Colles de Chimie – Programme n°11
Semaine du 08 au 12 décembre

Jeremy Luccioni

Planche 1

Questions de cours

Question Interactions intermoléculaires : Énumérer les différents types d'interactions intermoléculaires (Ion/Ion, Ion/Dipôle, Forces de Van der Waals, liaison hydrogène). Donner pour chacune l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et un exemple d'application.

Question Vitesses de réaction : Définir la vitesse volumique de formation d'une espèce et la vitesse volumique de consommation d'un réactif. Exprimer les relations entre les vitesses de formation/consommation et la vitesse de réaction pour une équation bilan donnée.

Exercice 1 : Solubilité comparée et interactions intermoléculaires

On considère la solubilité de différentes molécules ou composés ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants. Tous les gaz sont supposés parfaits.

Espèce	Eau ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cyclohexane
Diiode I_2	$1{,}3 \times 10^{-3}$	~ 5
Dichlorométhane CH_2Cl_2	Miscible	Miscible
Chlorure de sodium NaCl	6,1	Insoluble
Éthanol C_2H_5OH	Miscible	Miscible

1. Rappeler les quatre types d'interactions intermoléculaires et la nature des forces mises en jeu dans chacun.
2. Pour le diiode (I_2), justifier qualitativement sa très faible solubilité dans l'eau en comparant les interactions présentes dans l'eau et dans le cyclohexane.
3. Pour le chlorure de sodium (NaCl), expliquer pourquoi il est très soluble dans l'eau mais insoluble dans le cyclohexane en termes d'interactions soluté/solvant.
4. Le dichlorométhane et l'éthanol sont tous deux miscibles à l'eau et au cyclohexane. Justifier cette observation à l'aide du principe « qui se ressemble s'assemble ».
5. L'eau pure est stable. Expliquer ce phénomène du point de vue des interactions intermoléculaires.

Exercice 2 : Réaction du bromure d'hydrogène avec le dioxyde d'azote

Soit la réaction, supposée totale, du bromure d'hydrogène HBr sur le dioxyde d'azote NO_2, à 127°C :

$$2\,HBr + NO_2 = H_2O + NO + Br_2$$

Les données suivantes montrent l'influence de la pression partielle initiale en HBr sur la vitesse initiale, tandis que la pression partielle de NO_2 demeure constante à 1,32 kPa :

P_{HBr} (kPa)	0,62	1,45	2,01	2,67	3,43	4,49
v_0 ($\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,13	0,31	0,42	0,52	0,73	0,89

Ce deuxième tableau montre l'effet de la variation de pression partielle initiale en NO_2 tandis que celle de HBr reste constante à 1,32 kPa :

P_{NO_2} (kPa)	0,66	1,34	2,03	2,67	3,38
v_0 (kPa·min^{-1})	0,17	0,31	0,48	0,65	0,81

1. Compte tenu des unités dans les tableaux, exprimer la vitesse initiale v_0 en fonction des pressions partielles initiales des réactifs. En déduire la forme de la loi de vitesse associée, faisant intervenir des pressions partielles.
2. Évaluer l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
3. En déduire la vitesse initiale de la réaction à 127°C, lorsque les pressions partielles initiales en HBr et en NO_2 sont toutes les deux égales à 1,32 kPa.

Planche 2

Questions de cours

Question Liaison hydrogène : Définir la liaison hydrogène. Quelles sont les conditions structurales pour former une liaison hydrogène ? Donner l'ordre de grandeur de son énergie et deux exemples d'application.

Question Loi d'Arrhenius : Énoncer la loi d'Arrhenius et définir les termes E_a et A. Donner la forme logarithmique et expliquer comment déterminer ces paramètres expérimentalement.

Exercice 1 : Températures d'ébullition et interactions

On considère les températures d'ébullition sous pression atmosphérique des composés suivants :

Composé	CH_4	NH_3	H_2O	HF
T_b (°C)	-162	-33	100	20
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	16	17	18	20

1. Justifier qualitativement l'ordre des températures d'ébullition en identifiant les types d'interactions présentes dans chaque liquide.
2. Expliquer pourquoi l'eau a une température d'ébullition si élevée malgré sa faible masse molaire.
3. Comparer les énergies d'interaction dans NH_3 liquide et H_2O liquide. Quel type d'interaction est prépondérant dans chaque cas ?

Exercice 2 : Décomposition de la phosphine

D'après écrit Mines-Ponts 2007

La décomposition de la phosphine $PH_{3(g)}$ en phosphore $P_{4(s)}$ a pour équation :

$$4\,PH_{3(g)} \xrightarrow{k} P_{4(s)} + 6\,H_{2(g)}$$

En vue d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit au temps $t = 0$ une quantité connue de gaz dans une enceinte initialement vide, de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. On notera $p(t)$ la pression partielle en PH_3 à l'instant t. Tous les gaz sont supposés parfaits.

1. Donner le schéma de Lewis de PH_3 sachant que le phosphore est dans la colonne de l'azote.
2. Montrer qu'à chaque instant $p(t) = 3P(0) - 2P(t)$.
3. Établir la relation liant $P(0)$, $P(t)$, k et t en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre en PH_3.
4. Une série de mesures de $P(t)$ avec $P(0) = 933$ mbar donne $P(1900\text{ min}) = 1010$ mbar. En déduire la constante de vitesse associée à la réaction.
5. Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de PH_3 se trouve réduite de moitié. Donner l'expression littérale puis faire l'application numérique.

Planche 3

Questions de cours

Question Solubilité et interactions : Expliquer le principe « qui se ressemble s'assemble » pour la solubilité. Quel rôle jouent les interactions intermoléculaires dans la dissolution d'un soluté dans un solvant ?

Question Ordre et temps de demi-réaction : Définir le temps de demi-réaction et donner son expression pour une réaction d'ordre 0, 1 et 2 par rapport à un réactif unique. Comment peut-on utiliser cette notion pour déterminer l'ordre ?

Exercice 1 : Extraction et coefficient de partage

On considère l'extraction d'une espèce chimique A entre l'eau et l'éther diéthylique. Le coefficient de partage de A entre ces deux phases est défini par :

$$K = \frac{[\mathrm{A}]_{\text{éther}}}{[\mathrm{A}]_{\text{eau}}}$$

On dispose initialement de 100 mL d'une solution aqueuse contenant $n_0 = 10$ mmol de A. On réalise une extraction avec 100 mL d'éther. On donne $K = 4{,}0$.

1. Quelle est la nature des interactions qui permettent à A de se dissoudre dans l'eau ? Dans l'éther ?
2. Calculer la quantité de matière de A extraite dans la phase organique après une extraction.
3. On souhaite extraire au moins 95% de A. Combien d'extractions successives avec 100 mL d'éther sont nécessaires ?
4. Comparer avec une extraction unique utilisant 200 mL d'éther. Conclure.

Exercice 2 : Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)

On considère la réaction, supposée totale, de réduction des ions fer III par les ions étain II :

$$\mathrm{Sn^{2+}} + 2\,\mathrm{Fe^{3+}} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{Sn^{4+}} + 2\,\mathrm{Fe^{2+}}$$

La loi de vitesse associée à cette réaction s'écrit : $v = k[\mathrm{Fe^{3+}}]^{\alpha}[\mathrm{Sn^{2+}}]^{\beta}$

1. Lorsque la concentration initiale en ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ est largement supérieure à celle en ions $\mathrm{Sn^{2+}}$, le temps de demi-réaction reste invariant lorsque l'on divise la concentration initiale d'étain C_0 par deux. Déterminer β.
2. On étudie la réaction lorsque l'on introduit $\mathrm{Fe^{3+}}$ et $\mathrm{Sn^{2+}}$ en quantités stœchiométriques. Montrer que $t_{1/2}$ peut s'exprimer en fonction de C_0, k et α.
3. Que vaut α sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multiplié par deux ?
4. En déduire l'unité de k (on prendra la seconde comme unité de temps).

Planche Bonus

Questions de cours

Question Tensioactifs : Qu'est-ce qu'un tensioactif ? Décrire sa structure moléculaire et expliquer comment il se positionne à l'interface eau/air. Donner une application.

Question Dégénérescence de l'ordre : Qu'appelle-t-on dégénérescence de l'ordre ? Donner un exemple. Comment cela simplifie-t-il la détermination des ordres partiels ?

Exercice 1 : Viscosité et interactions

La viscosité dynamique de différents alcools à 20°C est donnée ci-dessous :

Alcool	Méthanol	Éthanol	Propan-1-ol
Formule	CH_3OH	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_2OH$
η (mPa·s)	0,59	1,20	2,26

1. Quel type d'interaction est responsable de la cohésion de ces liquides ?
2. Justifier l'augmentation de la viscosité avec la longueur de la chaîne carbonée.
3. Comparer qualitativement la viscosité du propan-1-ol avec celle du propan-2-ol. Justifier.

Exercice 2 : Décomposition de l'azométhane

On suppose que l'azométhane gazeux se décompose totalement suivant une loi cinétique du premier ordre :

$$H_3C{-}N{=}N{-}CH_3 = C_2H_6 + N_2$$

L'énergie d'activation de cette réaction est de 210 kJ·mol^{-1}.

1. On étudie, en vase clos, la décomposition de l'azométhane pur, à 287°C. La pression initiale est égale à 0,5 bar. Au bout de 100 s, la pression a augmenté de 1 %. Calculer la constante de vitesse de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.
2. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 20°C, puis le temps nécessaire pour obtenir un taux de décomposition de 1 % à cette température.