



PCSI Lycée J.Dautet
2019-2020

Devoir
Surveillé n°
Jeudi 20 décembre 2019

3

Cinétique macroscopique



La durée du devoir est : **1h50**

L'utilisation de la calculatrice est autorisée ;

Remettez une copie **proprement rédigée**, dans laquelle les résultats seront mis en évidence, les numéros des questions seront bien **reportés**. Enfin, faites attention à l'orthographe, **n'oubliez pas non plus de donner un résultat avec l'unité** qui devra suivre la valeur numérique.

Et n'oubliez pas de remettre le document annexe avec votre devoir

Bon travail,

Exercice 1 : étude cinétique de la décomposition des molécules de chloro-glycine

En 2012, en reproduisant les conditions d'exposition aux rayons ultra-violetes solaires qui règnent sur Mars, l'université de Weber (Utah, États-Unis) a étudié, en solution aqueuse, les réactions de formation d'acides α -aminés chlorés (chloro-glycine et chloro-alanine) à partir des ions hypochlorite ClO^- (constituant issu de réactions de réduction des ions chlorate sur Mars) et d'acides α -aminés (glycine et alanine). Exposée aux rayons ultra-violetes, la chloro-glycine (que nous désignons par $A_{(\text{aq})}$ par la suite), par exemple, est un constituant instable.

Nous nous intéressons ici, à la température de 298K, à la cinétique de la réaction de décomposition de ce constituant en solution aqueuse selon la réaction d'équation écrite formellement : $A_{(\text{aq})} = \text{produits}_{(\text{aq})}$.

Trois expériences ont été réalisées avec des concentrations molaires initiales $[A]_0$ valant $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution temporelle de la concentration molaire en A est représentée sur la figure A du document réponse.

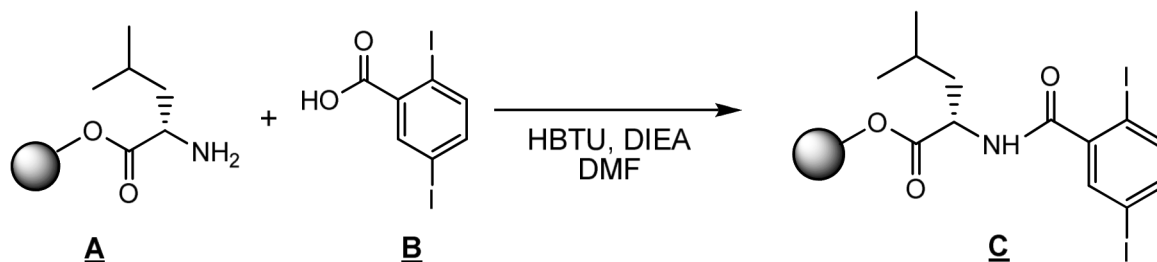
- 1) Définir le temps de demi-réaction. Sur le document réponse, à rendre avec la copie, l'estimer graphiquement pour chacune des trois expériences. Que remarque-t-on ?
- 2) Cette réaction est une réaction avec ordre. Quelle est la valeur de l'ordre de cette réaction ? Justifier la réponse.
- 3) On note k la constante de vitesse. Quelle est l'équation différentielle satisfaite par $[A]$?
- 4) Exprimer $[A]$ au cours du temps en fonction de la concentration initiale $[A]_0$, de la constante de vitesse et du temps.
- 5) Calculer la constante de vitesse k .
- 6) L'université de Weber a obtenu une valeur de k égale à $1,65 \times 10^{-6} \text{ SI}$. La valeur trouvée à la question précédente est-elle en bon accord avec cette valeur ?

Exercice 2 : quelques expériences innovantes

On propose dans ce problème d'étudier une expérience innovante. Les différentes parties de ce problème sont totalement indépendantes.

Suivi cinétique d'une réaction par lévitation magnétique

On considère la réaction [R1], présentée ci-dessous, entre la (*L*)-leucine (acide (*2S*)-2-amino-4méthylpentanoïque) greffée sur une bille de résine de type polystyrène (composé **A**) et l'acide 2,5-diiodobenzoïque (composé **B**) en présence de HBTU et de DIEA dans le solvant diméthylformaldéhyde (DMF). On obtient le composé **C** :



La réaction [R1] sera donc notée :



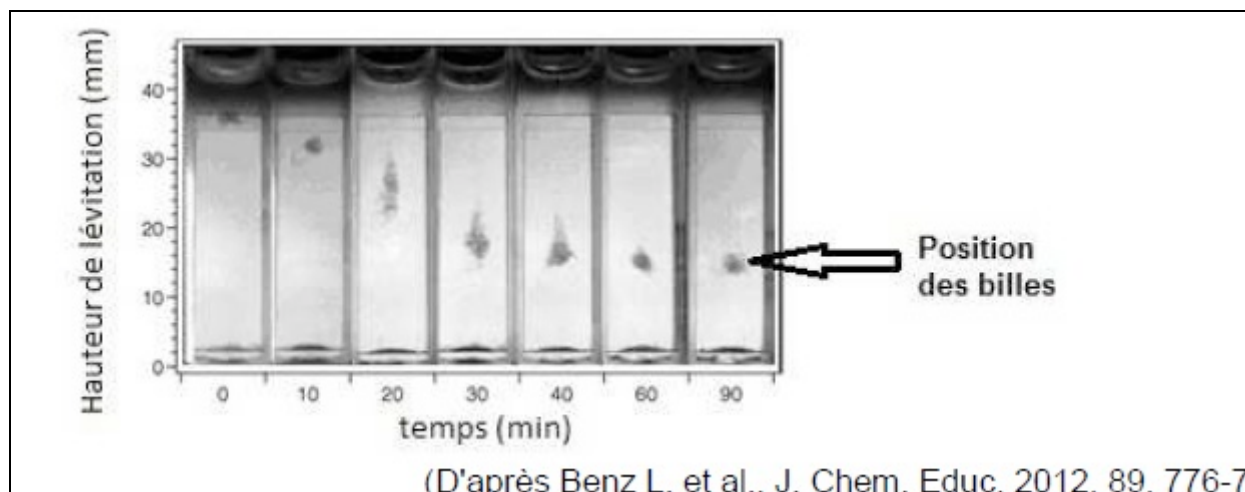
On propose dans cette partie d'étudier une expérience permettant de suivre la cinétique de la réaction [R1] par lévitation magnétique. Pour traiter cette partie on utilisera les **documents 1, 2, 3** dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les questions. Aucune connaissance sur le phénomène de lévitation magnétique n'est nécessaire.

Document 1 : Utilisation de la lévitation magnétique

On met des billes de polystyrène de densité légèrement supérieure à 1,10 dans une solution de chlorure de gadolinium (GdCl_3) dans le diméthylformaldéhyde (DMF) de concentration molaire $0,59 \text{ mol.L}^{-1}$ (densité 1,10). En l'absence de champ magnétique, les billes de résine de type polystyrène coulent du fait de la gravité. Une solution de chlorure de gadolinium contient des ions Gd^{3+} **sensibles au champ magnétique car ils présentent un nombre important d'électrons célibataires**. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à la solution précédente, les ions Gd^{3+} interagissent avec ce champ extérieur et une force ascendante s'exerce sur les billes de résine, s'opposant à la gravité et s'additionnant à la poussée d'Archimède. Les billes entrent en lévitation. La hauteur de lévitation est directement liée à la densité de la bille. Plus la chaîne organique greffée sur la bille est importante, plus sa densité augmente et moins la hauteur de lévitation est élevée.

Relever la hauteur de lévitation des billes de résine au cours du temps pendant que la réaction (R1) se produit, permet donc d'en faire un suivi cinétique.

Document 2 : Photo d'une expérience de suivi cinétique par lévitation magnétique



Document 3 : Quelques informations sur la réaction étudiée

Le protocole suivi pour conduire cette réaction et réaliser le suivi cinétique est le suivant :

- Placer 0,216 mmol de composé **A** dans un erlenmeyer de 150 mL.
- Ajouter 50 mL de DMF et placer l'erlenmeyer dans un bain carboglace / cyclohexane permettant de maintenir la température à 280 K.
- Une fois cette température atteinte, ajouter 0,65 g de composé **B**, 0,66 g de HBTU et 0,30 mL de DIEA. Agiter et déclencher le chronomètre.
- **À plusieurs dates précises que l'on relèvera**, prélever quelques millilitres du milieu réactionnel et les faire passer sur une colonne à chromatographie. Cette opération permet de séparer les différents constituants du mélange prélevé. **Les billes de résine portant les chaînes carbonées greffées (composé A et C) sont alors récupérées, rassemblées, et mises dans la solution de chlorure de gadolinium afin de mesurer la hauteur de lévitation moyenne de l'agglomérat de billes de polystyrène formé.**

Données :

Numéro atomique du gadolinium : $Z = 64$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire : $M(\text{acide 2,5-diiodobenzoïque}) = 374 \text{ g.mol}^{-1}$

Questions

- 1) Donner les noms des trois lois qui permettent de déterminer la configuration électronique à l'état fondamental d'une entité (atome ou ion).

Les ions gadolinium(III) Gd^{3+} ($Z = 64$) ont pour configuration électronique à l'état fondamental $[\text{Xe}]6s^04f^7$. [Xe] désigne la configuration électronique du gaz rare Xénon.

- 2) En utilisant l'écriture ci-dessus, écrire la configuration électronique fondamentale de l'atome de gadolinium dans son état fondamental, en supposant que les règles citées à la question 1) soient toutes bien suivies.
- 3) À quel bloc de la classification périodique appartient le gadolinium ? Justifier.
- 4) Combien d'électrons célibataires présente l'ion Gd^{3+} ?
- 5) À l'aide des informations contenues dans le **document 1** et d'une analyse bloc par bloc de la classification périodique, justifier le fait que les auteurs aient choisi le gadolinium(III) pour réaliser la solution sensible au champ magnétique dans laquelle sont immergées les billes de polystyrène.

Pour conduire l'étude cinétique, les auteurs ont mélangé 0,216 mmol de composé **A** (leucine greffée sur bille de type polystyrène) et 1,75 mmol du composé **B** (acide 2,5-diiodobenzoïque). On considèrera que le composé **B** est en large excès par rapport au composé **A**.

L'expérience est conduite à diverses températures et la hauteur de lévitation moyenne de l'agglomérat de billes de polystyrène est relevée en fonction du temps. La concentration en composé **A** peut être déduite de la hauteur de lévitation moyenne grâce à un traitement mathématique non décrit ici. Le graphe donnant le logarithme népérien de la concentration en composé **A** ($\ln [A]$) en fonction du temps t est présenté ci-dessous à plusieurs températures. Pour une expérience à température donnée, on observe que les points sont alignés.

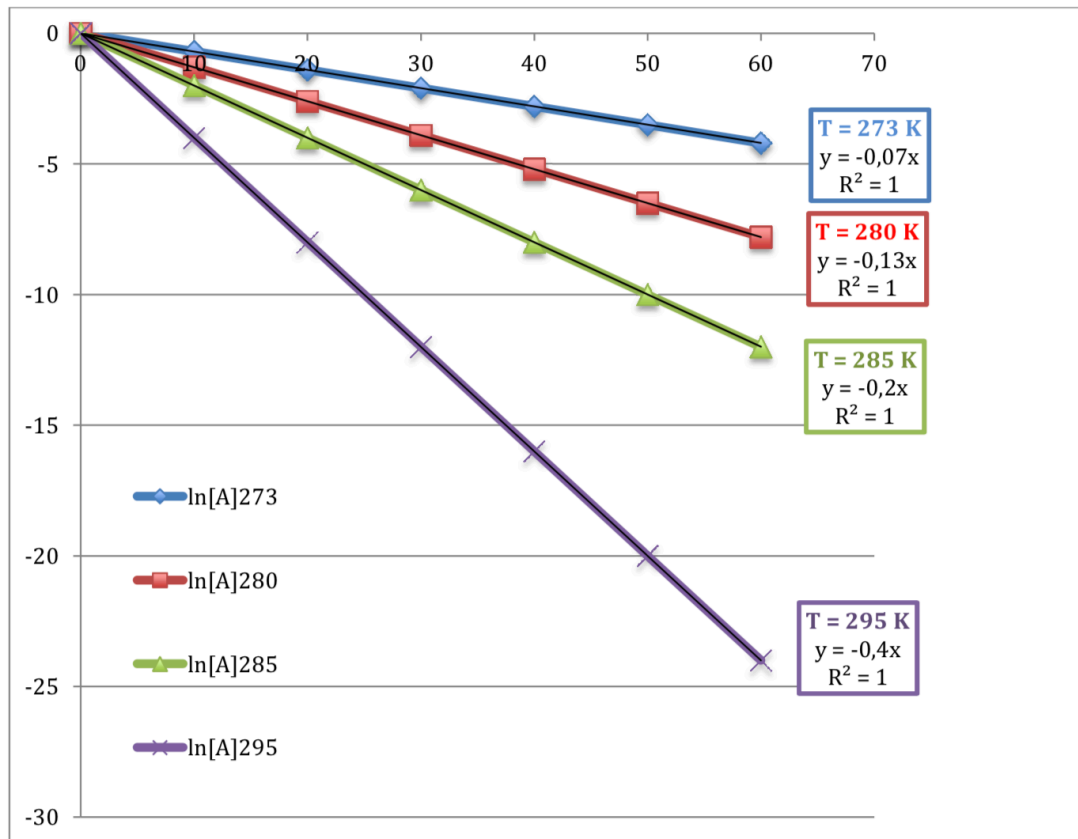


Figure 1 : représentations de $\ln[A] = f(t)$ à 4 températures T différentes

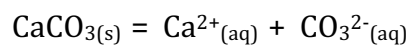
- 6) On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport au composé **A** et β par rapport au composé **B**. Exprimer alors la vitesse v en fonction la constante de vitesse k de la réaction, de $[A]$ et de $[B]$.
- 7) Montrer que les conditions de mise en œuvre de la réaction permettent de faire apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} que l'on exprimera entr' autres en fonction de la constante de vitesse k de la réaction.
- 8) Indiquer l'ordre partiel α ou β que l'on peut obtenir en exploitant les résultats expérimentaux obtenus à une seule température.
- 9) Déterminer cet ordre partiel et estimer la valeur de k_{app} à 280 K.
- 10) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction en exposant clairement le raisonnement suivi et en faisant apparaître explicitement les différents calculs numériques réalisés.

Exercice 3 : dissolution du calcaire, et acidification des océans

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

- 1) Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- . Le numéro atomique de H est 1, de C est 6 et de O est 8.

L'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau, notée [1] en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate s'écrit :

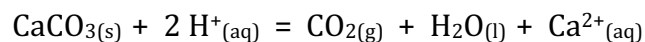


- 1) Exprimer la constante d'équilibre K_1° de la réaction [1] en fonction de l'activité des différents constituants.
- 2) À 298 K, cette constante est égale à $K_1^\circ = 10^{-8,4}$. A partir d'un tableau d'avancement explicite, calculer la concentration des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} à l'équilibre.

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes.

Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ et un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

Première méthode

Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V=1,0 \text{ L}$ à la température de 25°C . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$p_{\text{CO}_2}(\text{Pa})$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

3) Etablir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque instant t en fonction de p_{CO_2} .

4) Etablir la relation entre l'avancement ξ et n_{CO_2} . Effectuer l'application numérique à $t = 100$ s afin de compléter le tableau de valeurs suivant.

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,54	2,80	

Deuxième méthode :

Dans une deuxième expérience on mesure le pH de la solution afin de déterminer $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ en fonction du temps. On rappelle que le pH est l'opposé du logarithme népérien de la concentration de H^+ : $\text{pH} = -\text{Log}([\text{H}^+_{(\text{aq})}])$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
n_{H^+} (mmol)	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

5) Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ à tout instant ? Etablir la relation entre n_{H^+} et l'avancement ξ . Effectuer l'application numérique à $t=10,0$ s afin de compléter le tableau de valeurs suivant :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)		0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

6) Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $\text{H}^+_{(\text{aq})}$. On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[\text{H}^+_{(\text{aq})}]^\alpha$$

où α est l'ordre de la réaction.

7) Définir la vitesse de la réaction par rapport à $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$.

8) Etablir la relation entre $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$. Etablir alors la relation suivante :

$$\xi = kV_0t$$

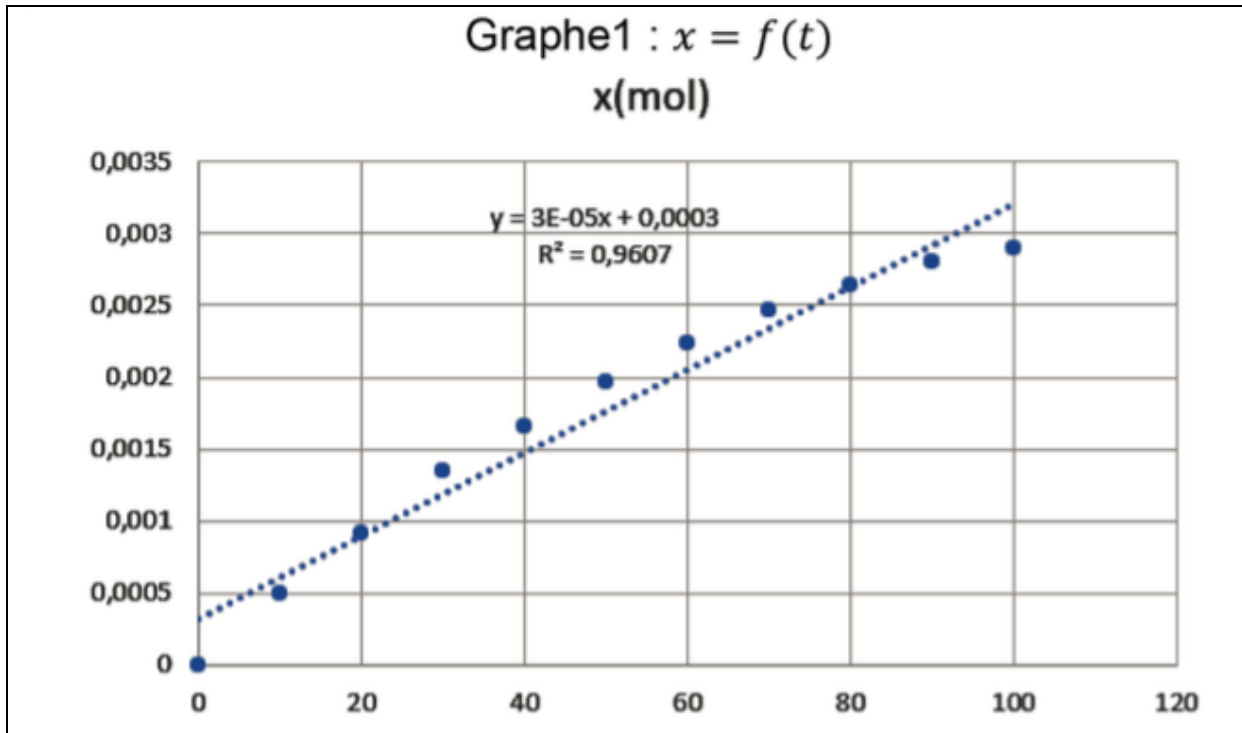
9) Etablir la relation entre $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$. Etablir alors la relation suivante :

$$\ln \frac{c_a V_0 - 2\xi}{c_a V_0} = -2kt$$

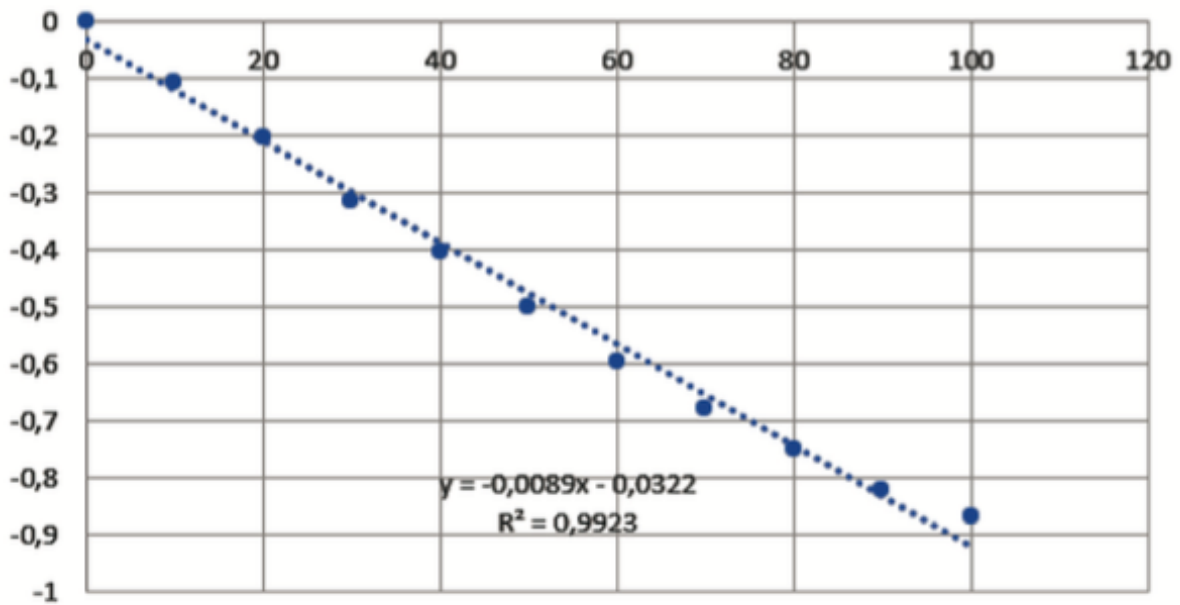
10) Etablir la relation entre $[H^+_{(aq)}]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à $[H^+_{(aq)}]$. Etablir alors la relation suivante :

$$\frac{1}{c_a V_0 - 2\xi} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

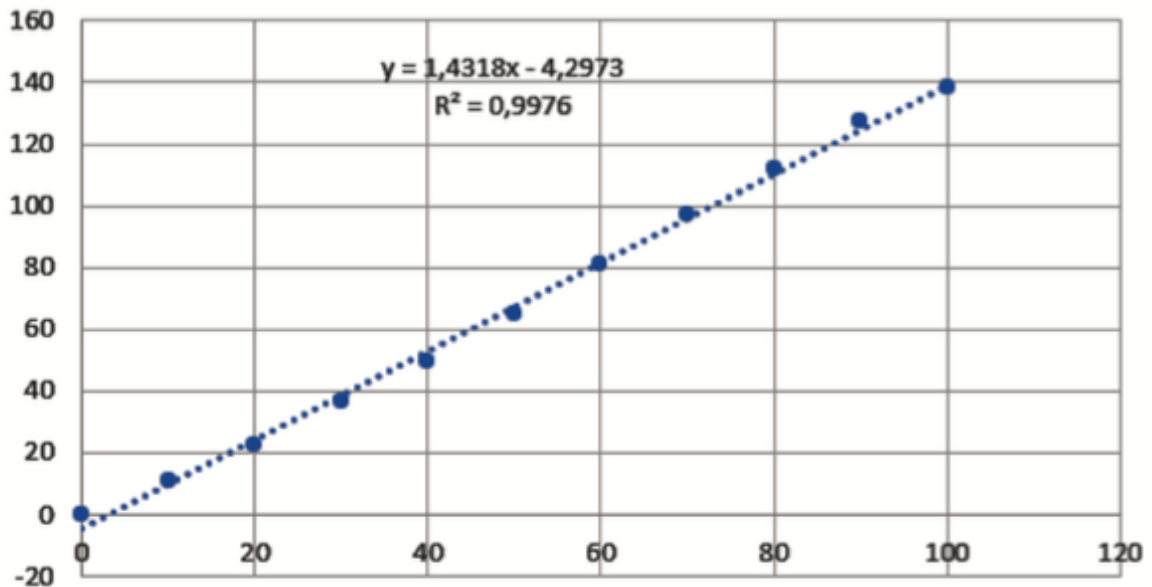
On obtient les graphes suivants : l'auteur appelle l'avancement x : $x = \xi$



Graphe 2 : $\ln(1 - 200x) = f(t)$
 $\ln(1-200x)$



Graphe 3 : $\frac{1}{0,01-2x} - 100 = f(t)$
 $1/(0,01-2x)-100$



- 11) A l'aide des graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse. On précisera l'unité.
 12) Que pensez-vous de la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?

