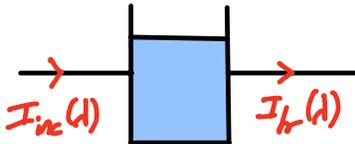




DNS3 – Complexes et premier principe
(corrigé fourni le 8 octobre)

1 - Détermination de la formule d'un complexe par spectrophotométrie.

①



Transmittance $T(\lambda) = \frac{I_{tr}(\lambda)}{I_{inc}(\lambda)}$

Absorbance : $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$

⚠ la loi de Beer-Lambert fournit une expression de l'absorbance mais pas une définition.

②

$$A = \sum_i \epsilon_i(\lambda) l c_i$$

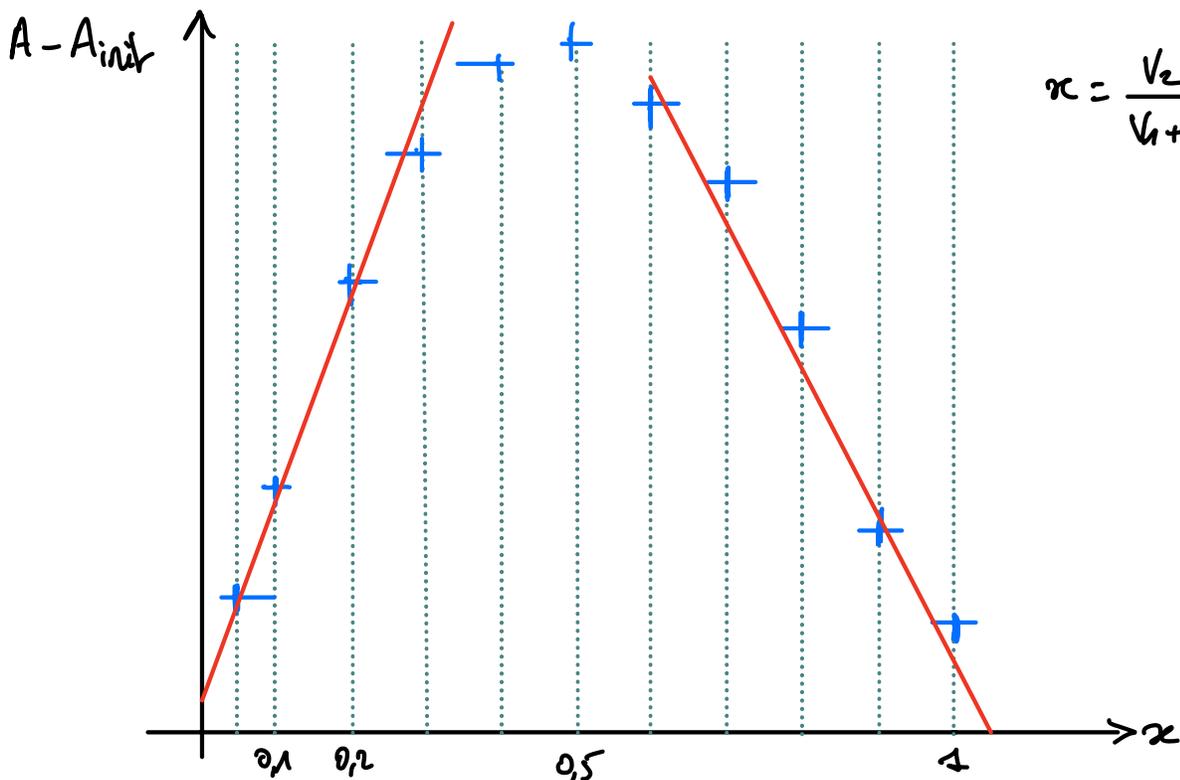
⚠ privilégier la forme additive car rend compte d'éventuels mélanges.

$\epsilon_i(\lambda)$: coef d'absorption molaire d'une espèce (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

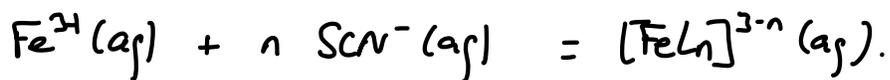
l = lgr mètre de la cuve (en cm)

c_i = concentration de l'espèce (en $mol \cdot L^{-1}$)

③



④ Tableau d'avancement



$$\begin{array}{ccc} x=0 & c_0(1-x) & c_0 x & 0 \\ x & c_0(1-x) - \sum_v & c_0 x - n \sum_v & \sum_v \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} x=0 & c_0(1-x) & c_0 x & 0 \\ x & c_0(1-x) - \sum_v & c_0 x - n \sum_v & \sum_v \end{array}} \right) \text{mol.L}^{-1}$$

avec l'avancement volumique \sum_v qui s'identifie à $[\text{FeL}_n]$, on a :

$$\begin{array}{l} [\text{Fe}^{2+}] = c_0(1-x) - [\text{FeL}_n] \\ [\text{L}] = c_0 x - n [\text{FeL}_n] \end{array}$$

⑤ Absorbances $\left. \begin{array}{l} A_1 = \epsilon_{\text{Fe}} l c_0 \\ A_2 = \epsilon_{\text{L}} l c_0 \end{array} \right\} A_{\text{init}} = [(1-x)\epsilon_{\text{Fe}} + x\epsilon_{\text{L}}] l c_0$

$$\begin{aligned} A &= (\epsilon_{\text{Fe}} [\text{Fe}] + \epsilon_{\text{L}} [\text{L}] + \epsilon_{\text{FeL}_n} [\text{FeL}_n]) l \\ &= \epsilon_{\text{Fe}} l c_0 (1-x) - \epsilon_{\text{Fe}} l [\text{FeL}_n] + \epsilon_{\text{L}} l c_0 x - \epsilon_{\text{L}} l n [\text{FeL}_n] + \epsilon_{\text{FeL}_n} l [\text{FeL}_n] \\ A &= \underbrace{l c_0 [\epsilon_{\text{Fe}}(1-x) + \epsilon_{\text{L}} x]}_{A_{\text{init}}} + l [\text{FeL}_n] (\epsilon_{\text{FeL}_n} - \epsilon_{\text{Fe}} - n \epsilon_{\text{L}}). \end{aligned}$$

$$A - A_{\text{init}} = (\epsilon_{\text{FeL}_n} - \epsilon_{\text{Fe}} - n \epsilon_{\text{L}}) l [\text{FeL}_n]$$

⑥ $\beta = \frac{[\text{FeL}_n]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{L}]^n} (c^0)^n$ relation de Goldberg-Waage

⑦ $\ln \beta = \ln \left(\frac{[\text{FeL}_n]}{c^0} \right) - \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^0} \right) - n \ln \left(\frac{[\text{L}]}{c^0} \right).$

$$\frac{d \ln \beta}{dx} = \frac{1}{[\text{FeL}_n]} \frac{d[\text{FeL}_n]}{dx} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dx} - \frac{n}{[\text{L}]} \frac{d[\text{L}]}{dx}.$$

$$\frac{d \ln \beta}{dx} = \frac{1}{[\text{FeL}_n]} \frac{d[\text{FeL}_n]}{dx} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \times (-c_0) - \frac{n}{[\text{L}]} \times (c_0).$$

β est une constante d'équilibre : sa valeur ne dépend que de la température (et donc est indépendante de x). $\rightarrow \frac{d \ln \beta}{dx} = 0$.

lorsq la concentration en complexe est maximale,

$$\frac{d[\text{FeL}_n]}{dx} = 0$$

il vient dans cette situation :

$$0 = 0 + C_0 \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{n}{[\text{L}]} \right) \Rightarrow \boxed{\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{1} = \frac{[\text{L}]}{n}}$$

la concentration en complexe est donc maximale lorsq le mélange des réactifs est stœchiométrique

② la situation correspondant à 1 maximum de la concentration $[\text{FeL}_n]$ correspond au maximum de $A - A_{\text{init}}$ car $A - A_{\text{init}}$ proportionnel à $[\text{FeL}_n]$.
 $x_{\text{max}} = 0,5$

le maximum est associé d'après ① à un travail en proportions stœch.

$$x = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 0,5 \quad \Rightarrow \quad V_1 = V_2 \quad \Rightarrow \quad [\text{Fe}^{2+}]_{\text{apporté}} = [\text{SCN}^-]_{\text{apporté}}$$

le complexe est donc de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \Rightarrow n = 1$

③ Au maximum, $(A - A_{\text{init}})_{\text{max}} = (\epsilon_{\text{FeL}_n} - \epsilon_{\text{Fe}} - \epsilon_{\text{L}}) l [\text{FeL}_n]_{\text{max}}$.

$$\Rightarrow [\text{FeL}_n]_{\text{max}} = \frac{(A - A_{\text{init}})_{\text{max}}}{(\epsilon_{\text{FeL}_n} - \epsilon_{\text{Fe}} - \epsilon_{\text{L}}) l} = \frac{0,920}{(4,2 \cdot 10^3 - 4,2 - 1,0) \times 1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times \text{cm}$$

$$[\text{FeL}_n]_{\text{max}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

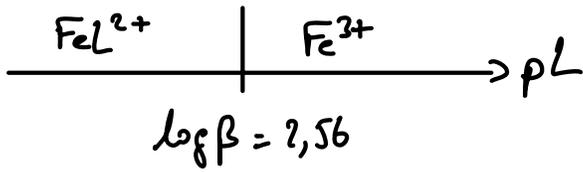
d'après le tableau d'avancement,

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 C_0 - [\text{FeL}_n] = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

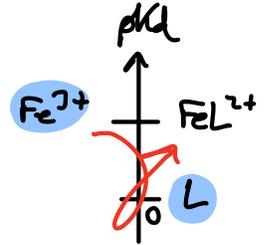
$$[\text{L}] = 9,5 C_0 - [\text{FeL}_n] = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\boxed{\beta = \frac{[\text{FeL}_n] C^0}{[\text{Fe}^{2+}][\text{L}]} = 3,6 \cdot 10^2}$$

(20)

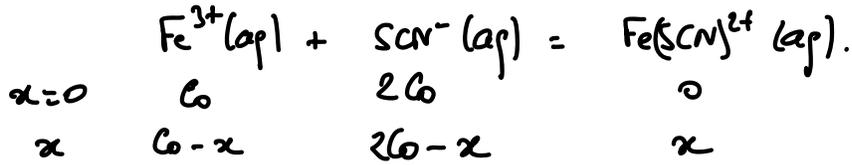


Concentrations apportées : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[\text{L}]_0 = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



\nearrow : R° favorable

Réaction prépondérante = formation du complexe



$$\beta = 10^{2,56}$$

La réaction est assez favorable et le ligand est introduit en excès, on peut faire l'hypothèse d'une transformation très avancée.

$$\alpha \approx C_0 \Rightarrow \begin{array}{l} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = \varepsilon \\ [\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}} = C_0 = [\text{FeL}^{2+}] \end{array}$$

La concentration résiduelle en ion Fe^{3+} vaut :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeL}^{2+}]}{[\text{L}] \beta} C_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

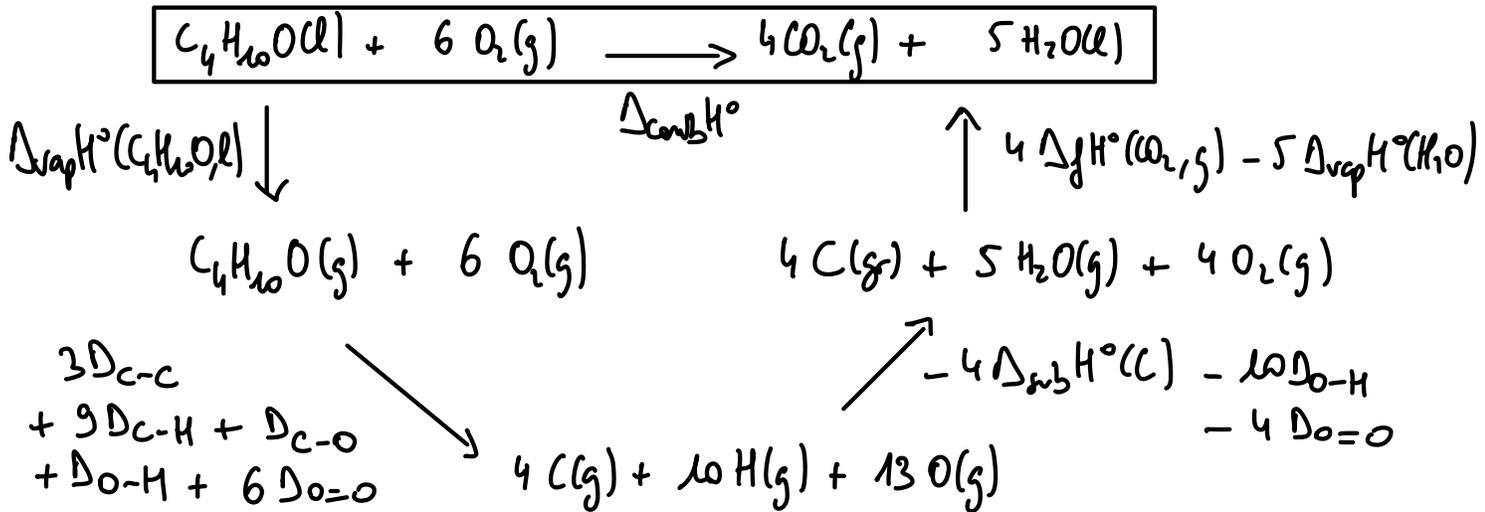
Validation : $C_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \gg \varepsilon$.

Composition à l'équilibre chimique

$$\begin{array}{l} [\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}} = [\text{FeL}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}$$

2 - Evaluation d'une tension de cycle

(11) Enthalpie standard de combustion associée à la réaction d'équation :



loi de Hess

$$\begin{aligned}
 \Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10}O, l) &= \Delta_{vap}H^\circ(C_4H_{10}O, l) + 3D_{C-C} + 9D_{C-H} \\
 &\quad + D_{C-O} + 2D_{O=O} - 9D_{O-H} - 4 \Delta_{sub}H^\circ(C) \\
 &\quad + 4 \Delta_f H^\circ(CO_2, g) - 5 \Delta_{vap}H^\circ(H_2O, l).
 \end{aligned}$$

$$\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10}O, l) = -1803 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

le signe négatif est cohérent avec l'exothermicité du processus.

(12) la combustion de la capsule réduit le transfert thermique effectivement mesuré en joules lors de la combustion du butan-2-d

$$Q(\text{butan-2-d} + \text{capsule}) = Q(\text{butan-2-d}) + Q(\text{capsule})$$

$$\underline{Q_{\text{butan-2-d}} = 17,5 \text{ kJ.mol}^{-1}} \quad \rightarrow \text{par mole d'avancement de la réaction de combustion, donc par mole de butan-2-d.}$$

$$\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10}O, l) = - \left| \frac{Q_{\text{tot}} - Q_{\text{cap}}}{m_{C_4H_{10}O} / M_{C_4H_{10}O}} \right| = - \frac{17,5 \times 10^3}{0,488 / 74}$$

$$\underline{\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10}O, l) = -2654 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Cette différence entre les 2 valeurs interroge sur la précision de la mesure expérimentale. D'autre part, en toute rigueur, l'écriture du premier principe à volume constant devrait faire intervenir ΔU° et non ΔH° . (car dans la bombe calorimétrique, V se maintient constant mais la formation de gaz entraîne une augmentation de pression interne)

(13) Par analogie, $\Delta_{\text{comb}} H^\circ (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \text{l}) = - \left| \frac{Q_{\text{tot}}' - Q_{\text{cap}}}{m_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}} / M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}} \right| = -2259 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En suivant l'indication de l'énoncé, la tension de cycle se estime à partir de la différence d'enthalpie de combustion, soit 395 kJ.mol^{-1} .

Ce nombre se largement surestimé! Il faudrait au minimum corriger cette valeur de l'enthalpie de formation de l'eau liquide car la combustion de la chaîne ouverte conduit, outre $4 \text{ CO}_2(\text{g})$, à $5 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ alors que celle de la forme fermée conduit à $4 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$.

En procédant ainsi, la tension de cycle se de l'ordre de 110 kJ.mol^{-1} ce qui paraît plus vraisemblable.

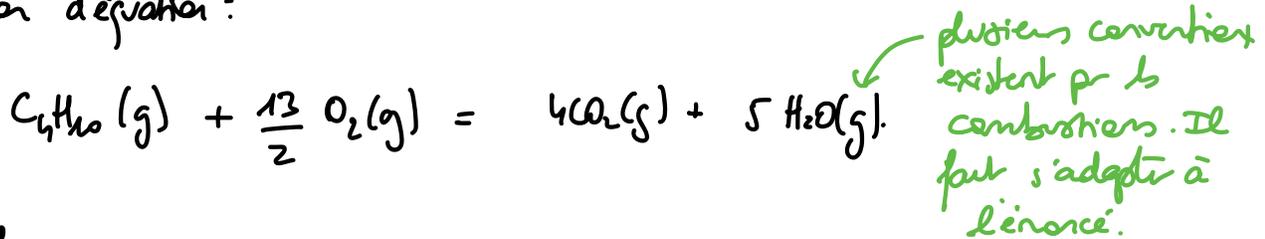
Il existe néanmoins des méthodes approximatives d'évaluation de cette grandeur. Une méthode consisterait à comparer l'enthalpie de combustion calculée (avec notamment les enthalpies de liaison) et celle mesurée. La différence proviendrait alors de la non-prise en compte dans le calcul théorique de répulsions intra-cycliques.

3- Parrier camping

la transformation (cumulative) opérée par le campar sur



Pour cela, il mène la combustion de 450g de butane, modélisée par la réaction d'équilibre :



Loi de Hess

$$\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10},g) = -\Delta_fH^\circ(C_4H_{10},g) - \underbrace{\frac{13}{2} \Delta_fH^\circ(O_2,g)}_{=0} + 4 \Delta_fH^\circ(CO_2,g) + 5 \Delta_fH^\circ(H_2O,g)$$

O₂(g) est l'espèce choisie comme référence pour l'élément oxygène.

$$\underline{\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10},g) = -2666 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

l'énergie libérée par la combustion totale du butane contenu dans la bouteille sur

$$Q = n_{butane} |\Delta_{comb}H^\circ(C_4H_{10},g)| = \frac{450}{58} \times 2666 = 20,7 \text{ MJ}$$

l'énergie nécessaire pour chauffer 1 L d'eau de 10°C à 100°C

$$\Delta H = m_{eau} c_{eau} \Delta T = 1 \text{ kg} \times 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1} \times 90 \text{ K}$$

$$\Delta H = 0,38 \text{ MJ}$$

Soit un volume d'eau pouvant être chauffé de $\frac{20,7}{0,38} = 55 \text{ L}$.

Le campar peut potentiellement réaliser 55 repas.

Critique du calcul

- x L'intégralité de l'énergie libérée par la combustion est réputée servir à chauffer l'eau.
Or, une partie sera perdue vers l'atmosphère extérieure et une partie servira à chauffer la carrosserie.
- x Une partie de l'eau chauffée va s'évaporer si un couvercle hermétique n'est pas posé sur la casserole. Ainsi, la vaporisation étant endothermique, le chauffage servira également à compenser l'énergie utilisée par la vaporisation.
- x Il a été considéré que la combustion était totale, ce qui peut potentiellement être critiqué.
- x Il a été considéré que la combustion était exclusivement modélisée par la réaction de la page précédente. Or les combustions sont des phénomènes complexes généralement modélisés par plusieurs réactions chimiques simultanées.