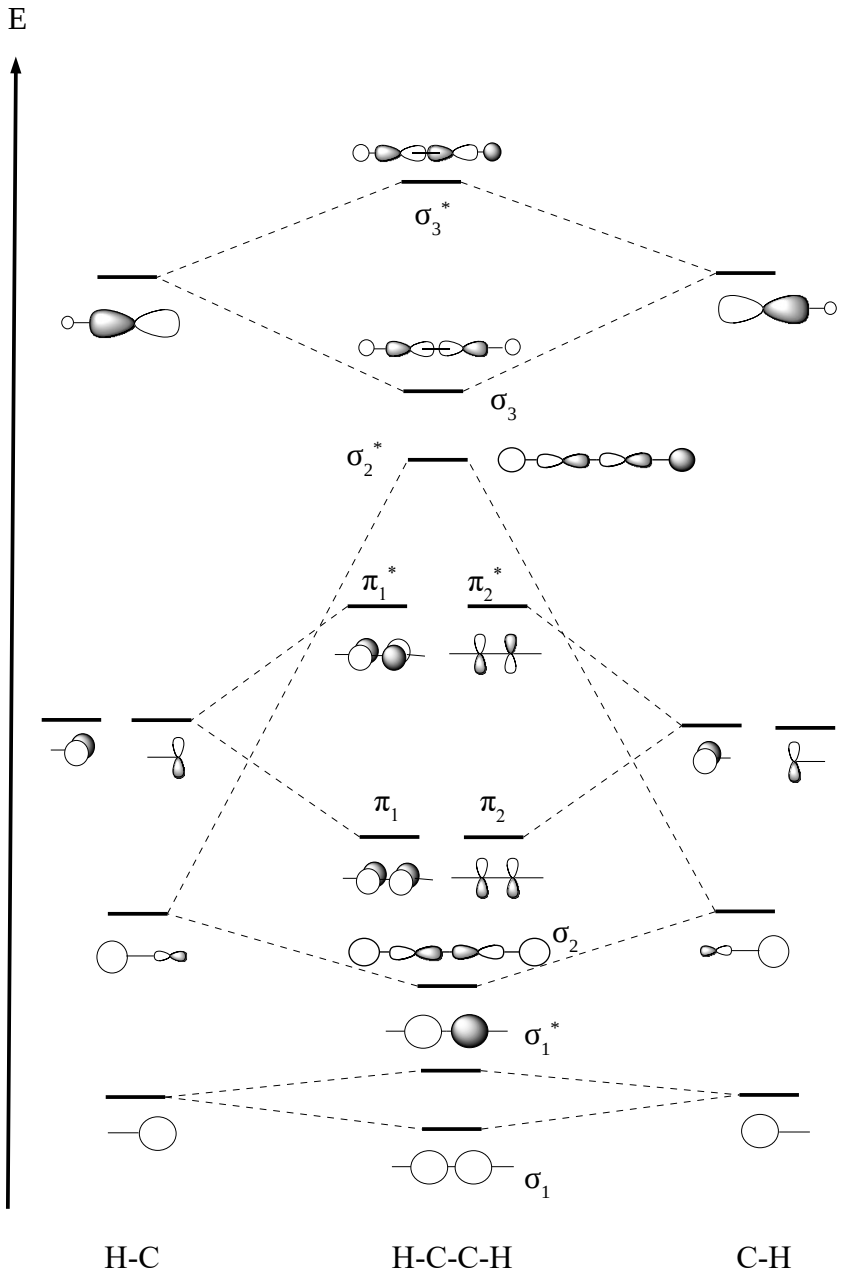
7.
Écart 1s/2s = 19,2-13,6 = 5,6 eV
Écart 1s/2p = 13,6-11,8 = 1,8 eV
L'écart 1s/2s est beaucoup plus grand que celui 1s/2p, on va donc négliger l'interaction 1s/2s.

Diagramme d'OM du fragment CH :



OM n_s, n_y et n_z : non-liantes
OM σ_{sp} : liante
OM σ_{sp}^* : antiliante

8.



9.
Voir diagramme d'OM.

10.

σ_1 : C	**σ_1^* : E**	**σ_2 : J**	**π_1 : I**	**π_2 : B**
π_1^* : D	**π_2^* : F**	**σ_2^* : H**	**σ_3 : G**	**σ_3^* : A**

11.
Formule de Lewis :

H—C≡C—H

nombre d'électrons de valence : 2×1 + 2×4 = 10
configuration électronique : $(\sigma_1)^2\ (\sigma_1^*)^2\ (\sigma_2)^2\ (\pi_1)^2\ (\pi_2)^2$
nature de la liaison CC : I = (8-2)/2 = 3
Les deux modèles sont cohérents avec une liaison CC triple.