

Année scolaire
2023/2024

Classe de PCSI 3

Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

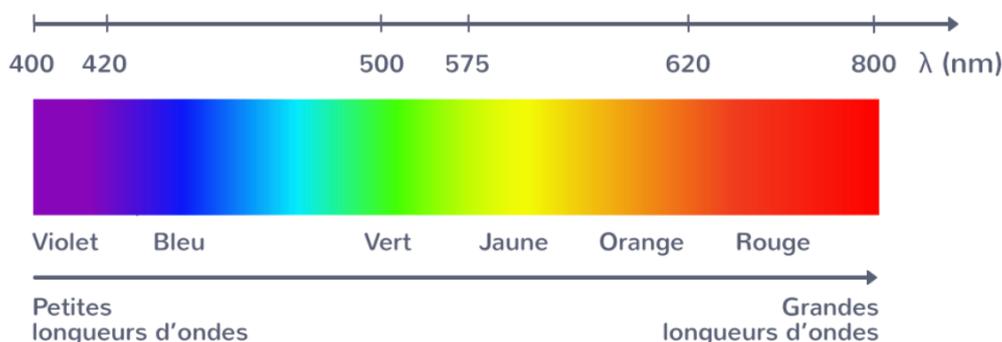
N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes.

Les gaz seront supposés parfaits.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

On donne le spectre de la lumière blanche :



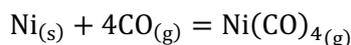
I) Purification du nickel par le procédé Mond

Le nickel obtenu par les procédés classiques de réduction du minerai est un produit solide comportant quelques impuretés à éliminer (cobalt, fer et cuivre notamment).

Le procédé Mond est un procédé de purification très efficace, qui utilise la facilité unique du nickel à former du nickel tétracarbonyle gazeux $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ quand on le met en présence de monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ à une température d'environ 50 à 60°C.

Seul le nickel réagit dans ces conditions, les impuretés restant en phase solide.

L'équation de la réaction est :



Première étape du procédé

Dans une enceinte de volume constant $V = 12,0 \text{ L}$, on introduit $n_1 = 0,800 \text{ mol}$ de monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ pur. On ajoute alors du nickel à purifier, contenant exactement $n_0 = 0,100 \text{ mol}$ de nickel. On considérera que le volume de ce solide est négligeable par rapport au volume de l'enceinte.

La température de l'enceinte est portée à $T_1 = 330 \text{ K}$, température pour laquelle la constante d'équilibre de la réaction vaut $K^\circ_1 = 3,4 \cdot 10^{+3}$.

- 1) Quelle est la pression initiale dans l'enceinte, avant que la réaction ne se produise ? Montrer que la réaction doit nécessairement avancer dans le sens direct à partir de cet état initial.
- 2) On suppose qu'on laisse le système évoluer jusqu'à son état final, où plus aucune évolution spontanée n'est possible. Décrire complètement le système dans cet état final : présence ou non de nickel solide, pressions partielles et pression totale de la phase gazeuse, fractions molaires des gaz.

Deuxième étape du procédé

Les impuretés solides sont alors retirées de l'enceinte, puis celle-ci est chauffée jusqu'à atteindre la température $T_2 = 500 \text{ K}$, où la constante d'équilibre vaut maintenant $K^\circ_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$.

- 3) La réaction de formation du nickel tétracarbonyle est-elle exothermique ou endothermique ?
- 4) Montrer qu'à cette température, du nickel pur va nécessairement se former.
- 5) On laisse le système évoluer à cette température $T_2 = 500 \text{ K}$ jusqu'à aboutir à un nouvel état final. Déterminer la pression finale dans l'enceinte, ainsi que les pressions partielles des deux gaz.

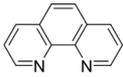
Conclusion

- 6) Expliquer pourquoi le procédé Mond est un procédé très efficace de purification du nickel. On calculera le pourcentage de nickel « perdu » dans l'ensemble des deux étapes pour étayer la réponse.

En réalité, les calculs faits précédemment ne sont que théoriques, car il est très difficile d'atteindre les états finaux étudiés pour des raisons cinétiques. En particulier, la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel au cours de la première étape est très lente à 330 K. Pour augmenter la vitesse de la réaction, on est obligé de travailler à des températures et pressions plus élevées, ce qui diminue l'efficacité du procédé... mais celui-ci reste malgré tout très intéressant !

II) Cinétique d'hydrolyse d'un complexe de fer : $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

Les réactions de substitution de ligands revêtent une importance particulière dans la synthèse de complexes de coordination porteurs de propriétés optiques ou magnétiques. La stabilité thermodynamique ou l'inertie cinétique de ces complexes sont des prérequis nécessaires afin d'assurer leur intégrité sur le long terme en vue d'applications technologiques. La compréhension de la cinétique de réactions d'échange de ligands et de leur mécanisme a motivé les chimistes du XXème siècle et a participé aux fondations du domaine de la chimie de coordination depuis les travaux d'Alfred Werner sur les complexes de cobalt(III).

Abréviation	Nom	Formule
Phen	1,10-Phénantroline	

Remarque : à l'exception de l'eau, qui est le solvant, toutes les espèces chimiques dans ce problème sont des solutés.

La réaction étudiée a lieu en solution aqueuse homogène, de volume considéré comme constant.

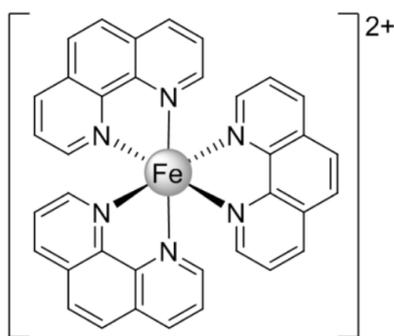


Figure 1 : complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

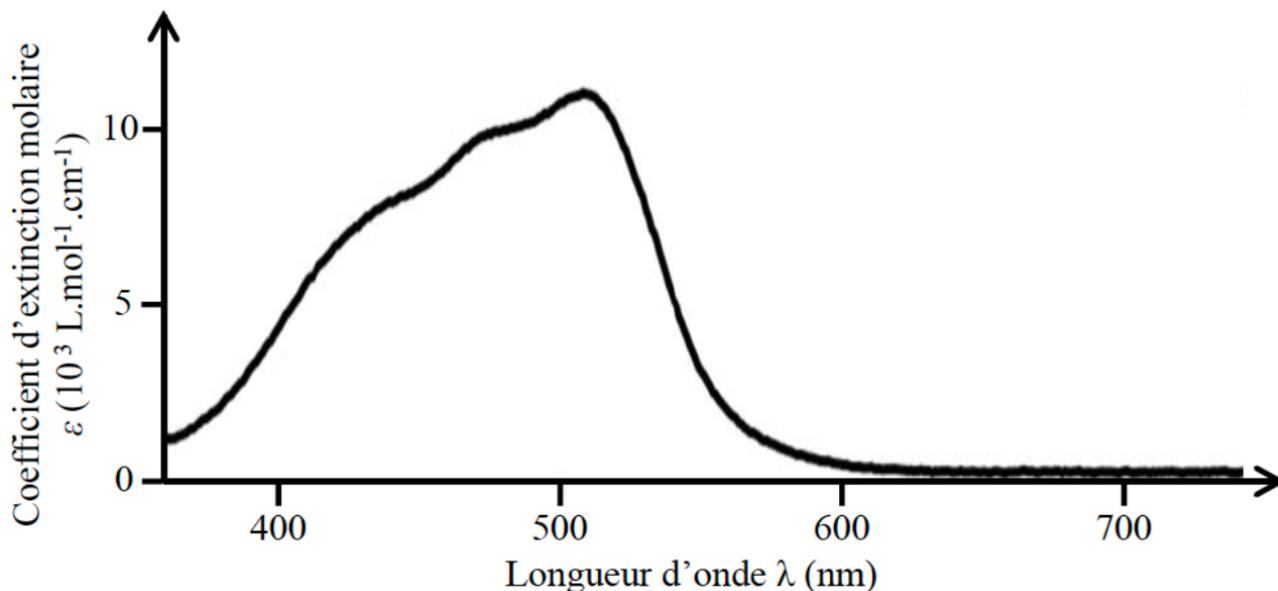
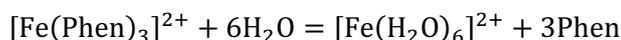


Figure 2 : spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse d'un complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (**figure 1**), c'est-à-dire à la substitution totale des ligands Phen par des ligands aqua (H_2O) en solution aqueuse d'acide fort (acide chlorhydrique de concentration $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Cette réaction se modélise par l'équation :



Le complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ présente une forte bande d'absorption dans le visible (**figure 2**). En revanche, le complexe hydrolysé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ présente dans le visible des bandes d'absorption mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul le complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ absorbe dans le visible. La cinétique de la réaction en solution aqueuse d'acide chlorhydrique est suivie par spectrophotométrie, en mesurant au cours du temps l'absorbance de la solution.

Les conditions initiales sont :

- concentration initiale du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$: $C_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- concentration de l'acide : $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- longueur de la cuve spectrophotométrique : $l = 1,00 \text{ cm}$

On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude.

- 1) Rappeler la définition de la grandeur appelée absorbance mesurée par un spectrophotomètre. Expliquer comment a été obtenu le spectre $\epsilon = f(\lambda)$ présenté sur la figure 2. Quelle est la couleur de la solution initiale contenant le complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$?

À la température constante de 40°C, le suivi cinétique de la réaction de substitution des ligands Phen par les ligands H₂O a fourni les résultats suivants :

t/min	0	3	6	9	12	15	18	21	24
A	2,038	1,808	1,623	1,435	1,257	1,151	1,022	0,910	0,805

Le spectrophotomètre utilisé possède une précision évaluée à %P = 1,2% pour les absorbances affichées, lorsque celles-ci sont comprises entre 0,1 et 2 environ.

On suppose que la loi de vitesse de la réaction étudiée s'écrit :

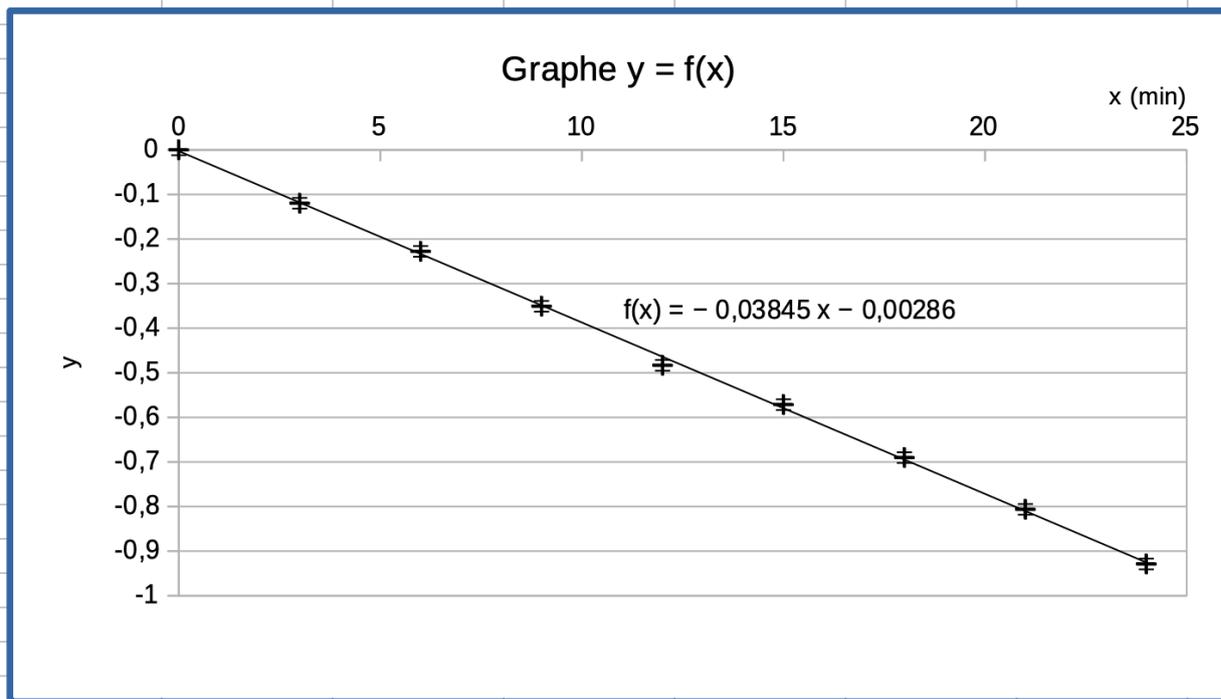
$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^\alpha \cdot [\text{H}^+]^\beta \cdot [[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]^\gamma$$

- 2) Quelle longueur d'onde a été choisie pour ce suivi cinétique ? Justifier ce choix.
- 3) En absence d'acide (ions H⁺), la réaction est cinétiquement bloquée. Quel est le rôle des ions H⁺ ?
- 4) En tenant compte des conditions expérimentales, simplifier la loi de vitesse en faisant apparaître une constante apparente k_{app} .
- 5) Établir l'équation donnant la concentration en complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.

Afin de valider l'hypothèse que l'ordre apparent est bien de 1, on a réalisé le tableau suivant sur le tableur Libre_Office_Calc.

L'équation figurant sur le graphe est l'équation de la droite de régression linéaire.

	A	B	C	D	E	F	G
1	t	A	u(A)	y	u(y)		
2	min						
3	0	2,038	0,014	0	0,012		
4	3	1,808	0,013	-0,11974767	0,012		
5	6	1,623	0,011	-0,22769265	0,012		
6	9	1,435	0,010	-0,35080409	0,012		
7	12	1,257	0,009	-0,48324101	0,012		
8	15	1,151	0,008	-0,57133781	0,012		
9	18	1,022	0,007	-0,69020744	0,012		
10	21	0,910	0,006	-0,80627961	0,012		
11	24	0,805	0,006	-0,92888194	0,012		



- 6) Sachant que les cellules de la colonne D ont été remplies par un calcul faisant intervenir uniquement des cellules de la colonne B, établir l'expression de la fonction y.
- 7) Indiquer quelle formule a été utilisée pour calculer la cellule C3.
- 8) Le graphe présenté montre que tous les résidus normalisés sont compris entre -1 et $+1$ à l'exception de celui d'un seul point, qu'on nommera P. À quoi voit-on cela ? Calculer le résidu normalisé du point P.
- 9) D'après ces résultats, déduire en argumentant si on peut considérer que l'expérience réalisée valide l'hypothèse que l'ordre apparent de la réaction est de 1.
- 10) Par une méthode que l'on explicitera, calculer la valeur de la constante cinétique k_{app} à 40°C et évaluer son incertitude-type $u(k)$.

La même expérience réalisée à une température de 30°C a conduit à une valeur :

$$k'_{app} = (7,820 \pm 0,068) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

- 11) Énoncer la loi d'Arrhenius.
Déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction, en évaluant l'incertitude de votre résultat.

Indication :

Loi de combinaison des incertitudes pour un logarithme : $u(\ln x) \approx \frac{u(x)}{x}$