

Devoir surveillé n°3

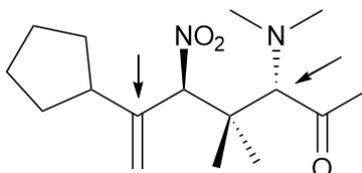
Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

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 : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I Etude d'une molécule

On étudie la molécule dont la représentation Cram-topologique est donnée ci-dessous :



I.1 Déterminer la formule brute de la molécule étudiée.

La formule brute est $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$.

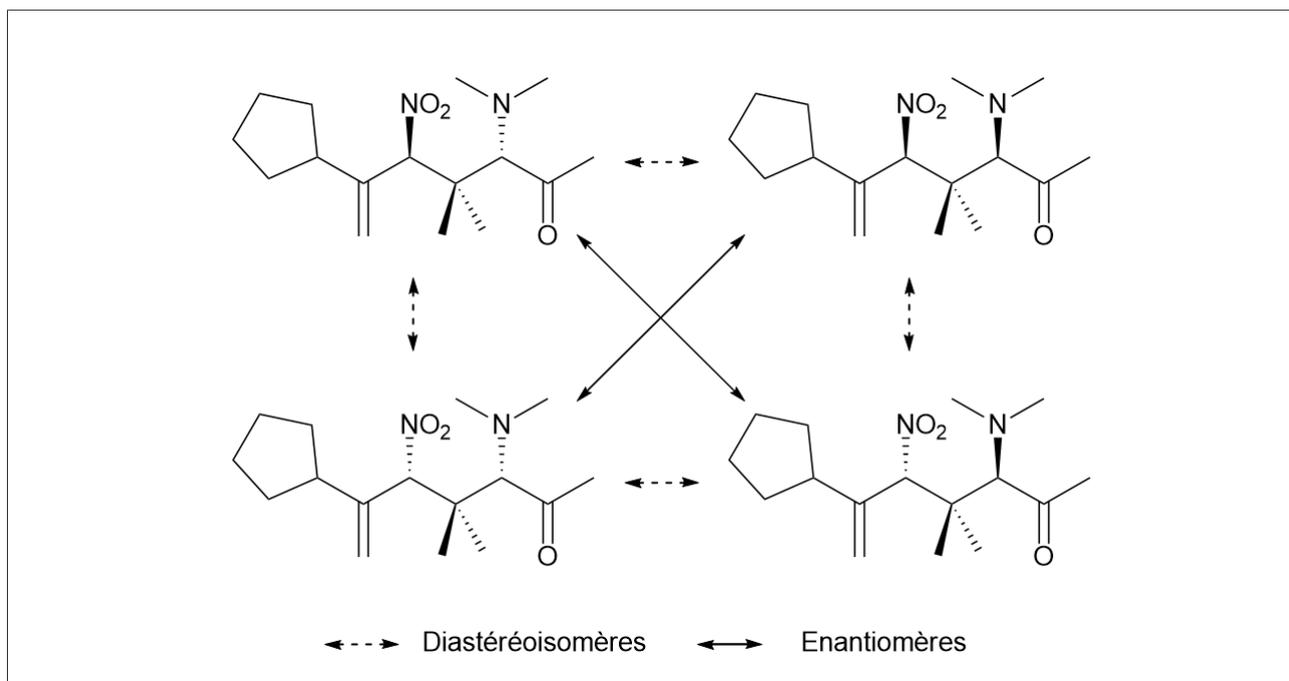
I.2 Identifier les fonctions chimiques et nommer la molécule selon les règles de la nomenclature officielle.

Il y a une fonction amine, une fonction nitro, une fonction cétone et une fonction alcène. Cette molécule se nomme 6-cyclopentyl-3-diméthylamino-4-diméthyl-5-nitrohept-5-énone.

I.3 Déterminer les configurations absolues des centres stéréogéniques de cette molécule.

La double liaison $\text{C}=\text{C}$ est symétrique donc elle n'est pas stéréogénique. Seuls les carbones 3 et 5 sont asymétriques. Pour le carbone 3, l'ordre de priorité est $\text{N} > \text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{H}$. Il est donc (S). Pour le carbone 5, l'ordre de priorité est $\text{N} > \text{C}_4 > \text{C}_6 > \text{H}$. Il est donc (R).

I.4 Représenter tous les stéréoisomères de cette molécule et préciser leur relation d'isomérisation.

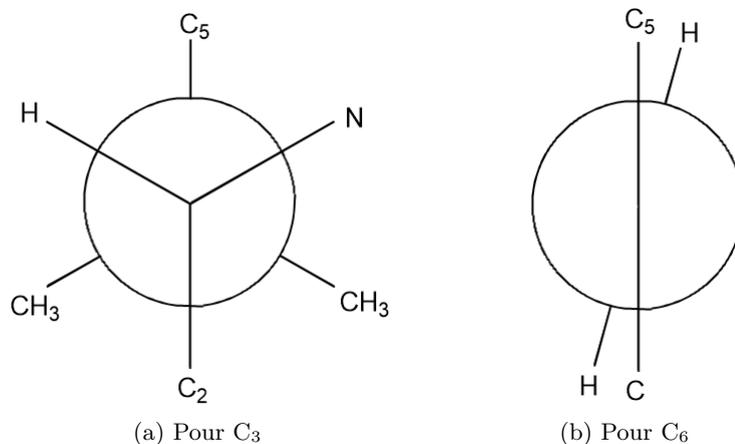


I.5 Déterminer la géométrie des deux atomes pointés d'une flèche sur la représentation.

Le carbone 3 est de type AX_4 et est donc tétraédrique. Le carbone 6 est de type AX_3 et est donc triangulaire plan.

I.6 Donner la représentation de Newman des deux liaisons indiquées par les flèches sur la représentation.

Les deux représentations de Newman sont :



II 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

II.1 Exprimer puis calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température $T = 200^\circ\text{C}$.

Il est indiqué pour les mesures que CuBr_2 est encore présent à la fin de l'évolution car il est en excès. Il s'agit donc d'un état d'équilibre et on peut donc appliquer la loi d'action des masses. On a donc :

$$\begin{aligned} K^o &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{a_{\text{Br}_2} a_{\text{CuBr}}^2}{a_{\text{CuBr}_2}^2} \\ &= \frac{P_{\text{Br}_2}}{P^o} \end{aligned}$$

Ainsi, d'après le tableau indiqué, on a pour 200°C :

$$K^o(200^\circ\text{C}) = 52,6 \times 10^{-3}$$

II.2 On introduit une quantité de matière $n_1 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{CuBr}_2(\text{s})$ dans le réacteur. La température est maintenue constante à 200°C .

a) Déterminer la composition et la pression à l'état final.

On suppose un état d'équilibre. La pression finale vaut alors 52,6 mbar d'après le tableau de valeurs. On peut en déduire la quantité de dibrome formé et donc l'avancement :

$$\xi_f = n_{\text{Br}_2} = \frac{P_f V}{RT} = \frac{52,6 \times 10^2 \times 1,0 \times 10^{-3}}{8,314 \times 473} = 1,34 \text{ mmol}$$

L'état final est donc le suivant :

Espèce	CuBr_2	CuBr	Br_2
n (mmol)	-0,68	2,68	1,34

On ne peut évidemment pas valider cet état final. L'hypothèse posée est donc fautive. On en déduit alors que l'état final n'est pas un état d'équilibre et que la réaction est quantitative. On a donc comme état final :

Espèce	CuBr_2	CuBr	Br_2
n (mmol)	0	2,0	1,0

On peut donc calculer la pression à l'état final :

$$P_f = \frac{n_{\text{Br}_2} RT}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 8,314 \times 473}{1,0 \times 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

b) Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :

i. Ajout de CuBr_2 à T et P constantes.

Le système était en rupture d'équilibre. L'ajout du réactif limitant va donc entraîner l'évolution en sens direct et selon la quantité ajoutée, le système peut aboutir à une nouvelle rupture d'équilibre ou à un état d'équilibre.

ii. Ajout de CuBr à T et P constantes.

Le système est en rupture d'équilibre. Ajouter un produit ne change rien.

iii. Ajout de Br_2 à T et P constantes.

Le système est en rupture d'équilibre. Ajouter un produit ne change rien.

II.3 On considère maintenant une quantité de matière initiale de CuBr_2 $n_2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol dans les mêmes conditions.

a) Déterminer la composition et la pression à l'état final.

On propose la même résolution que précédemment en considérant d'abord l'état final comme un état d'équilibre. On aurait alors la composition à l'état d'équilibre :

Espèce	CuBr ₂	CuBr	Br ₂
n (mmol)	7,32	2,68	1,34

Cette fois-ci l'état final est cohérent, on peut le valider. La pression à l'état final est donc la pression d'équilibre :

$$P_f = 52,6 \text{ mbar}$$

b) Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :

i. Ajout de CuBr₂ à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution.

ii. Ajout de CuBr à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution.

iii. Ajout de Br₂ à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un produit gazeux augmente le quotient de réaction. Celui-ci devient donc plus grand que la constante d'équilibre. Il y a donc évolution en sens indirect.

II.4 Préciser si la réaction est endothermique ou exothermique.

On constate que la pression finale augmente avec la température. Or on a montré que la constante d'équilibre est proportionnelle à la pression d'équilibre. Donc la constante de réaction est une fonction croissante de la température donc la réaction est endothermique.

II.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 CuBr₂. Tracer le graphique $P_f = f(V)$ et préciser les coordonnées des éventuels points remarquables.

Pour un excès de CuBr₂, l'état final sera un état d'équilibre donc la pression sera constante telle que :

$$P_f = K^o P^o$$

Si CuBr₂ est en défaut, il y a rupture d'équilibre, la réaction est donc totale. Donc on trouvera :

$$n_{\text{Br}_2} = \xi_{\text{max}} = \frac{n_o}{2}$$

Donc :

$$P_f = \frac{n_{\text{Br}_2} RT}{V} = \frac{n_o RT}{2V}$$

La limite de défaut/excès de CuBr₂ est trouvée lorsque la quantité introduite permet tout juste d'atteindre l'état d'équilibre. Autrement dit on vérifie les deux conditions :

$$n_{f, \text{CuBr}_2} = 0 \text{ mol} \quad \text{et} \quad K^o = \frac{P_f}{P^o}$$

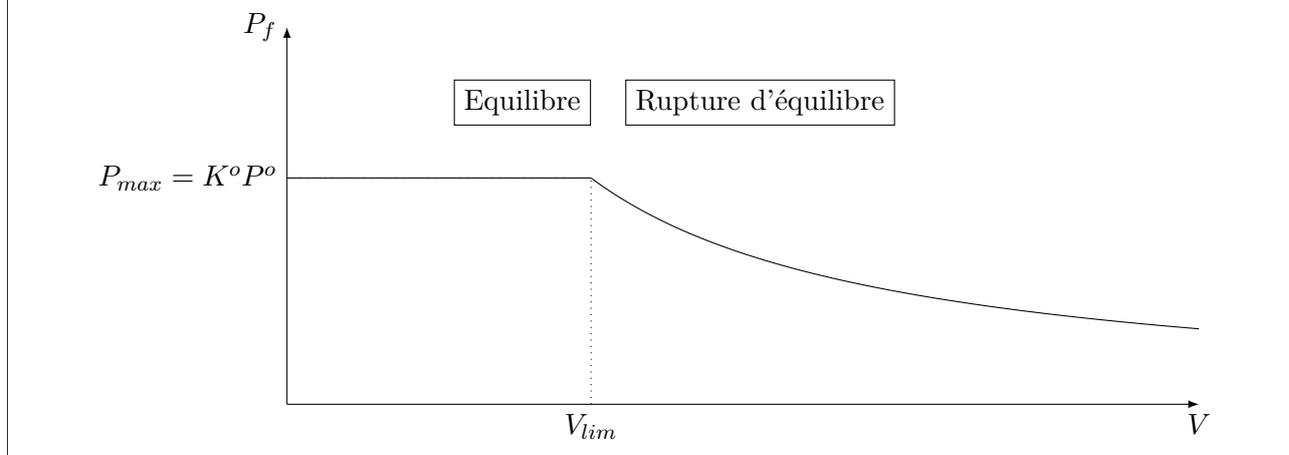
On en déduit alors l'égalité d'après les raisonnements précédents :

$$K^o P^o = \frac{n_o RT}{2V_{\text{lim}}}$$

Il ne reste qu'à isoler V_{lim} et on trouve :

$$V_{lim} = \frac{n_o RT}{2K^o P^o}$$

On peut donc tracer le graphique :



III Etude du silanol

III.1 Etude du silicium

Le silicium a pour numéro atomique $Z = 14$. Il possède trois isotopes stables dont l'abondance et la masse isotopique est donnée ci-dessous :

Isotope	$^{28}_{14}\text{Si}$	$^{29}_{14}\text{Si}$	$^{30}_{14}\text{Si}$
Abondance (%)	92,223	4,685	3,092
m (u.a.)	27,9769	28,9764	29,9737

III.1 Rappeler la définition d'un isotope.

Deux isotopes sont deux entités de même numéro atomique mais de nombre de masse différent.

III.2 Donner la composition nucléaire de chaque isotope cité du silicium.

Il y a 14 protons pour chaque isotope, et par ordre croissant, 14, 15 et 16 neutrons.

III.3 Déterminer la masse molaire moyenne du silicium.

On applique la formule (en prenant garde à la conversion) :

$$\begin{aligned} M_{Si} &= M_{28}\%_{28} + M_{29}\%_{29} + M_{30}\%_{30} \\ &= \mathcal{N}_A(m_{28}\%_{28} + m_{29}\%_{29} + m_{30}\%_{30}) \\ &= 28,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

III.4 Donner la configuration électronique du silicium.

La configuration électronique du silicium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

III.5 Donner, en la justifiant, sa position dans la classification périodique. Indiquer l'atome en tête de la colonne.

Le silicium est dans la 3e période de la CP car sa dernière couche de valence est $n=3$. Sa dernière sous-couche en cours de remplissage est une p avec 2 électrons, il est donc dans la 2e colonne du bloc p, soit la 14e colonne de la CP. Il s'agit de la colonne du carbone.

III.6 La dernière sous-couche de valence a pour énergie $E = -8,15169 \text{ eV}$. En déduire la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique permettant d'ioniser le silicium.

On a par définition :

$$E_I = E_\infty - E_{3p} = -E_{3p}$$

On a d'après la formule de Planck, on a :

$$E_I = \frac{hc}{\lambda}$$

On en déduit :

$$\lambda = \frac{hc}{-E_{3p}} = 152,1 \text{ nm}$$

III.2 Etude cinétique de la réaction

On étudie la condensation du silanol dont le bilan est donné ci-dessous :



On donne les résultats de l'étude cinétique effectuée à 25°C et à 50°C.

Temps (min)	0	1	2	3	5	7	10
[SiOH] (mol · L ⁻¹) à 25°C	3,00	2,20	1,73	1,43	1,06	0,940	0,640
[SiOH] (mol · L ⁻¹) à 50°C	3,00	0,600	0,730	0,230	0,140	0,104	0,0740

III.7 Donner la loi de vitesse de la réaction.

La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[\text{SiOH}]^m$$

où m est l'ordre partiel associé au silanol.

III.8 Etablir l'expression de [SiOH] en fonction du temps en supposant un ordre partiel 2.

On a par définition de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{SiOH}]}{dt}$$

On a donc avec la loi de vitesse :

$$k[\text{SiOH}]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{SiOH}]}{dt}$$

L'équation se réécrit :

$$\frac{d[\text{SiOH}]}{[\text{SiOH}]^2} = -2k dt$$

On intègre ainsi entre t=0 et t quelconques correspondants aux concentrations respectives [SiOH]_o et [SiOH]_t :

$$\int_{[\text{SiOH}]_o}^{[\text{SiOH}]_t} \frac{d[\text{SiOH}]}{[\text{SiOH}]^2} = -2k \int_0^t dt$$

On obtient finalement :

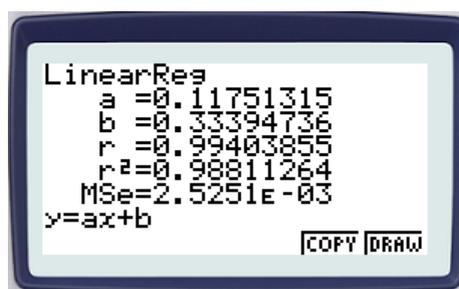
$$\frac{1}{[\text{SiOH}]_t} = \frac{1}{[\text{SiOH}]_o} + 2kt$$

III.9 Montrer que les données sont compatibles avec un ordre partiel 2 et déterminer la constante de la réaction à chaque température.

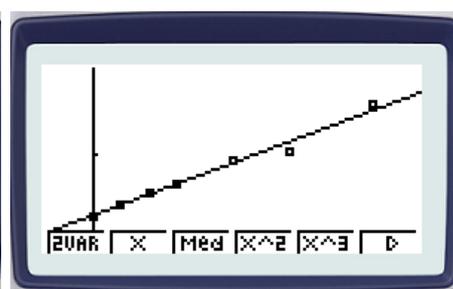
On calcule une ligne $\frac{1}{[\text{SiOH}]}$ pour chaque température.

Temps (min)	0	1	2	3	5	7	10
$[\text{SiOH}]$ (mol · L ⁻¹) à 25°C	3,00	2,20	1,73	1,43	1,06	0,940	0,640
$\frac{1}{[\text{SiOH}]}$ à 25°C	0,333	0,455	0,578	0,699	0,943	1,06	1,56
$[\text{SiOH}]$ (mol · L ⁻¹) à 50°C	3,00	0,600	0,730	0,230	0,140	0,104	0,0740
$\frac{1}{[\text{SiOH}]}$ à 50°C	0,333	1,67	1,37	4,35	7,14	9,62	13,5

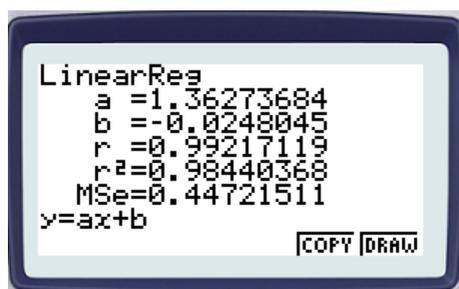
On effectue alors pour chaque température la régression linéaire $\frac{1}{[\text{SiOH}]} = f(t)$:



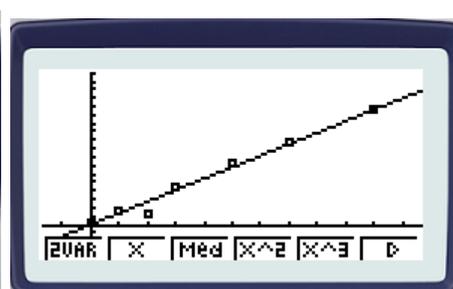
(c) Regression linéaire à 25°C



(d) Tracé à 25°C



(e) Regression linéaire à 50°C



(f) Tracé à 50°C

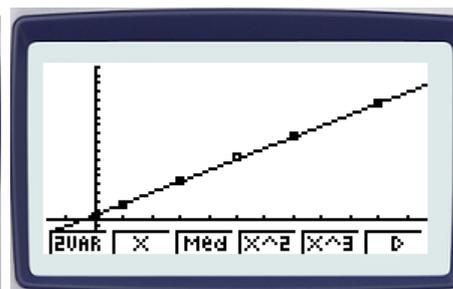
Au vu de l'accord entre les points expérimentaux et la droite modèle, ainsi que la valeur du coefficient de corrélation, on valide la régression linéaire à 25°C. On en déduit :

$$k_1 = 0,0588 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 9,79 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour celle à 50°C, on constate qu'un point ($t = 2\text{min}$) est clairement en dehors de la droite de régression. On le supprime et on trace à nouveau la régression linéaire



(g) Regression linéaire à 50°C



(h) Tracé à 50°C

Dans ce deuxième cas on peut valider également la régression linéaire pour les mêmes raisons que précédemment. On en déduit :

$$k_2 = 0,660 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0,0110 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

III.10 En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

On rappelle la loi d'Arrhénius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On peut l'appliquer pour les deux températures :

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{et} \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

On en déduit alors :

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 77,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

FIN DE L'ÉNONCÉ