



Année scolaire  
2016/2017

Classe de PCSI 7

# Devoir surveillé de chimie n°3

Durée de l'épreuve : 2 heures (1 heure pour chaque partie)

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes,  
**qui devront impérativement être rédigées sur des copies séparées.**

Chaque partie sera notée sur 10 points.  
Il est donc fortement conseillé de consacrer une heure à chacune.

Une feuille de papier millimétré est jointe au sujet. Elle devra être utilisée pour tracer les graphes que l'on jugera nécessaires à la réponse à certaines questions.

## PARTIE I : Le chrome

Découvert en 1797 par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin, le chrome est un métal gris, extrêmement brillant lorsqu'il est poli.

Il tire son nom du grec chroma (couleur), car les minéraux qui contiennent cet élément possèdent des couleurs variées.

Le minerai principal de chrome est la chromite, de formule  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , dont l'Afrique du Sud est le premier producteur mondial, suivie par le Kazakhstan et le Zimbabwe.

Pour obtenir le corps simple, on sépare l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome du minerai, puis l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est mélangé à de l'aluminium et converti en chrome métallique par une réaction d'aluminothermie.

Le chrome est utilisé en sidérurgie. Il entre dans la composition de certains aciers, dont il renforce la dureté et la protection contre la corrosion. Le chrome intervient également dans de nombreux autres alliages, notamment associé au nickel et au cobalt.

Le chrome est **le premier élément de la colonne n°6 de la classification périodique.**

*Quelques données :*

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

### Configuration électronique et tableau périodique

1) Énoncer la règle de Klechkowski, permettant d'obtenir l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour établir la configuration électronique de la grande majorité des atomes dans leur état fondamental.

2) Par application stricte de cette règle, déduire de la position du chrome dans le tableau périodique quelle devrait être sa configuration électronique à l'état fondamental. Quelles sont les orbitales atomiques de valence du chrome ?

3) Combien cette configuration électronique prévoit-elle d'électrons célibataires pour le chrome ? Justifier la réponse en énonçant la règle utilisée.

4) En réalité, les études spectrales montrent que les électrons de valence du chrome occupent bien les types d'OA prévus, mais ils sont tous célibataires dans l'état fondamental. La configuration électronique constitue donc une exception à la règle de Klechkowski. Déterminer la configuration électronique correcte du chrome.

5) Le dernier élément de la colonne du chrome est le seaborgium (symbole Sg). Déterminer le numéro atomique de cet élément. Pourquoi ne trouve-t-on aucune donnée chimique sur cet élément dans les tables usuelles ?

### Isotopie et masse molaire

Le profil isotopique naturel du chrome est le suivant :

Isotope	Abondance naturelle en %
$^{50}\text{Cr}$	4,3
$^{52}\text{Cr}$	83,8
$^{53}\text{Cr}$	9,5
$^{54}\text{Cr}$	2,4

6) Donner la définition de la notion d'isotope. Quelle est la composition d'un noyau de l'isotope  $^{50}\text{Cr}$  ?

7) Calculer la masse molaire du chrome naturel.

### Énergies d'ionisation successives

Les valeurs indiquées ci-dessous correspondent aux énergies d'ionisation successives du chrome (énergies nécessaires pour arracher les électrons un à un).

ionisation	1 <sup>ère</sup>	2 <sup>ème</sup>	3 <sup>ème</sup>	4 <sup>ème</sup>	5 <sup>ème</sup>	6 <sup>ème</sup>	7 <sup>ème</sup>
$E_i/(eV)$	6,8	16,5	31,0	49,2	69,6	90,8	160

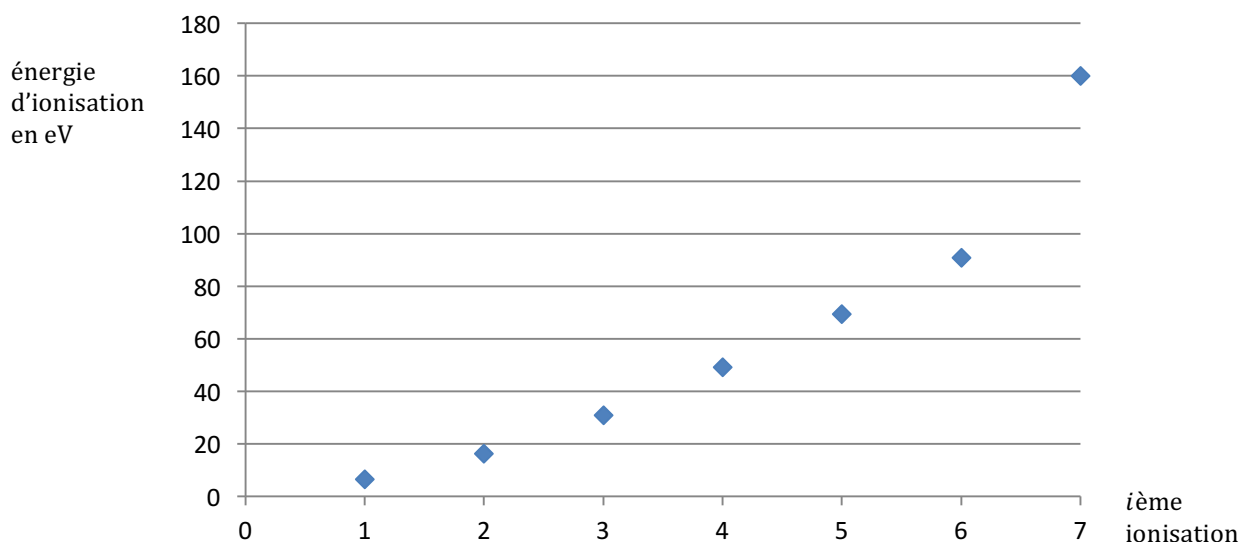


FIG. ÉNERGIES D'IONISATION SUCCESSIVES DU CHROME

8) On observe sur la figure fournie une brusque augmentation de l'énergie d'ionisation lorsque  $i = 7$ . Interpréter ce phénomène.

9) Déterminer la longueur d'onde maximale du rayonnement lumineux capable d'ioniser une première fois un atome de chrome isolé.

10) Quelle est la configuration électronique de l'ion  $\text{Cr}^+$  obtenu après cette ionisation ?

## La réactivité du chrome

En présence d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique (rappel : contient les ions  $H_{(aq)}^+$  et  $Cl_{(aq)}^-$ ), le chrome est attaqué, disparaît peu à peu, et on observe l'émission d'un gaz. Ce gaz est recueilli dans un tube à essais. Lorsqu'on présente une allumette enflammée à la sortie de ce tube, il se produit une petite explosion avec un son aigu caractéristique (jappement). En outre, on détecte la présence d'ions  $Cr^{2+}$  dans la solution après réaction.

- 11) Quel gaz est ainsi mis en évidence ?
- 12) Quelle propriété chimique du chrome est mise en évidence par cette expérience ?
- 13) Écrire l'équation de la réaction.

Le chrome peut être oxydé de manière plus poussée en traitant le métal par le difluor gazeux à  $400^\circ C$  et sous une pression de 250 bars. On obtient alors un solide jaune de formule  $CrF_6$ .

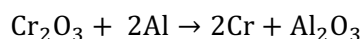
- 14) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le fluor ? Dans quelle colonne du tableau périodique se trouve cette famille ?
- 15) Quels ions trouve-t-on dans le corps  $CrF_6$  ? Justifier l'obtention de ces ions lors de cette réaction.
- 16) Écrire l'équation de la réaction.

Dans des conditions plus douces, c'est-à-dire exposé à l'air ou à l'eau pure dans des conditions de température et de pression courantes, le chrome reste inattaqué. C'est, entre autres, pour cette raison que le chrome est utilisé pour la confection d'aciers inoxydables.

- 17) Comment peut-on expliquer une telle inertie du chrome, qui semble contradictoire avec la réactivité manifestée dans les expériences précédentes ?
- 18) Rappeler ce qu'est un métal noble. Est-il pertinent de qualifier le chrome de métal noble ?

## Préparation du chrome par aluminothermie

La réaction mise en jeu pour la transformation du minerai de chrome en chrome métallique a pour équation :



- 19) Dans cette réaction, quel élément est oxydé ? quel élément est réduit ?

La réaction, bien que fortement exothermique, n'apporte pas suffisamment d'énergie pour que les produits formés, réfractaires, se séparent correctement, par décantation, à l'état liquide. Pour élever la température, une partie de  $Cr_2O_3$  est remplacée par un composé de degré d'oxydation plus élevé, comme le dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$ .

- 20) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le potassium, K, de numéro atomique  $Z = 19$  ? En déduire l'ion du potassium présent dans  $K_2Cr_2O_7$ , puis la charge de l'ion dichromate.
- 21) Le dichromate de potassium est très soluble dans l'eau : écrire l'équation de la réaction de dissolution.

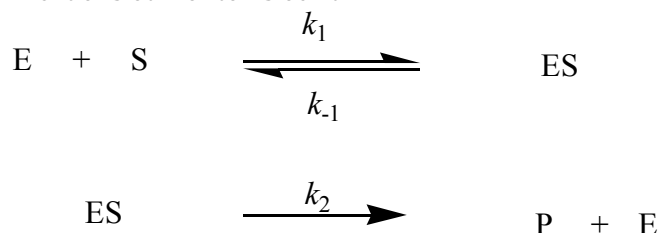
## PARTIE 2 : Cinétique de l'oxydation d'un alcool

Après une brève approche d'une catalyse enzymatique, on étudie la cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par l'anion hexacyanoferrate (III) en milieu basique en présence d'un catalyseur, le ruthénium (VI).

### Catalyse enzymatique

On note E l'enzyme, S le substrat, P le produit et ES le complexe intermédiaire.

Le mécanisme formel de Michaelis et Menten s'écrit :

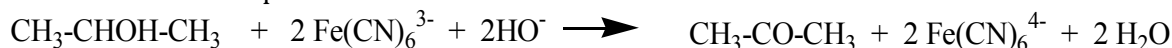


La concentration initiale de l'enzyme, très faible devant celle du substrat, est notée  $e_0$ .

- 1) En s'appuyant sur un profil énergétique, expliquer le rôle de l'enzyme E en tant que catalyseur pour la réaction  $S \rightarrow P$ .
- 2) Rappeler en quoi consiste l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) et quelles sont ses conditions d'application.
- 3) En appliquant l'AEQS au complexe ES, exprimer sa concentration en fonction des constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ , de la concentration  $[S]$  du substrat et de  $e_0$ .  
*Indication* : Au cours du mécanisme, l'enzyme apportée se répartit en deux espèces : E (enzyme libre) et ES (enzyme complexée), on a donc à chaque instant :  $e_0 = [E] + [ES]$ .
- 4) Exprimer la vitesse de formation de P en fonction de la concentration de S, de  $e_0$  et des constantes de vitesse.
- 5) Cette réaction admet-elle un ordre ?
- 6) Montrer que dans deux cas particuliers la réaction admet un ordre (respectivement zéro et un). Analyser brièvement la signification chimique de ces deux cas particuliers.

### Oxydation du propan-2-ol

L'équation de la réaction peut s'écrire :



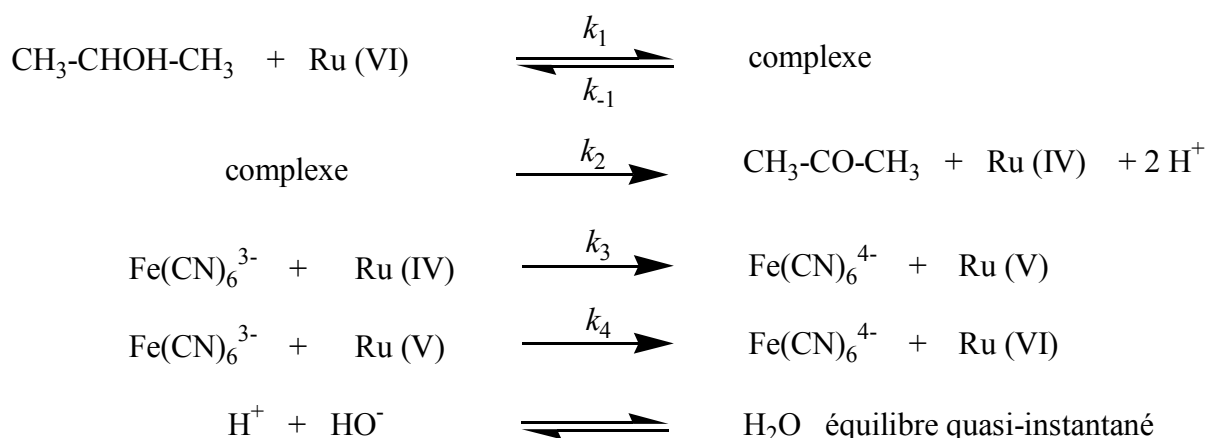
Le catalyseur est  $\text{RuO}_4^{2-}$ . Par la suite, on ne désignera les composés du ruthénium que par le nombre d'oxydation de ce métal, ainsi Ru(VI) représente  $\text{RuO}_4^{2-}$ .

On opère à 30°C. L'évolution de la concentration en anion hexacyanoferrate (III)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm, longueur d'onde où seul cet anion absorbe de façon notable.

Les concentrations initiales sont :

ruthénium (VI) :	$e = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
propan-2-ol :	$a = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
anion hexacyanoferrate (III)	$c_0 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
anion hydroxyde :	$\omega = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le mécanisme proposé est le suivant :



Le terme « complexe » désigne un intermédiaire réactionnel dont on ne s'intéresse pas à la structure dans le cadre de ce problème.

L'expérience montre que  $k_4 \gg k_3$ .

À un instant  $t$ , on note  $c$  la concentration en anion hexacyanoferrate (III)  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ .

La loi de Beer-Lambert s'écrit  $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$ , où  $A$  est l'absorbance de la solution contenant l'anion hexacyanoferrate (III).

Dans les conditions de l'expérience,  $\ell = 1,00 \text{ cm}$  et  $\epsilon = 1,0 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

7) Proposer, en quelques lignes, une méthode expérimentale de détermination précise du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ .

Expérimentalement, on constate que l'absorbance  $A$  vérifie la relation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A}$$

Des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$t/\text{min}$	0	2	3	4	6	8	10	12
$A$	0,75	0,57	0,48	0,41	0,28	0,17	0,10	0,05
$-\frac{dA}{dt}/\text{min}^{-1}$	0,096	0,086	0,080	0,074	0,059	0,043	0,028	0,016

8) Vérifier que ces résultats sont bien conformes à la loi présentée, et déterminer les valeurs des constantes  $k_\alpha$  et  $k_\beta$ .

9) Dans quelle situation cinétique se place-t-on au regard des concentrations initiales ? Qu'en déduit-on quant à l'évolution de certaines concentrations ?

10) Montrer que, compte tenu des conditions expérimentales et en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire **au complexe, à Ru(IV) et à Ru(V)**, on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5 c}{k_6 + k_7 c}$$

... où  $k_5$ ,  $k_6$  et  $k_7$  sont des constantes, que l'on exprimera en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme et de certaines concentrations initiales.

*Indication :* Comme dans la question 3, il sera utile de relier la concentration apportée  $e$  en ruthénium à la concentration de toutes les espèces qui en contiennent lors du mécanisme...

11) Cette loi de vitesse est très proche de celle rencontrée en catalyse enzymatique. Montrer que l'on retrouve deux cas particuliers où la réaction admet un ordre, donner la signification chimique de chacun de ces deux cas particuliers.

12) Exprimer  $k_\alpha$  en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme, de certaines concentrations initiales et, éventuellement de  $\epsilon$  et de  $\ell$ .

13) Même question pour  $k_\beta$ .

14) Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_3$ .



NOM :

