

Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

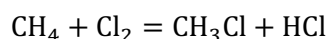
N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de trois exercices indépendants.

Une feuille de papier millimétré est jointe en fin de sujet. On l'utilisera pour tracer les graphes nécessaires à certaines exploitations de données.

I) Chloration du méthane

La chloration du méthane est une réaction réalisée en phase gazeuse, que l'on peut symboliser par l'équation :



On admettra que les gaz sont parfaits. La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de cette réaction, on souhaite déterminer expérimentalement sa loi de vitesse en concentrations.

- 1) Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre, écrire l'expression générale de la loi de vitesse attendue en fonction des concentrations des espèces appropriées.
- 2) La concentration d'une espèce chimique X dans une phase gazeuse n'est pas une grandeur facile à mesurer. On préfère utiliser la pression partielle de X. Donner la relation entre la concentration [X] et la pression partielle p_X à une température absolue T donnée.

On réalise une première série d'expériences, en réalisant différents mélanges gazeux et en mesurant (par une technique non précisée ici) la vitesse initiale de la réaction.

Dans tous les mélanges réalisés, la pression partielle initiale du méthane vaut $p_{\text{CH}_4,0} = 1,0 \text{ bar}$ et la température est la même.

En fonction de la pression partielle initiale du dichlore, on mesure les vitesses initiales suivantes :

$\frac{p_{\text{Cl}_2,0}}{\text{bar}}$	0,015	0,030	0,060	0,090
$\frac{v_0}{10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$	40,1	57,4	80,2	99,6

- 3) Montrer que cette série d'expériences permet d'établir que la réaction possède un ordre partiel par rapport à l'un des deux réactifs et déterminer quel est cet ordre, en explicitant clairement la démarche et en commentant la fiabilité de cette détermination.

À présent, les deux réactifs sont placés seuls dans une enceinte fermée de température et de volume constants. Leurs pressions partielles initiales valent : $p_{\text{CH}_4,0} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ et $p_{\text{Cl}_2,0} = 4,00 \text{ bar}$

- 4) Combien vaut la pression initiale dans le réacteur ?
- 5) Comment, au vu des conditions opératoires choisies, peut-on simplifier l'expression de la vitesse de la réaction ? À quel ordre partiel peut-on espérer accéder par un suivi cinétique à partir de ces conditions initiales ?

- 6) En analysant le suivi cinétique de la pression partielle de CH_4 au cours du temps, on constate que la durée nécessaire pour que cette pression soit divisée par 2 est constante. Autrement dit, il faut la même durée pour passer de $p_{\text{CH}_4,0} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ bar à $p_{\text{CH}_4} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ bar que pour passer de $p_{\text{CH}_4} = 4,0 \cdot 10^{-2}$ bar à $p_{\text{CH}_4} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ bar, ou pour passer de $p_{\text{CH}_4} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ bar à $p_{\text{CH}_4} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ bar, etc... Que peut-on en déduire ? (*démonstration non demandée*)
- 7) En déduire la loi de vitesse en concentrations de la réaction de chloration du méthane et donner la valeur de l'ordre global.
- 8) Donner la définition d'un acte élémentaire. Selon vous, la réaction de chloration du méthane peut-elle se dérouler en un acte élémentaire, ou son mécanisme doit-il comporter plusieurs étapes ? Justifier la réponse de deux manières différentes :
 - en analysant la structure des entités participant à cette réaction ;
 - en utilisant les résultats de l'étude cinétique précédente.

II) Dissolution du diiode

Le diiode est un solide moléculaire, de formule I_2 , se présentant sous forme de cristaux noir violacé. Sa masse molaire vaut : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sa solubilité dans l'eau est de : $s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les cristaux de diiode présentent une nocivité par contact cutané, ainsi que par inhalation des vapeurs qu'ils peuvent émettre par sublimation. Le diiode est également très toxique pour les organismes aquatiques, et ne doit donc en aucun cas être rejeté à l'évier.

Dissolution dans l'eau pure

- 1) On dispose d'une masse $m = 1,00 \text{ g}$ de cristaux de diiode dont on souhaite se débarrasser. Pour cela, on envisage de les dissoudre dans de l'eau distillée, dans l'idée de retraiter par la suite la solution obtenue. Quelle quantité d'eau faudrait-il utiliser pour dissoudre l'intégralité de ces cristaux ? Commenter.
- 2) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K°_1 de la réaction de dissolution $\text{I}_{2(s)} = \text{I}_{2(aq)}$ en explicitant le raisonnement.

Dissolution dans une solution de thiosulfate de sodium

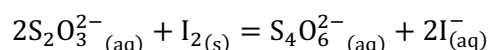
Le thiosulfate de sodium est un solide se présentant sous forme d'une poudre blanche très soluble dans l'eau.

On dispose d'une solution aqueuse limpide de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette solution, que l'on appellera (S), contient les ions sodium $\text{Na}^+_{(aq)}$ et thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$.

- 3) Écrire la formule du thiosulfate de sodium solide. S'agit-il d'un corps pur ou d'un mélange ?
- 4) Déterminer les concentrations de chaque ion, notées $[\text{Na}^+]_0$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$, dans la solution (S).

La solution (S) peut être utilisée pour détruire le diiode solide.

Pour cela, on introduit la masse $m = 1,00 \text{ g}$ de diiode solide à détruire dans un becher, et on verse par-dessus un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de solution (S). Les ions thiosulfate réduisent alors rapidement le diiode, ce qui conduit à la formation d'ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$ et d'ions iodure $\text{I}^-_{(aq)}$, selon l'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 2,8 \cdot 10^{+15}$.

- 5) Déterminer complètement l'état final du système : concentration de tous les ions présents dans la solution, présence ou non de diiode. Cet état final est-il un état d'équilibre chimique ?
- 6) Quel volume de solution (S) faudrait-il verser au minimum pour obtenir la disparition totale du diiode ? Comparer avec la question 1 et conclure.

III) Étude de l'isomérisation d'un complexe du mercure par spectrophotométrie

Le dithizonate de mercure est un complexe de l'ion Hg^{2+} présentant deux isomères, notés HgDZ_{2a} et HgDZ_{2b} .

Dans toute cette étude, on travaille exclusivement en solution dans le toluène, qui est un solvant organique. En solution dans le toluène, les solutions de HgDZ_{2a} ont une couleur orange, alors que celles de HgDZ_{2b} sont bleues

Dans l'obscurité, l'isomère HgDZ_{2a} est beaucoup plus stable que la forme HgDZ_{2b} , c'est-à-dire que lorsque la réaction d'isomérisation (R1) ci-dessous est à l'équilibre, la concentration $[\text{HgDZ}_{2b}]$ est négligeable devant la concentration $[\text{HgDZ}_{2a}]$.

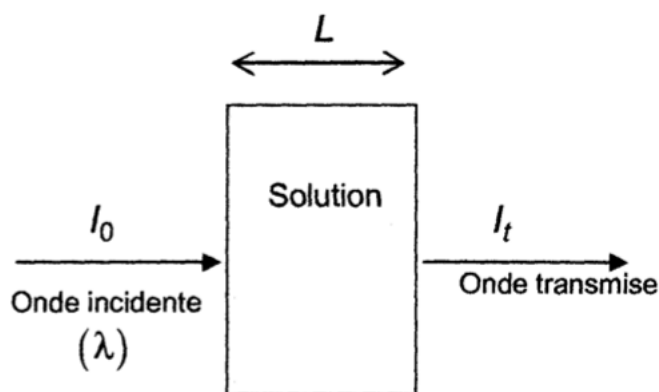


1) Que peut-on en déduire quant à la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction (R1) ?

Si on expose une solution de dithizonate de mercure, initialement conservée à l'obscurité, à une forte irradiation lumineuse, on observe que la solution passe rapidement d'une couleur orange à une couleur bleutée, ce qui traduit la transformation d'une partie de HgDZ_{2a} en HgDZ_{2b} selon la réaction (R1).

Afin d'étudier certaines caractéristiques de la réaction (R1) et étant donné qu'elle met en jeu des espèces colorées, on va utiliser la spectrophotométrie dans le visible.

Le principe de la méthode est schématisé sur la figure suivante :



La solution est placée dans une cuve de longueur L , sur laquelle on envoie un faisceau lumineux (très peu intense, donc sans influence sur la réaction (R1)), d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ .

On mesure alors une intensité transmise : $I_t = a \cdot I_0 \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L)$, où $\alpha(\lambda)$ est un coefficient d'absorption de la solution et a une constante dépendant seulement de la cuve.

Lorsque la solution contient une concentration c_a de HgDZ_{2a} et une concentration c_b de HgDZ_{2b} , le coefficient d'absorption suit la loi :

$$\alpha(\lambda) = c_a \times \epsilon_a(\lambda) + c_b \times \epsilon_b(\lambda) + \alpha_s(\lambda)$$

... où $\epsilon_a(\lambda)$ et $\epsilon_b(\lambda)$ sont les coefficients d'extinction molaire des espèces HgDZ_{2a} et HgDZ_{2b} respectivement, et $\alpha_s(\lambda)$ est un coefficient propre au solvant pur (toluène ici).

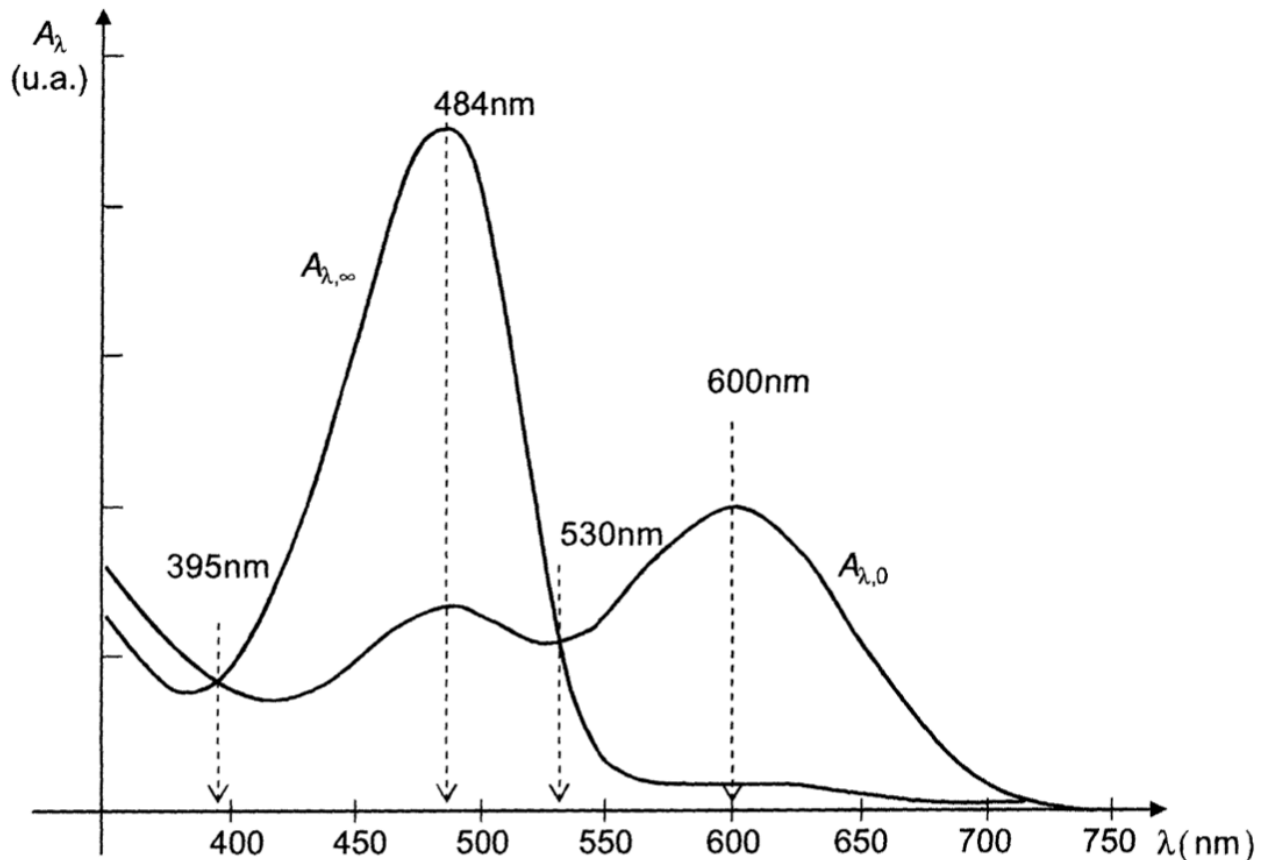
2) Proposer un protocole expérimental permettant de mesurer l'absorbance A_λ liée aux seuls solutés, cette absorbance étant définie par : $A_\lambda = (\alpha(\lambda) - \alpha_s(\lambda)) \times L$

L'expérience est menée comme suit :

- On commence par éclairer vivement et longuement une solution de concentration **totale** c_T en dithizonate de mercure. On obtient ainsi une solution d'apparence bleutée, contenant un mélange des deux formes, dont les concentrations sont alors notées $c_a(0)$ pour HgDZ_{2a} et $c_b(0)$ pour HgDZ_{2b} .

- On cesse d'éclairer la solution à l'instant $t = 0$ et on la place très rapidement dans une cuve, que l'on introduit dans le spectrophotomètre. On réalise alors le suivi de $A_\lambda(t)$. La solution redevient progressivement orange.

La figure ci-dessous représente les spectres A_λ obtenus à $t = 0$ (spectre $A_{\lambda,0}$) et à la fin de l'expérience ($t \rightarrow +\infty$, spectre $A_{\lambda,\infty}$).



À l'instant t , on notera $c_a(t)$ et $c_b(t)$ les concentrations de HgDZ_{2a} et HgDZ_{2b} respectivement.

On rappelle que c_T désigne la concentration totale en dithizonate de mercure que l'on a apportée au début de l'expérience ; on a donc à chaque instant : $c_a(t) + c_b(t) = c_T$.

- 3) Montrer que la quantité $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$ est proportionnelle à $c_b(t)$ et expliciter le facteur de proportionnalité en fonction de $\epsilon_a(\lambda)$, $\epsilon_b(\lambda)$ et L .
- 4) Pour des raisons de rapidité, on effectue les mesures d'absorbance à une longueur d'onde λ_0 fixée. On obtient ainsi un ensemble de valeurs $A_{\lambda_0}(t)$.
Parmi les valeurs particulières de λ indiquées sur la figure précédente, déterminer, en justifiant avec soin votre réponse, la longueur d'onde la plus judicieuse à choisir pour faire les mesures.
- 5) On mesure : $A_{484 \text{ nm}, \infty} = 0,92$ et $A_{484 \text{ nm}, 0} = 0,25$. De plus, on admet qu'à cette longueur d'onde (484 nm), la forme bleue HgDZ_{2b} n'absorbe pratiquement pas la lumière. Déduire de ces mesures les proportions $\frac{c_b(0)}{c_T}$ et $\frac{c_a(0)}{c_T}$ de chacun des isomères en présence d'irradiation lumineuse.

Le suivi cinétique a donné les résultats suivants :

$\frac{t}{s}$	0	20	40	60	80	100	∞
$A_{484 \text{ nm}}(t)$	0,25	0,47	0,62	0,72	0,79	0,83	0,92

On admet qu'on peut négliger l'influence cinétique de la réaction dans le sens direct ($\text{HgDZ}_{2a} \xrightarrow{1} \text{HgDZ}_{2b}$).

- 6) Dans l'hypothèse où la réaction (-1) : $\text{HgDZ}_{2b} \xrightarrow{-1} \text{HgDZ}_{2a}$ est d'ordre 1 et de constante cinétique k_{-1} , montrer que l'absorbance doit suivre la loi temporelle suivante :
 $(A_{484 \text{ nm}}(t) - A_{484 \text{ nm},\infty}) = (A_{484 \text{ nm},0} - A_{484 \text{ nm},\infty}) \cdot \exp(-k_{-1} \cdot t)$
- 7) Montrer alors que les valeurs expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 et déterminer la valeur de k_{-1} .

