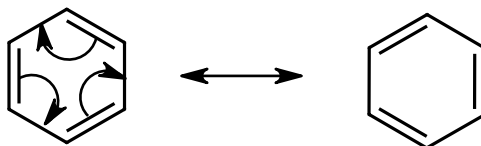


## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

### I) Extraction de l'acide benzoïque

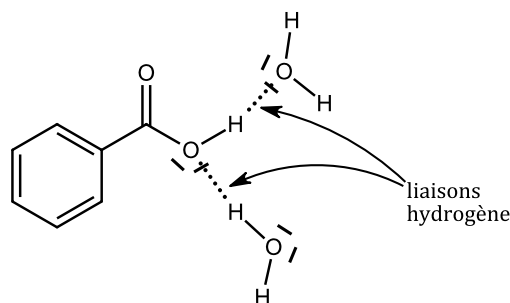
1) Telle qu'écrite dans l'énoncé, la structure montre deux types de liaisons carbone-carbone : des liaisons simples et des liaisons doubles. Si cette structure était correcte, on devrait donc observer expérimentalement deux valeurs différentes de longueurs de liaisons C-C, les liaisons doubles étant nettement plus courtes que les liaisons simples.

Or les six liaisons C-C du benzène ont en réalité exactement la même longueur. Elles sont donc parfaitement équivalentes. Pour en rendre compte, on recourt à la **mésomérie** : le benzène est un **hybride** des deux **formules mésomères** équivalentes ci-dessous.



les deux formules mésomères du benzène

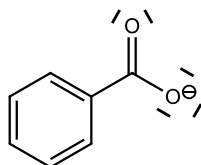
2) Facteurs favorables : la polarité du groupe carboxylique, qui pourra réaliser des interactions de van der Waals de type Keesom avec l'eau, également polaire ; et surtout la présence du groupe OH qui est **hydrophile**, c'est-à-dire qu'il est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène vis-à-vis de l'eau, comme on le voit sur le schéma suivant :



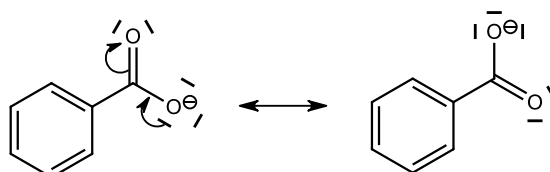
Facteur défavorable : la présence du groupe benzénique, qui est un cycle carboné apolaire, qualifié d'**hydrophobe**. En effet, l'eau est polaire et réalise avec elle-même de nombreuses liaisons hydrogène, elle reste donc préférentiellement associée à elle-même plutôt que d'incorporer ce groupe apolaire de grande taille.

3) La liaison ionique est celle **entre l'atome d'oxygène et l'atome de sodium**. En effet, ces deux éléments ont une très forte différence d'électronégativité : l'oxygène étant situé en haut et à droite du tableau périodique (période 2 ; ligne 16), il est très électronégatif (c'est le deuxième élément le plus électronégatif après le fluor) ; le sodium est un métal alcalin, donc situé dans la première colonne de la classification, il est donc très peu électronégatif.

Par conséquent, la liaison ONa ne se note pas O-Na mais plutôt  $O^-, Na^+$ , et l'**ion benzoate** est l'ion suivant :



4) Si on s'en tient à l'écriture précédente de l'ion benzoate, on voit qu'il devrait y avoir deux valeurs différentes pour les longueurs de liaison C-O, puisqu'une liaison apparaît double et l'autre simple. Comme les longueurs sont en réalité égales, il faut à nouveau faire appel à la mésomérie : l'ion benzoate est l'**hybride** des deux **formules mésomères** suivantes :

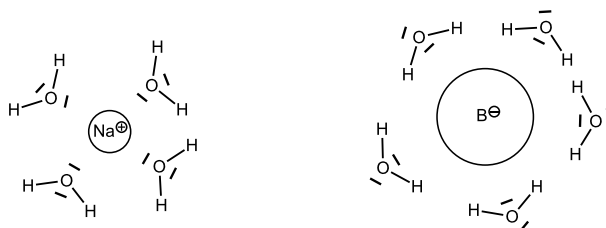


les deux formules mésomères de l'ion benzoate

Remarque : on pouvait également écrire deux formules mésomères équivalentes en permutant les liaisons pi dans le cycle benzénique, comme à la question 1, mais cela n'apporte rien pour cette question, qui ne s'intéresse qu'au groupe benzoate.

5) Le benzoate de sodium est un solide ionique  $B^-$ ,  $Na^+$ . Lorsqu'il se dissout dans l'eau, les ions se retrouvent séparés, ce qui est très favorable pour deux raisons :

- d'une part, l'eau étant polaire, elle **solvate** efficacement les ions par des forces de type **ion-dipôle** ;



- d'autre part, l'eau possède une permittivité relative élevée ( $\epsilon = 79$ ). On rappelle que cette constante représente le **facteur d'atténuation de la force de Coulomb dans le milieu** : dans l'eau, les ions s'attirent entre eux 79 fois moins que dans le vide, c'est pourquoi les ions  $B^-$  et  $Na^+$  se séparent facilement les uns des autres pour se disperser dans le solvant.

6) L'acide benzoïque (noté BH) étant une espèce moléculaire, son équation de dissolution est simplement :  $BH_{(s)} = BH_{(aq)}$ .

Comme  $BH_{(s)}$  est un corps condensé pur, cette réaction **peut** être totale ou bien conduire à un équilibre, selon la quantité apportée de solide.

Si on fait l'hypothèse que la dissolution est totale, alors les  $m_0 = 100$  g se retrouveront en solution dans le volume  $V_{aq} = 50$  mL et la concentration d'acide benzoïque sera :

$$[BH_{(aq)}] = \frac{m_0}{MV_{aq}} = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Or, d'après la question 2, la solubilité de l'acide benzoïque vaut :  $s = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On a donc :  $[BH_{(aq)}] = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < s$ . Lorsque le dernier grain de solide disparaît, la solubilité n'est pas encore atteinte : l'hypothèse de la rupture d'équilibre est donc validée.

La dissolution de l'acide benzoïque est totale.  
On obtient une solution limpide pour laquelle :  $[BH_{(aq)}] = C_0 = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

7) Pour réaliser l'extraction de la solution précédente, de volume  $V_{aq} = 50$  mL, placée dans la fiole jaugée, on introduit  $V_{org} = 50$  mL de cyclohexane dans la fiole au moyen d'un entonnoir, on bouche la fiole puis on l'agite vigoureusement, en dégazant fréquemment vers la vitre de sécurité.

Quand on a suffisamment agité, on repose la fiole sur son anneau, on retire le bouchon et on laisse la décantation se produire, c'est-à-dire la séparation des phases par gravité.

On récupère alors la phase aqueuse et la phase organique dans deux erlenmeyers séparés.

Rendement de l'extraction :

La réaction d'extraction s'écrit :  $\text{BH}_{(\text{aq})} = \text{BH}_{(\text{org})}$  et sa constante d'équilibre est le coefficient de partage  $P = 1,2$ . Dans l'hypothèse où on aurait agité assez longtemps pour atteindre l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage serait applicable, donc :

$$P = Q_{eq} = \frac{[\text{BH}_{(\text{org})}]_{eq}}{[\text{BH}_{(\text{aq})}]_{eq}}$$

La quantité totale à extraire est  $n_0 = \frac{m_0}{M}$  (celle qu'on a dissoute à la question précédente). Elle se répartit à l'équilibre entre  $n_{org}$  de BH passés en phase organique et  $n_{aq} = n_0 - n_{org}$  de BH restés en phase aqueuse, donc :

$$P = \frac{\frac{n_{org}}{V_{org}}}{\frac{n_{aq}}{V_{aq}}} = \frac{n_{org}}{n_0 - n_{org}} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

Le rendement est, par définition, le rapport entre la quantité extraite en phase organique et la quantité totale, soit :  $\rho = \frac{n_{org}}{n_0}$ .

On a donc :

$$P = \frac{\rho}{1 - \rho} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$$\frac{1}{\rho} - 1 = \frac{1}{P} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

Finalement :

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}}$$

Dans cette question,  $V_{aq} = V_{org} = 50 \text{ mL}$ , on trouve donc :

Le rendement d'extraction est de  $\rho = \frac{1}{1 + \frac{1}{1,2}} = 0,55 = 55\%$

Ce rendement ne semble vraiment pas satisfaisant. Ceci est dû au fait que la constante de partage n'est pas assez grande (1,2 seulement...), c'est-à-dire que l'acide benzoïque n'est guère plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau. Ceci est sans doute dû au fait que le cyclohexane est totalement apolaire, il a donc peu d'affinités pour l'acide benzoïque qui, lui, est polaire.

**8)** Dans une extraction « en deux fois », on réalise une première extraction comme précédemment, mais en utilisant seulement la moitié du volume de cyclohexane, soit  $V'_{org} = \frac{V_{org}}{2} = 25 \text{ mL}$ . Le rendement de cette première extraction est alors de :  $\rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \times \frac{V_{aq}}{V'_{org}}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{P}} = 0,38 = 38\%$ .

La phase aqueuse contient alors  $n_{aq1} = n_0 - n_{org1} = n_0(1 - \rho_1)$  d'acide benzoïque : on la remet cette phase aqueuse dans l'ampoule avec un entonnoir, et on l'extrait à nouveau, avec la deuxième moitié du cyclohexane, soit à nouveau  $V'_{org} = \frac{V_{org}}{2} = 25 \text{ mL}$ . Après décantation, on réunit la phase organique avec la précédente, ce qui reconstitue le volume  $V_{org}$  de cyclohexane.

Rendement de cette extraction double :

La deuxième extraction a, tout comme la première, un rendement  $\rho_2 = \rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \times \frac{V_{aq}}{V'_{org}}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{P}} = 0,38 =$

38%. Il reste alors dans la phase aqueuse la quantité :  $n_{aq2} = n_{aq1}(1 - \rho_1) = n_0(1 - \rho_1)^2$ .

Tout le reste de l'acide benzoïque, soit  $n_0 - n_0(1 - \rho_1)^2$  se trouve dans les phases aqueuses réunies, d'où le rendement global :

$$\rho' = \frac{n_0 - n_0(1 - \rho_1)^2}{n_0} = 1 - (1 - \rho_1)^2 = 1 - \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{2}{P}}\right)^2$$

Le rendement de l'extraction double est :  $\rho' = 1 - \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{2}{1,2}}\right)^2 = 0,61 = 61\%$ .

On constate que ce rendement est meilleur que le précédent : **une extraction double est plus efficace qu'une simple**. Cependant, cela reste un rendement médiocre. Même en procédant en plusieurs fois, on ne peut obtenir un très bon rendement avec une constante de partage aussi peu élevée. Il faudrait choisir un solvant plus efficace pour l'extraction, comme par exemple l'acétate d'éthyle, de polarité voisine de celle de l'acide benzoïque.

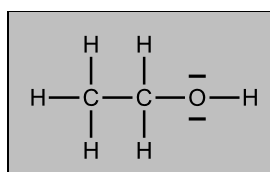
9) Pour récupérer l'acide benzoïque maintenant dissous dans le cyclohexane, il faut :

- sécher cette phase organique : pour cela, on introduit une spatule d'un agent hygroscopique dans l'erenmeyer, et on agite avec des mouvements de rotation ; si toute la poudre prend en masse et colle aux parois, on renouvelle l'opération ;
- filtrer sur filtre plissé dans un ballon Büchi, pour se débarrasser de la poudre ;
- placer le ballon Büchi dans un évaporateur rotatif et évaporer le cyclohexane. L'acide benzoïque se dépose en fine couche sur les parois.

## II) Quelques propriétés des alcools

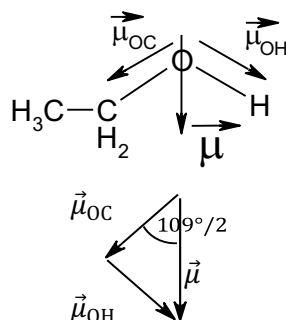
### L'éthanol

1) Formule de Lewis de l'éthanol :



2) L'oxygène étant d'électronégativité assez nettement supérieure à celle du carbone et de l'hydrogène qui, eux, sont d'électronégativités voisines, seules les liaisons O – C et O – H sont nettement polarisées dans cette molécule. Le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de l'éthanol est donc sensiblement la somme vectorielle des moments dipolaires de ces deux liaisons :  $\vec{\mu} \approx \vec{\mu}_{OC} + \vec{\mu}_{OH}$ .

Pour lier les normes de ces vecteurs, il faut déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène par la méthode VSEPR. Le type VSEPR est  $AX_2E_2$  : on prévoit donc une géométrie coudée, avec un angle  $\widehat{COH}$  voisin de  $109^\circ$  (légèrement inférieur).



Si on admet, pour simplifier, que  $\|\vec{\mu}_{OC}\| = \|\vec{\mu}_{OH}\|$ , alors cette addition vectorielle conduit à :

$$\mu = 2 \times \mu_{OC} \times \cos\left(\frac{109^\circ}{2}\right)$$

Le moment dipolaire d'une liaison OC ou OH se déduit donc du moment dipolaire de la molécule par :

$$\mu_{OC} \approx \mu_{OH} \approx \frac{\mu}{2 \cos\left(\frac{109^\circ}{2}\right)} \approx 1,5 \text{ D}$$

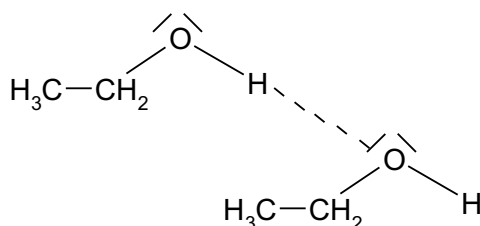
3) Le propane ne contient que des liaisons C-H, c'est donc une molécule quasiment apolaire.

Ainsi, entre les molécules de propane n'interviennent que des **forces de van der Waals de type London** (moment dipolaire instantané – moment dipolaire induit).

Le méthoxyméthane et l'éthanol sont des molécules de moments dipolaires très proches (**la géométrie autour de l'atome d'oxygène est la même**, voir question 2) et relativement élevés. Ainsi, entre molécules de méthoxyméthane (et entre molécules d'éthanol), il s'établit, en plus des forces de London, des forces de **van der Waals de type Keesom et Debye** (moment dipolaire permanent – moment dipolaire permanent et moment dipolaire permanent – moment dipolaire induit). C'est pourquoi ces deux corps ont des températures d'ébullition plus élevées que le propane.

L'éthanol possède, de plus, un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène, donc fortement polarisé  $+\delta$  et donc capable de donner des **liaisons hydrogène**.

Les liaisons hydrogène étant des forces intermoléculaires très intenses, cela explique que l'éthanol ait une température d'ébullition beaucoup plus élevée que le méthoxyméthane.



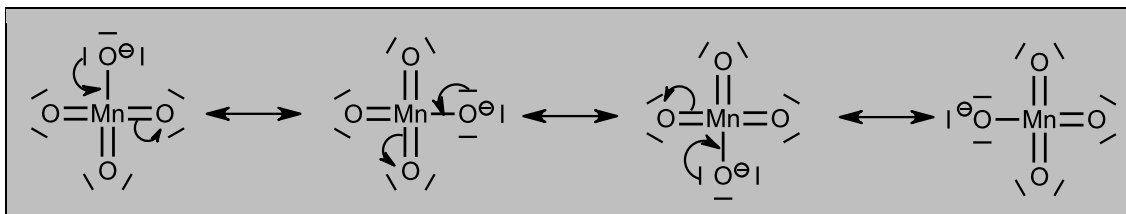
### Oxydation des alcools

4) Mn ( $Z = 25$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Les électrons de valence du manganèse sont les deux électrons 4s (OA de nombre quantique principal le plus élevé  $n_{max} = 4$ ) et les cinq électrons 3d (OA incomplètes de  $n$  inférieur) :

Le manganèse a 7 électrons de valence.

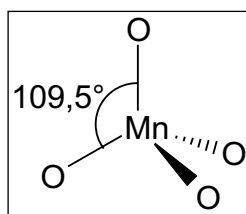
5) Pour rendre compte de l'équivalence des liaisons Mn-O, il faut écrire **quatre formules mésomères équivalentes** pour décrire l'ion permanganate selon Lewis :



N.B. Ces formules mésomères sont celles qui minimisent le nombre de charges formelles (une charge négative en tout), et qui font porter cette charge négative sur l'oxygène, plus électronégatif que le manganèse.

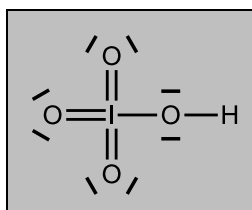
On utilise le fait que le manganèse peut être hypervalent, car situé dans la quatrième période du tableau périodique.

6) L'atome de manganèse possède quatre directions liantes autour de lui et aucun doublet non liant : le type VSEPR est donc  $AX_4E_0$ . L'ion permanganate forme donc un **tétraèdre régulier** :



L'ion permanganate réel étant **l'hybride des quatre formules mésomères équivalentes**, on en déduit que les quatre liaisons Mn – O sont rigoureusement équivalentes, de même longueur et de même caractère répulsif. C'est pourquoi le tétraèdre est parfaitement **régulier**.

7) Pour l'acide periodique une seule formule mésomère permet d'éviter toute charge formelle :



On utilise le fait que l'iode peut être hypervalent, car situé dans la cinquième période du tableau périodique.

8) Le type VSEPR autour de l'atome d'iode est, comme pour l'ion permanganate,  $AX_4E_0$ . La géométrie de référence est donc à nouveau le **tétraèdre** régulier et on s'attend à des angles voisins de  $109,5^\circ$ . Cependant, on voit sur la structure de Lewis que les doublets ne sont pas équivalents autour de l'iode, à la différence de l'ion permanganate. En effet, il y a trois liaisons doubles et une liaison simple **localisées**. Par conséquent :

Les trois liaisons doubles  $I=O$  sont d'égale longueur, mais plus courtes que la liaison simple  $I-O$ . Dans l'ion permanganate, toutes les liaisons  $Mn-O$  avaient même longueur.

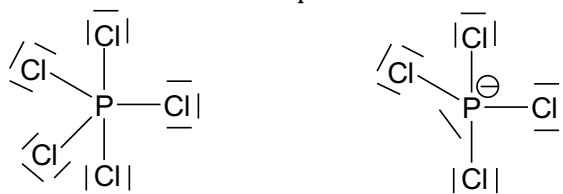
De plus, une liaison double est plus répulsive qu'une liaison simple ; on s'attend donc à :

- des angles  $O=I=O$  mesurant un peu plus de  $109,5^\circ$  ;
- des angles  $O-I-O$  mesurant un peu moins de  $109,5^\circ$ .

Dans l'ion permanganate, tous les angles étaient égaux à  $109,5^\circ$ , le tétraèdre était régulier.

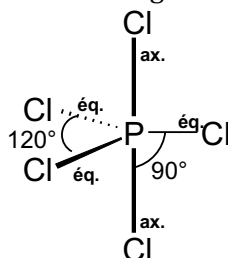
### Transformation d'un alcool en chloroalcane

9) On écrit la structure de Lewis de ces deux composés :



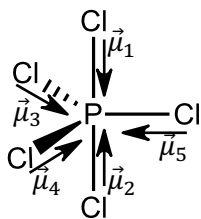
Le type VSEPR est  $AX_5E_0$  pour  $PCl_5$  et  $AX_4E_1$  pour  $PCl_4^-$ . Dans les deux cas, le phosphore est entouré de **cinq doublets** (liants ou non liants). Les deux composés dérivent donc d'une même géométrie de base, celle de nombre de coordination  $n = 5 + 0 = 4 + 1 = 5$  : la **bipyramide à base triangulaire**.

10) Pour  $PCl_5$ , on dessine la bipyramide à base triangulaire :



La molécule possède trois liaisons **équatoriales** (ég.) faisant entre elles des angles de  $120^\circ$ , et deux liaisons **axiales** (ax.) faisant un angle de  $90^\circ$  avec les liaisons équatoriales.

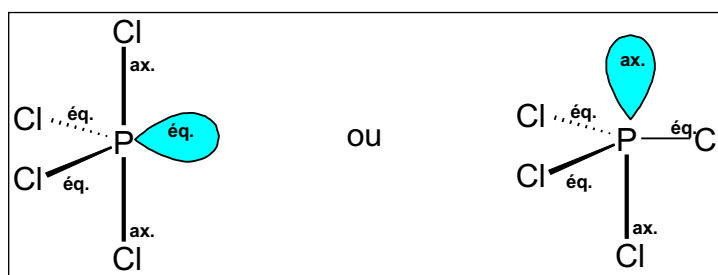
## Moment dipolaire :



Le chlore est plus électronégatif que le phosphore, donc chaque liaison P-Cl est polarisée. Cependant, le moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison, et il est facile de voir que les moments dipolaires des liaisons axiales s'annulent ( $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$ ) et qu'il en est de même pour les liaisons équatoriales ( $\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$ ). Par conséquent, le moment dipolaire de la molécule est nul :  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$ .

PCl<sub>5</sub> est apolaire.

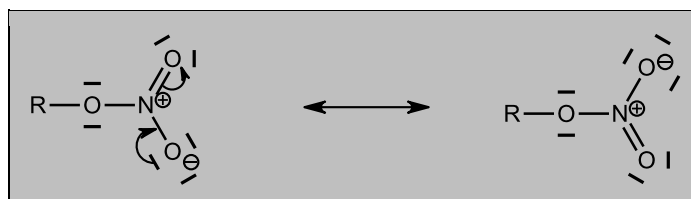
**11)** Pour PCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, le type VSEPR est AX<sub>4</sub>E<sub>1</sub>, c'est-à-dire que par rapport à PCl<sub>5</sub>, il s'agit de remplacer un atome de chlore par un doublet non liant. Comme il y a deux types de liaison dans une bipyramide à base triangulaire, il y a deux positions possibles pour le doublet non liant : en équatorial ou en axial.



Ces deux molécules sont des isomères qui diffèrent par l'arrangement spatial des atomes : ce sont des **stéréo-isomères**.

## La nitroglycérine

**12)** Il est ici nécessaire d'écrire les deux formules mésomères suivantes, pour rendre compte de l'équivalence des deux liaisons N – O terminales :

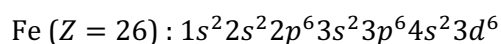


**Attention :** il n'est pas possible ici d'éliminer les charges formelles car l'azote ne peut en aucun cas être hypervalent !

## III) Le fer et ses ions

### Ions courants du fer

**1)** Configuration électronique du fer dans son état fondamental :



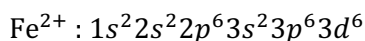
Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est  $n_{max} = 4$  : le fer est donc dans la 4<sup>ème</sup> période.

La configuration électronique se termine par  $3d^6$  selon l'ordre de Klechkowski : le fer est donc dans la 6<sup>ème</sup> colonne du bloc *d*, c'est-à-dire la colonne n°8 de la classification périodique.

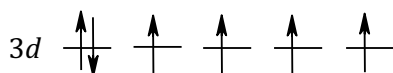
Le fer est situé période 4, colonne 8.

2) Les métaux sont solides dans les conditions normales de température et de pression (sauf le mercure, liquide). Ils sont brillants et réfléchissants, de couleur généralement grise, parfois jaune ou rouge. Ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. En tant que corps simples, ils sont généralement malléables et ductiles, et ce sont de bons réducteurs (sauf les métaux nobles comme l'or ou le platine).

3) L'orbitale atomique la plus haute en énergie de la configuration électronique du fer est l'OA 4s. On obtient donc la configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en ôtant les 2 électrons 4s du fer, ce qui donne :

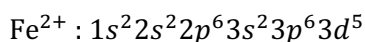


Dans cette configuration électronique, toutes les OA sont pleines, donc contiennent des électrons appariés, à l'exception des OA 3d. Par application de la règle de Hund, on sait que les six électrons des cinq OA 3d se répartissent de préférence à spins parallèles avant de s'apparier, ce que l'on schématise par :

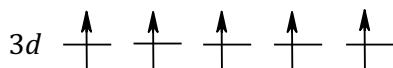


$\text{Fe}^{2+}$  possède 4 électrons célibataires

Pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , on retire un électron de plus à la configuration électronique de  $\text{Fe}^{2+}$ , cette fois depuis 3d qui est maintenant l'OA la plus haute en énergie :



Il y a cinq électrons dans cinq OA différentes, pour que tous les spins soient parallèles :

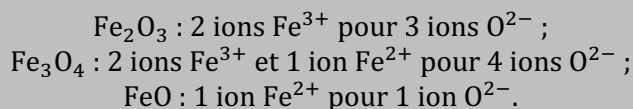


$\text{Fe}^{3+}$  possède 5 électrons célibataires.

4) Dans tous les cas, l'oxygène, plus électronégatif, tend à voir sa couche de valence complétée. Il faut pour cela deux électrons, car O est en colonne 16. L'ion de l'oxygène est  $\text{O}^{2-}$ .

On sait que chaque oxyde est électriquement neutre, on en déduit donc la charge de l'ion du fer par électroneutralité.

Dans le cas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , il faut 3 ions du fer pour 8 charges + : il s'agit donc de 2 ions  $\text{Fe}^{3+}$  et d'1 ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

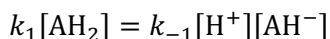


### Oxydation de la vitamine C par les complexes hexacyanoferrate (III)

5) D'après les indications de l'énoncé, on est dans le cadre de l'approximation de l'équilibre rapide. On peut donc écrire :

$$v_1 \approx v_{-1}$$

On en déduit, puisqu'il s'agit d'actes élémentaires :



D'où :



$$K_a = \frac{[H^+][AH^-]}{[AH_2]c^\circ} = \frac{k_1}{k_{-1} \cdot c^\circ}$$

6) Lorsqu'un intermédiaire réactionnel **très réactif** I apparaît lors du déroulement d'un mécanisme, la concentration de I reste très faible par rapport à celle des réactifs et produits et, au bout d'une courte durée appelée temps d'induction, la vitesse à laquelle I est produit est sensiblement égale à la vitesse à laquelle I est détruit.

7) On écrit les équations différentielles régissant les concentrations des intermédiaires radicalaires :

$$\begin{cases} \frac{d[AH\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 + v_{-3} \\ \frac{d[A\bullet^-]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \end{cases}$$

Puis on applique l'AEQS :

$$\begin{cases} v_2 + v_{-3} \approx v_3 \\ v_3 \approx v_{-3} + v_4 \\ \dots \text{ dont on déduit : } v_2 \approx v_4 \end{cases}$$

8) Grâce à la relation  $v_4 \approx v_2$  que l'on vient d'établir, on trouve immédiatement :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = v_4 \approx v_2 = k_2[Fe(CN)_6]^{3-}[AH^-]$$

On utilise alors l'expression de  $K_a$  établie précédemment, pour trouver :

$$[AH^-] = \frac{K_a[AH_2]c^\circ}{[H^+]}$$

On en tire :

$$v = k_2 K_a c^\circ \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}[AH_2]}{[H^+]}$$

9) Pour que la loi de vitesse précédente s'exprime  $v = \kappa[Fe(CN)_6]^{3-}[AH_2]$ , il faut que la concentration de  $H^+$  soit constante dans les conditions de l'expérience. On a alors :

$$\kappa = \frac{k_2 K_a c^\circ}{[H^+]}$$

Pour maintenir  $[H^+]$  constante, on peut soit mettre l'ion  $H^+$  en **très large excès** par l'apport d'une grande quantité d'un acide fort (la variation relative de sa concentration est alors négligeable), soit travailler en **milieu tamponné**. Une solution tampon est en effet une solution ayant pour propriété d'avoir un pH particulièrement stable.

10) L'étape (2) est un acte élémentaire bimoléculaire, donc d'ordre 2.

$$\text{L'unité S.I. de } k_2 \text{ et le } m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

11)  $k_2$  est liée à la température par la

$$\text{loi d'Arrhenius : } k_2 = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On connaît la valeur de  $k_{2,i}$  à deux températures  $T_i$ , on peut donc les diviser l'une par l'autre, ce qui donne :

$$\frac{k_{2,1}}{k_{2,2}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_{2,1}}{k_{2,2}}\right) = -\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

On trouve donc l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius :

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_{2,1}}{k_{2,2}}\right) = 22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve alors le facteur pré-exponentiel  $\mathcal{A}$  en appliquant la loi d'Arrhenius  $\mathcal{A} = k_2 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$  à l'une ou l'autre des températures, on trouve le même résultat :

$$\mathcal{A} = 7,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**12)** Le graphe fourni montre que la loi  $\kappa = \frac{k_2 K_a c^\circ}{[\text{H}^+]}$  établie à la question 9) en milieu tamponné est bien vérifiée expérimentalement, puisqu'en portant  $\kappa$  en fonction de  $\frac{1}{[\text{H}^]}$  les points sont assez bien alignés, très proches de la droite de régression et disposés sans organisation particulière autour d'elle.

Le coefficient directeur de la droite de régression linéaire est fourni :

$$a = 0,118 \text{ s}^{-1} = k_2 K_a c^\circ$$

Grâce à la valeur de  $k_2$  à 298 K, on trouve donc :

$$K_a = \frac{a}{k_2 c^\circ} = 1,18 \cdot 10^{-7}$$

N.B.  $c^\circ$  représente la concentration unitaire en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit :  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

*Remarque :* La valeur de  $K_a$  trouvée ici (soit  $\text{p}K_a = 6,9$ ) est anormale. Dans la littérature, le  $\text{p}K_a$  de ce couple vaut 3,9 et non pas 6,9, ce qui suggère que la bonne valeur était plutôt  $K_a = 1,18 \cdot 10^{-4}$ . Il y a donc une erreur d'un facteur 1000. Ceci est sans doute dû à une erreur d'énoncé ; l'unité de  $k_2$  était probablement  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le tableau de valeurs fourni et non pas « S.I. ».