

Devoir surveillé n°4

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 bar = 10^5 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

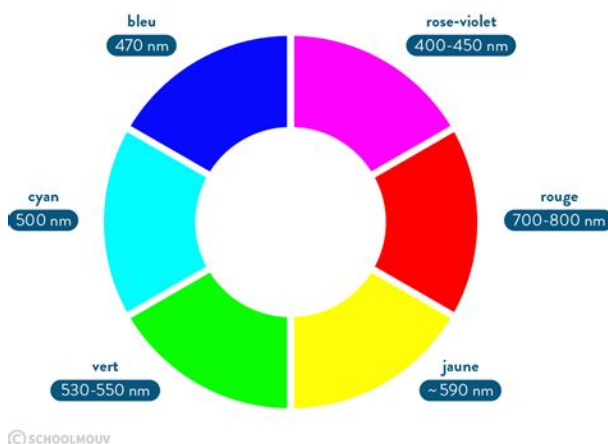
- Quelques réactions :



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

I.2 Méthode indirecte

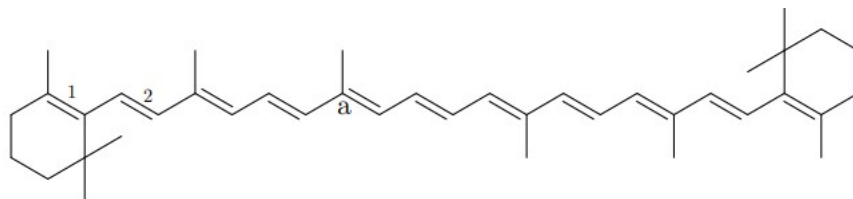
On met en oeuvre le protocole suivant : *Introduire 50 mL de la solution de chlorure à analyser avec 50 mL de la solution de AgNO_3 à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Agiter quelques minutes. Verser ensuite dans la solution 5,0 mL d'acide nitrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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.
- I.5 Expliciter précisément comment le volume équivalent a pu être déterminé.
- 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.

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.



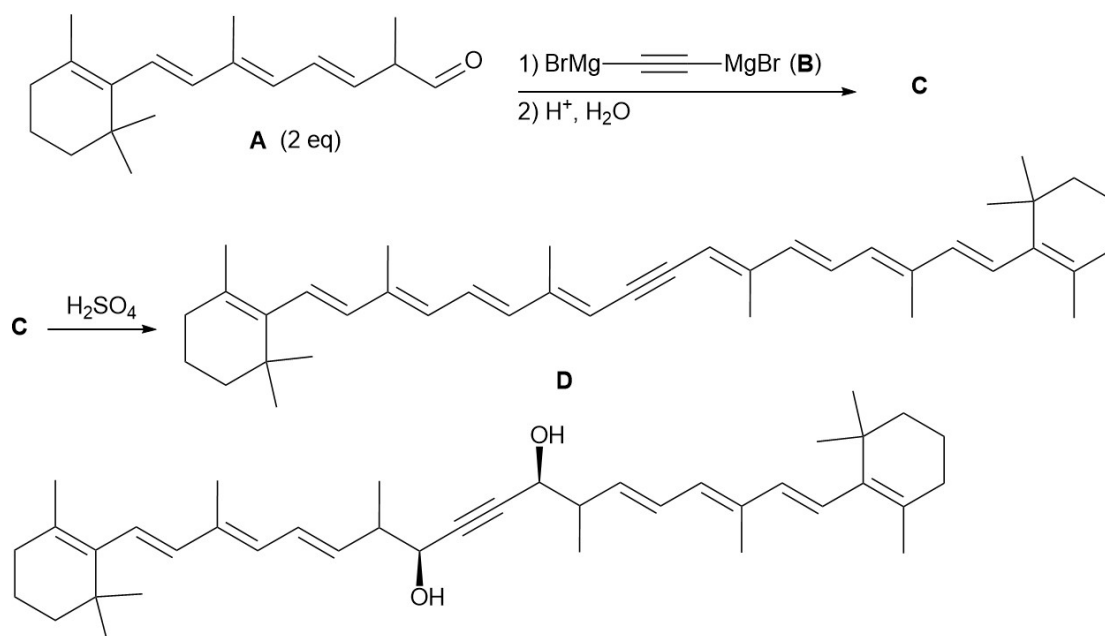
Le β -carotène

II.1 Étude de la structure du β -carotène

- II.1 Déterminer la formule brute du β -carotène.
- II.2 La molécule de β -carotène est-elle chirale ?
- II.3 En utilisant la théorie VSEPR donner l'environnement géométrique autour du carbone noté « a » sur le schéma ci-dessus.
- II.4 Donner la configuration des doubles liaisons numérotées 1 et 2 sur le schéma précédent.
- II.5 Écrire une formule mésomère avec séparation de charges montrant la forte délocalisation des doubles liaisons de la molécule.
- II.6 Justifier que le β -carotène soit coloré.
- II.7 Comment évoluerait la couleur du β -carotène si la molécule comportait une chaîne centrale plus courte ?

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.
- 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.
- 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.
- II.11 Justifier l'intérêt d'utiliser l'acide sulfurique concentré (96%) pour cette étape.
- II.12 Justifier que D puisse être obtenu quelque soit l'isomère de C qui réagit.

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.

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.

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

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

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

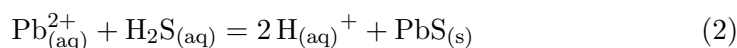
II.18 Des études ont montré que cette réaction ne suivait pas tout à fait les résultats théoriques obtenus. Un modèle théorique plus complet propose l'addition d'une nouvelle étape dans le mécanisme :



Déterminer alors la nouvelle expression de la loi de vitesse.

III Détermination d'une constante de réaction

On étudie la réduction du sulfure d'antimoine solide Sb_2S_3 par le dihydrogène gazeux H_2 . Il se forme de l'antimoine solide Sb et du sulfure de dihydrogène gazeux H_2S . 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

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=[]
```

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

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

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

FIN DE L'ÉNONCÉ
