



# DS Chimie 2



Durée : 2h

**CALCULATRICES AUTORISEES**

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.

**Données :**

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

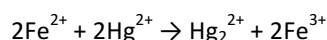
Conversions :  $1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Compléter l'annexe 1, la détacher et la rendre avec la copie.

### Exercice 1 : Cinétique de réduction de $Hg^{2+}$ par $Fe^{2+}$ (Mines Ponts MP/PSI)

On s'intéresse à la cinétique de réduction de  $Hg^{2+}$  par  $Fe^{2+}$  :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme  $v = k[Fe^{2+}]^p[Hg^{2+}]^q$ . On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[Fe^{2+}]_0$  et  $[Hg^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants :

Expérience n°1 :  $[Fe^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Hg^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

t (min)	0	1,00	2,00	3,00
$[Hg^{2+}]$ (mol/L)	0,100	0,0714	0,0556	0,0455

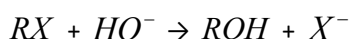
Expérience n°2 :  $[Fe^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Hg^{2+}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

t (min)	0	1,00	2,00	4,00
$[Hg^{2+}]$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	1,0	0,66	0,45	0,20

1. Expliquer l'intérêt du choix  $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$  dans la première expérience.
2. Expliquer l'intérêt du choix  $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$  dans la deuxième expérience.
3. Montrer que l'ordre global de la réaction est 2. En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
4. Montrer que les ordres partiels vérifient  $p = q = 1$ . Vérifier la valeur de  $k$  trouvée dans la question précédente.

### Exercice 2 : Cinétique de substitutions nucléophiles

On s'intéresse à la cinétique de réactions de substitutions nucléophiles :



Au cours de ces réactions, le nucléophile  $HO^-$  se substitue - dans le dérivé halogéné  $RX$  - à l'atome d'halogène  $X$  porté par le groupe alkyle  $R$ .



CAS OU RX EST LE 2-CHLORO-2-METHYLPROPANE : SUIVI DE LA REACTION PAR TITRAGE

On étudie la réaction :  $(CH_3)_3CCl + HO^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$

On part d'un mélange initial équimolaire de réactifs de concentration  $C_0 = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et on suit le déroulement de la réaction par titrage acido-basique ; à différents instants  $t$ , on prélève un échantillon de volume  $V_0 = 5,00 \text{ mL}$  que l'on place dans un bain de glace avant de le doser par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V_{A,eq}$  le volume équivalent d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) nécessaire pour doser les ions hydroxyde  $HO^-$  restant en solution.

$t$ (min)	30,0	60,0	120	240	360	480
$V_{A,eq}$ (mL)	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

1. Pourquoi refroidit-on le prélèvement dans un bain de glace avant de le doser ?
2. Etablir l'expression de la concentration en  $RX$  en fonction du temps dans le cas d'une réaction d'ordre global 1. Que peut-on tracer pour vérifier l'hypothèse d'un ordre global 1 ?
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction de titrage entre les ions  $H_3O^+$  et les ions  $HO^-$ . Grâce à la relation à l'équivalence, calculer la concentration en ions hydroxyde  $HO^-$  aux différents temps  $t$ .
4. Vérifier que la cinétique de la substitution nucléophile est bien d'ordre global 1. En déduire la valeur de la constante de vitesse et calculer le temps de demi-réaction.

CAS OU RX EST LE 1-BROMOPROPANE :

On étudie la réaction :  $C_3H_7Br + HO^- \rightarrow C_3H_7OH + Br^-$

On réalise une série d'expériences en prenant différentes concentrations initiales en réactifs  $RX$  et  $HO^-$ . Pour chaque expérience, on détermine la vitesse initiale  $v_0$  :

Expérience	$[HO^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[RX]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
N°1	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$4,40 \cdot 10^{-6}$
N°2	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$8,80 \cdot 10^{-6}$
N°3	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$

5. Expliquer comment déterminer expérimentalement la vitesse initiale.
6. Déterminer les ordres partiels initiaux puis l'ordre global initial.
7. Calculer la constante de vitesse.

CAS OU RX EST L'IDOETHANE :

On étudie la réaction :  $C_2H_5I + HO^- \rightarrow C_2H_5OH + I^-$

Pour différents mélanges initiaux stœchiométriques, de concentration  $C_0$ , on donne les temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  déterminés à 298 K.

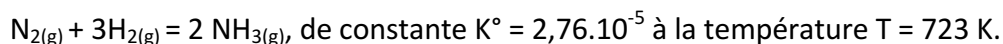
$C_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,00.10^{-2}$	$2,50.10^{-2}$	$5,00.10^{-2}$	$7,50.10^{-2}$	$1,00.10^{-1}$
$t_{1/2}$ (min)	$1,11.10^3$	$4,45.10^2$	$2,20.10^2$	$1,50.10^2$	$1,10.10^2$

8. Sans calcul, indiquer si les résultats expérimentaux sont compatibles avec une réaction d'ordre global 0 ou 1.
9. Montrer que cette substitution nucléophile possède un ordre global égal à 2.
10. Comment peut-on faire si on souhaite déterminer les ordres partiels par rapport à chaque réactif ?
11. Calculer la constante de vitesse à 298 K.
12. L'énergie d'activation de la réaction est  $E_A = 89,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; calculer la constante de vitesse à 60°C et en déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en réactifs de  $5,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Exercice 3 : Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères.

Le procédé Haber-Bosch permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau selon la réaction d'équation :



Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale  $P$  de 300 bars et à une température  $T$  de 723 K. On notera  $n_0$  la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction du taux d'avancement  $\tau$  de la synthèse.
2. Calculer la valeur du taux d'avancement  $\tau$  dans les conditions de la synthèse.

**Annexe 1 :**  
**à détacher et à rendre avec la copie**

Nom de l'espèce	Formule chimique
ion carbonate	
ion hydrogénophosphate	
acide sulfurique	
ion hydrogénosulfate	
	$\text{HNO}_3$
ion nitrate	
ion hydroxyde	
ion thiocyanate	
	$\text{ClO}^-$
ion bromure	
ion ammonium	