

Devoir surveillé n°2

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Données pour l'ensemble du DS :

- Unité de masse atomique : $1 \text{ u} = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

I Etude d'un complexe de fer

I.1 Etude de l'élément fer

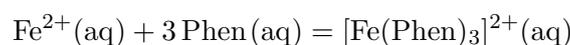
L'élément fer a pour numéro atomique 26. Ses isotopes stables ainsi que leurs caractéristiques principales sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Isotope	${}^{54}_{26}\text{Fe}$	${}^{56}_{26}\text{Fe}$	${}^{57}_{26}\text{Fe}$	${}^{58}_{26}\text{Fe}$
Abondance (%)	5,845	91,754	2,119	0,2824
m (u)	53,9396	55,9349	56,9354	57,9333

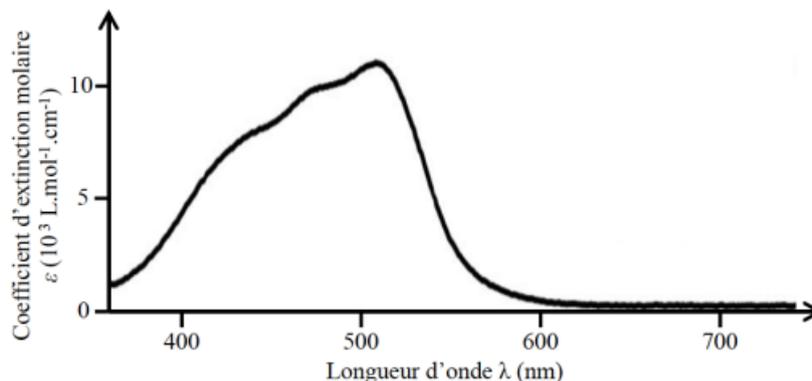
- I.1 Donner la composition nucléaire de chaque isotope du fer.
- I.2 Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental. Préciser les électrons de coeur et de valence.
- I.3 Représenter sur un diagramme énergétique les niveaux électroniques des sous-couches du fer (coeur et valence). Remplir le diagramme avec les électrons.
- I.4 Préciser la position du fer dans la classification périodique en le justifiant.
- I.5 Préciser les ions stables attendus du fer et le justifier. Donner les configurations électroniques des ions ainsi proposés.
- I.6 Déterminer la masse molaire moyenne du fer.
- I.7 Sachant que le rayonnement permettant d'ioniser le fer a une longueur d'onde de 156,9 nm, déterminer la valeur d'énergie du dernier niveau occupé du fer.

I.2 Etude de l'absorption du complexe

On s'intéresse au complexe de triphénantroline de fer II de formule $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$. Ce complexe sera noté C par la suite, il est de couleur orange. Sa formation à partir de phénantroline Phen est quantitative selon le bilan :



Son spectre d'absorbance est donné ci-dessous. On cherche à déterminer le coefficient d'absorption molaire de C. Pour cela, on réalise des solutions étalons et on mesure l'absorbance dans une cuve de 1 cm de long.

(a) Structure de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (b) Spectre d'absorption de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère S_o contenant $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions fer II auxquelles on ajoute une solution de phénantroline notée S_L à $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ selon le tableau ci-dessous. Toutes les solutions sont complétées par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL.

Solution	1	2	3	4	5	6
V_i (mL) de S_o	25,0	22,5	20	17,5	15,0	12,5
V_L (mL) de S_L	2	2	2	2	2	2
A_i	0,9	0,8	0,73	0,69	0,52	0,45

I.8 Indiquer les conditions d'applications de la loi de Beer-Lambert.

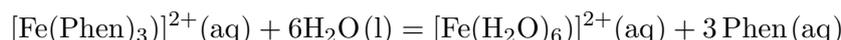
I.9 Proposer une longueur d'onde adaptée pour l'étude et justifier ce choix.

I.10 Déterminer la concentration initiale en complexe dans les solutions étalons.

I.11 Déterminer le coefficient d'absorption molaire du complexe C à la longueur d'onde d'étude et l'exprimer en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

I.3 Etude de la cinétique d'hydrolyse du complexe

La réaction étudiée est l'hydrolyse de ce complexe C, selon le bilan :



En fin de réaction, le complexe de fer obtenu, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, présente dans le visible des bandes mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul le complexe de départ C absorbe dans le visible. La cinétique de dégradation de ce complexe est suivie par spectroscopie d'absorption, en mesurant au cours du temps l'absorbance de la solution étudiée dans une cuve de 1,0 cm de longueur. Celle-ci est préparée en mélangeant 65 mL d'une solution de complexe C à une concentration de $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 5 mL de chlorure d'hydrogène ($\text{H}^+ ; \text{Cl}^-$) à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 30 ml d'eau distillée. On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude. La loi de vitesse de la réaction est de la forme :

$$v = k[\text{H}^+]^\alpha[\text{C}]^\beta$$

On enregistre les valeurs suivantes à 40°C :

t (min)	3	6	9	12	15	18	21	24
A	0,93	0,80	0,72	0,65	0,58	0,51	0,46	0,41

Et l'exploitation subséquente permet l'obtention des valeurs suivantes en fonction de la température :

T ($^\circ\text{C}$)	25	30	35	40
k_{app} (s^{-1})	$5,8 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$?

I.12 Déterminer la concentration initiale en complexe C et en ions H^+ , avant le début de la réaction mais après le mélange.

- I.13 Déterminer l'absorbance initiale attendue A_o .
- I.14 Au vu des conditions expérimentales choisies, simplifier la loi de vitesse en le justifiant. En déduire l'expression de la constante cinétique apparente de la réaction k_{app} .
- I.15 Établir l'équation donnant la concentration en complexe C en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.
- I.16 Montrer que :

$$\ln \left(\frac{A_o}{A} \right) = kt$$

- I.17 Modéliser les données expérimentales obtenues pour valider l'ordre 1 et déterminer la constante cinétique apparente de réaction exprimée en s^{-1} .
- I.18 Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

II Etude de molécules

II.1 Etude de composés phosphorés

Le phosphore est un élément situé sur la 15e colonne et à la 3e période.

- II.1 Déterminer la configuration électronique et le numéro atomique du phosphore.
- II.2 Déterminer les formes de Lewis de la phosphine PH_3 , de la triméthylphosphine PC_3H_9 et de l'oxyde de triméthylphosphine OPC_3H_9 .
- II.3 Préciser la géométrie de chacun des composés précédents.
- II.4 On étudie la phosphine PH_3 . L'angle entre la liaison PH et la verticale Oz, noté (PH,Oz) , mesure 57° . Le moment dipolaire de la phosphine vaut 0,57 D. La liaison PH mesure 142 pm.
- Déterminer le moment dipolaire de la liaison PH.
 - En déduire le pourcentage d'ionicté δ de la liaison PH.
 - Commenter cette valeur sachant que les électronégativités de l'hydrogène et du phosphore sont respectivement 2,2 et 2,19.

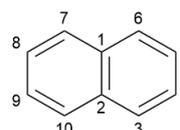
II.2 Etude du benzène

Le benzène est un hydrocarbure, de formule brute C_6H_6 . August Kekule von Stradonitz (1829 - 1896) a publié une structure cyclique du benzène en 1865. Sept ans plus tard, paraît sa théorie de « l'oscillation » du benzène entre deux formes mésomères. Pauling, inaugurant en 1930 la chimie quantique, fournira une base théorique solide à cette superbe intuition de Kékulé (Pierre Laszlo in Dictionnaire culturel des sciences, Editions du Regard, Seuil, Paris, 2001).

- II.5 Qu'est-ce qu'un hydrocarbure ?
- II.6 Représenter les deux formes mésomères de Kékulé du benzène et préciser celle qui est la plus représentative. Justifier.
- II.7 Représenter l'hybride de résonance associé.
- II.8 Expliquer en quoi le terme d'*oscillation* ne convient pas.
- II.9 Les six atomes de carbone forment un hexagone régulier de 146 pm de côté. Expliquez en quoi ces deux formules vous permettent d'interpréter qualitativement ces observations.

II.3 Etude du naphthalène

Le naphthalène possède une structure bicyclique représentée ci-contre, où les atomes de carbone ont été numérotés :



On donne les longueurs de certaines liaisons :

Liaison	1-2	1-6	5-6	4-5
l (pm)	141,0	142,5	136,1	142,1

- II.10 Déterminer deux formes mésomères limites sans séparation de charges, en plus de la forme proposée, qui participent aussi à la description de cette molécule.
- II.11 A l'aide de ces différentes représentations, interpréter les différences entre les longueurs de liaison.

II.4 Etude de la borazine

Le chauffage du diborane B_2H_6 , en présence d'ammoniac, fournit une molécule plane cyclique : la borazine $B_3N_3H_6$. Les atomes de bore et d'azote sont alternés dans le cycle. Ce composé peut-être considéré comme un analogue chimique au benzène.

- II.12 Proposer trois formules différentes pour la borazine, deux avec charges formelles et une sans charge formelle.
- II.13 La borazine est bien plus réactive que le benzène. Ce phénomène est généralement attribué à la nature plus localisée des électrons. Expliquer.

III Réaction du dibromure de cuivre

On considère la réaction du bromure de cuivre selon l'équation :



Cet équilibre se déroule dans un réacteur de volume constant $V = 1,0 \text{ L}$. On mesure la pression à l'équilibre dans le réacteur, P_{eq} , en fonction de la température T , et les résultats sont donnés dans le tableau suivant, dans les cas d'un excès de CuBr_2 :

T (K)	473	488	503	523
P_{eq} (mbar)	52,6	54,2	140,8	321,1

- III.1 Exprimer puis calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température $T = 200^\circ\text{C}$.
- III.2 On introduit une quantité de matière $n_1 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{CuBr}_2(\text{s})$ dans le réacteur. La température est maintenue constante à 200°C .
- Déterminer la composition et la pression à l'état final.
 - Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :
 - Ajout de CuBr_2 à T et P constantes.
 - Ajout de CuBr à T et P constantes.
 - Ajout de Br_2 à T et P constantes.
- III.3 On considère maintenant une quantité de matière initiale de CuBr_2 $n_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ dans les mêmes conditions.
- Déterminer la composition et la pression à l'état final.
 - Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :
 - Ajout de CuBr_2 à T et P constantes.
 - Ajout de CuBr à T et P constantes.
 - Ajout de Br_2 à T et P constantes.
- III.4 Préciser si la réaction est endothermique ou exothermique.
- III.5 On souhaite maintenant déterminer l'influence du volume du réacteur sur la pression mesurée à l'état final P_f , à température constante et à partir d'un état initial contenant n_o mol de CuBr_2 . Tracer le graphique $P_f = f(V)$ et préciser les coordonnées des éventuels points remarquables.

FIN DE L'ÉNONCÉ