

Samedi 21 octobre 2006  
**DS n°2**  
**Cinétique Chimique et Atomistique**  
Durée : 2 heures

**Instructions générales :**

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 4 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de la rédaction, de l'orthographe et au **respect des notations de l'énoncé**.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- **L'usage d'une calculatrice n'est pas autorisé pour cette épreuve.**
- Les exercices sont indépendants. Ils peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat.

**Première Partie : Cinétique Chimique (14 points)**

**Exercice 1** (Extrait du concours E3A 2004 Filière MP) [9 points] :

**C. Etude d'une cinétique réactionnelle par spectroscopie d'absorption.**

Le dithizonate de mercure est un complexe du mercure  $Hg(II)$  présentant deux isomères, notés  $HgDZ_{2o}$  et  $HgDZ_{2b}$ . Les solutions organiques (solvant xylène ou toluène) de  $HgDZ_{2o}$  ont une couleur orange, alors que celles du  $HgDZ_{2b}$  sont bleues.

Dans l'obscurité, la forme  $HgDZ_{2o}$  est beaucoup plus stable et la forme  $HgDZ_{2b}$  est très largement minoritaire.

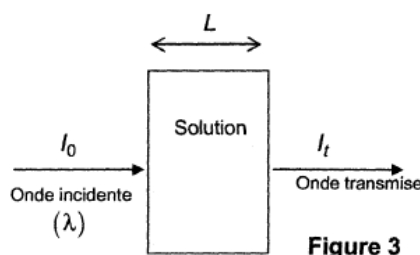
Si l'on expose la solution à une forte irradiation lumineuse, on observe un équilibre entre les deux isomères :



On se propose d'étudier certains aspects thermodynamiques et cinétiques de cet équilibre par spectrométrie d'absorption.

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption est schématisée en **figure 3**.

La solution est placée dans une cuve de longueur  $L$ , sur laquelle on envoie un faisceau lumineux (très peu intense, donc sans influence sur la réaction), d'intensité  $I_0$  et de longueur d'onde  $\lambda$ .



On mesure alors une intensité transmise  $I_t = a I_0 \exp(-\alpha(\lambda)L)$ , où  $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption de la solution et  $a$  une constante dépendant seulement de la cuve.

On admet que, lorsque la solution contient une concentration  $c_o$  de forme  $HgDZ_{2o}$  et  $c_b$  de forme  $HgDZ_{2b}$ , le coefficient d'absorption de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$  est de la forme (loi de LAMBERT - BEER) :

$$\alpha(\lambda) = c_o \times \varepsilon_o(\lambda) + c_b \times \varepsilon_b(\lambda) + \alpha_s(\lambda),$$

où  $\varepsilon_o(\lambda)$  et  $\varepsilon_b(\lambda)$  sont respectivement les coefficients d'extinction molaire des espèces  $HgDZ_{2o}$  et  $HgDZ_{2b}$  et  $\alpha_s(\lambda)$  est le coefficient d'absorption du solvant pur.

## 1. Mesures

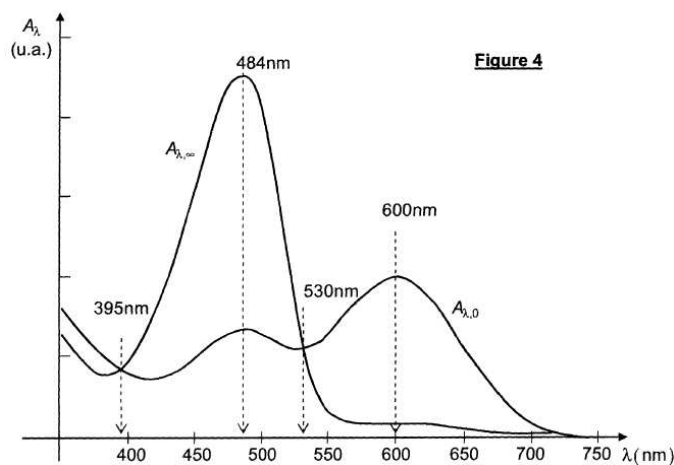
**1.a.** Proposer un protocole expérimental permettant de mesurer l'absorbance  $A_\lambda$  liée aux seuls solutés, définie par  $A_\lambda = (\alpha(\lambda) - \alpha_s(\lambda)) \times L$ .

L'expérience est menée comme suit :

- On commence par éclairer vivement et longuement une solution de concentration totale  $c_T$  en dithyzone de mercure. On obtient ainsi une solution d'apparence bleutée, contenant un mélange des deux formes, dont les concentrations sont alors  $c_o(0)$  (pour  $HgDZ_{2o}$ ) et  $c_b(0)$  (pour  $HgDZ_{2b}$ ).
- On cesse d'éclairer la solution à l'instant  $t = 0$ , et on la place très rapidement dans le spectroscope, avec lequel on détermine  $A_\lambda(t)$ . La solution redevient progressivement orange.

La **figure 4** ci-après représente les spectres  $A_\lambda$  obtenus à  $t = 0$  (spectre  $A_{\lambda,0}$ ) et à la fin de l'expérience ( $t \rightarrow +\infty$ , spectre  $A_{\lambda,\infty}$ ).

A l'instant  $t$ , les concentrations en  $HgDZ_{2o}$  et  $HgDZ_{2b}$  sont respectivement notées  $c_o(t)$  et  $c_b(t)$ .



**1.b.** Montrer que la quantité  $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$  est proportionnelle à  $c_b(t)$ , et expliciter le facteur de proportionnalité en fonction de  $\varepsilon_o(\lambda)$ ,  $\varepsilon_b(\lambda)$  et  $L$ .

**1.c.** Pour des raisons de rapidité, on effectue les mesures d'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_0$  fixée. On obtient ainsi un ensemble de valeurs  $A_{\lambda_0}(t)$ . Parmi les valeurs particulières de  $\lambda$  indiquées sur la **figure 4**, déterminer, en justifiant avec soin votre réponse, la (ou les) longueur(s) d'onde judicieuse(s) pour effectuer les mesures ?

**1.d.** On mesure  $A_{484nm,\infty} = 0,92$  et  $A_{484nm,0} = 0,25$ . De plus, on admet qu'à cette longueur d'onde (484nm), la forme bleue  $HgDZ_{2b}$  n'absorbe pratiquement pas la lumière. Déduire de ces mesures la valeur numérique de la constante d'équilibre  $K_1$  de la réaction ( $R_1$ ), en présence d'irradiation lumineuse.

## 2. Etude expérimentale de la disparition de $HgDZ_{2b}$

On admet qu'au cours des mesures, on peut négliger l'influence cinétique de la réaction 1 :  $HgDZ_{2o} \xrightarrow{-1} HgDZ_{2b}$ .

On obtient les mesures suivantes :

$t(s)$	0	20	40	60	80	100	$\infty$
$A_{484nm}(t)$	0,25	0,47	0,62	0,72	0,79	0,83	0,92

2.a. Dans l'hypothèse où la réaction (-1) :  $HgDZ_{2b} \xrightarrow{-1} HgDZ_{2o}$  est d'ordre 1 de constante de vitesse  $k_{-1}$ , déterminer  $A_{\lambda}(t) - A_{\lambda,\infty}$  en fonction de  $A_{\lambda,0} - A_{\lambda,\infty}$ ,  $k_{-1}$  et  $t$ .

2.b. Comment faire pour vérifier une telle hypothèse et trouver la valeur de  $k_{-1}$  ?

### Exercice 2 (Extrait du concours *Centrale-Supélec* 2004 Filière MP) [5 points] :

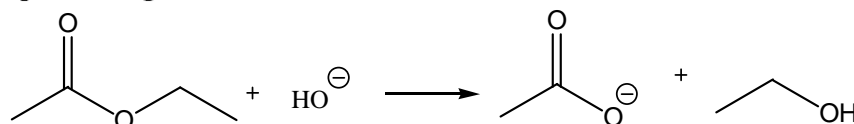
#### V.C.2) Étude de la cinétique d'une réaction

Les conductivités molaires limites (vues en I.C) pour quelques ions sont données dans le tableau suivant :

Type d'ion	$H_3O^+$	$OH^-$	$Na^+$	$CH_3COO^-$
Conductivité limite ( $\lambda_0$ ) en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$

La solution étudiée contient cette fois un mélange équimolaire d'acétate (éthanoate) d'éthyle et de soude. Cette réaction est suivie au cours du temps par conductimétrie.

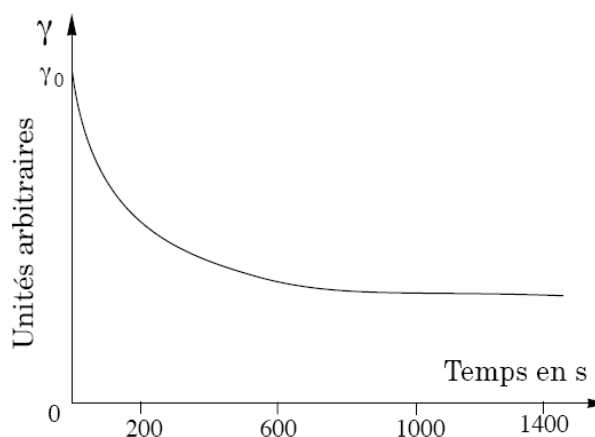
Ces composés réagissent selon la réaction



a) À partir des valeurs des conductivités données dans le tableau précédent, interpréter l'évolution de cette courbe.

b) Déterminer la conductivité  $\gamma$  de la solution en fonction de sa conductivité initiale  $\gamma_0$ , de la conductivité finale  $\gamma_\infty$  (au bout d'un temps infini), de la concentration initiale  $c_i$  et de la concentration  $x$  à l'instant  $t$  en ion éthanoate.

c) En admettant que l'ordre global de la réaction est de 2, l'ordre partiel étant de 1 par rapport à chaque réactif, établir la loi reliant  $x$ ,  $t$ ,  $c_i$  et la constante de vitesse de réaction  $k_c$ . Proposer une représentation graphique en fonction du temps qui permette de vérifier cette hypothèse.



**Deuxième Partie : Atomistique** (6 points)

**Exercice 1** (Extrait du concours Mines-Ponts 2003 Filière PSI) [3 points] :

1- Le chlore a pour numéro atomique  $Z = 17$ . A quoi correspond  $Z$ ? Donner la structure électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental.

2- Donner la structure de Lewis des molécules ou ions suivants :  $Cl_2$   $HCl$   $PCl_3$   $PCl_5$   $ClO^-$ .

3- Les énergies de première ionisation  $EI_1$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) des éléments de la ligne du chlore sont les suivantes :

Atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$EI_1$	496	738	577	786	1012	1000	1251	1520

Définir l'énergie de première ionisation pour un atome. Justifier l'évolution générale de ces valeurs et discuter les anomalies apparentes.

4- La plus grande source de chlore est constituée par le chlorure de sodium présent dans l'eau de mer. Quelle est la solubilité dans l'eau pure à  $20^\circ\text{C}$  du chlorure de sodium :  $3,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $3600 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ?

**Exercice 2** (Extrait du concours des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 2004) [0.5 points] :

Le silicium existe à l'état naturel sous trois formes isotopiques :  $^{28}_{14}\text{Si}$ :92,2% ;  $^{29}_{14}\text{Si}$ :4,7% ;  $^{30}_{14}\text{Si}$ :3,1%  
Donner la formule permettant de calculer la masse molaire moyenne de l'élément Si.

**Exercice 3** : [2.5 points] :

1) On considère l'atome d'arsenic ( $Z = 33$ ). Donner la configuration électronique complète de l'arsenic à l'état fondamental. Combien a-t-il d'électrons de valence ? Combien a-t-il d'électrons célibataires ?

2) Parmi les représentations suivantes de la couche de valence de l'arsenic, laquelle correspond à l'état fondamental de l'élément ? Quels principes sont violés dans les autres représentations ?

↑↓	↑ ↑ ↑	□ □ □ □ □
↑↓	↓↑ ↑ □	□ □ □ □ □
↑↑	↑ ↑ ↑	□ □ □ □ □
↑↓	↑ ↑ □	↑ □ □ □ □

3) Situer l'arsenic dans la classification périodique (colonne, période, bloc), en justifiant la réponse. Citer l'élément de la seconde période qui est dans la même colonne que l'arsenic, donner sa configuration électronique ainsi que son numéro atomique.