

DM n° 3 chimie – pour le 6 novembre 2023
Second principe de la thermodynamique – Cinétique chimique – Atomistique

- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

Problème 1 : Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique

Les lanthanides sont les éléments de numéro atomique compris entre $Z = 57$ (lanthane, La) et $Z = 71$ (Lu). On utilise la notation générique « Ln » pour les désigner. Ce problème aborde la façon de les ranger dans le tableau périodique.

Les configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides et des actinides à l'état fondamental sont fournies dans le tableau 1.

Tableau 1 – Configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides ($Z = 57$ à 71) et des actinides ($Z = 89$ à 103) à l'état fondamental

57 La (5d) ¹ (6s) ²	58 Ce (4f) ¹ (5d) ¹ (6s) ²	59 Pr (4f) ³ (6s) ²	60 Nd (4f) ⁴ (6s) ²	61 Pm (4f) ⁵ (6s) ²
89 Ac (6d) ¹ (7s) ²	90 Th (6d) ² (7s) ²	91 Pa (5f) ² (6d) ¹ (7s) ²	92 U (5f) ³ (6d) ¹ (7s) ²	93 Np (5f) ⁴ (6d) ¹ (7s) ²

62 Sm (4f) ⁶ (6s) ²	63 Eu (4f) ⁷ (6s) ²	64 Gd (4f) ⁷ (5d) ¹ (6s) ²	65 Tb (4f) ⁹ (6s) ²	66 Dy (4f) ¹⁰ (6s) ²
94 Pu (5f) ⁶ (7s) ²	95 Am (5f) ⁷ (7s) ²	96 Cm (5f) ⁷ (6d) ¹ (7s) ²	97 Bk (5f) ⁹ (7s) ²	98 Cf (5f) ¹⁰ (7s) ²

67 Ho (4f) ¹¹ (6s) ²	68 Er (4f) ¹² (6s) ²	69 Tm (4f) ¹³ (6s) ²	70 Yb (4f) ¹⁴ (6s) ²	71 Lu (4f) ¹⁴ (5d) ¹ (6s) ²
99 Es (5f) ¹¹ (7s) ²	100 Fm (5f) ¹² (7s) ²	101 Md (5f) ¹³ (7s) ²	102 No (5f) ¹⁴ (7s) ²	103 Lr (5f) ¹⁴ (6d) ¹ (7s) ²

1. Identifier l'atome dont la configuration électronique à l'état fondamental constitue la configuration de cœur des lanthanides, en justifiant très brièvement la réponse, et écrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental.
2. Parmi les configurations électroniques à l'état fondamental des lanthanides ($Z = 57$ à 71), indiquer celles qui sont irrégulières au sens de la règle de Klechkowski, en justifiant brièvement la réponse.

Les cations des lanthanides possèdent des propriétés d'oxydo-réduction.

3. Rappeler la définition d'un oxydant et d'un réducteur.

Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation +III sont toutes très courantes. Il existe aussi des espèces assez stables du cérium, du praséodyme et du terbium à l'état d'oxydation +IV, et de l'euprimum et du samarium à l'état d'oxydation +II.

4. En justifiant brièvement la réponse à partir de ces seules informations, prévoir si le potentiel standard E° du couple $Ce_{(aq)}^{4+}/Ce_{(aq)}^{3+}$ est probablement supérieur ou inférieur à celui des couples analogues $(Ln_{(aq)}^{4+}/Ln_{(aq)}^{3+})$ pour les autres éléments des lanthanides. Même question pour $E^\circ(Eu_{(aq)}^{3+}/Eu_{(aq)}^{2+})$ par rapport à $E^\circ(Ln_{(aq)}^{3+}/Ln_{(aq)}^{2+})$.
5. En justifiant brièvement la réponse à partir des configurations électroniques, indiquer s'il est possible de prévoir que l'état d'oxydation +III est courant pour l'ensemble des lanthanides.
6. Proposer une justification au fait qu'il existe couramment des espèces du cérium à l'état d'oxydation +IV mais pas à l'état +V.

Dans la dernière version du tableau périodique fournie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) fournie en annexe, les lanthanides sont regroupés dans une seule case sous l'yttrium, puis individualisés sur une ligne de quinze éléments située sous le tableau périodique. Des projets de tableau périodique à 32 colonnes sont actuellement proposés par des auteurs pour inclure tous ces éléments au cœur du tableau périodique plutôt que de les placer à part. Deux propositions sont notamment à l'étude, elles sont nommées A (figure 1) et B (figure 2).

1 H													2 He				
3 Li	4 Be	Proposition A												... 10 Ne			
11 Na	12 Mg													... 18 Ar			
19 K	20 Ca	21 Sc											22 Ti	23 V	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y											40 Zr	41 Nb	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	...	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	...	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	118 Og			

Figure 1 – Proposition A de tableau périodique à 32 colonnes

1 H													2 He				
3 Li	4 Be	Proposition B												... 10 Ne			
11 Na	12 Mg													... 18 Ar			
19 K	20 Ca											21 Sc	22 Ti	23 V	36 Kr
37 Rb	38 Sr											39 Y	40 Zr	41 Nb	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	...	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	...	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	118 Og			

Figure 2 – Proposition B de tableau périodique à 32 colonnes

- Expliquer en quoi le regroupement de quinze éléments pour les lanthanides dans une case du tableau périodique (comme celui de l'IUPAC) peut présenter une difficulté de compréhension.
- Montrer en quoi ces deux propositions résolvent de façon différente la difficulté identifiée à la question précédente. Proposer des arguments favorables et défavorables aux propositions A et B.

Annexe – Tableau périodique des éléments (version publiée par l’IUPAC en décembre 2018)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
hydrogen [1.0078, 1.0082]	helium [4.0026]	lithium [6.938, 6.997]	beryllium [9.0122]	boron [10.811, 10.821]	carbon [12.011, 12.012]	nitrogen [14.006, 14.008]	oxygen [15.999, 16.001]	fluorine [18.998]	neon [20.180]	sodium [22.989, 22.991]	magnesium [24.304, 24.307]	aluminum [26.982]	silicon [28.086]	phosphorus [30.974]	sulfur [32.059, 32.076]	chlorine [35.446, 35.453]	argon [39.948, 39.961]	potassium [39.098]	calcium [40.078(4)]	scandium [44.956]	titanium [47.867]	vanadium [50.942]	chromium [51.996]	manganese [54.938]	iron [55.845(2)]	cobalt [58.933]	nickel [58.693]	copper [63.546(3)]	zinc [65.38(2)]	gallium [69.723]	germanium [72.630(9)]	arsenic [74.922]	selenium [78.971(8)]	bromine [79.901, 79.907]	krypton [83.796(2)]
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
rubidium [85.468]	strontium [87.62]	yttrium [88.906]	zirconium [91.224(2)]	niobium [92.906]	molybdenum [95.95]	technetium [98.906]	rhodium [101.07(2)]	rhodium [102.91]	palladium [106.42]	silver [107.87]	cadmium [112.41]	indium [114.82]	tin [118.71]	antimony [121.76]	tellurium [127.6(2)]	iodine [126.90]	xenon [131.29]	cesium [132.91]	barium [137.33]	lanthanoids [57-71]	hafnium [178.49(3)]	tungsten [183.84]	rhenium [186.21]	osmium [190.23(3)]	iridium [192.22]	platinum [195.08]	gold [196.97]	mercury [200.59]	thallium [204.38, 204.39]	lead [207.2]	bismuth [208.98]	polonium [209]	astatine [210]	radon [222]	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lv	Ts	Og	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lv	Ts	Og
francium [223]	radium [226]	actinoids [89-103]	thorium [232.04]	protactinium [231.04]	uranium [238.03]	neptunium [237]	plutonium [244]	americium [243]	curium [247]	berkelium [247]	californium [251]	einsteinium [252]	fermium [253]	mendeleevium [258]	livermorium [261]	tennessine [289]	oganesson [289]	francium [223]	radium [226]	actinoids [89-103]	thorium [232.04]	protactinium [231.04]	uranium [238.03]	neptunium [237]	plutonium [244]	americium [243]	curium [247]	berkelium [247]	californium [251]	einsteinium [252]	fermium [253]	mendeleevium [258]	livermorium [261]	tennessine [289]	oganesson [289]
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
hydrogen [1.0078, 1.0082]	helium [4.0026]	lithium [6.938, 6.997]	beryllium [9.0122]	boron [10.811, 10.821]	carbon [12.011, 12.012]	nitrogen [14.006, 14.008]	oxygen [15.999, 16.001]	fluorine [18.998]	neon [20.180]	sodium [22.989, 22.991]	magnesium [24.304, 24.307]	aluminum [26.982]	silicon [28.086]	phosphorus [30.974]	sulfur [32.059, 32.076]	chlorine [35.446, 35.453]	argon [39.948, 39.961]	potassium [39.098]	calcium [40.078(4)]	scandium [44.956]	titanium [47.867]	vanadium [50.942]	chromium [51.996]	manganese [54.938]	iron [55.845(2)]	cobalt [58.933]	nickel [58.693]	copper [63.546(3)]	zinc [65.38(2)]	gallium [69.723]	germanium [72.630(9)]	arsenic [74.922]	selenium [78.971(8)]	bromine [79.901, 79.907]	krypton [83.796(2)]
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
rubidium [85.468]	strontium [87.62]	yttrium [88.906]	zirconium [91.224(2)]	niobium [92.906]	molybdenum [95.95]	technetium [98.906]	rhodium [101.07(2)]	rhodium [102.91]	palladium [106.42]	silver [107.87]	cadmium [112.41]	indium [114.82]	tin [118.71]	antimony [121.76]	tellurium [127.6(2)]	iodine [126.90]	xenon [131.29]	cesium [132.91]	barium [137.33]	lanthanoids [57-71]	hafnium [178.49(3)]	tungsten [183.84]	rhenium [186.21]	osmium [190.23(3)]	iridium [192.22]	platinum [195.08]	gold [196.97]	mercury [200.59]	thallium [204.38, 204.39]	lead [207.2]	bismuth [208.98]	polonium [209]	astatine [210]	radon [222]	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lv	Ts	Og	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lv	Ts	Og
francium [223]	radium [226]	actinoids [89-103]	thorium [232.04]	protactinium [231.04]	uranium [238.03]	neptunium [237]	plutonium [244]	americium [243]	curium [247]	berkelium [247]	californium [251]	einsteinium [252]	fermium [253]	mendeleevium [258]	livermorium [261]	tennessine [289]	oganesson [289]	francium [223]	radium [226]	actinoids [89-103]	thorium [232.04]	protactinium [231.04]	uranium [238.03]	neptunium [237]	plutonium [244]	americium [243]	curium [247]	berkelium [247]	californium [251]	einsteinium [252]	fermium [253]	mendeleevium [258]	livermorium [261]	tennessine [289]	oganesson [289]

Key:
atomic number
Symbol
name
conventional atomic weight
standard atomic weight



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry



Problème 2 : Configuration électronique et classification périodique des éléments

Problème à résoudre *sans s'aider* de la classification périodique

- Déduire le numéro atomique et la configuration électronique des éléments suivants connaissant leur place dans la classification périodique des éléments :
 - Oxygène O : 2^{ème} période, 16^{ème} colonne
 - Chlore Cl : 3^{ème} période, 17^{ème} colonne
 - Manganèse Mn : 4^{ème} période, 7^{ème} colonne
 - Baryum Ba : 6^{ème} période, 2^{ème} colonne
 - Cadmium Cd : 5^{ème} période, 12^{ème} colonne

Les configurations électroniques seront écrites sous forme complète et en utilisant la notation avec les gaz rares.

- Connaissant leur configuration électronique, donner la place des éléments suivants dans la classification périodique des éléments :
 - Germanium Ge : [Ar] 4s²3d¹⁰4p²
 - Plomb Pb : [Xe] 6s²4f¹⁴5d¹⁰6p²
 - Iridium Ir : [Xe]6s²4f¹⁴5d⁷
 - Rubidium Rb : [Kr]5s¹
- Indiquer les électrons de valence et de cœur sur les éléments des questions 1. et 2.
- Définir la notion d'électronégativité d'un élément. Indiquer, en justifiant la réponse, quel est le plus électronégatif des éléments de la question 2.
- Remplissez le tableau suivant (donnant le rayon atomique de différents éléments de la colonne de l'azote (⁷N) classés du numéro atomique le plus bas au plus grand) à l'aide des nombres donnés dans un ordre aléatoire ci-dessous :

Élément	N	P	As	Sb
Rayon (pm)	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄

$$r_1 = 145, 100, 115, 65$$

- Préciser la configuration électronique de l'ion le plus stable issu de Ba, Rb et celle des ions Mn²⁺ et Cd²⁺.

Problème 3 : Autour du dihydrogène

Depuis quelques années, le dihydrogène semble s'imposer de plus en plus comme un vecteur d'énergie prometteur pour permettre à nos sociétés de continuer à se développer. Il n'existe toutefois que très peu de réserves naturelles de dihydrogène. Son obtention à moindre coût énergétique est donc un enjeu majeur des prochaines décennies. Ce sujet se propose d'étudier un mode de production du dihydrogène ainsi que son utilisation comme source d'énergie.

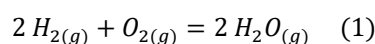
Données :

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$, entropies molaires standard absolues S_m° , capacités thermiques molaires standard à pression constante $C_{p,m}^\circ$, à la température de 298 K (ces grandeurs sont considérées comme ne dépendant pas de la température) :

Espèce physico-chimique	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ·mol ⁻¹)	S_m° (en J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$C_{p,m}^\circ$ (en J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
H ₂ (g)	0	130,7	28,8
O ₂ (g)	0	205,5	29,4
H ₂ O(g)	-241,8	188,8	33,6
H ₂ O(l)	-285,8	69,9	75,3
N ₂ (g)	0	191,6	29,1
CH ₄ (g)	-74,4	186,3	35,3
CO ₂ (g)	-393,5	213,0	37,1

Utilisation du dihydrogène dans un moteur à combustion

Le dihydrogène subit la combustion avec le dioxygène modélisée par la réaction d'équation (1) :



Cette combustion est exploitée dans un moteur à dihydrogène équipant certaines voitures.

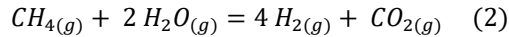
- Après avoir expliqué pourquoi les enthalpies standard de formation du dihydrogène gazeux et du dioxygène gazeux sont nulles, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0$ de la réaction (1) à la température de 298 K.

La combustion d'une quantité n de dihydrogène est réalisée dans les proportions stœchiométriques de la réaction (1) en utilisant de l'air. La transformation est réalisée en conditions isobare et adiabatique.

- Déterminer l'expression puis calculer l'élévation de température ΔT lorsque la transformation physico-chimique est totale. Commenter la valeur de ΔT en explicitant les limites du modèle utilisé.

Production du dihydrogène par vaporeformage

Actuellement, la plus grande partie du dihydrogène consommé dans le monde est fabriqué par le procédé de vaporeformage utilisant les ressources fossiles, au cours duquel le méthane est oxydé par l'eau à haute température. Plusieurs réactions peuvent se produire. Afin de simplifier l'analyse, la transformation est modélisée par la seule réaction (2) d'équation :



Son enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H_2^0 = 164,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à la température de 298 K.

- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_2^0$ de la réaction (2) à la température de 298 K. Expliquer pourquoi son signe est prévisible.

Les conditions suivantes sont utilisées pour calculer par simulation l'avancement à l'équilibre de la transformation isobare :

- ✓ quantité de méthane initiale : 2,00 mol
- ✓ quantité d'eau initiale : 5,00 mol
- ✓ pas de dihydrogène ni de dioxyde de carbone dans l'état initial
- ✓ absence de toute autre espèce chimique gazeuse
- ✓ température de 1 000 K
- ✓ pression de 20,0 bar.

Afin de calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre, le code python suivant est exécuté après avoir été complété.

```

1 import numpy as np
2 ##### Valeurs numériques
3 n10 = 2.00 # quantité de matière initiale CH4 (mol)
4 n20 = 5.00 # quantité de matière initiale H2O (mol)
5 n30 = 0.0 # quantité de matière initiale H2 (mol)
6 n40 = 0.0 # quantité de matière initiale CO2 (mol)
7 DrHst = 164.5e3 # enthalpie standard de réaction (J/mol)
8 DrSst = # à compléter ; entropie standard de réaction (J/K/mol)
9 p = 20.0 # pression (bar)
10 pst = 1.00 # pression standard (bar)
11 R = 8.31 # constante des gaz parfaits (J/K/mol)
12 T = 1000 # température de travail (K)
13 ##### Grandeurs à calculer
14 K = np.exp(-DrHst/R/T + DrSst/R) # constante thermodynamique d'équilibre
15 ximax = min(n10, n20/2) # ligne à commenter
16 ximin = max(-n30/4, -n40) # ligne à commenter
17 def KmQ(xi):
18     """ Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre moins le
19     quotient de réaction
20     Paramètre
21     xi (float): avancement de la réaction
22     Résultat
23     float: constante d'équilibre moins quotient de réaction """
24     Qr = # ligne à compléter
25     KmQ = K - Qr # valeur de K - Qr
26     return KmQ
27 def xi_eq(mini, maxi, precision):
28     """ Calcul de l'avancement à l'équilibre
29     Paramètres
30     mini (float): avancement minimum à considérer
31     maxi (float): avancement maximum à considérer
32     precision (float): précision absolue souhaitée pour le résultat
33     Résultat
34     float: valeur de l'avancement à l'équilibre à précision près """
35     g, d = mini, maxi # borne gauche ; borne droite
36     while d-g > precision:
37         milieu=(g+d)/2
38         if KmQ(milieu) == 0:
39             return milieu
40         elif KmQ(g)*KmQ(milieu) < 0:
41             d = milieu
42         else:
43             g = milieu
44     return (g+d)/2
45 print ("La valeur de l'avancement à l'équilibre est ",
46       round(xi_eq(ximin,ximax,0.001),3), " mol.")

```

4. Expliquer le calcul ayant conduit à l'écriture des lignes 15 et 16 du code ainsi que le choix qui est fait pour l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre de la ligne 14 du code.
5. Compléter la ligne 8, ainsi que la ligne 24 permettant le calcul du quotient de réaction.
6. Expliquer brièvement le principe de calcul de la fonction ξ_{eq} dans ce code.

L'exécution du code renvoie le message suivant :

La valeur de l'avancement à l'équilibre est 0.514 mol.

7. Calculer le taux d'avancement à l'équilibre de la transformation pour cette simulation.

On souhaite désormais étudier l'influence de la température sur le taux de conversion dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique. Les conditions suivantes sont utilisées pour réaliser la simulation de la transformation isobare à différentes températures :

- ✓ Mélange initial d'eau et de méthane stœchiométrique
- ✓ pas de dihydrogène ni de dioxyde de carbone dans l'état initial
- ✓ absence de toute autre espèce chimique gazeuse
- ✓ température comprise entre 500 K et 3000 K
- ✓ pression de 20,0 bar.

Afin de tracer le taux d'avancement en fonction de la température, le code python suivant est exécuté après avoir été complété.

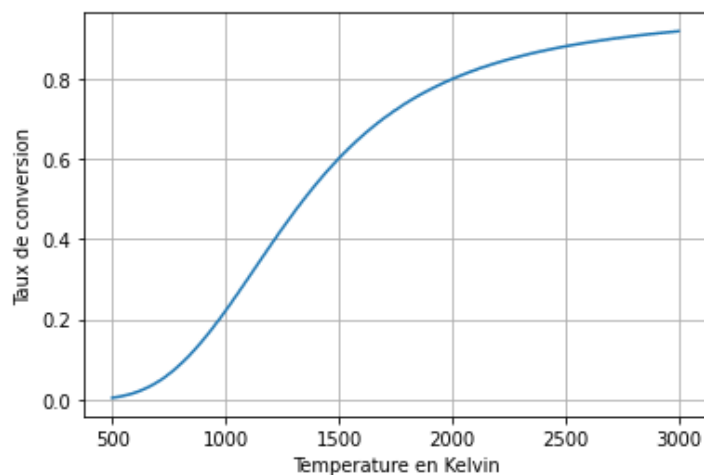
```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 ## Valeurs numériques
5 DrHst = 164.5e3 # enthalpie standard de réaction (J/mol)
6 DrSst = # à compléter ; entropie standard de réaction (J/K/mol)
7 p = 20.0 # pression (bar)
8 pst = 1.00 # pression standard (bar)
9 R = 8.31 # constante des gaz parfaits (J/K/mol)
10 Tmin = 500 # température de travail minimale (K)
11 Tmax = 3000 # température de travail maximale (K)
12
13 ## Fonction qui calcule la constante d'équilibre moins le quotient de réaction
14 def KmQ(tau,T):
15     Qr = (tau)*((4*tau)**4)*(p**2)/((1-tau)*((2-2*tau)**2)*((3+2*tau)**2)*(pst**2))
16     KmQ = # à compléter
17     return KmQ
18
19 ## Fonction qui calcule le taux d'avancement à l'équilibre
20 def tau_eq(mini, maxi, precision, T):
21     g, d = mini, maxi # borne gauche ; borne droite
22     while d-g > precision:
23         milieu=(g+d)/2
24         if KmQ(milieu,T) == 0:
25             return milieu
26         elif KmQ(g,T)*KmQ(milieu,T) < 0:
27             d = milieu
28         else:
29             g = milieu
30     return (g+d)/2
31
32 ## Calcul du taux d'avancement pour chaque température de l'intervalle d'étude
33 precision=0.001
34 ListeT= # à compléter ; créer une liste de 1000 valeurs de températures comprises entre Tmin et Tmax
35 Listetau= # à compléter ; créer une liste qui contient l'avancement à l'équilibre pour chaque valeur de
36     # température de ListeT
37
38
39 ## Tracé du taux de conversion en fonction de la température
40 # à compléter ; tracer le graphe du taux d'avancement en fonction de la température en précisant
41 # les grandeurs portées en abscisse et en ordonnée
42
43
44

```

8. Exprimer le quotient réactionnel Q en fonction du taux d'avancement noté τ dans le cas étudié ici.
9. Compléter la ligne 16 permettant le calcul de $K^\circ(T) - Q$.
10. Quel est l'intérêt d'ajouter la température en paramètre d'entrée pour la fonction τ_{eq} (par comparaison au script précédent) ?
11. Compléter les lignes 34 et 35.
12. Compléter les dernières lignes du script.

Après exécution du script, on obtient le graphe suivant :



13. L'allure de la courbe obtenue était-elle prévisible ?

14. Proposer une modification de la valeur d'un paramètre physico-chimique de la simulation (autre que la température) qui permettrait d'aboutir à un taux d'avancement à l'équilibre plus grand.

Problème 4 : Propriétés physico-chimiques de la (-)-quinine et application aux dosages

La (-)-quinine appartient à la famille des alcaloïdes et possède des propriétés thérapeutiques importantes. Sa structure est représentée sur la figure ci-dessous. Cette espèce chimique a été originellement extraite de l'écorce de l'arbuste quinquina dans les années 1820-30 par des chimistes ou pharmaciens français. Historiquement, cette écorce était notamment utilisée dès le début du XVII^e siècle dans la cordillère des Andes comme antipyrétique (lutter contre la fièvre). Des études ultérieures ont montré que ces propriétés sont propres à la (-)-quinine et que celle-ci possède en complément des propriétés analgésiques et antipaludiques. La quinine est également un composant aromatisant car elle possède un goût amer. Elle est par exemple présente dans les boissons qualifiées de « Tonic ».

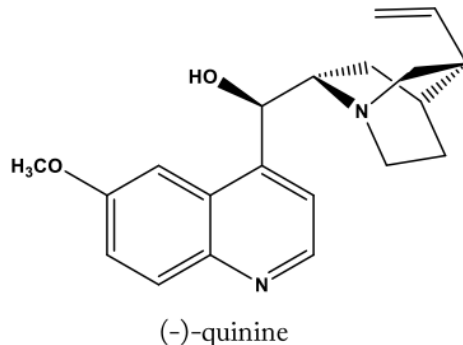


Figure 1 : Structures de la (-)-quinine.

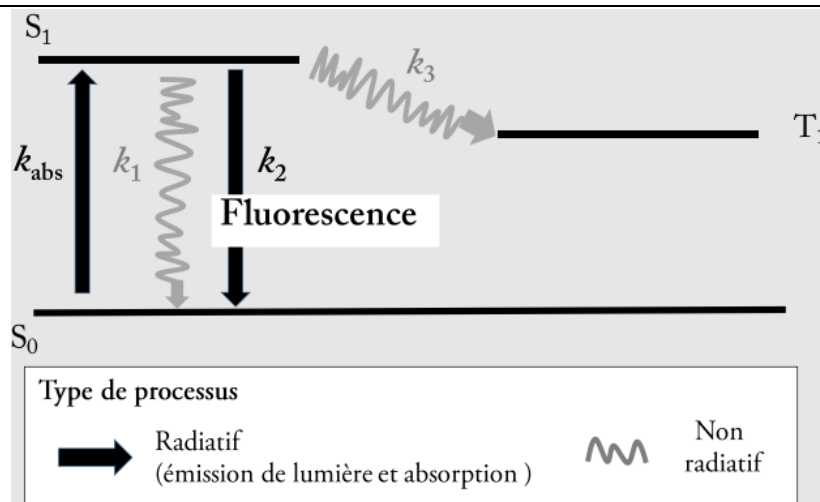
Les questions précédées d'un symbole (*) nécessitent plusieurs étapes de raisonnement et peuvent s'avérer plus longues à traiter.

Document 1 : Définitions sur la fluorescence

L'interaction de la lumière avec une molécule M dans son état fondamental (noté S_0) peut conduire au processus d'absorption de photons (de constante de vitesse k_{abs}). La molécule est alors excitée et atteint un état que l'on appelle S_1 . Elle est notée M^* . À partir de cet état, plusieurs processus de désexcitation peuvent avoir lieu :

- Retour à l'état fondamental S_0 par un processus non radiatif (flèche ondulée sur la figure ci-dessous) de constante de vitesse k_1 .
- Retour à l'état fondamental S_0 par un processus radiatif (flèche droite sur la figure ci-dessous) de constante de vitesse k_2 : il s'agit d'un phénomène appelé fluorescence.
- Passage sur un autre état excité noté T, selon un processus non radiatif de constante de vitesse k_3 .

Chaque processus est assimilé à un acte élémentaire de constante de vitesse k_i . Les processus de désexcitation de T, ne sont pas considérés ici.



On définit par ailleurs l'**intensité de fluorescence** $I_f(t)$ comme la quantité de matière de photons (en mol) émise par unité de temps et par unité de volume de solution lors du processus de désexcitation radiative entre S_1 et S_0 (de constante de vitesse k_2). Le temps caractéristique de l'état S_1 est appelé temps de déclin τ . Finalement, le rendement quantique de fluorescence ϕ_f , qui quantifie l'efficacité de la fluorescence à la suite de l'absorption d'un photon est défini comme :

$$\phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis par fluorescence}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}$$

La (-)-quinine est une dibase ($pK_{A1} = 4,4$; $pK_{A2} = 8,4$). La structure donnée en début d'énoncé correspond à la forme de la quinine la plus basique notée Q . Les autres formes sont notées QH^+ et QH_2^{2+} . Ces formes QH_2^{2+} , QH^+ et Q possèdent des rendements quantiques de fluorescence ϕ_f respectifs de 0,55, 0,50 et 0,01. On considérera que ces rendements ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation.

Excitation stationnaire

Pour avoir accès expérimentalement au spectre d'émission et au rendement quantique dans un solvant donné et à une température donnée, on réalise une **excitation stationnaire** grâce à une source continue de lumière dont on fixe la longueur d'onde (appelée longueur d'onde d'excitation λ_{exc}). La quantité de matière de photons absorbés par unité de temps et de volume est noté I_{abs} . On considère dans le cas de l'excitation stationnaire que la quantité de molécules excitées est faible par rapport à la quantité de molécules en solution. Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 333 nm des différentes formes acido-basiques de la (-)-quinine en solution aqueuse sont donnés ci-dessous. Le spectre d'émission pour QH_2^{2+} est normalisé à 1 au maximum d'émission.

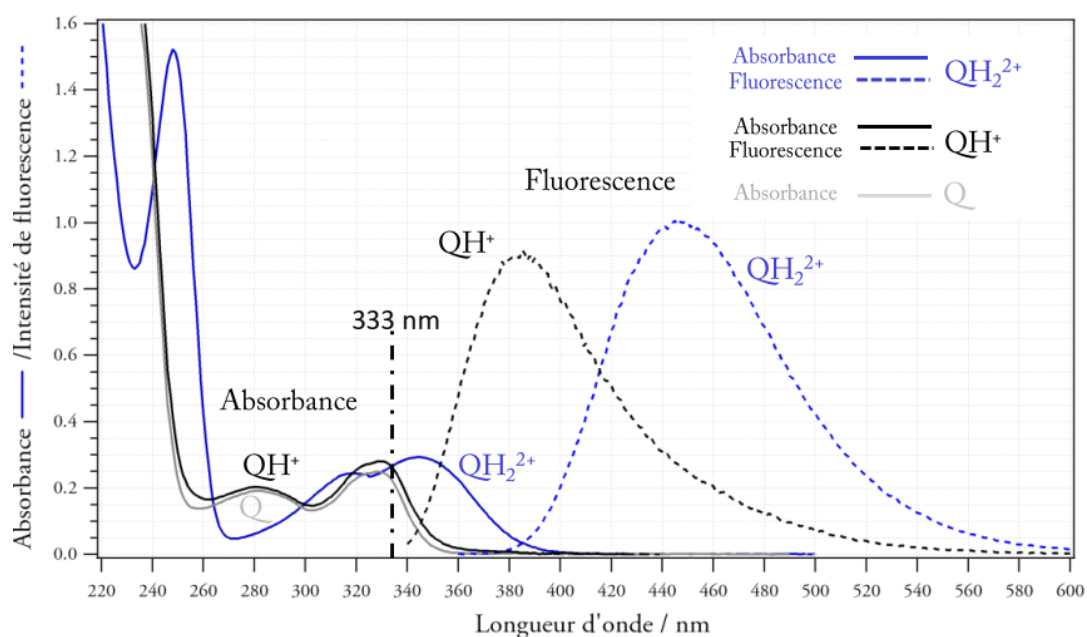


Figure 2 : Spectres d'absorption (en trait plein) et d'émission de fluorescence normalisés à 1 pour QH_2^{2+} (en pointillé) pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 333 nm des différentes formes de la (-)-quinine en solution aqueuse. Le spectre de fluorescence de Q n'est pas reporté car sa fluorescence est trop faible.

On s'intéresse dans un premier temps à la forme QH_2^{2+} en solution diluée. On notera $[QH_2^{2+}]$ et $[QH_2^{2+*}]$ les concentrations de (-)-quinine respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité.

1. Déterminer les deux expressions des intensités I_f et I_{abs} en fonction des constantes k_2 , k_{abs} , $[QH_2^{2+}]$ et $[QH_2^{2+*}]$.
2. Rappeler le principe et les hypothèses de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). Justifier que l'AEQS peut s'appliquer à l'espèce QH_2^{2+*} .
3. Établir la relation entre $[QH_2^{2+}]$ et $[QH_2^{2+*}]$ en fonction de k_{abs} , k_1 , k_2 , k_3 .
4. (*) Montrer que :

$$I_f = \phi_f I_0 (1 - 10^{-A(\lambda_{exc})})$$

avec ϕ_f le rendement quantique de fluorescence, I_f l'intensité de fluorescence, I_0 l'intensité incidente et $A(\lambda_{exc})$ l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

5. Montrer que les mesures de fluorescence stationnaire présentées sur la figure 2 permettent de retrouver le rapport entre les rendements quantiques de QH_2^{2+} et QH^+ issus des calculs théoriques donnés plus haut.

Excitation transitoire

Une excitation transitoire au moyen d'une impulsion laser permet d'avoir accès au temps caractéristique de déclin τ pour un solvant donné et une température donnée. À un instant pris comme origine des temps ($t = 0$ s), une impulsion lumineuse de très courte durée, fait passer une concentration $[QH_2^{2+}]_0$ de molécules QH_2^{2+} dans l'état excité S_1 , par absorption d'un photon. La courbe de déclin correspondant à l'évolution temporelle de $\ln(I_f)$ pour QH_2^{2+} dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est donnée sur la figure suivante :

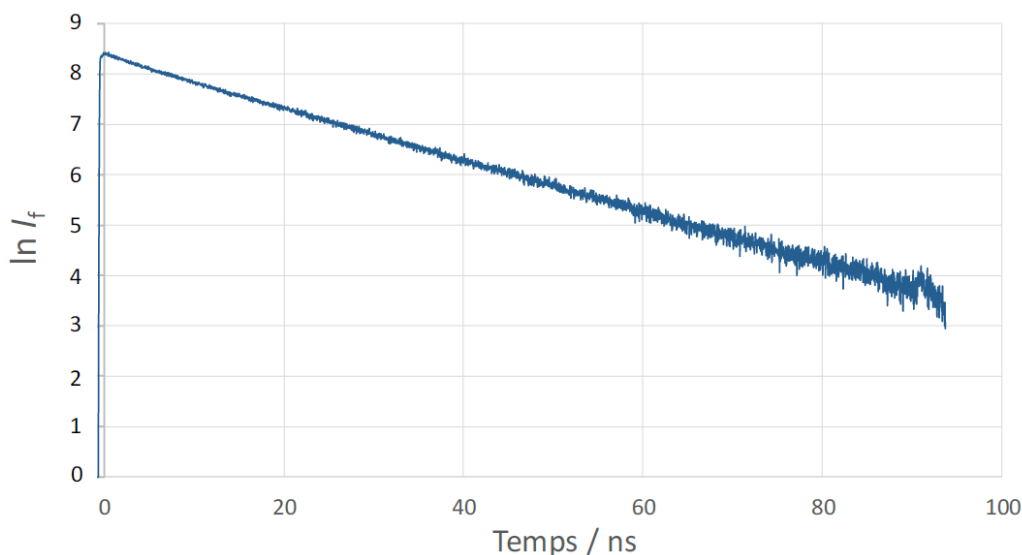


Figure 3 : Déclin de fluorescence de la forme QH_2^{2+} en solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

6. (*) Après avoir établi et résolu l'équation différentielle reliant $[QH_2^{2+*}]$ et k_1 , k_2 , k_3 , estimer la valeur expérimentale du temps de déclin τ et la constante k_2 pour la forme QH_2^{2+} .

Analyse quantitative de la (-)-quinine dans une boisson « Tonic »

Le protocole expérimental pour effectuer le dosage par étalonnage externe de la (-)-quinine dans une boisson « Tonic » est le suivant :

Préparer dans un premier temps une solution mère $S_{mère}$ de concentration en (-)-quinine $[quinine]_0$ de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Puis, à partir de celle-ci, réaliser 10 solutions filles (S_1 à S_{10}) de concentrations en (-)-quinine notées $[quinine]_i$ comprises entre $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Mesurer pour chaque solution S_1 à S_{10} l'intensité de fluorescence I_f à une longueur d'onde d'émission λ_{em} de 445 nm en irradiant avec une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} égale à 345 nm. Pour chacune de ces solutions l'absorbance à 345 nm est inférieure à 0,1. Tracer la droite d'étalonnage $I_f(445 \text{ nm}) = f([quinine]_i)$. Mesurer, dans les mêmes conditions que les solutions filles, l'intensité de fluorescence d'une solution de la boisson « Tonic » préalablement diluée par 100. En déduire la concentration en (-)-quinine dans cette boisson. Les concentrations en (-)-quinine dans les boissons « Tonic » sont généralement comprises entre $1,5$ et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

7. (*) Sachant que 10^x tend vers $1 + x(\ln 10)$ lorsque x tend vers 0, montrer en utilisant la loi de Beer-Lambert et la réponse à la question 4 que les conditions expérimentales décrites dans le protocole ci-dessus, permettent de doser la concentration en (-)-quinine dans les boissons « Tonic ».
8. Justifier en vous appuyant sur les résultats de la partie « excitation stationnaire » les conditions opératoires choisies dans le protocole ci-dessus : dilution avec une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, choix de λ_{exc} et de λ_{em} .
9. Donner une raison permettant d'expliquer qu'il est préférable de diluer par 100 la boisson « Tonic ». Proposer en conséquence, pour la boisson « Tonic », un solvant de dilution adéquat et identifier le paramètre clé à bien contrôler.
10. Indiquer s'il est possible de réaliser un dosage par étalonnage externe en utilisant la valeur de τ plutôt que I_f . Justifier.
11. L'intensité de fluorescence à 445 nm pour une boisson « Tonic » diluée par 100 est de 318 u.a. (unité arbitraire). Sachant que la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage à 445 nm sont respectivement de $1,37 \cdot 10^8 \text{ u.a.mol}^{-1} \cdot L$ et 18 u.a. , en déduire une estimation de la concentration en (-)-quinine dans la boisson « Tonic » et discuter de la valeur obtenue.

Analyse quantitative de la riboflavine par inhibition de la fluorescence de la (-)-quinine

La riboflavine (ou vitamine B2), dont la structure est représentée ci-après, est essentielle à la croissance et au développement des cellules. Sa concentration dans le sang doit être contrôlée car la majeure partie de cette vitamine est excrétée dans l'urine. Cette molécule ne peut pas être synthétisée dans le corps humain. Elle doit donc provenir de sources alimentaires telles que le foie, le fromage, le lait, la viande, les œufs, le vin et le thé. Une carence en vitamine B2 peut entraîner des problèmes de santé qu'il est possible de traiter à l'aide de comprimés contenant une quantité contrôlée de riboflavine.

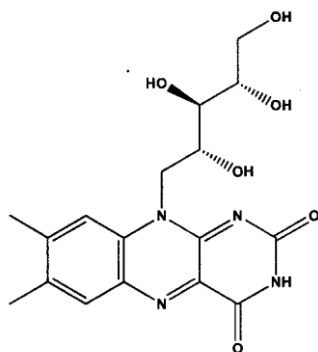
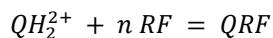


Figure 4 : Structure de la riboflavine (RF).

Pour quantifier la concentration en riboflavine, il est possible d'utiliser la (-)-quinine sous sa forme QH_2^{2+} . En effet, cette dernière peut, en milieu H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, s'associer avec n molécules de riboflavine pour former une espèce que l'on notera QRF . Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :



Elle conduit à une diminution d'intensité de fluorescence I_f de la (-)-quinine (inhibition) mais ne modifie pas le rendement quantique de celle-ci. L'analyse de cette inhibition permet d'avoir accès à la stœchiométrie de l'espèce QRF (nombre n de molécules de riboflavine RF interagissant avec la (-)-quinine) et aux données thermodynamiques relatives à sa formation (constante thermodynamique de formation K_f^o , $\Delta_r H^o$, $\Delta_r S^o$). Les résultats issus de cette analyse pour une excitation stationnaire sont donnés sur la figure 5. Dans cette partie, les intensités de fluorescence à 450 nm en l'absence et en présence de riboflavine sont respectivement notées $I_{f,o}$ et $I_{f,RF}$. On considère également que le complexe n'émet pas de lumière à la longueur d'onde de 450 nm.

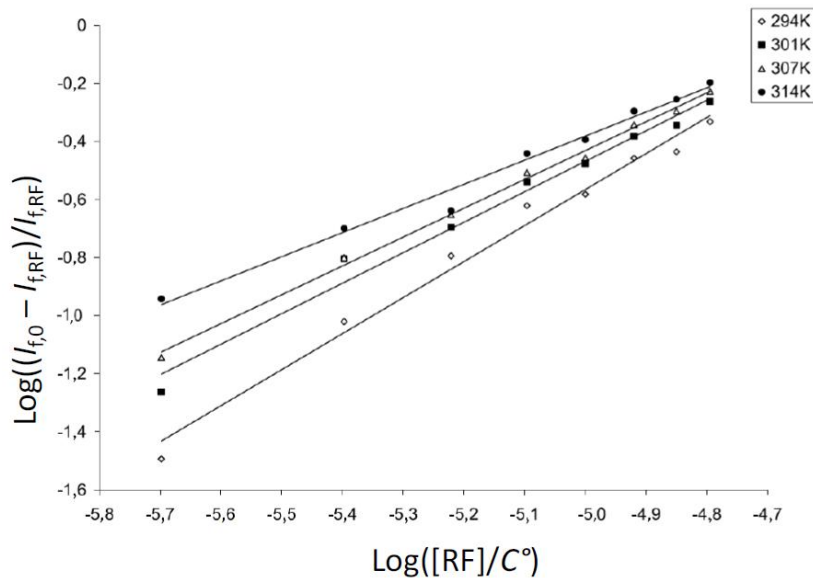


Figure 5 : Inhibition de la fluorescence de la (-)-quinine en fonction de [RF].

12. À l'équilibre du système, établir la relation liant la constante thermodynamique de formation K_f^o et les concentrations à l'équilibre des espèces chimiques mises en jeu et de n .
13. (*) En s'appuyant sur l'expression de I_f établie précédemment, montrer qu'il est possible de déterminer K_f^o et n à partir de la figure 5. La concentration initiale en QH_2^{2+} est notée $[QH_2^{2+}]_o$.
14. Estimer la valeur de n et K_f^o à 307 K.
15. Proposer le tracé d'une droite permettant d'avoir accès à $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ à partir des résultats expérimentaux en précisant l'approximation utilisée.
16. On obtient des valeurs respectivement de -131 kJ.mol^{-1} et $-340 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ pour $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$. Interpréter le signe de ces grandeurs et indiquer l'information qu'apporte l'ordre de grandeur de $\Delta_r H^o$ sur la nature des interactions entre la quinine QH_2^{2+} et RF au sein de QRF .
17. (*) Montrer que les résultats expérimentaux de la Figure 5 sont en accord avec le signe de $\Delta_r H^o$.
18. (*) En s'appuyant sur le protocole expérimental du dosage de la (-)-quinine, proposer un protocole succinct pour déterminer la concentration en riboflavine d'un comprimé en utilisant de la (-)-quinine.