Devoir Surveillé n° 2

le jeudi 23 novembre 2017

CORRIGÉ

Exercice 1 *20 min* **8 Pt**

Le Ruthénium, origine : « Ruthenia » (Russie).

Le ruthénium (symbole Ru) a pour numéro atomique Z = 44. Il existe de nombreux isotopes naturels du ruthénium, dont un de masse molaire 101,904 g.mol^{-1} (31,6 %), et un autre de masse molaire 103,905 g.mol^{-1} (18,7 %).

1) Il y a 130 ans aujourd'hui, le 23 novembre 1887, naissait Henri Moseley. C'est grâce à ses travaux que le numéro atomique Z est devenu le critère de classement des éléments chimiques dans la classification périodique. Quelle est la définition du numéro atomique Z ?

1 Pt Le numéro atomique Z d'un élément représente le nombre de proton que contient chaque noyau d'une entité de cet élément (par exemple Z = 17 pour un atome de chlore, pour un ion chlorure Cl^-, un ion Cl^+, …).

2) Donner la composition des noyaux de ces deux isotopes cités du ruthénium. Qu'est-ce qui les différencie ?

Ces isotopes diffèrent par leur nombre de neutrons car ils ont un même nombre de protons (ce sont des isotopes du ruthénium) mais ils ont un nombre de masse différent.
En effet, dans le cas d'un isotope donné, si on appelle M la masse molaire (en $g.mol^{-1}$) de l'isotope et A son nombre de masse, alors : $A(M/g.mol^{-1})$.

1 Pt Ainsi la composition des deux isotopes est donc celle-ci :

M en $g.mol^{-1}$	**101,904**	**103,905**
Nombre de masse A	**102**	**104**
Nombre de protons Z	**44**	**44**
Nombre de neutrons N **N = A - Z**	**58**	**60**
Isotope	$^{102}_{44}Ru$	$^{104}_{44}Ru$

0,5 Pt Ce qui les différencie, c'est uniquement leur nombre de neutrons.

La configuration électronique de l'atome de ruthénium dans son état fondamental est :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1\ 3d^7$$

Cette configuration n'obéit pas à la règle de Klechkowski, il y a une anomalie.

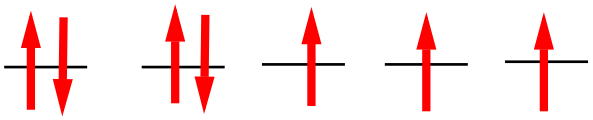
3) Sachant que les sous-couches sont ici écrites dans l'ordre dans lequel elles sont remplies lorsque la règle de Klechkowski est suivie, quelle serait donc la configuration attendue pour l'atome de ruthénium dans son état fondamental ?

1 Pt Si la règle de Klechkowski était suivie, nous n'aurions pas la configuration externe $5s^1\ 3d^7$ mais $5s^2\ 3d^6$.

4) La sous-couche 3d contient 7 électrons. Détailler le remplissage des orbitales atomiques (ou cas quantiques) de cette sous-couche, occupée par 7 électrons. Nommez la règle que vous utilisez (sans l'énoncer).

0,5 Pt Les 7 électrons occupent les 5 orbitales atomiques 3d. La règle de Hund dit que la stabilité maximale est obtenue lorsque les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques seuls, dans le même état de spin.
Nous aurons donc ici :

1 Pt



5) Indiquer la valeur de tous les quatruplets de nombre quantiques possibles pour l'électron $5s^1$ .Vous nommerez les nombres quantiques.

2 Pt L'électron $5s^1$ possède les quatre nombres quantiques possibles suivants :

Nombre quantique *principal* **n**	5	
Nombre quantique *secondaire* **l**	s = 0 donc : l = 1	
Nombre quantique *magnétique* $\mathbf{m_l}$	0 (seule valeur possible)	
Nombre quantique *magnétique de spin* $\mathbf{m_s}$	+ 1/2	- 1/2

L'isotope radioactif détecté ces jours-ci est l'isotope ^{106}Ru. Cet isotope est un émetteur β^- d'électrons $_{-1}^{0}e$. Ce n'est pas un isotope naturel de l'élément Ruthénium.

7	8	9	10
25 **Mn** manganese 54.938	26 **Fe** iron 55.845(2)	27 **Co** cobalt 58.933	28 **Ni** nickel 58.693
43 **Tc** technetium	44 **Ru** ruthenium 101.07(2)	45 **Rh** rhodium 102.91	46 **Pd** palladium 106.42
75 **Re** rhenium	76 **Os** osmium	77 **Ir** iridium	78 **Pt** platinum

6) En vous aidant de ce petit extrait de la classification périodique, écrire l'équation de réaction modélisant la transformation nucléaire de l'isotope ^{106}Ru.

1 Pt La réaction équilibrée s'écrit :

$$^{106}_{44}\mathbf{Ru} \longrightarrow {}^{106}_{45}\mathbf{Rh} + {}_{-1}^{0}e$$

Exercice 2 *30 min* **8 Pt**

Décomposition de l'ozone

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3. Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

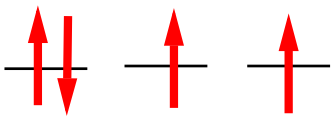
Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

1) Tout d'abord, donner la structure électronique fondamentale de l'atome d'oxygène ${}^{16}_{8}O$ dans son état fondamental. Détailler le remplissage de la sous-couche 2p.

1 Pt Les 8 électrons de l'atome d'oxygène sont placées dans les sous-couches afin d'avoir la configuration électronique fondamentale, c'est à dire celle d'énergie minimale :

$1s^1\ 2s^2\ 2p^4$

0,5 Pt Le remplissage de la dernière sous-couche est celui-ci, les électrons tendant à rester non appariés, ce qui permet d'avoir la multiplicité de spin maximale. C'est la règle de Hund.



L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :

$$2\ O_{3(g)} \xrightarrow{k} 3\ O_{2(g)}$$

pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + \ddot{O}$$

$$O_3 + \ddot{O} \xrightarrow{k_2} 2\ O_2$$

Ö désigne un atome d'oxygène portant 2 électrons non appariés. C'est un intermédiaire réactionnel instable.

2) Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel.

1 Pt Un intermédiaire réactionnel est une espèce qui n'est présente que pendant le déroulement d'une réaction, elle n'existe, comme son nom l'évoque explicitement que pendant le déroulement de la réaction, et n'est ni un réactif, ni un produit de la réaction. Généralement, ils ont une faible durée de vie.

La vitesse v de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}$$

3) Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi- stationnaires.

1 Pt Exprimons $\frac{d[O_3]}{dt}$ à partir des différents actes élémentaires :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O_2][Ö] - k_2[O_3][Ö]$$

1 Pt Appliquons l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel :

$$\frac{d[Ö]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][Ö] - k_2[O_3][Ö]$$

1 Pt On en déduit :

$$[Ö] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

d'où :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + (k_{-1}[O_2] - k_2[O_3])[Ö]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + (k_{-1}[O_2] - k_2[O_3])\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(-1 + (k_{-1}[O_2] - k_2[O_3])\frac{1}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(-1 + \frac{k_{-1}[O_2] - k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(-\frac{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_{-1}[O_2] - k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(\frac{-k_{-1}[O_2] - k_2[O_3] + k_{-1}[O_2] - k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(\frac{-k_{-1}[O_2] - k_2[O_3] + k_{-1}[O_2] - k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(\frac{-k_2[O_3] - k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(\frac{-2\,k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{-2\,k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

2 Pt ainsi :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$v = \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

4) La réaction admet-elle un ordre courant ?

0,5 Pt Non, il y a une fraction avec une somme au dénominateur : la réaction n'admet pas d'ordre courant.

5) On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

0,5 Pt $[O_2]$ est au dénominateur : plus $[O_2]$ est grande, plus la vitesse diminue. C'est pour cela que le dioxygène est qualifié d'inhibiteur.

Exercice 3 *30 min* **11 Pt**

Oxydation du β-carotène

L'un des mécanismes proposé est le suivant, AH représente le β-carotène

$$AH + O_2 \xrightarrow{k_1} A^\bullet + {}^\bullet O_2H \qquad (1)$$

$$A^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} AO_2^\bullet \qquad (2)$$

$$AH + AO_2^\bullet \xrightarrow{k_3} AOOH + A^\bullet \qquad (3)$$

$$2\,AO_2^\bullet \xrightarrow{k_4} \text{produits stables} \qquad (4)$$

Le bilan de la réaction peut être modélisé par la réaction :

$$AH + O_2 \xrightarrow{k_3} AOOH$$

On considère que la vitesse de la réaction v est la vitesse de formation de AOOH :

$$v = \frac{d[AOOH]}{dt}$$

1) En quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ? En l'appliquant aux intermédiaires radicalaires A• et AO_2•, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.

1 Pt L'approximation des états quasi-stationnaires consiste à dire que la concentration des intermédiaires réactionnels très réactifs est très faible, proche de zéro, sauf aux temps très très proches de t = 0, et que la concentration est de plus quasiment constante, l'intermédiaire réactionnel ne s'accumule pas. Nous pouvons alors lui appliquer l'AEQS, ou principe de Bodentstein.

La vitesse est définie par : $v = \frac{\mathbf{d[AOOH]}}{\mathbf{dt}}$

Et d'après le mécanisme :

$$v = k_{3.}[\mathrm{AH}][\mathrm{AO_2}^{\bullet}]$$

Appliquons l'AEQS aux 2 intermédiaires cités :

1+1 Pt $d[AO_2\bullet]/dt = 0 = k_2.[A\bullet].[O_2] - k_3.[AH].[AO_2\bullet] – 2.k_4.[AO_2\bullet]^2$

0,5 Pt $d[A\bullet]/dt = 0 = k_1.[AH].[O_2] - k_2.[A\bullet].[O_2] + k_3.[AH].[AO_2\bullet]$

Effectuons l'AEQS Globale :

0,5 Pt $0 = k_1.[AH].[O_2] – 2.k_4.[AO_2\bullet]^2$

1 Pt $$[\mathrm{AO_2}^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\mathrm{AH}]^{1/2}[\mathrm{O_2}]^{1/2}$$

v = d[AOOH]/dt , alors :

$$v = k_{3.}[\mathrm{AH}][\mathrm{AO_2}^{\bullet}] = k_{3.}[\mathrm{AH}]\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\mathrm{AH}]^{1/2}[\mathrm{O_2}]^{1/2}$$

1 Pt $$\boldsymbol{v = k_{3.}\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\mathrm{AH}]^{3/2}[\mathrm{O_2}]^{1/2}}$$

2) La vitesse déterminée admet-elle un ordre ? Si oui, lequel. Préciser, s'il y a lieu, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.

0,5 Pt La réaction admet un ordre global, qui est égal à 2 (= 3/2 + 1/2)

L'ordre partiel par rapport à AH vaut 3/2

L'ordre partiel par rapport à O_2 vaut 1/2

3) La constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des constantes des actes élémentaires. Donner l'expression de k, constante de vitesse de la réaction globale, en fonction de k_1, k_2, k_3 et k_4.

En écrivant que : $v = k_{3.}\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[\mathrm{AH}]^{3/2}[\mathrm{O_2}]^{1/2}$

Et donc que *v* est de la forme : $v = \mathrm{k}.[\mathrm{AH}]^{3/2}[\mathrm{O_2}]^{1/2}$

1 Pt L'expression de k est :

$$\mathrm{k} = k_{3.}\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

4) En supposant que chaque constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius, déterminer l'énergie d'activation molaire de la réaction globale à partir des données du tableau suivant :

1 Pt A partir de la loi d'Arrhénius, on peut proposer :

$$\mathrm{k} = \mathrm{A_{3.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a3}}}{\mathrm{RT}}\right)\sqrt{\frac{\mathrm{A_{1.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a1}}}{\mathrm{RT}}\right)}{2\mathrm{A_{4.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a4}}}{\mathrm{RT}}\right)}}$$

$$\mathrm{A_{.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}\right) = \mathrm{A_{3.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a3}}}{\mathrm{RT}}\right)\sqrt{\frac{\mathrm{A_{1.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a1}}}{\mathrm{RT}}\right)}{2\mathrm{A_{4.}exp}\left(-\frac{\mathrm{E_{a4}}}{\mathrm{RT}}\right)}}$$

Par identification :

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}\right) = \exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a3}}}{\mathrm{RT}}\right)\sqrt{\frac{\exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a1}}}{\mathrm{RT}}\right)}{\exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a4}}}{\mathrm{RT}}\right)}}$$

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}\right) = \exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a3}}}{\mathrm{RT}}\right).\exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a1}}}{2.\mathrm{RT}}\right).\exp\left(+\frac{\mathrm{E_{a4}}}{2\mathrm{RT}}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}\right) = \exp\left(-\frac{\mathrm{E_{a3}}}{\mathrm{RT}} - \frac{\mathrm{E_{a1}}}{2.\mathrm{RT}} + \frac{\mathrm{E_{a4}}}{2\mathrm{RT}}\right)$$

Ainsi

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{E_{a3}}{RT} - \frac{E_{a1}}{2.RT} + \frac{E_{a4}}{2RT}$$

soit, finalement :

$$E_a = E_{a3} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2}$$

2 Pt

$$\boxed{\mathbf{E_a = E_{a3} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})}}$$

0,5 Pt Application numérique :

$$E_a = 30 + \frac{1}{2}(200 - 20)$$

$$\boxed{\mathbf{E_a = 120\ kJ.mol^{-1}}}$$

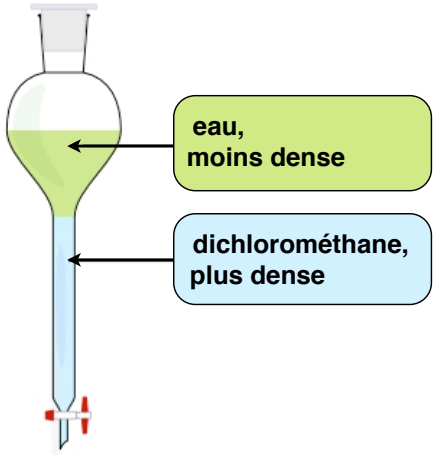
Exercice 4 *30 min* **9 Pt**

Extraction de la caféine

1) Quel appareil de verrerie utilise-t-on lors d'une extraction ?

1 Pt Pour effectuer une extraction, il faut utiliser l'ampoule à décanter.

1) Schématiser le dispositif en indiquant la position des phases aqueuse et organique. Quel test simple permet de s'assurer dess positions relatives des phases ?



1 Pt Dans l'ampoule, nous avons les deux solvants non miscibles.
Comme le dichlorométhane est plus dense que l'eau, le dichlorométhane est la phase inférieure dans l'ampoule.

0,5 Pt On verse une goutte d'eau à l'aide de la pissette dans l'ampoule : si on voit la goutte traverser la phase supérieure pour rejoindre celle du bas, c'est que l'eau est plus dense que le second solvant et donc l'eau est dans la partie inférieure de l'ampoule. Si l'eau reste dans la phase supérieure, c'est que cette phase, c'est la phase aqueuse, moins dense.

2) Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ? Justifier votre réponse.

1 Pt D'après les données de l'énoncé, la solubilité de la caféine est beaucoup plus grande dans le dichlorométhane que dans l'eau : c'est la phase organique (le dichlorométhane) qui contient la quasi-totalité de la caféine.

3) Pourquoi vaut-il mieux faire une double extraction en ajoutant à chaque fois un volume V de solvant plutôt que de faire une simple extraction avec un volume $2V$ de solvant ?

1 Pt Il est possible de montrer (par le calcul) que plusieurs extractions par des petits volumes de solvant donnent une extraction globalement meilleure qu'une seule réalisée avec la même quantité totale de solvant.
Efficacité (n extractions avec V/n mL) > Efficacité (1 extraction avec V mL).

4) Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ? Quand remarque-t-on que l'on en a ajouté assez ?

1 Pt Le rôle du sulfate de magnésium anhydre est de **sécher** la phase organique. On remarque qu'il y en a assez lorsque des cristaux introduits commencent à virevolter librement dans la solution quand on applique un petit mouvement de

rotation à l'erlenmeyer qui contient la phase organique à sécher.

C. Étude de l'étape 3

5) Avec quel appareil évapore-t-on le solvant ?

0,5 Pt On évapore le solvant avec un évaporateur rotatif.

6) Expliquer en dix lignes au maximum le principe de fonctionnement de cet appareil.

1,5 Pt La caféine est dissoute dans le solvant d'extraction. On fixe le petit ballon contenant l'ensemble à l'extrémité d'un grand réfrigérant en verre. On fait descendre ce ballon dans un bain d'eau tiède ou chaude ; puis on place le ballon sous vide grâce à une trompe à eau. La pression dans le réfrigérant est réduite, le solvant bout à une température d'ébullition plus faible qu'à température ambiante. Ainsi, il est éliminé plus facilement. Une circulation d'eau froide à l'intérieur du réfrigérant permet en même temps de condenser les vapeurs de solvant, qui se liquifient donc et les gouttes de solvant coulent alors dans un ballon collecteur : le solvant peut être réutilisé ! A la fin, il ne reste plus de solvant, on recueille les cristaux de caféine après avoir cassé le vide et être revenu à pression atmosphérique.

7) Pour caractériser un solide, il est possible de prendre son point de fusion. Avec quel appareil cela se réalise-t-il ? On mesure une température de fusion de 225 °C. Que peut-on en conclure ?

1 Pt Un solide peut être caractérisé par son point de fusion, que l'on mesure le plus souvent à l'aide du banc Köfler. Avant de l'utiliser, il faut l'étalonner.

0,5 Pt On remarque que T_{Fus}(mesuré) < T_{Fus}(Handbook) . Conclusion : la caféine n'est pas encore pure.
Remarque : il va falloir la purifier en effectuant une recristallisation.

Exercice 3 *30 min* **5 Pt**

Optimisation de la taille d'un réacteur

On considère un Réacteur Parfaitement Agité Continu dont le flux volumique d'entrée est caractérisé par un débit Q = 25 L.min^{-1} et une concentration en réactif $C_{A,e}$ = 2,0 mol.L^{-1}. On travaille en régime permanent. La cinétique de la fermentation A → B n'admet pas d'ordre et la vitesse volumique de disparition de A (notée $r_{d,A}$; *r* pour *rate*) en mol.L^{-1}.min^{-1} s'exprime par la relation suivante :

$$r_{d,A} = \frac{0{,}1.\,C_A}{1 + 0{,}5.\,C_A}$$

C_A étant la concentration de A à la sortie du réacteur.

Déterminer le volume du RPAC nécessaire pour que le taux de conversion du réactif A soit de 95%. Déterminer alors le temps de passage.

Comme nous le faisons systématiquement, évaluons la quantité entrante et la quantité sortante de A. Comme A qui ne sort pas ne s'accumule pas, alors cela veut dire que A est transformé par la réaction décrite.

Ainsi, pendant dt :

0,5 Pt Quantité de matière de A entrant dans le réacteur : dn(A,entrant) = $C_{A,e}$.Q.dt

0,5 Pt Quantité de matière de A sortant du réacteur : dn(A,sortant) = C_A.Q.dt

(en régime permanent, $Q_s = Q_e = Q$ = cste)

Quantité de A transformé par la réaction : dn(A, transformé) = V.$r_{d,A}$.dt

1 Pt Quantité de A transformé par la réaction : dn(A, transformé) = V. $\frac{0{,}1.C_A}{1+0{,}5.C_A}$.dt

0,5 Pt Comme dn(A,entrant) = dn(A,sortant) + dn(A, transformé)

Soit :

0,5 Pt $C_{A,e}$.Q.dt = C_A.Q.dt + V. $\frac{0{,}1.C_A}{1+0{,}5.C_A}$.dt

Nous pouvons calculer V lorsque nous aurons remarqué que :
« *95 % de A est transformé* », donc il reste 5 % de A initialement présent :

0,5 Pt $C_A = 0{,}05.C_{A,e}$

Alors : $C_{A,e}.Q = C_A.Q + V.\frac{0{,}1.C_A}{1+0{,}5.C_A}$ s'écrit :

$$\boxed{C_{A,e}.Q = 0{,}05.C_{A,e}.Q + V.\frac{0{,}1.0{,}05.C_{A,e}}{1+0{,}5.0{,}05.C_{A,e}}}$$

A.N :

$2 \times 25 = 0{,}05 \times 2 \times 25 + V.\frac{0{,}1x0{,}05x2}{1+0{,}5x0{,}05x2}$

$2 \times 25 = 0{,}05 \times 2 \times 25 + V \times 9{,}52.10^{-3}$

1 Pt Ce qui conduit à : V = 4 990 L soit presque 5 m^3.

1 Pt Le temps de passage τ est **τ = V/Q = 5000/25 = 200 min = 3h20min**