

PCSI-option PC 2009/2010

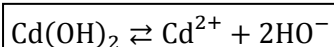
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

Dans tout ce corrigé, c^0 désigne la concentration unitaire, qui vaut exactement $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice I : Dissolution de l'hydroxyde de cadmium

Dissolution dans l'eau pure

1) Équation chimique de dissolution de $\text{Cd}(\text{OH})_2$:



2) La quantité de matière de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que l'on cherche à dissoudre est :

$$n_0 = \frac{1,5 \text{ mg}}{M} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Supposons que cette dissolution n'est pas totale. Il reste alors du solide en équilibre avec la solution ; l'avancement ξ de la réaction de dissolution doit être dans ce cas inférieur à n_0 :

	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	Cd^{2+}	+	2HO^-	
apporté	n_0		0		0	
équilibre	$n_0 - \xi$		ξ		2ξ	(quantités de matière)

Si le solide est présent à l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage est applicable (on rappelle que l'activité du solide pur vaut 1) :

$$K_s = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3} = \frac{4\xi^3}{(V_0^3)(c^0)^3}$$

On en déduit :

$$\xi = V_0 \cdot c^0 \cdot \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On trouve bien $\xi < n_0$ conformément à l'hypothèse. Conclusion : l'équation de dissolution atteint bien son équilibre alors qu'il reste encore du solide : **la solution est saturée.**

Il n'est pas possible de dissoudre 1,5 mg de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dans 500 mL d'eau pure.

On obtient une solution saturée, dans laquelle :

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] &= \frac{\xi}{V_0} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] &= \frac{2\xi}{V_0} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

... et il reste une quantité $n_0 - \xi$ de solide non dissous, soit une masse :

$$m_{\text{restant}} = (n_0 - \xi)M = 0,5 \text{ mg}$$

3) On a déterminé la concentration en HO^- à la question précédente, on trouve donc immédiatement la concentration en H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Donc :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 9,4$$

Remarque : Les calculs montrent que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$; ceci confirme l'hypothèse implicite que l'autoprotolyse de l'eau était bien négligeable devant la réaction de dissolution de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pour produire les ions HO^- .

4) La solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure est la quantité maximale que l'on peut dissoudre de ce sel par unité de volume de solution. Comme 1 mol de solide donne 1 mol d'ion Cd^{2+} après dissolution, il s'agit donc de la concentration atteinte par les ions Cd^{2+} en solution saturée, grandeur que l'on a calculée à la question 2 :

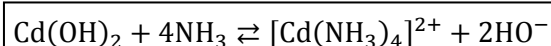
$$s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour l'exprimer en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (solubilité massique de $\text{Cd}(\text{OH})_2$), on multiplie par la masse molaire :

$$s_m = s \cdot M = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dissolution dans une solution d'ammoniac

5) La réaction de complexation étant très avancée ($\beta \gg 1$), on peut penser qu'en excès d'ammoniac, les ions Cd^{2+} libérés par la dissolution du sel se retrouveront quasiment totalement complexés. La réaction prépondérante de dissolution est donc la somme de la réaction écrite à la question 1 et de la réaction de complexation. Ceci permet de ne plus faire apparaître les ions Cd^{2+} , dont on prévoit une concentration négligeable.



En présence du précipité, on peut appliquer la relation de Guldberg et Waage :

$$K = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{HO}^-]^2 \cdot c^0}{[\text{NH}_3]^4}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[\text{Cd}^{2+}]$, on fait apparaître les constantes K_s et β :

$$K = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{HO}^-]^2 \cdot c^0}{[\text{NH}_3]^4} \times \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot (c^0)^4}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{Cd}^{2+}]} \times \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3} = \beta \times K_s$$

$$K = \beta \times K_s = 10^{-7,0}$$

6) En supposant que la réaction écrite à la question précédente est la réaction prépondérante de dissolution, on en réalise un bilan de matière. On souhaite ajouter de l'ammoniac jusqu'à disparition complète du solide, dont on note $n_0 = \frac{m_0}{M} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ la quantité de matière initiale :

	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	+	4NH_3	\rightleftharpoons	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	+	2HO^-	
apporté	n_0		n		0		0	
	0							
état final (dernière trace)			$n - 4n_0$		n_0		$2n_0$	(quantités de matière)

On détermine donc immédiatement les concentrations du complexe et de HO^- :

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{n_0}{V_0} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{2n_0}{V_0} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'instant précis où la dernière trace de précipité va disparaître est le dernier moment où la loi de

l'équilibre chimique est applicable. On trouve donc la concentration d'équilibre de NH_3 en appliquant :

$$K = 10^{-7,0} = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{HO}^-]^2 \cdot c^0}{[\text{NH}_3]^4}$$

Donc :

$$[\text{NH}_3] = c^0 \cdot \sqrt[4]{\frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{HO}^-]^2}{K \cdot (c^0)^3}} = 0,134 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après le bilan de matière, cette concentration correspond à $\frac{n-4n_0}{V_0}$, ce qui permet de trouver n :

$$n = [\text{NH}_3]V_0 + 4n_0 = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On a bien apporté un grand excès d'ammoniac pour provoquer la dissolution du solide ($n \gg n_0$).

7) À la disparition de la dernière trace de précipité, on peut encore appliquer $K_s = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3}$, d'où :

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s \cdot (c^0)^3}{[\text{HO}^-]^2} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On pouvait aussi utiliser la constante β pour trouver $[\text{Cd}^{2+}]$.

Cette concentration est totalement négligeable devant celle du complexe $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On avait donc bien raison de supposer que la réaction écrite à la question 5 était la réaction prépondérante de dissolution par rapport à la dissolution simple de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Remarque : en toute rigueur, il faut aussi s'assurer que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ($[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{HO}^-]$: pas de problème !), de même que la réaction de l'ammoniac (base faible) sur l'eau, mais on ne disposait pas du $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pour le faire.

Ce $\text{p}K_a$ étant de 9,2, on trouverait $[\text{NH}_4^+] = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... qui n'est pas négligeable devant $[\text{HO}^-]$! La réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ aurait en fait dû être prise en compte !

Exercice II : Cocktails d'alcoolates...

Distinction entre une base forte et une base faible par pH-métrie

1) Une base forte A^- dans l'eau est une base plus forte que l'ion hydroxyde HO^- . Lors de sa dissolution dans l'eau, elle est intégralement convertie en ions HO^- selon la réaction considérée comme **totale** : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AH} + \text{HO}^-$.

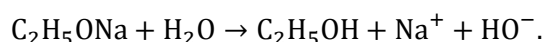
Une base faible est moins forte que l'ion HO^- . Elle se dissout dans l'eau en libérant HO^- selon une réaction **équilibrée** : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^-$.

Les bases fortes sont telles que $\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) > \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$ (à 25°C), alors que pour les bases faibles, $\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) < 14$.

$\text{p}K_1 > 14$: l'ion éthanolate est une base forte.

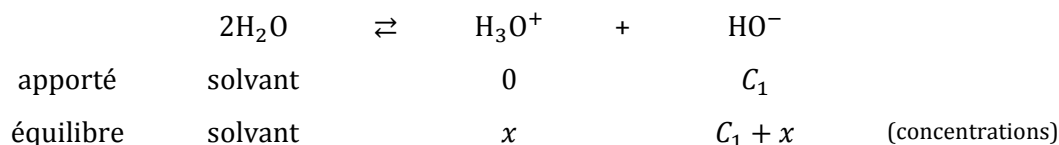
$\text{p}K_2 < 14$: l'ion phénolate est une base faible.

2) Lors de la dissolution dans l'eau, l'éthanolate de sodium, base **forte**, est converti **intégralement** en ions HO^- (et Na^+ , et de l'éthanol, espèces indifférentes), selon :



La solution (S1) est donc équivalente à une solution où on aurait apporté HO^- à la concentration C_1 .

Le seul équilibre que l'on peut écrire est l'autoprotolyse de l'eau :



Si on suppose que l'autoprotolyse de l'eau est peu avancée (on s'attend à trouver $x \ll C_1$), alors on conserve à l'équilibre :

$$[\text{HO}^-] = C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'hypothèse $x \ll C_1$ est **validée**. Finalement :

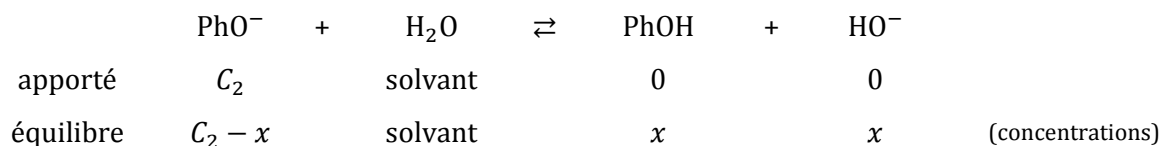
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 12,3$$

3) On peut citer tout simplement l'hydroxyde de sodium (NaOH), qui se dissout totalement sous forme d'ions HO^- et Na^+ .

On peut également citer toute base B dont le couple A/B a un $\text{p}K_a > 16$ (un autre alcoolate aliphatique, l'ion hydrure H^- , l'ion amidure NH_2^- ...).

Dans tous les cas, la base forte est intégralement convertie en ions HO^- lors de sa dissolution dans l'eau, comme on l'a dit à la question 1. **On trouvera donc un pH = 12,3 pour toute base forte de concentration C_1 , quel que soit son $\text{p}K_a > 14$.** On dit que l'eau **nivelle** les bases fortes.

4) Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, la réaction prépondérante (RP) est la réaction de la base faible sur l'eau :



La constante d'équilibre de cette réaction est $K_b = \frac{K_e}{K_2} = 10^{-4,0} \ll 1$. On peut faire l'hypothèse que cette réaction sera **peu avancée** (on s'attend à trouver $x \ll C_2$). On conserve alors à l'équilibre :

$$[\text{PhO}^-] \approx C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve alors :

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 \cdot c^0} \Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot C_2 \cdot c^0} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'hypothèse $x \ll C_2$ est **validée**.

On peut alors calculer :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = \frac{K_e}{x} (c^0)^2 = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$: ceci valide également le fait que l'autoprotolyse de l'eau était bien négligeable devant la RP pour produire les ions HO^- .

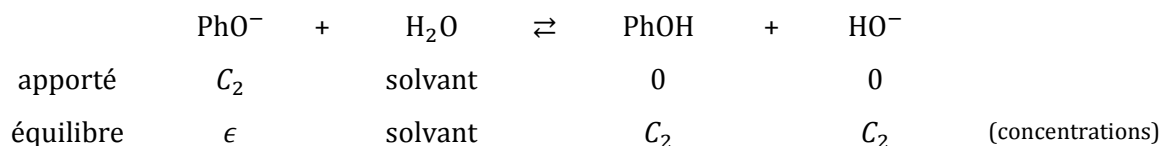
Finalement :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 11,1$$

La précision d'un pH-mètre usuel étant de $\pm 0,1$ unité de pH, on pourra donc distinguer sans ambiguïté les solutions (S1) et (S2) par pH-métrie.

5) Selon un raisonnement identique à celui de la question 2, une solution de base forte de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est telle que $[\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: on trouve donc bien un pH de 9,0.

Si la solution de base faible a le même pH, c'est qu'elle a conduit à la libération de la même quantité d'ions HO^- que la base forte, autrement dit que **sa réaction sur l'eau a été quasi-totale** :



On vérifie la cohérence de cette hypothèse en calculant la concentration résiduelle ϵ en PhO^- avec l'aide de K_b :

$$K_b = \frac{C_2^2}{\epsilon \cdot c^0} \Rightarrow \boxed{[\text{PhO}^-] = \epsilon = \frac{C_2^2}{K_b \cdot c^0} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On constate bien (à 10% près) que $[\text{PhO}^-] \ll C_2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

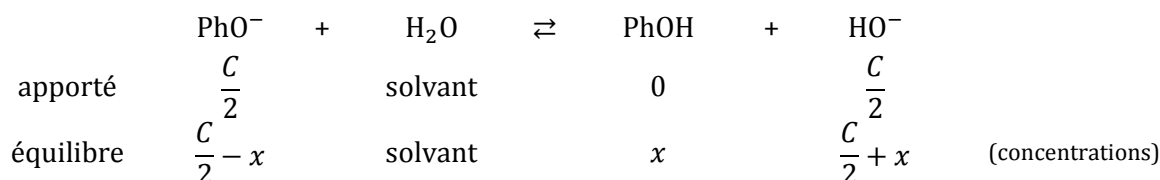
Une base faible assez forte et assez diluée se comporte comme une base forte ! On ne peut plus la distinguer d'une base forte par pH-métrie.

Mélange d'une base forte et d'une base faible

6) On calcule tout d'abord les concentrations apportées. Comme on mélange deux volumes égaux de chaque solution (S1) et (S2), cela revient à diluer deux fois ces solutions. La situation revient donc à apporter :

- la base forte à la concentration $C_{\text{HO}^-} = \frac{C_1}{2} = \frac{C}{2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la base faible à la concentration $C_{\text{PhO}^-} = \frac{C_2}{2} = \frac{C}{2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les deux réactions que l'on peut écrire sont à nouveau l'autoprotolyse de l'eau, ainsi que la réaction de la base faible sur l'eau :



On peut à nouveau formuler l'hypothèse que cette réaction est peu avancée, c'est-à-dire qu'on s'attend à trouver $x \ll \frac{C}{2}$ (les HO^- créés par la base faible sont a priori négligeables par rapport à ce qu'apporte la base forte).

Dans ce cas, on conserve à l'équilibre $[\text{HO}^-] = \frac{C}{2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vérification de l'hypothèse : au moyen de K_b on calcule $[\text{PhOH}] = x$:

$$K_b = \frac{x \times \frac{C}{2}}{\frac{C}{2} \times c^0} \Rightarrow x = K_b c^0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve bien $x \ll \frac{C}{2}$: la contribution de la base faible est négligeable.

On calcule enfin $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^0)^2 = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll \frac{C}{2}$ (l'autoprotolyse est bien évidemment également négligeable pour produire HO^-).

Finalement :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 12,0$$

Réalisation d'un tampon

7) On commence par calculer les concentrations apportées :

$$\text{- ion phénolate : } C_{\text{PhO}^-} = \frac{c_2 V_b}{V_a + V_b} = 0,0133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{- ion H}_3\text{O}^+ : C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} = 0,0083 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La réaction entre l'acide fort H_3O^+ et la base PhO^- est probablement très avancée (on peut tracer une échelle de $\text{p}K_a$ ou calculer la constante d'équilibre pour se conforter dans cette idée) :

	PhO^-	+	H_3O^+	\rightleftharpoons	PhOH	+	H_2O	$K = 10^{+10} \gg 1$
apporté	0,0133		0,0083		0			
bilan réaction totale	0,0050		0		0,0083			(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Conformément à la méthode de la réaction prépondérante, **le bilan de matière de cette réaction considérée comme totale montre que le système est équivalent à une solution où on aurait apporté :**

$$\text{- phénol : } C_{\text{PhOH}} = 0,0083 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{- ion phénolate : } C_{\text{PhO}^-} = 0,0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a donc une solution tampon. Si on considère que toutes les réactions que l'on peut écrire à partir de ce nouvel état (acide PhOH sur l'eau, base PhO^- sur l'eau ou autoprotolyse) sont peu avancées, alors les concentrations de phénol et d'ions phénolate ne doivent pas sensiblement évoluer, et on conserve à l'équilibre :

$$\boxed{[\text{PhOH}] = 0,0083 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{PhO}^-] = 0,0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Pour vérifier cette hypothèse, on vérifie que H_3O^+ et HO^- sont en concentrations négligeables :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2[\text{PhOH}]}{[\text{PhO}^-]} c^0 = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0,0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (c^0)^2 = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0,0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Les résultats sont donc valides. Aucune réaction sur l'eau n'était à prendre en compte (approximation des tampons).

Finalement :

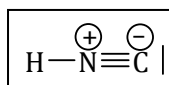
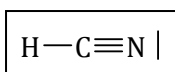
$$\boxed{\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 9,8}$$

8) Une solution tampon possède les deux propriétés suivantes :

- son pH est invariant par dilution modérée ;
- son pH varie peu lors de l'ajout de quantités modérées d'acides ou de bases.

Exercice III : Astrochimie – le système HCN/HNC

1) Structures de Lewis :



2) En notant v_i la vitesse de la réaction (i), on trouve :

$$\begin{cases} \frac{d[\text{HCN}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_4 \\ \frac{d[\text{HNC}]}{dt} = -v_1 - v_3 + v_5 \\ \frac{d[\text{HCNH}^+]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 - v_5 \end{cases}$$

Or chaque espèce a une concentration stationnaire : $\frac{d[X]}{dt} = 0$ pour tout X.

Remarque : il ne s'agit pas ici de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) au sens usuel du terme, car l'AEQS ne concerne que des intermédiaires réactionnels très réactifs, dont la concentration doit rester très faible. Ici, **l'état est stationnaire pour tous les constituants**, ce qui exprime un état d'équilibre (aucune concentration n'évolue).

On obtient donc le système :

$$\begin{cases} v_1 + v_4 = v_2 \\ v_1 + v_3 = v_5 \\ v_2 + v_3 = v_4 + v_5 \end{cases}$$

La troisième équation n'est pas indépendante des deux premières (on l'obtient en soustrayant les deux premières). On peut donc la retirer et on obtient :

$$\begin{cases} v_1 + v_4 = v_2 \\ v_1 + v_3 = v_5 \end{cases}$$

On utilise alors le fait que dans un mécanisme réactionnel, les étapes sont des actes élémentaires, donc l'ordre est égal à la molécularité et on peut développer les vitesses :

$$\begin{cases} k[\text{HNC}][\text{H}] + k_4[\text{HCNH}^+][e^-] = k_p[\text{HCN}][\text{H}^+] \\ k[\text{HNC}][\text{H}] + k_p[\text{HNC}][\text{H}^+] = k_5[\text{HCNH}^+][e^-] \end{cases}$$

En multipliant la première équation par k_5 et la seconde par k_4 et en additionnant les deux, on trouve :

$$[\text{HNC}](k[\text{H}](k_5 + k_4) + k_p k_4[\text{H}^+]) = k_p k_5[\text{HCN}][\text{H}^+]$$

On peut alors calculer facilement le rapport :

$$f = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{HNC}]} = \frac{k[\text{H}](k_5 + k_4) + k_p k_4[\text{H}^+]}{k_p k_5[\text{H}^+]}$$

On remplace k_4 et k_5 par αk_r et $(1 - \alpha)k_r$ respectivement, et on trouve :

$$f = \frac{k}{k_p(1 - \alpha)} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} + \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

3) La loi d'Arrhenius permet d'exprimer k en fonction de la température :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On remplace dans l'expression de f et on trouve :

$$f = \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{k_0}{k_p(1 - \alpha)} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$[\text{H}]$ et $[\text{H}^+]$ sont constantes (comme toutes les autres concentrations, à cause de l'état stationnaire). Si on admet de plus que la constante de vitesse k_p dépend très peu de la température dans l'intervalle de température considéré (l'énergie d'activation des étapes (2) et (3) est apparemment beaucoup plus faible que celle de l'étape (1)), alors on trouve bien la forme de l'énoncé :

$$f = \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{C}{(1 - \alpha)} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

... où C est une constante d'expression :

$$C = \frac{k_0 [\text{H}]}{k_p [\text{H}^+]}$$

4) Quand $T \rightarrow 0^+$, $-\frac{E_a}{RT} \rightarrow -\infty$, donc $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \rightarrow 0$: pour une température assez basse, f se réduit donc au premier terme de la somme : $f \rightarrow \frac{\alpha}{1-\alpha}$.

Quand $T \rightarrow +\infty$, $-\frac{E_a}{RT} \rightarrow 0^-$, donc $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \rightarrow 1$. On sait qu'il existe une température T_C au-delà de laquelle le second terme l'emporte sur le premier. Si C est assez grand, le deuxième terme devient alors beaucoup plus important que le premier et on trouve $f \rightarrow \frac{C}{1-\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

5) À **basse température**, pour $T \ll T_C$ (donc $\frac{1}{T} \gg \frac{1}{T_C}$, portion droite du graphe), on constate que $\log f$, donc f est sensiblement constant, ce qui correspond bien au fait que $f = \frac{\alpha}{1-\alpha}$.

À **température élevée**, pour $T \gg T_C$ (portion gauche du graphe), on constate que $\log f$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne des points sensiblement alignés.

Or sur cette portion, on avait trouvé $f = \frac{C}{1-\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. En linéarisant, on trouve : $\log f = \log\left(\frac{C}{1-\alpha}\right) - \frac{1}{\ln 10} \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$: il y a bien une relation affine entre $\log f$ et $\frac{1}{T}$.

Les résultats expérimentaux confirment les expressions de f trouvées.

T_C est la température pour laquelle il y a changement de comportement. On estime donc :

$$T_C = T_B = 24 \text{ K}$$

Dans la partie droite de la courbe, $T \ll T_C$ (donc $\frac{1}{T} \gg \frac{1}{T_C}$), on lit $f = 0,69 = \frac{\alpha}{1-\alpha}$. On en déduit le rapport de branchement entre les réactions (4) et (5) :

$$\alpha = 0,41$$

La partie gauche de la courbe (AB) vérifie l'équation $\log f = \log\left(\frac{C}{1-\alpha}\right) - \frac{1}{\ln 10} \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$.

On en déduit E_a par le coefficient directeur de la droite de régression (AB) :

$$-\frac{1}{\ln 10} \frac{E_a}{R} = -75,4 \text{ K} \Rightarrow E_a = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enfin, C étant la seule inconnue restant, on peut appliquer l'équation au point A ou au point B, dont on connaît les coordonnées, pour trouver :

$$C \approx 500$$