

Devoir surveillé de chimie n°2

Année scolaire
2021/2022

Classe de PCSI 3

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

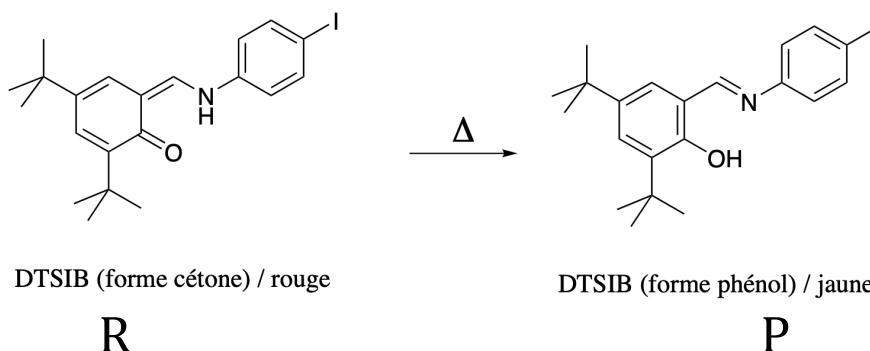
N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

I) Étude cinétique d'une isomérisation

On s'intéresse dans ce problème au N-(3,5-ditertiobutylsalicylidène)-4-iodobenzène, ou DTSIB, qui est un composé photochrome, c'est-à-dire qu'il existe sous deux formes isomères de couleurs différentes, la transformation de l'une en l'autre pouvant être contrôlée par irradiation.

L'étude présentée ici s'intéresse uniquement à la cinétique de la transformation thermique de la forme cétone du DTSIB, qui est de couleur rouge, que l'on notera R, en sa forme phénol, de couleur jaune, l'on notera P.



Cette réaction est menée sur un film mince d'épaisseur ℓ , à température constante $\theta = 20^\circ\text{C}$.

Elle est suivie expérimentalement par spectrophotométrie, en plaçant le film mince sur le trajet du rayon lumineux, entre le monochromateur et le détecteur.

On dépose une concentration initiale C_0 de DTSIB-forme cétone R sur le film mince et on relève l'absorbance A au cours du temps à la longueur d'onde $\lambda = 480 \text{ nm}$. On obtient les résultats rassemblés dans le **tableau n°1** ci-dessous.

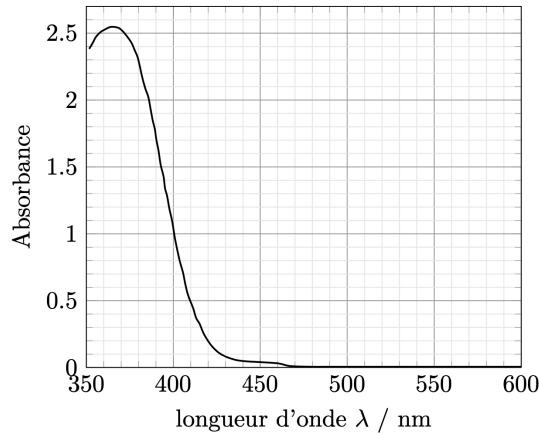
| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t/s | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 |
| A | 0,087 | 0,056 | 0,036 | 0,022 | 0,016 | 0,009 | 0,006 | 0,004 | 0,003 |

Mise en œuvre de la spectrophotométrie

- 1) Faire un schéma annoté du montage spectrophotométrique.
- 2) Afin de réaliser les mesures d'absorbance, il est nécessaire de réaliser au préalable une mesure appelée « blanc ». Expliquer en quoi cela consiste (pour cela, il sera nécessaire de rappeler la définition de l'absorbance).

La longueur d'onde choisie pour l'étude est celle **du maximum d'absorption de la forme cétone R** du DTSIB. On notera ϵ le coefficient d'absorption molaire de cette forme à cette longueur d'onde.

On fournit ci-dessous le spectre **de la forme phénol P** du DTSIB :



- 3) Dessiner l'allure du spectre d'absorption de la forme cétone R du DTSIB. Faire le lien entre les spectres des deux formes et leurs couleurs respectives.
- 4) Justifier le choix de la longueur d'onde $\lambda = 480$ nm pour ce suivi cinétique (plusieurs arguments attendus).

Analyse du suivi cinétique

On souhaite vérifier l'hypothèse que cette réaction d'isomérisation $R \rightarrow P$ est d'ordre 1.

- 5) Poser et résoudre l'équation différentielle permettant de trouver l'expression temporelle $[R] = f(t)$ attendue dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1.
- 6) Nommer et utiliser la loi permettant de relier la concentration de R à l'absorbance A et en déduire l'expression $A = f(t)$ attendue.
- 7) En déduire alors une **relation linéaire** $y = f(t)$, où on donnera l'expression de y en fonction de A et de A_0 .

Afin de déterminer si les résultats expérimentaux sont compatibles avec la relation linéaire que l'on vient d'établir, on réalise le tableau suivant sur le tableur Libre_Office_Calc :

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|
| 1 t / s | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | |
| 2 A | 0,087 | 0,056 | 0,036 | 0,022 | 0,016 | 0,009 | 0,006 | 0,004 | 0,003 | |
| 3 Précision A | 0,00274 | 0,00212 | 0,00172 | 0,00144 | 0,00132 | 0,00118 | 0,00112 | 0,00108 | 0,00106 | |
| 4 y | 0 | -0,440556428 | -0,88238918 | -1,374865665 | -1,693319396 | -2,268683541 | -2,674148649 | -3,079613758 | -3,36729583 | |
| 5 u(y) MC | | 0,027896634 | 0,033379276 | 0,042951443 | 0,050579474 | 0,076114869 | 0,111205397 | 0,160762704 | 0,210791321 | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 résidus normalisés | | 1,228868798 | 0,610654793 | -1,028105294 | 1,291478967 | -1,078726848 | -0,536283298 | -0,231198157 | 0,489036031 | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 tirages MC y | | -0,448934168 | -0,938241501 | -1,446805525 | -1,747585984 | -2,431734953 | -2,608078246 | -3,261977757 | -3,41666115 | |
| 11 | | -0,473117009 | -0,893050015 | -1,368276001 | -1,632964773 | -2,297786402 | -2,54326435 | -3,051927008 | -3,159013625 | |
| 12 | | -0,421590833 | -0,85758597 | -1,381411116 | -1,638493629 | -2,187803033 | -2,72103198 | -3,319108282 | -3,572885416 | |
| 13 | | -0,461652921 | -0,893694178 | -1,371831321 | -1,722696264 | -2,303903168 | -2,765133943 | -3,029099082 | -3,412813708 | |
| 14 | | -0,387529279 | -0,83818431 | -1,398787445 | -1,65433147 | -2,262128423 | -2,64721156 | -2,96961349 | -3,422428347 | |
| 15 | | -0,462140043 | -0,929547486 | -1,390255698 | -1,690503666 | -2,226670357 | -2,553280915 | -2,891967667 | -3,362385565 | |
| 16 | | -0,459283127 | -0,92037928 | -1,374077512 | -1,702665499 | -2,265099117 | -2,52638484 | -3,28793279 | -3,382926913 | |
| 17 | | -0,455914056 | -0,903372567 | -1,430994066 | -1,664516348 | -2,208244687 | -2,58772594 | -2,83889945 | -3,535770013 | |
| 18 | | -0,440298506 | -0,883820479 | -1,407408741 | -1,65224401 | -2,424556484 | -2,578436352 | -3,329103799 | -3,569758274 | |
| 19 | | -0,473268924 | -0,924077410 | -1,375026749 | -1,651066652 | -2,316704550 | -2,52950052 | -3,225668925 | -3,257400674 | |

Les données du tableau n°1 ont été introduites (en caractère gras) dans les deux premières lignes.

Dans la ligne n°3, on a indiqué la précision de A, que l'on a calculée à partir des indications figurant dans le manuel du spectrophotomètre utilisé : « Précision = 0,001 + 2% A ».

- 8) Donner la formule Libre_Office_Calc à utiliser pour remplir la cellule B3, afin que l'on puisse la recopier jusqu'à la cellule J3.

La ligne n°4 du tableau est obtenue en tapant la formule suivante dans la cellule C4 et en la recopiant jusqu'à la colonne J4.

=LN(C2/\$B2)

Pour l'obtenir l'incertitude sur la grandeur y (ligne 5), on procède par la méthode Monte-Carlo. Pour ce faire, on réalise une simulation de variabilité pour la variable y .

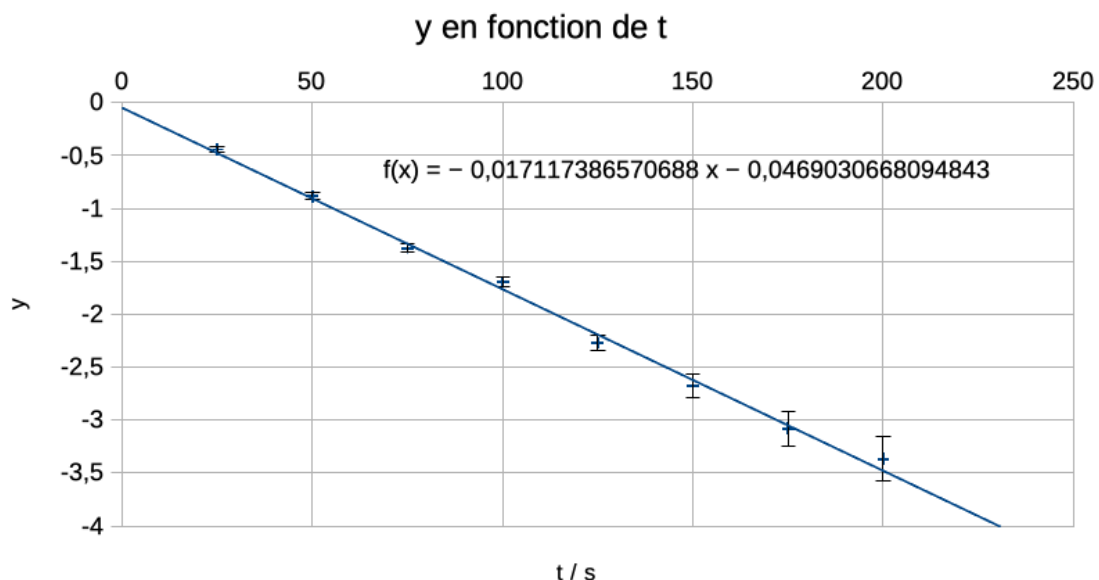
9) Expliquer comment procéder pour calculer une valeur aléatoire de y plausible, à introduire dans la cellule C10. Donner alors la formule Libre_Office_Calc à entrer dans cette cellule.

On recopie la cellule C10 vers la droite jusqu'à la cellule J10, afin de réaliser un tirage aléatoire de y pour chacun des instants du tableau de valeurs. Puis on recopie l'ensemble de la zone C10:J10 vers le bas jusqu'à la ligne 1009, afin de réaliser 1000 tirages.

On peut alors évaluer la valeur de $u(y)$ pour chacun des instants et remplir la ligne 5.

10) Quel calcul faut-il faire pour remplir la cellule C5 ? Donner la formule Libre_Office_Calc à taper.

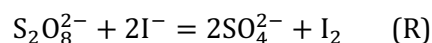
On peut maintenant tracer le graphe d'abscisse t et d'ordonnée y , en plaçant les barres d'incertitude $u(y)$ que l'on vient d'évaluer. On obtient :



- 11) Analyser ces résultats pour déterminer si l'expérience est bien compatible avec l'hypothèse d'un ordre 1 pour la réaction $R \rightarrow P$.
- 12) En rejetant les deux points ayant la plus forte incertitude, déterminer, en faisant la moyenne des coefficients de proportionnalité entre y et t , la valeur de la constante cinétique k , associée de son incertitude-type $u(k)$.
- 13) À partir de la loi de la question 5, établir que le temps de demi-réaction a pour expression $\tau = \frac{\ln 2}{k}$. En déduire la valeur de τ , ainsi que son incertitude-type.
- 14) La valeur du temps de demi-réaction aurait-elle changé si on était parti d'une concentration initiale différente de R ?

II) Étude d'une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse

En solution aqueuse, les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction symbolisée par l'équation (R), où toutes les espèces sont des solutés :



La constante d'équilibre associée à (R) vaut : $K^\circ = 1,3 \cdot 10^{47}$.

La réaction (R) est une réaction lente. Afin d'en déterminer les propriétés cinétiques, on réalise à $T = 303 \text{ K}$ l'expérience suivante :

- On place dans un becher $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium (solution contenant l'ion iodure I^- à la concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). On met en place une agitation magnétique.
- Dans une burette au-dessus du becher, on met une solution contenant, entre autres, des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à la concentration $C_t = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des ions iodure à la concentration $C_i = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- On verse $V_b = 1,0 \text{ mL}$ du contenu de la burette dans le becher, et on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. On rappelle que l'empois d'amidon joue le rôle d'indicateur de présence du diiode, en devenant d'un bleu intense en sa présence.
- On verse alors rapidement dans le becher, tout en déclenchant un chronomètre, $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de potassium (solution contenant les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à la concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Une coloration bleue apparaît brusquement à la date t_1 . Sans interrompre le chronomètre, on ajoute rapidement $1,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans la burette, ce qui provoque la décoloration quasi-instantanée de la solution. À la date t_2 , la coloration bleue réapparaît. On rajoute alors $1,0 \text{ mL}$ de la burette et ainsi de suite...

On consigne les différents instants t_i où la coloration bleue est apparue dans le tableau suivant :

| i (mL versés de la burette) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| t_i/s | 314 | 645 | 1016 | 1384 | 1785 |

- 1) Vérifier que les concentrations initiales des différents réactifs dans le becher ont les valeurs suivantes : $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (donner les expressions littérales permettant de calculer ces concentrations à partir des concentrations et volumes définis par l'énoncé).
- 2) Dans l'hypothèse où on introduirait dans un autre becher uniquement du peroxydisulfate de potassium et de l'iodure de potassium, de telle sorte qu'on ait initialement $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-]_0 = 0,0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et qu'on laisse ce becher évoluer sans intervention selon la réaction (R), déterminer quel serait l'état final d'un tel système, au bout d'une durée « infinie ». Conclure quant aux propriétés thermodynamiques de la réaction (R).

Dans l'expérience décrite, on rappelle que le rôle des ions thiosulfate est de détruire le diiode selon la réaction quasi-totale et quasi-instantanée d'équation : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

- 3) Expliquer pourquoi la concentration en ions iodure reste constante dans le becher tout au long de l'expérience. Dans l'hypothèse où la réaction (R) admet un ordre cinétique, en déduire quelle conséquence cela a sur l'expression de la loi de vitesse et sur l'ordre observé.
- 4) À quoi est due la coloration bleue qui apparaît régulièrement dans le becher ? Pourquoi disparaît-elle dès qu'on ajoute un nouveau millilitre de solution de la burette ?
- 5) Établir un tableau de valeurs donnant la concentration en ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ aux différentes dates t_i où la coloration bleue apparaît.
Indication : la quantité de matière d'ions thiosulfate apportée à chaque versement de burette permet d'en déduire l'avancement de la réaction (R) au moment précis où la coloration bleue apparaît, et donc la quantité de matière d'ions peroxydisulfate restant à cet instant...
- 6) Expliquer comment on peut, par une représentation graphique, utiliser ces résultats expérimentaux pour montrer qu'ils sont compatibles avec un ordre $\alpha = 1$ par rapport aux ions peroxydisulfate (**N.B.** On ne demande pas de tracer le graphe correspondant. On demande seulement d'expliquer le principe). On admet que le tracé du graphe confirme bien l'ordre $\alpha = 1$. Déterminer la valeur de la constante cinétique apparente k associée.
- 7) Une seconde série de mesures est réalisée à la même température, en multipliant par 2 les concentrations en ions iodure, toutes les autres concentrations restant inchangées. On détermine alors une constante cinétique apparente de $k' = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En déduire l'ordre partiel par rapport aux ions iodure ainsi que la constante cinétique réelle de la réaction (R).