

EXERCICE 1 : ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION DE LA SILICE BIOGENIQUE

1) Supposons la réaction d'ordre 1 : $v = k[BSi]_t$

Par ailleurs $v = -\frac{d[BSi]_t}{dt}$; l'équation différentielle régissant la concentration en BSi s'écrit :

$$-\frac{d[BSi]_t}{dt} = k[BSi]_t \Leftrightarrow \frac{d[BSi]_t}{[BSi]_t} = -k dt$$

$$\int_{[BSi]_0}^{[BSi]_t} \frac{d[BSi]_t}{[BSi]_t} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln[BSi]_t - \ln[BSi]_0 = -kt$$

Ainsi : $\ln[BSi]_t = -kt + \ln[BSi]_0 \Leftrightarrow [BSi]_t = [BSi]_0 \exp(-kt)$

2) Faisons un tableau d'avancement :

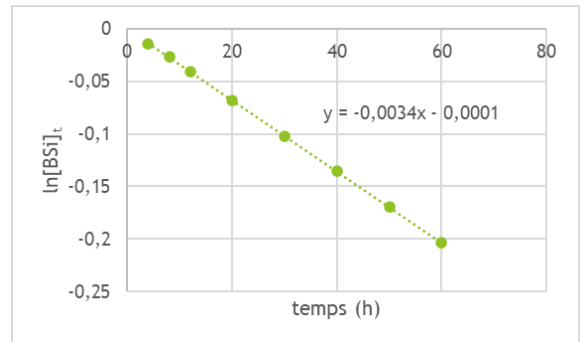
On voit donc que $[BSi]_t = [BSi]_0 - [DSi]_t$.

| | BSi | → | DSi |
|--------------|----------------------------|---|------------------|
| Etat initial | $[BSi]_0$ | | 0 |
| Temps t | $[BSi]_t = [BSi]_0 - x(t)$ | | $[DSi]_t = x(t)$ |

3) Si la réaction est d'ordre 1, $\ln[BSi]_t = -kt + \ln[BSi]_0$ (cf qu1). Le tracé de $\ln[BSi]_t = f(t)$ sera donc une droite de pente -k et d'ordonnée à l'origine $\ln[BSi]_0$. D'après la question 2, $[BSi]_t = [BSi]_0 - [DSi]_t$.

On trace donc $\ln([BSi]_0 - [DSi]_t) = f(t)$ avec $[BSi]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les points semblent alignés, et proches de la droite modèle d'équation $\ln[BSi]_t = -3,4 \cdot 10^{-3}t - 1 \cdot 10^{-4}$, ce qui valide donc la bonne adaptation des données expérimentales avec l'hypothèse d'un **ordre 1** par rapport à BSi.



On en déduit **k = -pente = 3,4 · 10⁻³ h⁻¹**.

4) On sait que $[BSi]_t = [BSi]_0 \exp(-kt)$, et on cherche $t_{3/4}$ tel que $[BSi]_{t_{3/4}} = 25\%$ de $[BSi]_0$ (il reste 25% de silice non dissoute).

$$\text{Donc } [BSi]_{t_{3/4}} = [BSi]_0 \exp(-kt_{3/4}) = 0,25 [BSi]_0 \Leftrightarrow t_{3/4} = -\frac{\ln(0,25)}{k} = 408 \text{ h}$$

5) Loi d'Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec : A le facteur préexponentiel, même unité que k ; E_a l'énergie d'activation de la réaction, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température en K.

6) Si k suit la loi d'Arrhenius, alors : $k_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$ et $k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$

$$\text{Donc } \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Leftrightarrow k_2 = k_1 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

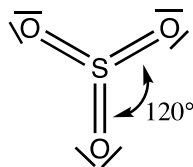
7) A.N : pour $T_1 = 60^\circ \text{C} = 333\text{K}$, $T_2 = 20^\circ \text{C} = 293\text{K}$, $k_1 = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, $E_a = 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, on trouve :

$$k_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

8) On a alors $t_{3/4,20^\circ \text{C}} = -\frac{\ln(0,25)}{k_2} = 7700 \text{ h}$. La réaction est donc bien plus lente à 20°C qu'à 60°C (environ 20 fois plus lente).

EXERCICE 2 : ETUDE DE COMPOSES FAISANT INTERVENIR L'ELEMENT SOUFRE

1) Le soufre et l'oxygène sont dans la colonne 16 du tableau périodique, ils ont donc 6 électrons de valence. Le soufre étant dans la troisième période, l'octet peut être dépassé.

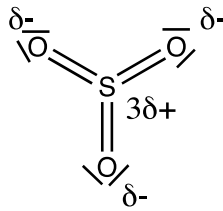


Trioxyde de soufre :

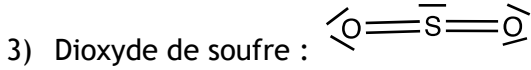
La notation VSEPR correspondant à la géométrie autour du soufre est AX_3 , donc une figure de répulsion et une géométrie trigonale plane (avec des angles de 120°).

2) Le soufre étant sous l'oxygène dans la 16^{ème} colonne du tableau périodique, S est moins électronégatif que O : les liaisons SO sont donc polaires.

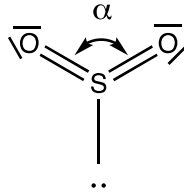
On a les charges partielles suivantes :



On constate alors que la somme des trois moments dipolaires des liaisons est égale au vecteur nul (ou encore que les barycentres des charges δ^+ et δ^- sont confondus) : le trioxyde de soufre est donc apolaire.

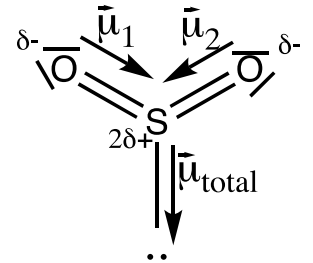


La notation VSEPR correspondant à la géométrie autour du soufre est AX_2E_1 , donc une figure de répulsion trigonale plane, et une géométrie coudée.

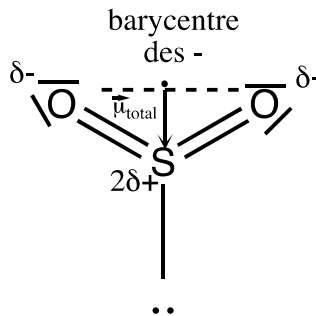


L'angle α entre les deux liaisons est d'environ 120° (figure de répulsion trigonale plane), mais légèrement inférieur car le doublet non liant est plus répulsif.

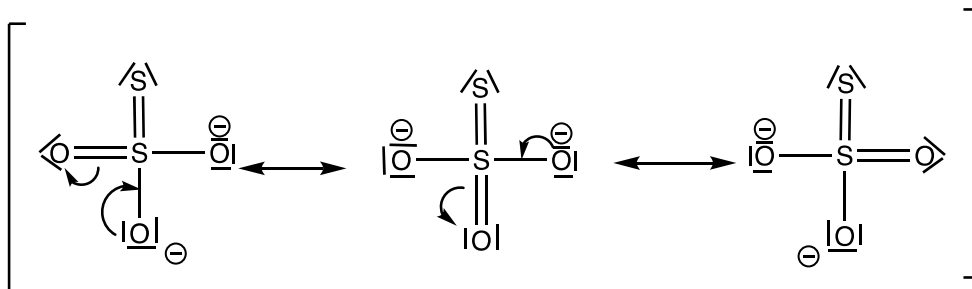
4) Plaçons les charges partielles. Les deux liaisons SO sont polarisées, et la somme des deux moments dipolaires n'est pas nulle : la molécule est donc polaire.



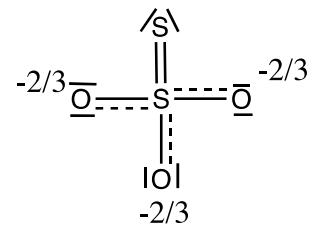
Remarque : on trouve le même résultat en cherchant le barycentre des charges + et - (le barycentre des charges + étant localisé sur le soufre) :



5) Représentons les formules mésomères les plus contributives de l'ion thiosulfate :

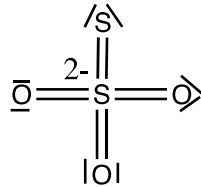


Les trois liaisons SO ont donc la même multiplicité (1,33) donc la même longueur.



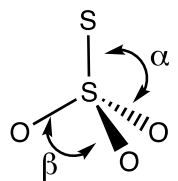
Remarque 1 : L'hybride de résonance peut être représenté de la façon suivante :

Remarque 2 : La formule mésomère suivante a une contribution moindre puisque c'est S, moins électronégatif, qui porte la charge négative.



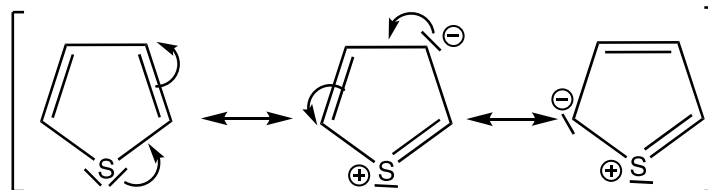
6) La longueur d'une liaison AB diminue quand la multiplicité de la liaison augmente. Etant de multiplicité inférieure à 2 (1,33), les liaisons SO de l'ion thiosulfate sont donc plus longue que les liaisons SO de SO₂ (qui sont de multiplicité 2).

7) Raisonnons sur l'hybride de résonance : la géométrie autour de l'atome de soufre central est notée AX₄, soit une figure de répulsion et une géométrie tétraédrique : Les angles α et β ont une valeur proche de 109,5° puisque la figure de répulsion est tétraédrique. Néanmoins, α est légèrement plus grand que 109,5° et β légèrement plus petit, car la liaison SS est double, et est donc plus répulsive.



En revanche, les trois liaisons SO sont identiques (voir question 5), donc les angles OSO sont tous identiques.

8) Le thiophène présente un système conjugué que l'on peut mettre en évidence dans les formules mésomères suivantes :



Remarque 1 : Pour écrire un grand nombre de formules mésomères, déplacer seulement deux doublets à la fois.

Remarque 2 : D'autres formules mésomères peuvent être écrites, mais elles sont beaucoup moins contributives à la représentation réelle car le carbone ne complète plus l'octet.

EXERCICE 3 : DISSOLUTION DU DIODE DANS L'EAU

1) On voit que (1) = (2) + (3), on en déduit que $K^{\circ}_1 = K^{\circ}_2 \times K^{\circ}_3 = 1,3 \times 10^{-3} \times 717 = 0,93$

$$\text{Démonstration : } K_1^0 = \frac{(a_{I_3^-})_{eq}}{(a_{I_2(s)})_{eq} \times (a_{I^-})_{eq}} = \frac{(a_{I_3^-})_{eq}}{(a_{I_2(s)})_{eq} \times (a_{I^-})_{eq}} \times \frac{(a_{I_2(aq)})_{eq}}{(a_{I_2(aq)})_{eq}} = \frac{(a_{I_3^-})_{eq}}{(a_{I_2(aq)})_{eq} \times (a_{I^-})_{eq}} \times \frac{(a_{I_2(aq)})_{eq}}{(a_{I_2(s)})_{eq}} = K_2^0 \times K_3^0$$

2) Le système est hétérogène, on fait un tableau d'avancement en moles :

$$(n_{I_2})_i = (m_{I_2})_i / M_{I_2} = 0,100 / 254 = 3,94 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(n_{I^-})_i = (C_{I^-})_i \times V = 0,10 \times 0,200 = 0,020 \text{ mol}$$

| | $I_{2(s)}$ | + | $I^-_{(aq)}$ | = | $I_3^-_{(aq)}$ |
|----|-------------------------------|---|-----------------|---|----------------|
| EI | $3,94 \times 10^{-4}$ | | 0,020 | | 0 |
| EF | $3,94 \times 10^{-4} - \xi_f$ | | $0,020 - \xi_f$ | | ξ_f |

Si l'état d'équilibre est atteint, alors on peut écrire : $Q_{r,eq} = K_1^0 = \frac{[I_3^-]_{eq}}{1 \times [I^-]_{eq}} = \frac{\xi_{eq}/V}{(0,020 - \xi_{eq})/V}$

$$\text{On a alors } \xi_{eq} = \frac{K_1^0 \times 0,020}{1 + K_1^0} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Or, $\xi_{max} = 3,94 \times 10^{-4} \text{ mol} < \xi_{eq}$, l'état d'équilibre n'est donc pas atteint, il y a rupture d'équilibre et tout le diiode solide est consommé. On en déduit que la solution n'est pas saturée.