

Année scolaire  
2020/2021

Classe de PCSI 3

# Devoir surveillé de chimie n°3

Durée de l'épreuve : 2 heures

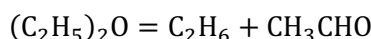
Usage des calculatrices : **interdit**

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 parties indépendantes.

## I) Thermolyse de l'éther de diéthyle

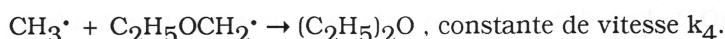
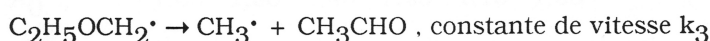
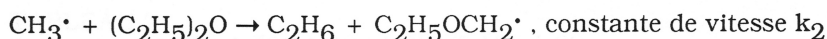
L'éther de diéthyle se décompose à température élevée et en phase gazeuse selon l'équation :



La loi de vitesse, obtenue expérimentalement par la méthode des temps de demi-réaction, est la suivante :

$$v = -\frac{d[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]}{dt} = k \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$$

On a proposé pour cette réaction le mécanisme suivant :



- 1) La réaction étant menée dans un réacteur isochore thermostaté (volume  $V$  et température  $T$  sont constants), expliquer comment on peut facilement mesurer le temps de demi-réaction au moyen d'un capteur de pression.
- 2) Comment a-t-on établi la loi de vitesse à partir de mesures de temps de demi-réaction ?
- 3) En utilisant une approximation classique de la cinétique chimique que l'on énoncera, montrer que le mécanisme proposé conduit bien à la loi de vitesse expérimentale. On explicitera la constante cinétique  $k$  en fonction des constantes  $k_i$  des différentes étapes du mécanisme.
- 4) Peut-on en conclure que le mécanisme proposé est bien celui de la réaction ?

## II) Le chrome

Le chrome, de symbole Cr, est l'élément de numéro atomique  $Z = 24$ .

Découvert en 1797 par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin, c'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.

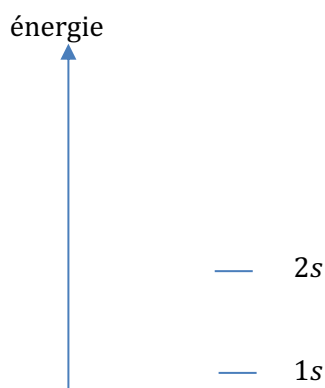
Le minerai principal de chrome est la chromite, de formule  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , dont l'Afrique du Sud est le premier producteur mondial, suivie par le Kazakhstan et le Zimbabwe.

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.

### Configuration électronique

- 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, écrire la configuration électronique prévisible pour un atome de chrome à l'état fondamental. Quelles sont les orbitales atomiques de valence du chrome ? Quels sont les valeurs des nombres quantiques caractérisant ces orbitales ?
- 3) Combien la configuration électronique écrite précédemment prévoit-elle d'électrons célibataires pour le chrome ? *On nommera et énoncera la règle utilisée.*
- 4) En réalité, les études spectrales montrent que les électrons de valence du chrome occupent bien les OA prévues, 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) Recopier et compléter le diagramme énergétique ci-dessous en plaçant toutes les orbitales atomiques du chrome contenant des électrons. Y placer les électrons conformément à la configuration électronique du chrome dans son état fondamental.



### 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 (la calculatrice étant interdite, on écrira le calcul à effectuer, et on indiquera le résultat numérique en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sachant qu'il s'agit de l'une des réponses parmi les quatre suivantes : 24,014 ; 24,0 ; 52,057 ou 52,1).

### La réactivité du chrome

En présence d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique (rappel : contient les ions  $\text{H}^+$ <sub>(aq)</sub> et  $\text{Cl}^-$ <sub>(aq)</sub>), 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  $\text{Cr}^{2+}$  dans la solution après réaction.

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

Le chrome peut être oxydé de manière plus poussée en traitant le métal par le difluor gazeux à  $400^\circ\text{C}$  et sous une pression de 250 bars. On obtient alors un solide jaune de formule  $\text{CrF}_6$ .

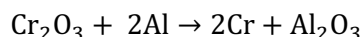
- 11) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le fluor ? Nommer les autres éléments de cette famille, dans l'ordre croissant de leur numéro atomique.
- 12) Quels ions trouve-t-on dans le corps  $\text{CrF}_6$  ? Justifier l'obtention de ces ions lors de cette réaction.
- 13) Écrire l'équation 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.

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

### Préparation du chrome par aluminothermie

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



- 16) 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est remplacée par un composé de degré d'oxydation plus élevé, comme le dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

- 17) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le potassium, K, de numéro atomique  $Z = 19$  ? En déduire l'ion du potassium présent dans  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , puis la charge de l'ion dichromate.
- 18) Le dichromate de potassium est très soluble dans l'eau : écrire l'équation de la réaction de dissolution.

### III) Réactivité de complexes du cobalt en solution aqueuse

Le cobalt est l'élément de numéro atomique  $Z = 27$ . Relativement peu abondant, il est critique pour de nombreuses applications en tant qu'élément de super-alliages, d'aimants, de céramiques, de matériaux pour les batteries ou encore de catalyseurs. Ce problème s'intéresse plus particulièrement aux réactions impliquant des complexes contenant des ions  $\text{Co}^{3+}$ .

On rappelle qu'un complexe de coordination est une entité constituée en général d'un cation central  $\text{X}^{z+}$ , sur lequel se sont fixés des ligands, qui sont des anions ou des molécules possédant un pôle négatif marqué.

Ainsi, lorsqu'un ion  $\text{Co}^{3+}$  est complexé par 6 molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , le complexe formé se note  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Lorsqu'un ion  $\text{Co}^{3+}$  est complexé par 1 anion  $\text{OH}^-$  et 5 molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , le complexe formé se note  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ .

On remarque dans les exemples précédents qu'un complexe se note entre crochets, sa charge totale étant indiquée en exposant. La charge de chaque particule constituant le complexe n'est jamais indiquée à l'intérieur des crochets.

Dans tout ce problème, les complexes sont dissous en solution aqueuse : ce sont des solutés.

À l'exception du solide ionique  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , toutes les espèces autres que l'eau apparaissant dans ce problème sont des solutés. On convient de ne pas leur accoler l'indice (aq) pour simplifier les écritures.

1) Donner la configuration électronique d'un ion  $\text{Co}^{3+}$  isolé.

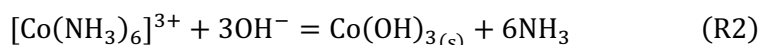
### Stabilité thermodynamique du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en solution aqueuse

Dans un article fondateur publié en 1951 sur les cinétiques et mécanismes de substitution dans les complexes en solution, Henry Taube (prix Nobel de chimie en 1983) écrit :

« En utilisant les données rapportées par J. Bjerrum, on peut montrer qu'à 25°C, dans les conditions où  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_4]^+ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la réaction :



est quasiment totale à l'équilibre, et seulement 0,01% environ des ions  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  restent inchangés. La force motrice pour une substitution plus poussée de l'ammoniac est encore plus grande. Malgré cette très grande force motrice favorisant la conversion en complexe aqua en milieu acide, la réaction est incommensurablement lente. Si on considère à présent la réaction en milieu basique :

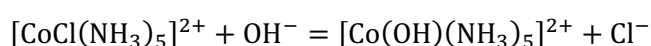


et qu'on utilise, en addition des données de Bjerrum pour la stabilité de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , la valeur donnée par Latimer pour le produit de solubilité de  $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$ , on calcule une concentration  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'équilibre avec  $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$  quand  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La réaction reste lente, quoi que plus rapide qu'en milieu acide. »

2) D'après les renseignements fournis dans ce texte d'Henry Taube, estimer les valeurs des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  des réactions (R1) et (R2) respectivement.

### Étude cinétique de la substitution de $\text{Cl}^-$ par $\text{OH}^-$ dans un complexe

On s'intéresse à la réaction de substitution nucléophile d'un ion  $\text{Cl}^-$  par un ion  $\text{OH}^-$ , selon l'équation suivante :



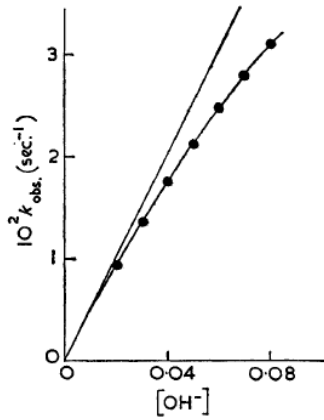
Cette réaction est lente (du moins à l'abri de la lumière), ce qui facilite la mise en œuvre expérimentale d'un suivi cinétique. Elle a de fait été très étudiée afin d'en élucider le mécanisme.

La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation de  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  :

$$v = \frac{d[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{dt}$$

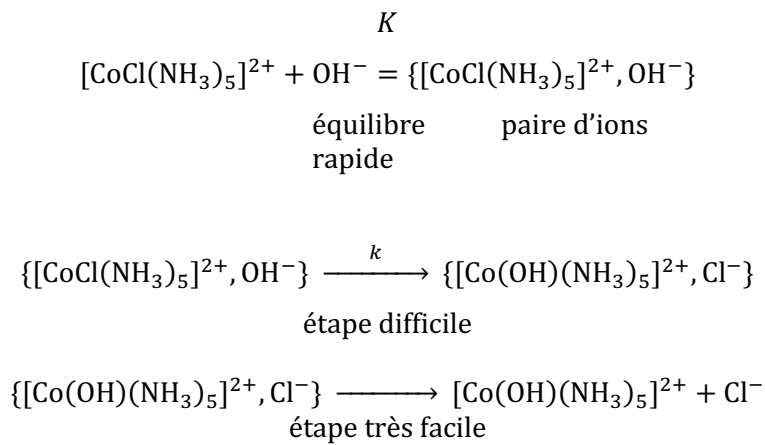
3) On suppose que la réaction se déroule selon le mécanisme  $\text{S}_\text{N}2$  (substitution nucléophile bimoléculaire), c'est-à-dire en un unique acte élémentaire non renversable. Donner la loi cinétique attendue, en notant  $k_0$  la constante cinétique.

En 1966, S.C. Chan réalisa des mesures cinétiques en solutions avec un large excès d'ions  $\text{OH}^-$  et pour des degrés d'avancement faibles en raison de la lenteur de la substitution. Il détermina la constante cinétique de pseudo ordre 1, notée  $k_{obs}$  et définie par  $k_{obs} = k_0 \cdot [\text{OH}^-]$ , pour différentes concentrations en ions  $\text{OH}^-$ . Il traça alors le graphe ci-dessous, représentant l'évolution de la constante  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  :



4) Expliquer pourquoi ce tracé remet en cause l'hypothèse d'un mécanisme  $S_N2$ .

Afin d'interpréter les résultats, S.C. Chan proposa le mécanisme suivant, baptisé  $S_N2$  IP (IP = « ion pair ») :



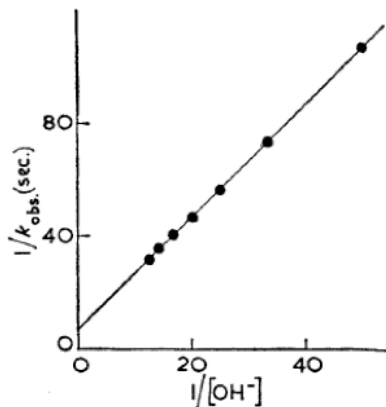
On notera  $a$  la concentration initiale en complexe  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  et  $x$  la concentration à l'équilibre de la paire d'ions.

5) Après avoir énoncé en quoi consiste l'approximation de « l'équilibre rapide », établir la relation suivante :

$$x = \frac{aK[\text{OH}^-]}{1 + K[\text{OH}^-]}$$

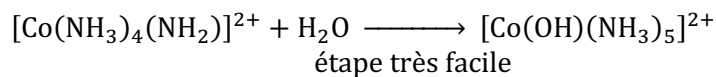
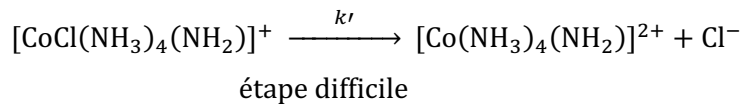
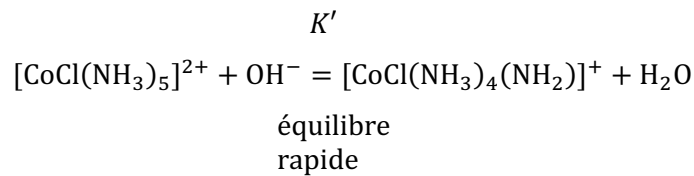
6) Montrer que la vitesse de la réaction peut s'écrire :  $v = k \cdot x = k_{obs} \cdot a$  et en déduire l'expression de la constante cinétique du pseudo ordre 1,  $k_{obs}$ , en fonction de  $K$ ,  $k$  et  $[\text{OH}^-]$ .

S.C. Chan traça alors la courbe suivante :



- 7) Ce résultat est-il en accord avec le modèle cinétique  $S_N2$  IP ? Expliquer comment déterminer les paramètres  $K$  et  $k$  du modèle.

On considère à présent le mécanisme suivant de type  $S_N1$  CB (CB = « conjugate base ») :



- 8) Montrer que les résultats de l'étude cinétique précédente ne permettent pas de discriminer entre le mécanisme  $S_N2$  IP proposé par S.C. Chan et le mécanisme  $S_N1$  CB.

Une étude de fractionnement isotopique de l'oxygène a été menée afin de trancher entre les deux mécanismes.

On appelle fractionnement isotopique le rapport :

$$f = \frac{\left[ \frac{^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}} \right] \text{ dans le complexe hydroxo}}{\left[ \frac{^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}} \right] \text{ dans le solvant (eau)}}$$

Le complexe hydroxo désigne le complexe  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ .

Comme chaque entité (ion complexe hydroxo ou molécule d'eau) comporte un seul atome d'oxygène, le rapport  $\frac{^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}}$  est égal à la concentration de cette entité où l'oxygène est l'isotope  $^{16}\text{O}$  divisée par la concentration de cette même entité où l'oxygène est l'isotope  $^{18}\text{O}$ .

On indique que la réaction d'équation :  $\text{H}_2^{16}\text{O} + ^{18}\text{OH}^- = \text{H}_2^{18}\text{O} + ^{16}\text{OH}^-$  a pour constante d'équilibre :

$$K_{ech} = 1,040 \pm 0,003$$

Le fractionnement isotopique mesuré pour  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  a pour valeur :

$$f = 1,005 \pm 0,001$$

- 9) Parmi les deux mécanismes potentiels de la réaction de substitution,  $S_N2$  IP et  $S_N1$  CB, quel est celui qui rend le mieux compte de ce résultat ? Proposer une explication au fait de ne pas avoir obtenu pour fractionnement isotopique  $f = 1,000$ .