

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

**Première Partie : Cinétique**

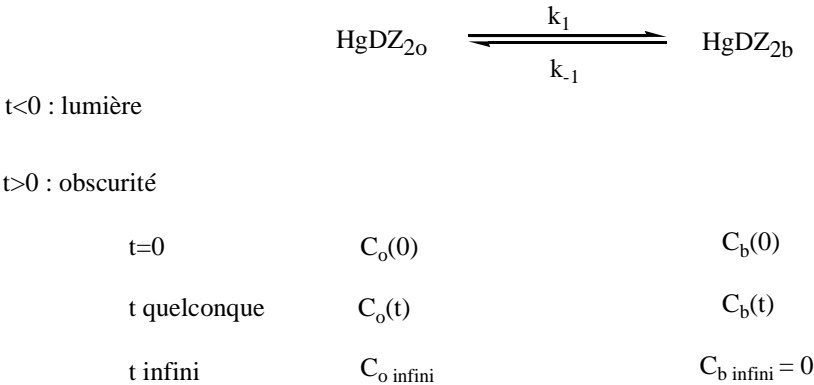
**Exercice 1** (Extrait du concours E3A 2004 Filière MP) :

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

**1. Mesures**

**1.a** Pour s'affranchir de l'absorbance du solvant, on fait ce que l'on appelle un « blanc » : ceci consiste à comparer la mesure de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$  avec la mesure de l'absorbance du solvant seul à la même longueur d'onde  $\lambda$ . La différence des deux valeurs donne l'absorbance des solutés à la longueur d'onde  $\lambda$ .

**1.b** Tableau d'avancement (en mol.L<sup>-1</sup>) :



D'après la loi de Beer-Lambert :

$A_\lambda(t) = L[c_o(t)\epsilon_o(\lambda) + c_b(t)\epsilon_b(\lambda)]$   
 $A_{\lambda,\infty} \approx L[c_{o,\infty} \epsilon_o(\lambda)]$  car la forme bleue est en quantité négligeable à ce stade, donc  $c_{b,\infty}$  est négligeable devant  $c_{o,\infty}$ .

$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} \approx L[c_o(t)\epsilon_o(\lambda) + c_b(t)\epsilon_b(\lambda) - c_{o,\infty} \epsilon_o(\lambda)] \approx L[(c_o(t) - c_{o,\infty}) \epsilon_o(\lambda) + c_b(t)\epsilon_b(\lambda)]$

Or, la conservation de la matière s'écrit :  
 $c_T = c_o(0) + c_b(0) = c_o(t) + c_b(t) = c_{o,\infty} + c_{b,\infty} \approx c_{o,\infty}$   
 Donc  $c_o(t) - c_{o,\infty} \approx -c_b(t)$

D'où :

$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} \approx Lc_b(t)[\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_o(\lambda)]$

$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$  est bien proportionnel à  $c_b(t)$  et le coefficient de proportionnalité est  $(\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_o(\lambda))L$ .

**1.c** On choisit les longueurs d'ondes pour lesquelles l'absorbance  $A$  varie le plus au cours du temps, c'est-à-dire 484 nm ou 600 nm.

**1.d** En présence de lumière, un équilibre de constante  $K_1 = \frac{[HgDZ_{2b}]_{eq_{lumière}}}{[HgDZ_{2o}]_{eq_{lumière}}}$  s'établit

entre la forme bleue et la forme orange et  $K_1 = \frac{C_b(0)}{C_o(0)}$  puisque l'on irradie le milieu à  $t < 0$ .

$A_{484,0} (= 0.25) \approx \epsilon_{0,484} L c_o(0)$  car la forme bleue n'absorbe quasiment pas à cette longueur d'onde  
 $A_{484,\infty} (= 0.92) \approx \epsilon_{0,484} L c_{o,\infty}$  car la forme bleue n'absorbe quasiment pas à cette longueur d'onde  
 (et en plus est très peu concentrée en fin de réaction)

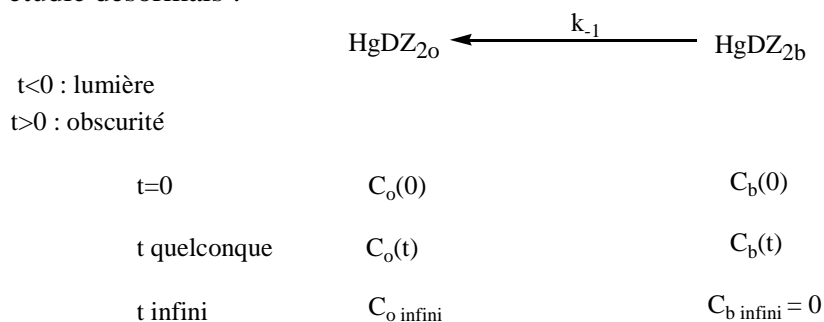
D'où  $\frac{A_{484,\infty}}{A_{484,0}} = \frac{C_{o,\infty}}{C_o(0)}$

Or, d'après la conservation de la matière :  $C_o(0) + C_b(0) \approx C_{o,\infty}$  donc :

$$\frac{A_{484,\infty}}{A_{484,0}} = \frac{C_o(0) + C_b(0)}{C_o(0)} = 1 + \frac{C_b(0)}{C_o(0)} = 1 + K_1 \text{ d'où } K_1 = \frac{0.92}{0.25} - 1 = 2.68$$

## 2. Etude expérimentale de la disparition de HgDZ<sub>2b</sub>

**2.a** On étudie désormais :



D'après l'hypothèse formulée (ordre 1 par rapport à HgDZ<sub>2b</sub>) :

$$V_{\text{disparition de HgDZ}_{2b}} = dc_b/dt = -k_1 c_b$$

d'où  $c_b(t) = c_b(0) \exp(-k_1 t)$

Or,  $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} \approx L c_b(t) [\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_o(\lambda)]$  d'où  $c_b(t) \approx (A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}) / (L [\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_o(\lambda)])$

puis  $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = [A_\lambda(0) - A_{\lambda,\infty}] \exp(-k_1 t)$

**2.b** On trace  $y = \ln[(A_\lambda(0) - A_{\lambda,\infty}) / (A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty})]$  en fonction de  $t$  : on vérifie que les points sont alignés sur une droite dont  $k_1$  est la pente.

*Remarque :*

La régression linéaire donne

$$y \approx 2,0 \cdot 10^{-2} t - 5,0 \cdot 10^{-3}$$

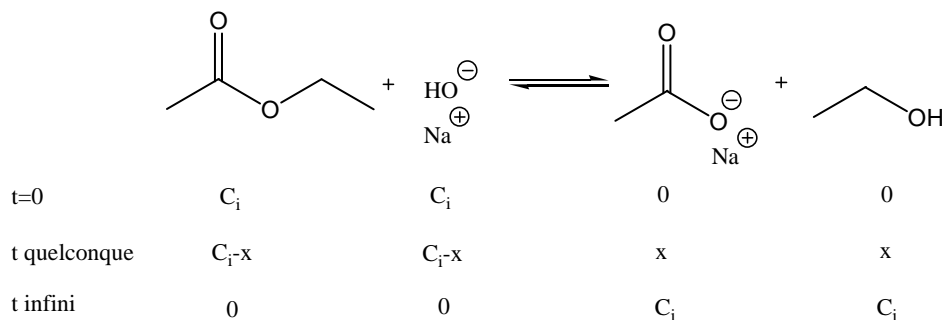
$$k_1 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$R^2 = 0.9995$$

$t(s)$	0	20	40	60	80	100
y	0	0,398	0,804	1,21	1,64	2,01

**Exercice 2** (Extrait du concours Centrale-Supélec 2004 Filière MP) :

a)



A l'instant initial, la conductivité de la solution est due aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  et petit à petit les ions  $\text{HO}^-$  disparaissent pour laisser place aux ions éthanoates avec la même stoechiométrie (la disparition d'un ion hydroxyde s'accompagne de la formation d'un ion éthanoate). Les ions éthanoates, de conductivité molaire limite  $4.1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ , conduisant moins bien le courant que les ions hydroxydes, de conductivité molaire limite  $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ , et les ions sodium gardant une concentration constante au cours de la réaction, la conductivité est une fonction décroissante du temps.

De plus, la réaction est totale, donc la conductivité tend vers une valeur asymptotique : celle de la conductivité d'une solution d'éthanoate de sodium à la concentration  $C_i$ .

b)

$$\gamma(t) = \sum_i \lambda_i^o [i](t) = \lambda_{\text{Na}^+}^o C_i + \lambda_{\text{HO}^-}^o (C_i - x) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^o x$$

$$\gamma(0) = (\lambda_{\text{Na}^+}^o + \lambda_{\text{HO}^-}^o) C_i$$

$$\gamma_\infty = (\lambda_{\text{Na}^+}^o + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^o) C_i$$

Donc :  $\gamma(t) = \gamma(0) + x(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^o - \lambda_{\text{HO}^-}^o)$  et  $\gamma(t) - \gamma(0) = \frac{\gamma_\infty - \gamma(0)}{C_i} x$  ou encore :  $\frac{\gamma(t) - \gamma(0)}{\gamma_\infty - \gamma(0)} = \frac{x}{C_i}$

c)  $v_{\text{formation CH}_3\text{COO}^-} = \frac{dx}{dt} = k_c (C_i - x)^2$  d'après l'hypothèse selon laquelle les ordres partiels par rapport aux ions hydroxydes et à l'éthanoate d'éthyle sont égaux à 1.

Cette équation différentielle se résout par séparation des variables :  $\frac{dx}{(C_i - x)^2} = k_c dt$ ,

intégration :  $\int_{x_0=0}^{x(t)} \frac{dx}{(C_i - x)^2} = \int_0^t k_c dt \Rightarrow \left[ \frac{1}{C_i - x} \right]_{x_0=0}^{x(t)} = \frac{1}{C_i - x} - \frac{1}{C_i} = k_c t \Rightarrow \frac{1}{C_i - x} = \frac{1}{C_i} + k_c t$

$$\Rightarrow \frac{C_i}{C_i - x} = 1 + C_i k_c t \Rightarrow \frac{C_i - x}{C_i} = 1 - \frac{x}{C_i} = \frac{1}{1 + C_i k_c t} \Rightarrow 1 - \frac{\gamma(t) - \gamma(0)}{\gamma_\infty - \gamma(0)} = \frac{\gamma_\infty - \gamma(t)}{\gamma_\infty - \gamma(0)} = \frac{1}{1 + C_i k_c t}$$

$$\Rightarrow \frac{\gamma_\infty - \gamma(0)}{\gamma_\infty - \gamma(t)} - 1 = \frac{\gamma(t) - \gamma(0)}{\gamma_\infty - \gamma(t)} = C_i k_c t$$

Pour vérifier l'hypothèse émise, il faut tracer  $\frac{\gamma(t) - \gamma(0)}{\gamma_\infty - \gamma(t)} = f(t)$  et prouver que cette courbe est une droite par régression linéaire. La pente de cette droite donne la valeur de  $C_i k_c$ .

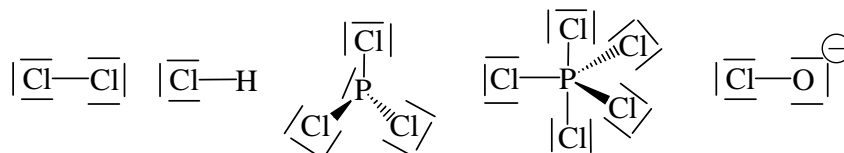
## Deuxième Partie : Atomistique

### Exercice 1 (Extrait du concours Mines-Ponts 2003 Filière PSI) :

- 1) Z est le numéro atomique. Il correspond au nombre de protons présents dans le noyau de l'atome.

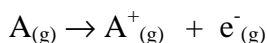
La configuration électronique de l'atome de chlore à l'état fondamental est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

2)



Remarque : Dans la molécule de PCl<sub>5</sub>, le phosphore est hypervalent.

- 3) L'énergie de première ionisation d'un atome est l'énergie minimale nécessaire pour lui arracher son électron le plus périphérique en phase gazeuse, autrement dit, l'énergie de la réaction :



où A et A<sup>+</sup> sont dans leur état fondamental.

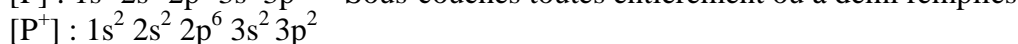
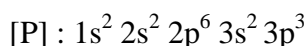
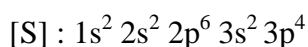
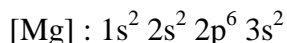
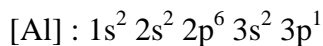
La tendance générale est l'augmentation de l'énergie de première ionisation lorsque le numéro atomique croît, donc de gauche à droite dans la ligne.

Explication : dans la troisième période, la couche numéro trois est en cours de remplissage et par conséquent les électrons périphériques des éléments de la troisième ligne appartenant tous à cette même couche, sont à distance comparable du noyau. (Autrement dit, le rayon atomique varie très lentement dans une ligne.) D'autre part, lorsque l'on suit la ligne de gauche à droite, Z augmente, donc la charge nucléaire augmente.

Globalement, l'attraction que subit l'électron périphérique de la part du noyau augmente donc de gauche à droite dans la ligne et par conséquent l'énergie d'ionisation augmente elle aussi de gauche à droite dans la ligne.

Anomalies :  $EI_1(\text{Al}) < EI_1(\text{Mg})$  et  $EI_1(\text{S}) < EI_1(\text{P})$

Configurations électroniques des atomes et ions mis en jeu :



On sait que la présence de sous-couches entièrement remplies ou à demi remplies est un facteur stabilisant. Les énergies de première ionisation de Mg et de P seront donc particulièrement élevées puisque l'ionisation fait diminuer le nombre de ces sous-couches entièrement remplies ou à demi remplies. A l'inverse, l'ionisation de Al et de S permettant d'accéder à une configuration électronique où toutes les sous-couches sont entièrement remplies ou à demi remplies, l'énergie de première ionisation de Al et de S sera moins élevée que prévu par la tendance générale. Ces écarts expliquent les deux « inversions » observées.

4) (Culture générale) La solubilité de NaCl dans l'eau pure à 20°C est de 360 g.L<sup>-1</sup>.

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

$$M_{Si} = 28 \times \frac{92.2}{100} + 29 \times \frac{4.7}{100} + 30 \times \frac{3.1}{100} \text{ g.mol}^{-1}$$

**Exercice 3 : A propos de l'arsenic (Z = 33)**

1) [As] : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>3</sup>

L'arsenic a 5 électrons de valence : les deux électrons 4s et les 3 électrons 4p.

D'après la règle de Hund, on peut dire que l'arsenic a trois électrons célibataires.

2)



Configuration de l'arsenic à l'état fondamental



Impossible : règle de Hund violée



Impossible : principe de Pauli violé



Possible, mais ce remplissage ne suit pas la règle de Klechkowski, il s'agit d'un état excité

(Voir cours pour l'énoncé des règles de remplissage)

3)  $n_{\max}=4$ , donc l'arsenic appartient à la **4<sup>ème</sup> période**

La sous-couche en cours de remplissage est la 4p, donc l'arsenic appartient au **bloc p**.

Les électrons occupant la sous-couche 4p sont au nombre de trois, donc l'arsenic appartient à la troisième colonne du bloc p, soit la **15<sup>ème</sup>** colonne de la classification périodique.

L'élément de la deuxième période qui est dans la même colonne que l'arsenic a la même couche de valence, il a donc pour configuration électronique à l'état fondamental 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> ; c'est l'azote (Z=7).