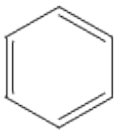
# DS n°3
# THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE

## Problème n°1 : Diagramme binaire eau-benzène (CCP PC1 2006)

On se propose d'établir le diagramme binaire liquide-vapeur d'un mélange eau (composé 1) – benzène (composé 2).



benzène

Pour ce faire, on a établi les courbes d'analyse thermique : ces courbes sont obtenues en refroidissant sous 1 bar différents mélanges gazeux eau-benzène. Selon la composition du mélange, on observe sur ces courbes une ou plusieurs ruptures de pente, pouvant correspondre éventuellement à des paliers. Dans le tableau ci-dessous, on indique la fraction molaire d'eau dans le mélange initial gazeux ainsi que les températures de rupture de pente traduisant l'apparition d'une phase liquide. On a souligné les températures correspondant à l'existence d'un palier.
On notera $x_1$ la fraction molaire d'eau dans le liquide et $y_1$ la fraction molaire d'eau dans la vapeur.

| Point | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ | $A_6$ | $A_7$ | $A_8$ | $A_9$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fraction molaire d'eau dans le mélange initial | 0 | 0,10 | 0,20 | 0,26 | 0,30 | 0,50 | 0,70 | 0,90 | 1 |
| Première température de rupture de pente (K) | <u>353,0</u> | 348,7 | 344,0 | <u>340,8</u> | 343,8 | 355,6 | 363,9 | 370,2 | <u>373,0</u> |
| Deuxième température de rupture de pente (K) | | <u>340,8</u> | <u>340,8</u> | | <u>340,8</u> | <u>340,8</u> | <u>340,8</u> | <u>340,8</u> | |

**Q1.** Tracer l'allure du diagramme binaire du mélange eau-benzène $T = f(x_1$ ou $y_1)$ en faisant apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition dans deux couleurs différentes.

**Q2.** Indiquer, sur ce schéma, la nature des phases présentes dans les différents domaines.

**Q3.** D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle ou totale ? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.

**Q4.** Comment appelle-t-on le point $A_4$ à T = 340,8 K ? Indiquer la composition du système en ce point. Calculer la variance.

**Q5.** On refroidit sous 1 bar un mélange gazeux de fraction molaire en eau $y_1 = 0,10$. Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.

On chauffe un mélange liquide équimolaire eau – benzène sous 1 bar.

**Q6.** À quelle température l'ébullition commence-t-elle ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

**Q7.** La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?

**Q8.** Rappeler le principe d'un entraînement à la vapeur d'eau. Quel en est l'intérêt ?

**Q9.** Représenter le dispositif expérimental permettant de réaliser cette opération.

**Q10.** On introduit à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression P° = 1 bar, un mélange constitué de 1,4 moles d'eau et 0,6 mole de benzène. Indiquer la composition exacte du système à l'équilibre (nature des phases et quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase) pour les températures suivantes :

- T = 336,0 K
- T = 355,6 K
- T = 370,2 K

**Problème n°2 : Diagramme binaire HCl/$H_2O$ (Centrale-SupElec MP 2006)**

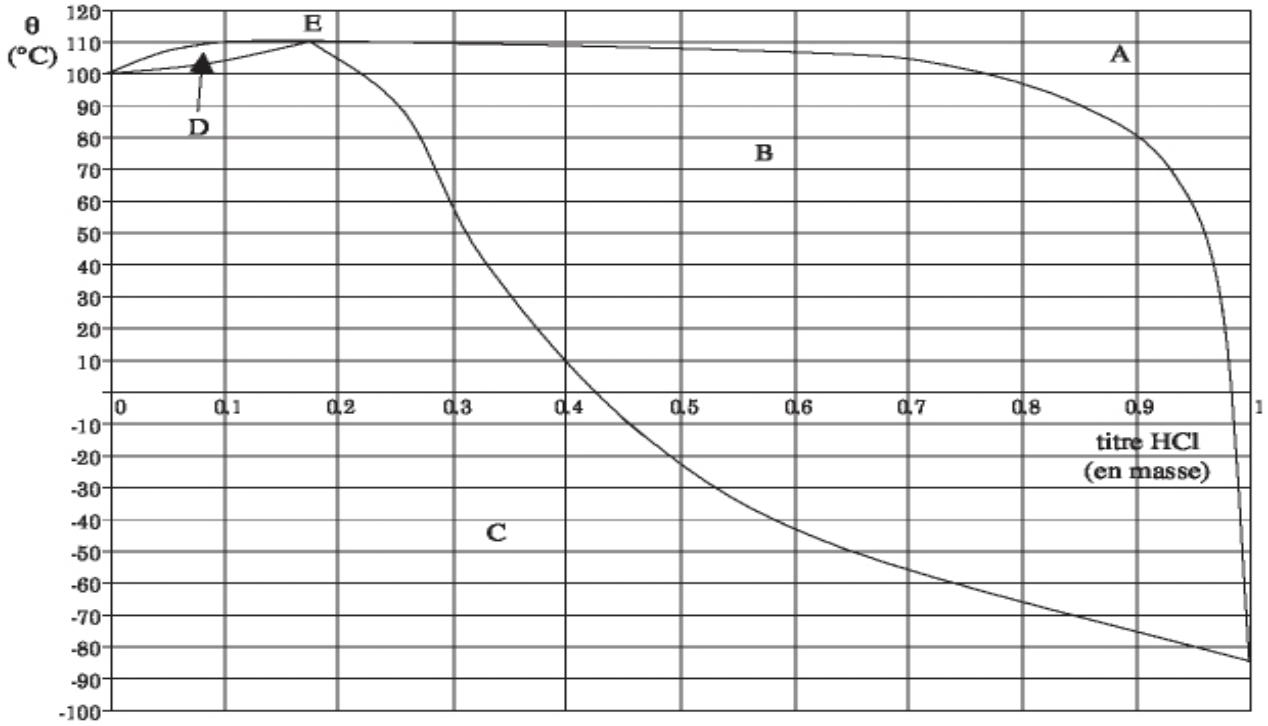



Diagramme binaire $H_2O$/HCl

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange $H_2O$/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessus. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C).

**Q1.** Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C. Quelle est la particularité du point E ?

**Q2.** Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.

Dans le commerce, il est possible d'acheter des solutions d'acide chlorhydrique à la concentration en HCl de 10,5 $mol \cdot L^{-1}$.
La densité de telles solutions est d = 1,16.

**Q3.** Calculer le titre massique en HCl de ces solutions commerciales d'acide chlorhydrique.

**Q4.** Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

**Q5.** Un kilogramme de cette solution commerciale est portée à 90 °C, sous une pression de 1 bar. Déterminer :

- la masse de la phase liquide ;
- la masse de la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

**Données :**

Masse molaire atomique du chlore : 35,5 $g \cdot mol^{-1}$
Masse molaire atomique de l'hydrogène : 1,0 $g \cdot mol^{-1}$

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

**Problème n°3 : Décomposition thermique du DMSO (CCP PC1 2006)**

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$) est le solvant organique fréquemment utilisé. On étudie ici quelques unes de ses propriétés.

**Q1.** Donner la structure de Lewis du DMSO.

**Q2.** À l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour le DMSO. S'agit-il d'une molécule plane ? Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.

À haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :

$$CH_3SOCH_3 = CH_4 + CH_2SO$$

Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale $v_0$ de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.
On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k.[DMSO]_0^{\alpha}$ : on cherche à déterminer l'ordre initial de la réaction α.

| $10^3.[DMSO]_0$ (mol·L$^{-1}$) | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^6.v_0$ (mol·L$^{-1}$·s$^{-1}$) | 1,52 | 3,12 | 4,73 | 6,33 | 7,93 |

**Q3.** Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale $v_0$.

**Q4.** Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ?

**Q5.** À l'aide d'un graphe (sur papier millimétré) ou d'une régression linéaire, déterminer alors l'ordre initial de la réaction et la constante de vitesse k. Le tableau de valeurs est exigé.

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO, le schéma réactionnel suivant a été proposé :

$$CH_3SOCH_3 \xrightarrow{k_1} CH_3 + SOCH_3 \quad (1)$$

$$CH_3 + CH_3SOCH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_2SOCH_3 \quad (2)$$

$$CH_2SOCH_3 \xrightarrow{k_3} CH_3 + CH_2SO \quad (3)$$

$$CH_3 + CH_2SOCH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_5SOCH_3 \quad (4)$$

$SOCH_3$ et $C_2H_5SOCH_3$ sont des sous-produits de la réaction de décomposition du DMSO.

**Q6.** Donner la structure de Lewis de chacune des espèces intervenant dans le mécanisme réactionnel ci-dessus (hormis le DMSO).

**Q7.** À l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour la molécule $CH_2SO$. Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.

**Q8.** La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, montrer que :

$$\left[CH_2SOCH_3\right] = \frac{k_1\left[CH_3SOCH_3\right]}{2k_4\left[CH_3\right]}$$

**Q9.** En négligeant la vitesse de la réaction (4) devant celle des étapes (2) et (3), exprimer *v*.

**Q10.** La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

**Données :**

numéro atomique :

| élément | H | C | O | S |
|---|---|---|---|---|
| Z | 1 | 6 | 8 | 16 |

**Problème n°4 : Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote (Agrégation externe de Physique 2002)**

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation-bilan :

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, on effectue deux séries de mesures de vitesse de réaction.

- La première série en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; on examine la variation de la concentration en monoxyde d'azote en fonction du temps (Tableau 1)

Tableau 1 ($[O_2]_{initial} = 5.10^{-3}$ mol·L$^{-1}$ ; $[NO]_{initial} = 10^{-5}$ mol·L$^{-1}$)

| Temps en min | 1 | 2 | 4 | 8 | 12 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [NO] en mol.L$^{-1}$ | $9{,}6.10^{-6}$ | $9{,}2.10^{-6}$ | $8{,}5.10^{-6}$ | $7{,}4.10^{-6}$ | $6{,}5.10^{-6}$ | $5{,}3.10^{-6}$ | $4{,}3.10^{-6}$ |

- La deuxième série en présence d'un excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; on examine la variation de la concentration en dioxygène en fonction du temps (Tableau 2)

Tableau 2 ($[NO]_{initial} = 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ ; $[O_2]_{initial} = 10^{-5}$ mol.L$^{-1}$)

| Temps en s | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 240 | 360 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[O_2]$ en mol.L$^{-1}$ | $9{,}3.10^{-6}$ | $8{,}6.10^{-6}$ | $8.10^{-6}$ | $6{,}4.10^{-6}$ | $4{,}1.10^{-6}$ | $1{,}7.10^{-6}$ | $0{,}7.10^{-6}$ |

**Q1.** Quel est l'intérêt de faire deux séries de mesures avec dans chaque cas un réactif utilisé en excès ?

**Q2.** Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour [NO] et un ordre 1 pour $[O_2]$. Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les deux séries de mesures et la constante de vitesse de la réaction (on pourra utiliser une méthode de régression).

**Q3.** Exprimer les vitesses de disparition du dioxygène et du monoxyde d'azote en fonction de $[O_2]$ et de [NO].

**Q4.** Un mécanisme proposé pour expliquer cette réaction fait intervenir deux étapes élémentaires :

Étape 1 :

$$2\,NO \rightleftarrows N_2O_2$$

Pour cette étape, on notera $k_1$ la constante de vitesse dans le sens de formation de $N_2O_2$ et $k_{-1}$ la constante de vitesse dans le sens de dissociation de $N_2O_2$ en NO.

Étape 2:

$$O_2 + N_2O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Pour cette étape, on notera $k_2$ la constante de vitesse dans le sens direct.

Donner la molécularité de chacune de ces étapes et écrire les lois de vitesses correspondant aux différentes étapes élémentaires.

**Q5.** Expliquer la différence entre les notions d'ordre et de molécularité des réactions chimiques.

**Q6.** Rappeler le principe de l'état quasi-stationnaire et en l'appliquant au cas étudié ici, donner l'équation de vitesse de la réaction chimique d'oxydation.

**Q7.** Montrer que la loi de vitesse ainsi obtenue est comparable à la loi de vitesse trouvée expérimentalement à une condition que l'on précisera.

**Q8.** En augmentant la concentration en dioxygène dans le milieu réactionnel, il est possible d'obtenir des cas où $k_{-1}$ peut être négligeable devant $k_2.[O_2]$. Donner la nouvelle loi de vitesse obtenue dans ce cas et expliquer l'ordre de la réaction. Quelle est alors l'étape cinétiquement déterminante de la vitesse ?

**Q9.** Suivant un autre mécanisme applicable quand la concentration en dioxygène est élevée devant celle du monoxyde d'azote, la première étape élémentaire du mécanisme est :

$$O_2 + NO \rightleftarrows NO_3$$

avec $k'_1$ constante de vitesse de la réaction dans le sens de la formation de $NO_3$ et $k'_{-1}$ constante de vitesse dans le sens de la dissociation de $NO_3$ en NO et $O_2$
La deuxième étape élémentaire est :

$$NO_3 + NO \rightarrow 2\,NO_2$$

avec une constante de vitesse $k'_2$.

Vérifier que ce mécanisme conduit à une loi de vitesse similaire à celle établie précédemment.

**Problème n°5 : Cinétique d'hydratation de la diméthylacroléine (CCP MP 1998)**

On s'intéresse à la réaction d'hydratation dans l'eau et en milieu acide de la diméthylacroléine $(CH_3)_2C{=}CH\text{-}CHO$ que l'on nommera DMA. L'analyse des différents constituants présents dans le milieu réactionnel montre qu'il ne se forme qu'un seul prdouit, le 3-hydroxy-3-méthylbutanal $(CH_3)_2COH\text{-}CH_2\text{-}CHO$ que l'on nommera P.

Pour représenter la réaction, on peut donc proposer l'équation bilan suivante :

$$DMA + H_2O \rightleftarrows P \qquad (R)$$

catalysée par $H^+$ (ou $H_3O^+$).

L'étude de la cinétique de la réaction (R) a été réalisée à partir de trois expériences. Dans les tableaux I, II et III, sont présentées les conditions initiales ainsi que l'évolution de la concentration du produit (P) au cours du temps.

| Tableau I | | Tableau II | | Tableau III | |
|---|---|---|---|---|---|
| Température = 25°C = 298 K | | Température = 25°C = 298 K | | Température = 35°C = 308 K | |
| Concentrations initiales<br>$[DMA]_0 = a = 0{,}170$ mol.L$^{-1}$<br>$[H_2O]_o = b$<br>$[H^+]_0 = c = 1{,}05$ mol.L$^{-1}$<br>$[P]_0 = 0$ mol.L$^{-1}$ | | Concentrations initiales<br>$[DMA]_0 = a = 0{,}170$ mol.L$^{-1}$<br>$[H_2O]_o = b$<br>$[H^+]_0 = c = 0{,}130$ mol.L$^{-1}$<br>$[P]_0 = 0$ mol.L$^{-1}$ | | Concentrations initiales<br>$[DMA]_0 = a = 0{,}110$ mol.L$^{-1}$<br>$[H_2O]_o = b$<br>$[H^+]_0 = c = 0{,}590$ mol.L$^{-1}$<br>$[P]_0 = 0$ mol.L$^{-1}$ | |
| t (en h) | [P] = x (en mol.L$^{-1}$) | t (en h) | [P] = x (en mol.L$^{-1}$) | t (en h) | [P] = x (en mol.L$^{-1}$) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4,64 | 0,0100 | 17,63 | 0,0050 | 2,46 | 0,0050 |
| 10,72 | 0,0200 | 37,46 | 0,0100 | 5,54 | 0,0100 |
| 19,55 | 0,0300 | 60,12 | 0,0150 | 11,80 | 0,0170 |
| 26,10 | 0,0350 | 86,54 | 0,0200 | 15,90 | 0,0200 |
| 36,00 | 0,0400 | 118,24 | 0,0250 | 29,10 | 0,0250 |
| 56,60 | 0,0450 | 157,86 | 0,0300 | 69,20 | 0,0275 |
| 83,30 | 0,0470 | | | 103,00 | 0,0276 |
| 181,00 | 0,0477 | | | 166,00 | 0,0276 |
| 210,00 | 0,0477 | | | | |

## A. Étude qualitative

**Aucun calcul numérique n'est demandé dans cette partie.**

**A1.** L'équation bilan (R) traduit, en fait, l'existence de deux réactions opposées. Quelles sont les informations fournies dans les tableaux qui permettent d'étayer cette affirmation ?

**A2.** Peut-on montrer, toujours à partir des informations dont on dispose, que les ions $H^+$ jouent le rôle de catalyseur ?

**A3.** Donner l'expression de la vitesse de la réaction (R) dans laquelle $k_{01}$ et $k_{02}$ représentent respectivement les constantes de vitesse directe et inverse et α, β, γ et δ les ordres partiels respectifs par rapport à DMA, $H_2O$, P et $H^+$. On rappelle à ce propos que l'ordre partiel par rapport à un catalyseur est le même dans le sens direct et dans le sens inverse.

**A4.** Dire quelles sont les espèces dont les concentrations varient au cours du temps et celles dont les concentrations restent constantes ou pratiquement constantes durant la réaction, pour les différentes conditions expérimentales choisies.

**A5.** Que devient alors l'expression de la vitesse de la question **A3** ? On appelera $k'_1$ et $k'_2$ les nouvelles constantes (apparentes) de vitesse, et on donnera les relations qui les lient à $k_{01}$ et $k_{02}$.

**A6.** Montrer que cette nouvelle expression de la vitesse permet de relier les constantes $k'_1$ et $k'_2$ aux concentrations des espèces DMA et P présentes à l'équilibre. On appelera la concentration de P à l'équilibre $[P]_e = x_e$.

## B. Étude quantitative

<u>Étude à température constante</u>

**B1.** Évaluer la concentration initiale de l'eau $[H_2O]_0 = b$.

On ne pourra pas vérifier expérimentalement l'ordre partiel β par rapport à $H_2O$. Par la suite on admettra sans justification la valeur β = 1, et on appellera $k_1$ le produit $k_{01}.b$.

**B2.** On suppose que les ordres partiels α par rapport à DMA et γ par rapport à P sont égaux à 1. Donner l'expression de la concentration de P à l'équilibre $[P]_e = x_e$, à partir de **A6**. Intégrer alors l'expression simplifiée de la vitesse obtenue à la question **A5** pour exprimer x en fonction du temps. On fera apparaître $x_e$ dans l'expression.

**B3.** Vérifier que l'hypothèse ci-dessus est acceptable en calculant les constantes de vitesse $k'_{1I}$ et $k'_{2I}$, à l'aide du tableau I. Préciser les unités de $k'_{1I}$ et $k'_{2I}$.

**B4.** Calculer les constantes de vitesse $k'_{1II}$ et $k'_{2II}$ à l'aide des valeurs du tableau II.

**B5.** Déduire des résultats des questions **B3** et **B4** l'ordre partiel δ par rapport à $H^+$. On vérifiera par la même occasion l'affirmation de la question **A3**.

**B6.** Calculer les constantes de vitesse $k_1$ et $k_{02}$ à 25 °C. Préciser les unités de ces constantes.

Influence de la température

Dans cette partie, on considérera que :

- pour les espèces en faible concentration, les activités sont assimilables aux concentrations ;
- pour l'eau, l'activité est égale à l'unité.

**B7.** Dans ces conditions, quelle relation existe-t-il entre les constantes de vitesse $k_1$ et $k_{02}$ et la constante d'équilibre K, pour une température donnée ?

A l'aide du tableau III, on a trouvé que les constantes $k_1$ et $k_{02}$ à 35 °C valaient respectivement :
$k_1 = 3{,}42.10^{-2}\ L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$
$k_{02} = 0{,}103\ L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$

**B8.** En supposant que $k_1$ et $k_{02}$ obéissent à la loi d'Arrhénius, calculer les énergies d'activation $E_{a1}$ et $E_{a2}$ des réactions direct et inverse respectivement.

**B9.** Si l'on considère l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°$ indépendantes de la température dans le domaine considéré, donner la relation existant entre $E_{a1}$, $E_{a2}$ et $\Delta_rH°$.

**B10.** Calculer $\Delta_rH°$. À l'aide des tableaux I à III, son signe est-il prévisible ?

**Données :**

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

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

densité de l'eau : d = 1,0