

Devoir surveillé n°4

Correction

Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

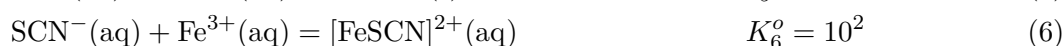
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masse molaire du sulfure de plomb : $M_{\text{PbS}} = 239,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Erreurs de volume sur des instruments de verrerie :

Instrument	Pipette jaugée (20 mL)	Eprouvette graduée (20 mL)
Erreur (mL)	0,03	0,5
Instrument	Burette (25 mL)	Fiole jaugée (20 mL)
Erreur (mL)	0,05	0,05

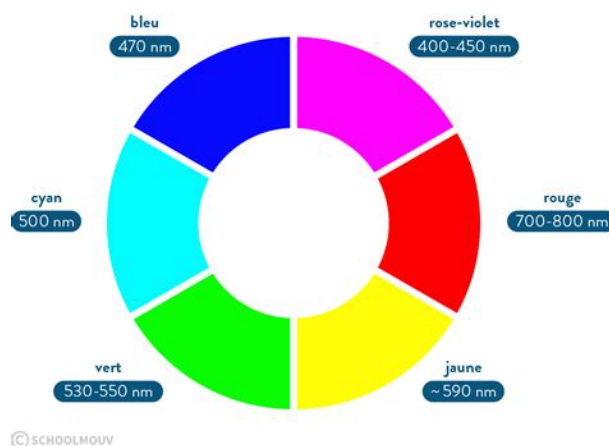
- Quelques réactions :



- Couleur de différentes espèces :

Espèce	Couleur	Espèce	Couleur
$\text{AgCl}(\text{s})$	Solide Blanc	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$	Solide brun rouge
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	Soluté jaune	$\text{AgSCN}(\text{s})$	Solide Blanc
$[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$	Complexe rouge sang	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	Incolore

- La fonction `bisect` du module `scipy.optimize` s'écrit avec trois arguments `bisect(f,a,b)` et renvoie la valeur de `x` contenu dans l'intervalle `[a;b]` tel que `f(x) = 0`. Il s'agit donc d'une résolution numérique d'équation. `f` est une fonction, `a` et `b` deux flottants.



Etoile représentant les couleurs complémentaires

I Titrages d'ions chlorures par méthode directe et indirecte

On souhaite titrer la concentration en ion chlorure d'un sérum physiologique utilisé à des fins pharmaceutiques. La valeur indiquée par le constructeur est de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le sérum est constitué d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

I.1 Méthode directe

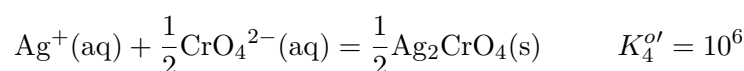
On met en oeuvre le protocole suivant : *Prélever 20 mL de la solution à titrer. Ajouter quelques gouttes de solution de K_2CrO_4 à $140 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Titrer par la solution de nitrate d'argent à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent mesuré est de 10,3 mL.*

I.1 Préciser la réaction de titrage et justifier qu'elle soit adaptée.

La réaction de titrage est la réaction (3). Elle est quantitative et unique. Si elle est de plus rapide (on ne peut pas le savoir en amont), alors elle sera adaptée.

I.2 Expliciter précisément comment le volume équivalent a pu être déterminé.

Avant l'équivalence, la solution est légèrement jaune en raison des ions CrO_4^{2-} . Ceux-ci ne réagissent pas avant l'équivalence en raison de la constante thermodynamique de la réaction suivante :



En effet, cette constante est plus petite que celle de la réaction de titrage. Ainsi, la solution est d'abord jaune avant de voir l'apparition d'un précipité à l'équivalence.

I.3 En déduire la concentration en ion chlorure de la solution associée à une évaluation de l'incertitude. Conclure sur la validité de la solution.

On peut donc écrire à l'équivalence :

$$n_{Cl^-} = n_{Ag^+}$$

On en déduit :

$$[Cl^-] = \frac{C_T V_E}{V_p} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 10,3}{20} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calcul d'incertitudes de type B :

On estime :

$$dV_E = 0,05 \text{ mL}$$

$$dV_p = 0,03 \text{ mL}$$

$$dC_T = 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer les incertitudes types associées :

$$u_{V_E} = \frac{dV_E}{\sqrt{3}} = 2,887 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{V_p} = \frac{dV_p}{\sqrt{3}} = 1,732 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{C_T} = \frac{dC_T}{\sqrt{3}} = 2,887 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On propage et on obtient l'incertitude relative :

$$\frac{u_{[\text{Cl}^-]}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_p}}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_T}}{C_T}\right)^2} = 1,4689 \cdot 10^{-2}$$

On a donc l'incertitude :

$$u_{[\text{Cl}^-]} = 1,5129 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit :

$$u'_{[\text{Cl}^-]} = 2u_{[\text{Cl}^-]} = 3,0259 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc finalement formuler le résultat :

$$[\text{Cl}^-] = 1,03 \pm 0,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

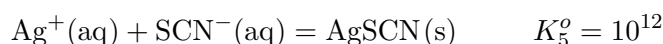
Le test ne permet donc pas de remettre en cause la validité de la solution.

I.2 Méthode indirecte

On met en oeuvre le protocole suivant : *Introduire 50 ml de la solution de chlorure à analyser avec 50 ml de la solution de AgNO_3 à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Agiter quelques minutes. Verser ensuite dans la solution 5,0 ml d'acide nitrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques gouttes d'alun de fer III (solution de NH_4^+ , Fe^{3+} , SO_4^{2-}). Titrer par la solution de KSCN à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tout en agitant. L'expérience a été répétée dix fois et les volumes équivalents suivants ont été obtenus (en mL) : 9,8 ; 9,8 ; 9,6 ; 10,4 ; 10,3 ; 9,7 ; 9,9 ; 9,6 ; 9,5.*

I.4 Préciser la réaction de titrage et justifier qu'elle soit adaptée.

La réaction de titrage est :



Cette réaction est quantitative, unique et espérons rapide, même si aucun argument ne peut être avancé.

I.5 Expliciter précisément comment le volume équivalent a pu être déterminé.

Avant l'équivalence, il y a du AgCl en raison de la réaction support de titrage, qui est un solide blanc et du Ag^+ en excès. Il y a également du Fe^{2+} . La solution est donc incolore avec un précipité blanc. Les ions Fe^{3+} ne réagissent pas avant l'équivalence car la réaction 6 est moins favorisée que la réaction de titrage. Un complexe rouge sans apparait seulement au moment de l'équivalence.

I.6 En déduire la concentration en ion chlorure de la solution associée à une évaluation de l'incertitude. Conclure sur la validité de la solution.

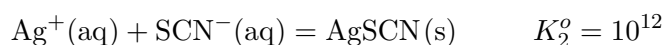
Il s'agit d'un titrage indirect. Les ions chlorure réagissent avec un excès d'ion argent selon :



On a alors :

$$\underbrace{n_{\text{Ag}^+, \text{tot}}}_{\text{Argent introduit}} = \underbrace{n_{\text{Cl}^-}}_{\text{Argent ayant réagi}} + \underbrace{n_{\text{Ag}^+, f}}_{\text{Argent en excès}}$$

On titre alors la quantité d'ion argent en excès par la réaction :



L'équivalence est détectée par la formation du complexe thiocyanatofer III selon :



On a à l'équivalence :

$$n_{\text{Ag}^+, f} = n_{\text{SCN}^-}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cl}^-} &= n_{\text{Ag}^+, \text{tot}} - n_{\text{Ag}^+, f} \\ &= n_{\text{Ag}^+, \text{tot}} - n_{\text{SCN}^-} \\ &= [\text{Ag}^+]V_1 - [\text{SCN}^-]V_E \end{aligned}$$

On a donc finalement :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{[\text{Ag}^+]V_1 - [\text{SCN}^-]V_E}{V_p}$$

On calcule la valeur de concentration pour chacune des expériences et on en détermine la moyenne et l'écart type :

$$\begin{aligned} \overline{[\text{Cl}^-]} &= 1,01556 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \sigma &= 3,1269 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit l'incertitude de type A :

$$u = 2 \times \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = 1,97765 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

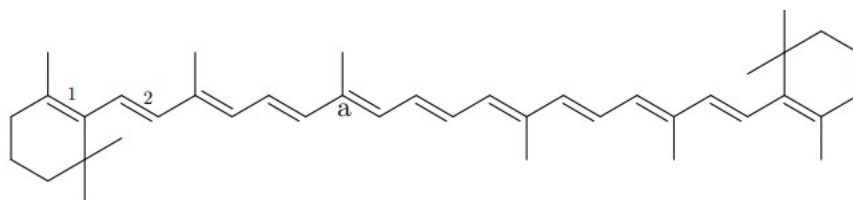
$$[\text{Cl}^-] = (1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur est cohérente avec la valeur indiquée.

II A propos du β -carotène

Adapté de ENSTIM 2010

Le β -carotène est un terpène qui se trouve dans certains fruits et végétaux comme la carotte, mais aussi dans le poivron, les épinards, les abricots, etc... Le taux record est détenu par la spiruline, une algue verte riche en protéines, qui contient 10 à 15 fois plus de β -carotène que la carotte. Le carotène joue un rôle dans la photosynthèse en transmettant l'énergie qu'il a absorbée à la chlorophylle. À l'automne, la chlorophylle contenue dans les feuilles des arbres est l'un des premiers éléments à se dégrader. Il ne reste alors que les carotènes et autres caroténoïdes, ce qui explique la couleur rouge des feuilles, phénomène particulièrement visible chez les érables et les chênes rouges d'Amérique. La molécule de β -carotène contient 40 atomes de carbones liés sous la forme d'une chaîne constituée de huit unités isopréniques, avec une série de onze doubles liaisons conjuguées. Elle peut absorber une lumière bleu-indigo et donc apparaître orange comme dans la carotte.

Le β -carotène

II.1 Étude de la structure du β -carotène

II.1 Déterminer la formule brute du β -carotène.

On sait que la formule est du type $C_{40}H_n$. On voit sur la structure qu'il y a $N = 13$ insaturations et cycles. On a donc d'après la formule des insaturations et cycles :

$$N = \frac{2 \times n_C - n + 2}{2}$$

On en déduit :

$$n = 2n_C - 2N + 2 = 80 - 26 + 2 = 56$$

La formule brute est donc $C_{40}H_{56}$.

II.2 La molécule de β -carotène est-elle chirale ?

Cette molécule étant superposable à son image dans un miroir, elle n'est pas chirale.

II.3 En utilisant la théorie VSEPR donner l'environnement géométrique autour du carbone noté « a » sur le schéma ci-dessus.

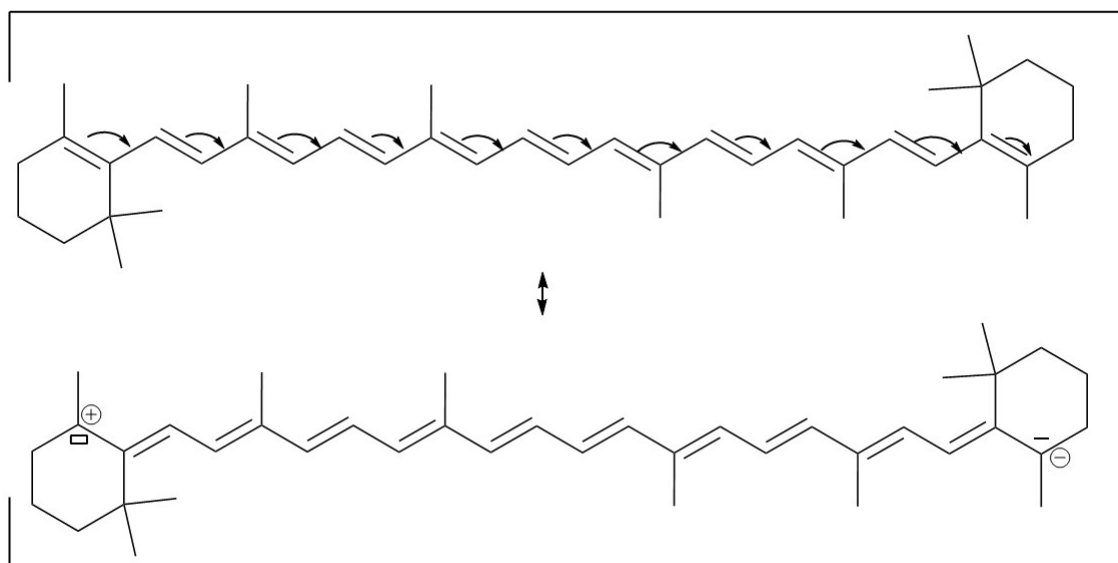
Le carbone a est du type AX_3 et donc sa géométrie est triangulaire plane.

II.4 Donner la configuration des doubles liaisons numérotées 1 et 2 sur le schéma précédent.

La 1 est (Z) et la 2 est (E).

II.5 Écrire une formule mésomère avec séparation de charges montrant la forte délocalisation des doubles liaisons de la molécule.

On peut imaginer par exemple :



II.6 Justifier que le β -carotène soit coloré.

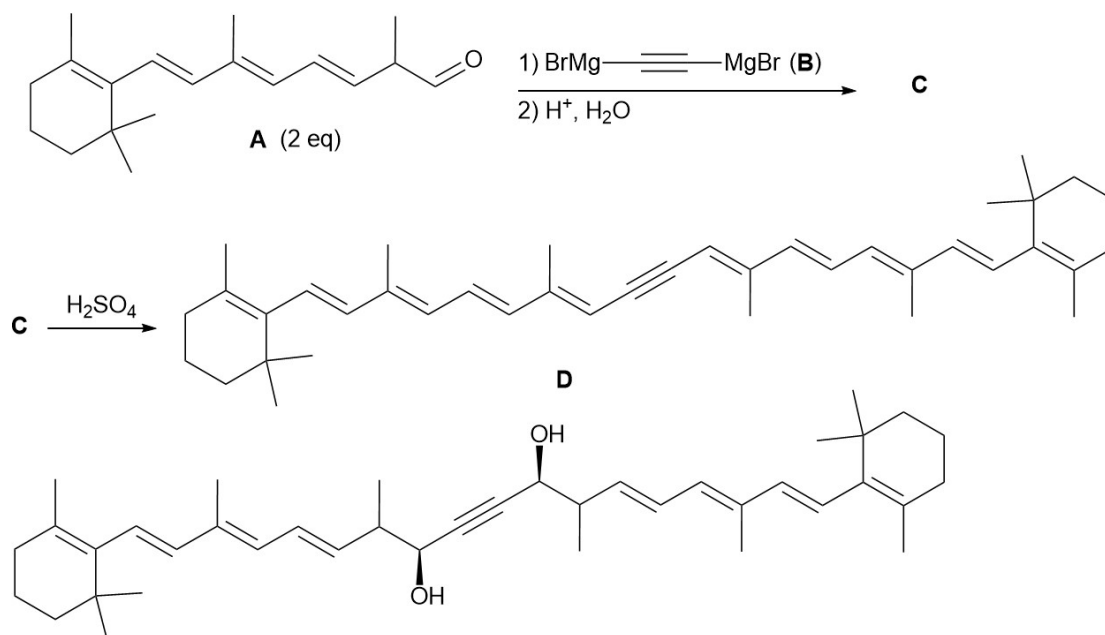
Il s'agit d'une molécule possédant un système conjugué très étendu. Cela a pour effet de rapprocher en énergie ses niveaux électroniques. La transition entre le dernier occupé et le premier vacant est alors peu énergétique. La lumière visible peut donc déclencher cette transition, ce qui entraîne un phénomène d'absorption photonique et donc la molécule est colorée.

II.7 Comment évoluerait la couleur du β -carotène si la molécule comportait une chaîne centrale plus courte ?

Le système conjugué serait alors plus petit. La transition énergétique entre le dernier niveau occupé et le premier vacant serait alors plus grande. Et donc la longueur d'onde des photons absorbés serait plus petite. Il apparaîtrait alors vert d'après l'étoile des couleurs.

II.2 Synthèse du β -carotène

La première synthèse totale du β -carotène date de 1950 (Karren, Eugster). F. Hoffman pour les laboratoires « Roche » propose une synthèse industrielle basée sur une synthèse magnésienne. La séquence est donnée ci-dessous :



Le β -carotène est obtenu à partir de **D** en quelques étapes non décrites ici.

II.8 Proposer une synthèse de l'organomagnésien **B** à partir de l'éthyne et de réactifs inorganiques ou organiques comportant un carbone au maximum. Préciser les conditions expérimentales ainsi que les précautions.

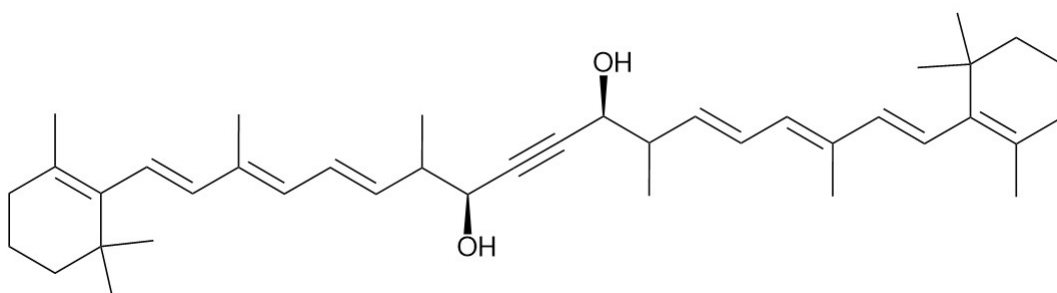
On propose le schéma suivant :



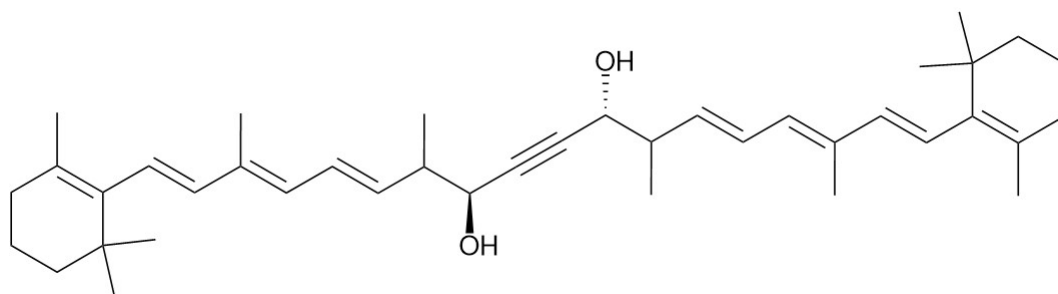
Il faut donc placer le bromure de méthylmagnésium en large excès. De plus, la synthèse doit être réalisée à l'abri de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'oxygène. On utilise donc une verrerie sèche, un solvant anhydre et une garde à CaCl_2 en haut du montage à reflux.

II.9 **C** est un mélange de plusieurs isomères. Les identifier, préciser leur relation, leur proportion relative attendue et proposer un mécanisme pour leur formation. Il sera possible d'utiliser des notations claires afin de simplifier les écritures.

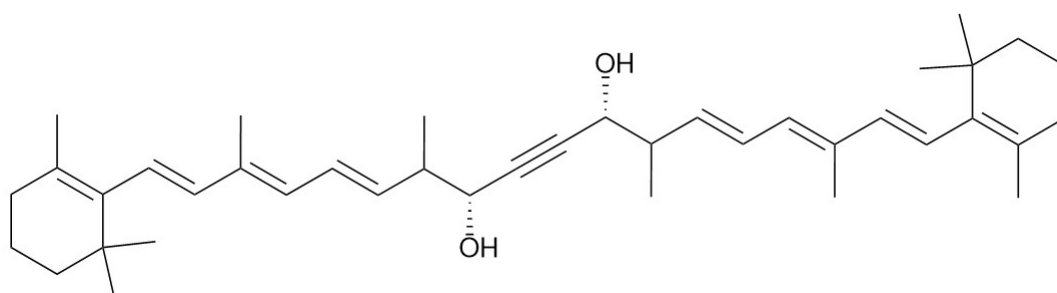
Les isomères possibles de C sont :



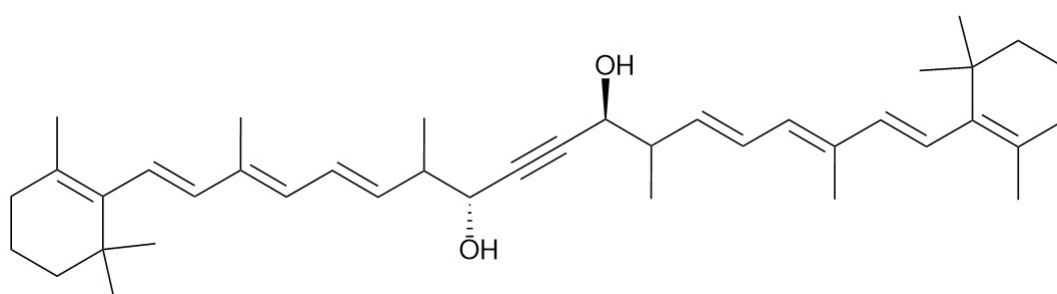
(a)



(b)



(c)



(d)

Le mécanisme est celui de l'addition d'un organomagnésien sur un aldéhyde, il est dans le cours. On observe que les propositions b et d sont la même molécule. Il s'agit d'un composé méso. a et c sont énantiomères. Les couples a/b et c/b sont diastéréoisomères. Quant aux proportions, on commence par un raisonnement purement statistique, sans considération stérique. On attend chaque molécule avec une proportion de 1/4. Mais puisque b et d sont la même molécule, on a :

$$\%_{b/d} = 2\%_a = 2\%_c$$

Maintenant considérons les gênes stériques éventuelles. a et c sont obtenus dans rigoureusement

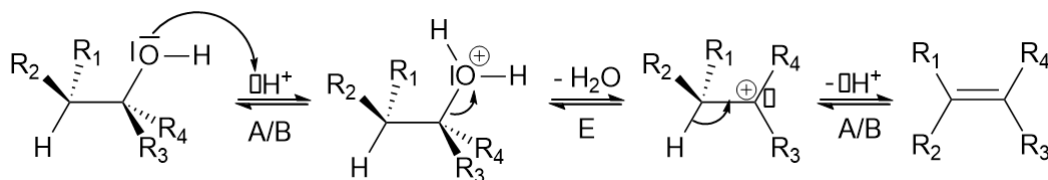
les mêmes proportions car les gênes stériques seront identiques, ils sont énantiomères. Pour le ratio b/d, il faut considérer la création du 1er alcool. Supposons que celui-ci soit vers l'avant. Alors l'addition de la 2e molécule de **A** se fera préférentiellement par l'arrière, donc l'alcool nouvellement formé sera envoyé vers l'avant. On a donc :

$$\frac{\%_a + \%_c}{\%_{b/d}} > 1$$

Mais on attend une différence très légère car la gêne stérique resterait peu important au vu de la distance entre les 2 alcools.

II.10 **D** est obtenu à partir de **C** par action de l'acide sulfurique concentré. Il se produit alors deux fois la même réaction pour faire réagir chacun des deux alcools. Proposer un mécanisme pour expliquer cet équilibre chimique. Ce mécanisme devra justifier l'utilisation d'un milieu acide et proposer l'existence d'un intermédiaire réactionnel de type carbocation.

On propose le mécanisme suivant :



Il se produit deux fois de façon similaire.

II.11 Justifier l'intérêt d'utiliser l'acide sulfurique concentré (96%) pour cette étape.

Il faut utiliser un acide concentré pour permettre de protoner l'alcool lors de la 1ère étape (réaction de constante environ $10^{-4} - 10^{-2}$). De plus, il faut introduire peu d'eau, produit de la réaction, dans le milieu réactionnel pour éviter de déplacer l'équilibre dans le sens indirect.

II.12 Justifier que **D** puisse être obtenu quelque soit l'isomère de **C** qui réagit.

Lors du mécanisme, le carbocation formé fait perdre l'information stéréochimique associée à l'isomérisation de **C**. Ainsi, celle-ci ne change rien sur la structure de **D**. On parle de synthèse *stéréoconvergente*.

II.3 Étude des propriétés anti-oxydantes du β -carotène

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation des radicaux libres dans le corps est connue pour être une source du vieillissement et peut contribuer à la formation de cancer. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène. L'un des mécanismes proposé est le suivant, AH représente le β -carotène :

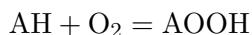


On considère une réaction en solution aqueuse donc toutes les espèces sont considérées comme des solutés. Les constantes cinétiques des étapes élémentaires suivent la loi d'Arrhénius et les paramètres sont donnés ci-après :

	Facteur préexponentiel ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
k_1	$8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^5$
k_2	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
k_3	$7 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$
k_4	$2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^4$

II.13 Préciser la nature de ce mécanisme et indiquer l'équation bilan associée.

Il s'agit d'un mécanisme en chaîne. L'équation bilan correspond aux étapes de propagation et s'écrit donc :



II.14 Expliciter ce qu'est l'Approximation des Etats Quasi Stationnaire. Justifier qu'on ne puisse l'appliquer qu'à deux intermédiaires réactionnels et indiquer les deux relations que l'on peut obtenir.

L'AEQS peut s'appliquer à des intermédiaires réactionnels difficilement formés et rapidement consommés, après une courte durée initiale. Il y a trois intermédiaires réactionnels : $\text{A}\cdot$, $\text{AO}_2\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$. Comme ce dernier n'est jamais consommé, il ne peut pas vérifier cette approximation. On peut donc appliquer l'AEQS à $\text{A}\cdot$ et à $\text{AO}_2\cdot$ par exemple. On obtient alors :

$$\frac{d[\text{A}\cdot]}{dt} \simeq 0$$

$$\frac{d[\text{AO}_2\cdot]}{dt} \simeq 0$$

II.15 En déduire l'expression de la concentration des intermédiaires réactionnels $\text{A}\cdot$ et $\text{AO}_2\cdot$.

On peut alors écrire :

$$\frac{d[\text{A}\cdot]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \simeq 0$$

Et :

$$\frac{d[\text{AO}_2\cdot]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \simeq 0$$

On a donc en additionnant les deux relations :

$$v_1 - 2v_4 = 0$$

Et donc :

$$k_1[\text{AH}][\text{O}_2] - 2k_4[\text{AO}_2\cdot]^2 = 0$$

Finalement :

$$[\text{AO}_2\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}[\text{AH}][\text{O}_2]}$$

Avec la 2e relation :

$$k_1[\text{AH}][\text{O}_2] - k_2[\text{A}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{AH}][\text{AO}_2\cdot] = 0$$

Donc :

$$[\text{A}\cdot] = \frac{k_1}{k_2}[\text{AH}] + \frac{k_3}{k_2} \frac{[\text{AH}][\text{AO}_2\cdot]}{[\text{O}_2]} = \frac{k_1}{k_2}[\text{AH}] + \frac{k_3}{k_2} \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \frac{[\text{AH}]^{3/2}}{\sqrt{[\text{O}_2]}}$$

II.16 En déduire la loi de vitesse globale de la réaction. Identifier les ordres éventuels et la constante cinétique globale.

On peut écrire :

$$v = \frac{d[\text{AOO}_2\text{H}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2\cdot] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{AH}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}$$

La constante cinétique globale est donc :

$$k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

Les ordres partiels en AH et O₂ valent respectivement 3/2 et 1/2.

II.17 En déduire la valeur du facteur préexponentiel et l'énergie d'activation de la réaction.

On applique la loi d'Arrhénius à chacune des constantes cinétiques et on obtient :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} e^{-\frac{2E_{a3} + Ea_1 - Ea_4}{2RT}}$$

Cette égalité est vraie pour toute température. En particulier pour la limite $T \rightarrow +\infty$:

$$A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} = 7 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{13}}{2 \times 2 \cdot 10^1}} = 7\sqrt{2} \cdot 10^{11} = 9,8 \cdot 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On a également :

$$E_a = \frac{2E_{a3} + Ea_1 - Ea_4}{2} = \frac{2 \times 3 \cdot 10^4 + 2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^4}{2} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II.18 Des études ont montré que cette réaction ne suivait pas tout à fait les résultats théoriques obtenus. Un modèle théorique plus complet propose l'addition d'une nouvelle étape dans le mécanisme :



Déterminer alors la nouvelle expression de la loi de vitesse.

On peut toujours appliquer l'AEQS aux deux intermédiaires réactionnels. On obtient alors :

$$v_1 - v_2 + v_3 = 0$$

$$v_2 - v_3 - 2v_4 + v_5 = 0$$

Et donc en additionnant les deux relations :

$$v_1 - 2v_4 + v_5 = 0$$

On a donc :

$$k_1[\text{AH}][\text{O}_2] - 2k_4[\text{AO}_2\cdot]^2 + k_5[\text{O}_2][\text{AOOH}] = 0$$

Donc :

$$[\text{AO}_2\cdot] = \sqrt{\frac{(k_1[\text{AH}] + k_5[\text{AOOH}])[\text{O}_2]}{2k_4}}$$

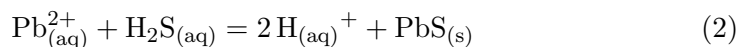
On a l'expression de la vitesse :

$$\begin{aligned} v &= v_3 - v_5 \\ &= k_3[\text{AH}][\text{AO}_2\cdot] - k_5[\text{O}_2][\text{AOOH}] \\ &= k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{(k_1[\text{AH}] + k_5[\text{AOOH}])[\text{O}_2]}{2k_4}} - k_5[\text{O}_2][\text{AOOH}] \end{aligned}$$

III Détermination d'une constante de réaction

On étudie la réduction du sulfure d'antimoine solide Sb₂S₃ par le dihydrogène gazeux H₂. Il se forme de l'antimoine solide Sb et du sulfure de dihydrogène gazeux H₂S. Il s'agit d'une réaction que l'on suppose

équilibrée et que l'on notera réaction (1). Afin de déterminer la constante de la réaction (1), on introduit dans un récipient de volume égal à 2,5 L, initialement vide, sous la température de 440°C, 0,010 mol de Sb_2S_3 et 0,010 mol de H_2 . Une fois l'équilibre atteint, on récupère le sulfure de dihydrogène et on le dissout entièrement dans l'eau. On ajoute un excès d'ions Pb^{2+} . Ce dernier réagit avec le sulfure d'hydrogène selon la réaction, appelée réaction (2) :



La réaction (2) est considérée comme quantitative. On obtient à la fin 1,029 g de PbS .

III.1 Etude des réactifs et produits

L'antimoine a pour numéro atomique $Z=51$.

III.1 Déterminer la configuration électronique de l'antimoine et préciser ses électrons de valence.

La configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$. Ses électrons de valence sont donc ceux des couches 5s et 5p.

III.2 Déterminer la position de l'antimoine dans la classification périodique.

La dernière couche remplie de l'antimoine est la couche 5 donc il est dans la 5e période. Sa dernière couche en cours de remplissage est la $5p^3$ donc il est dans la 3e colonne du bloc p soit la 15e colonne de la classification périodique.

III.3 Proposer une formule de Lewis pour l'antimoine et le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 .

Pour l'antimoine, il possède 5 électrons de valence. On a donc : $\cdot\bar{\text{Sb}}\cdot$

Pour le sulfure d'antimoine on peut proposer par exemple : $\text{S}=\bar{\text{Sb}}-\text{S}-\bar{\text{Sb}}=\text{S}$

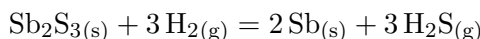
III.4 Déterminer la géométrie autour des atomes d'antimoine dans le sulfure d'antimoine.

Chaque atome d'antimoine est du type AX_2E_2 . On raisonne donc sur un tétraèdre mais seulement deux sommets sont occupés. La géométrie est donc coudée.

III.2 Détermination de la constante de la réaction (1)

III.5 Écrire l'équation de la réaction (1). On choisira les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

L'équation de la réaction 1 est :



III.6 Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction (1).

On travaille en avancement molaire ξ car la réaction fait intervenir des gaz. On précise de plus la colonne $n_{\text{tot},\text{gaz}}$.

	$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	=	$2\text{Sb}(\text{s})$	+	$3\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$n_{\text{tot},\text{gaz}}$
EI	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o$		$n_{\text{H}_2}^o$		0		0	$n_{\text{H}_2}^o$
En cours : ξ_1	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o - \xi_1$		$n_{\text{H}_2}^o - 3\xi_1$		$2\xi_1$		$3\xi_1$	$n_{\text{H}_2}^o$
EF : $\xi_{f,1}$	$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^o - \xi_{f,1}$		$n_{\text{H}_2}^o - 3\xi_{f,1}$		$2\xi_{f,1}$		$3\xi_{f,1}$	$n_{\text{H}_2}^o$

III.7 Déterminer l'état final de la réaction (2) en fonction de l'avancement de la réaction 1.

La quantité de sulfure d'hydrogène qui réagit dans la réaction 2 est celle qui provient de la réaction 1 suite à la dissolution totale dans l'eau. On a donc :

$$n'_{\text{H}_2\text{S}} = 3\xi_{f,1}$$

Dressons le tableau d'avancement de la réaction (2) :

	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	$+ \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{PbS}_{(\text{s})}$	$+ 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$
EI	$n^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}$			0	0
En cours : ξ_2	$3\xi_{f,1} - \xi_2$	Excès		ξ_2	$2\xi_2$
EF : $\xi_{\text{max},2}$	$3\xi_{f,1} - \xi_{\text{max},2}$			$\xi_{\text{max},2}$	$2\xi_{\text{max},2}$

Comme les ions Pb^{2+} sont en excès, c'est nécessairement le sulfure d'hydrogène qui est limitant. On a donc pour l'état d'avancement maximal :

$$3\xi_{f,1} = \xi_{\text{max},2}$$

III.8 En déduire la composition du réacteur à l'état final de la réaction 1.

On sait que la réaction (2) a produit une masse $m_{\text{PbS}} = 1,029 \text{ g}$ de PbS. On a donc :

$$n_{\text{max},\text{PbS}} = \xi_{\text{max},2} = \frac{m_{\text{PbS}}}{M_{\text{PbS}}} = 4,3 \text{ mmol}$$

On a donc :

$$\xi_{f,1} = 1,4 \text{ mmol}$$

On en déduit donc l'état final de la réaction 1 :

Espèce	Sb_2S_3	H_2	Sb	H_2S
n (mmol)	8,6	5,8	2,8	4,3

III.9 En déduire la valeur de la constante thermodynamique de la réaction 1.

L'état final de la réaction 1 est un état d'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,eq}$$

On a, en utilisant successivement la définition du quotient de réaction, l'expression des pressions partielles, la loi des gaz parfaits et le tableau d'avancement :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{Sb}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{S}}^3}{a_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \times a_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^3}{P_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{(3\xi_{f,1})^3}{(n^{\circ}_{\text{H}_2} - 3\xi_{f,1})^3} \end{aligned}$$

Et donc :

$$\begin{aligned} K^o &= \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3} \\ &= 0,43 \end{aligned}$$

III.3 Déplacement de l'équilibre de la réaction (1)

III.10 On peut montrer que pour la réaction (1) :

$$\frac{d(\ln(K_1^o))}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

avec $\Delta_r H^o = 121,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, une constante indépendante de T. En déduire si la réaction (1) est endothermique ou exothermique.

On rappelle que la fonction $\ln$ est une fonction croissante sur son ensemble de définition. La dérivée de la fonction $T \mapsto \ln(K(T))$ est positive donc cette fonction est croissante en fonction de la température. Comme le logarithme est croissant, la fonction $T \mapsto K(T)$ est également croissante. Donc la réaction est endothermique.

III.11 On considère le système étudié précédemment : on introduit dans un récipient de volume égal à 2,5 L, initialement vide, sous la température de T, 0,010 mol de Sb_2S_3 et 0,010 mol de H_2 . La température de cette enceinte rigide est fixée par un thermostat. Proposer un programme python permettant de tracer le graphique $\xi = f(T)$ pour T entre 100 et 1000°C . On considérera comme écrit le début de code suivant :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from math import exp
from scipy.optimize import bisect
```

```
R = 8.314 # en J/mol/K
K440 = 0.43 # K à 440°C
DrH = 121.3E3 # en J/mol
Liste_T = np.linspace(100,1000,500)
no = 0.01
X=[]
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from math import exp
from scipy.optimize import bisect #Pour bisect

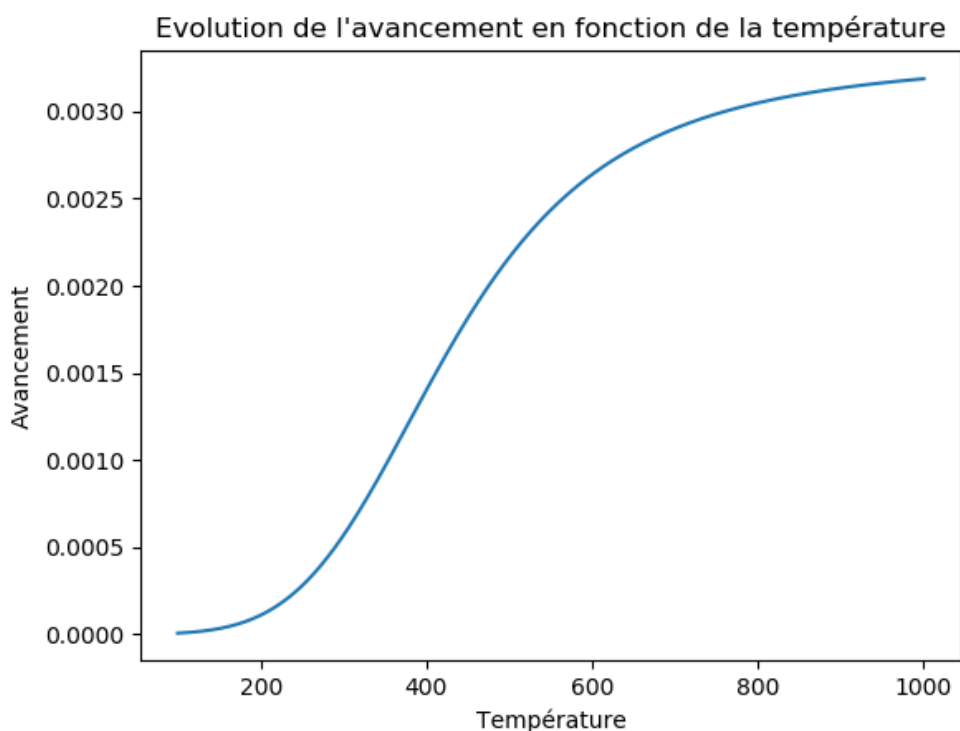
R = 8.314 # en J/mol/K
K440 = 0.43 # K 440
DrH = 121.3E3 # en J/mol
Liste_T = np.linspace(100,1000,500)
no = 0.01
X=[]

def K(T): #Donner T en °C
    return K440*exp(DrH/R*(1/(440+273)-1/(T+273)))

for t in Liste_T:
    def LAM(x):
        return(9*x**3-K(t)*(no-3*x)**3)
    X.append(bisect(LAM,0,1))

#Tracé des graphiques
plt.figure()
plt.plot(Liste_T,X)
plt.xlabel('Température')
```

```
plt.ylabel('Avancement')  
plt.show()  
On obtient :
```



III.12 Préciser l'influence de l'augmentation du volume du réacteur sur l'équilibre (1).

Le quotient de la réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^3}{n_{\text{H}_2}^3}$$

Il ne dépend donc pas du volume. Ce dernier n'a donc aucune influence sur l'équilibre.

III.13 Préciser l'influence de l'augmentation de la température sur l'équilibre (1).

On a précisé que K_1^o est une fonction croissante de T. Ainsi augmenter T augmente K donc augmente le rendement.

III.14 Préciser le sens de déplacement de l'équilibre (1) si l'enceinte est initialement non vide mais contient de l'air.

Les deux pressions partielles $P_{\text{H}_2\text{S}}$ et P_{H_2} vont être modifiées du même facteur. Ainsi le quotient de réaction ne va pas changer et donc l'équilibre ne sera pas déplacé.

FIN DE L'ÉNONCÉ