



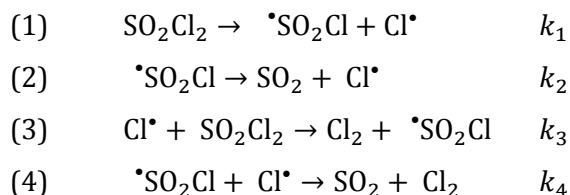
Devoir surveillé de chimie n°5

Durée de l'épreuve	2 heures
Usage des calculatrices	Autorisé

Premier problème :

Mécanisme de décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 peut se décomposer en phase gazeuse, selon le mécanisme réactionnel suivant :



- 1) Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne en identifiant les différentes étapes et en dessinant la boucle (le maillon) de propagation.
- 2) Donner l'équation chimique de la réaction de décomposition du chlorure de sulfuryle. La simple écriture de cette équation chimique donne-t-elle un renseignement sur l'ordre de cette réaction ?
- 3) Identifier les intermédiaires réactionnels et donner leur charge.
- 4) Que signifie le sigle AEQS ? En donner l'énoncé complet, et préciser à quelles espèces on peut l'appliquer dans ce mécanisme.
- 5) En résolvant le mécanisme dans le cadre de l'AEQS, montrer que la réaction de décomposition de SO_2Cl_2 est une réaction d'ordre 1. Exprimer la constante de vitesse k en fonction des différentes constantes k_i du mécanisme.
- 6) Montrer que l'expression précédente de k peut se simplifier dans le cadre de l'approximation dite des « longues chaînes ».

Les actes élémentaires suivent tous la loi d'Arrhenius. On note E_{ai} l'énergie d'activation de l'étape (i).

- 7) L'énergie de liaison S – Cl est légèrement supérieure à l'énergie de liaison Cl – Cl (on note $\Delta x = E_l(\text{S-Cl}) - E_l(\text{Cl-Cl})$; Δx est de l'ordre de 0,1 eV).
En déduire un profil énergétique plausible pour l'étape (3) du mécanisme.
On fera apparaître :

- les grandeurs portées en abscisse et en ordonnée, écrites en toutes lettres ;
- la grandeur Δx ;
- l'énergie potentielle d'activation E_{a3} .

8) Montrer que, dans l'approximation des longues chaînes, la constante de vitesse de la réaction de décomposition du chlorure de sulfuryle suit la loi d'Arrhenius, et exprimer l'énergie d'activation E_a comme combinaison linéaire des différentes E_{ai} du mécanisme.

Deuxième problème : Complexation des ions Ag^+ par l'ion glycinate

PREMIÈRE PARTIE

L'ion méthanolate CH_3O^- est une base **forte** dans l'eau, alors que l'ion méthanoate HCOO^- est une base **faible**. Le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est de 3,8.

9) Écrire les ions méthanolate et méthanoate selon Lewis, et proposer une interprétation à cette différence de basicité.

10) Que peut-on dire du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$?

11) On dissout du méthanolate de sodium CH_3ONa dans de l'eau, de telle sorte que la concentration apportée soit de $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution obtenue ? Le pH serait-il différent si on dissolvait de l'hydroxyde de sodium NaOH à la même concentration ? Comment appelle-t-on l'effet ainsi mis en évidence ?

12) On dissout maintenant du méthanoate de sodium HCOONa dans de l'eau, à la concentration apportée $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Écrire l'équation chimique de la réaction se produisant entre l'ion méthanoate et l'eau et calculer sa constante d'équilibre. Calculer le plus simplement possible toutes les concentrations à l'équilibre et le pH de la solution obtenue.

DEUXIÈME PARTIE

La glycine est un acide aminé, de formule semi-développée $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, nommé acide 2-aminopropanoïque. Sa masse molaire est de $M = 75,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les acides aminés tels la glycine possèdent :

- une fonction **acide** (acide carboxylique $\text{R} - \text{COOH}$), de $\text{p}K_a$ voisin de 3 (proche de celui de l'acide méthanoïque vu dans la partie précédente) ;
- une fonction **basique** (amine $\text{R}' - \text{NH}_2$), dont le $\text{p}K_a$ du couple ammonium/amine est voisin de 10.

13) Montrer que la forme $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ de la glycine n'existe en réalité quasiment pas en solution aqueuse, car la molécule se transforme selon une réaction acido-basique intramoléculaire quasi-totale en une espèce appelée zwitterion, dont on écrira la formule semi-développée. Ce zwitterion sera noté AH^\pm dans la suite du problème.

Les valeurs précises des $\text{p}K_a$ des couples de la glycine en solution aqueuse sont les suivantes :

- $\text{p}K_1 = 2,4$ pour le couple $\text{AH}_2^+/\text{AH}^\pm$;
- $\text{p}K_2 = 9,8$ pour le couple AH^\pm/A^- .

14) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la glycine en solution aqueuse. Préciser les formules semi-développées des ions AH_2^+ et A^- .

On constitue une solution aqueuse en introduisant $m = 100,0$ mg de glycine dans une fiole jaugée de $V_1 = 100$ mL. On complète au trait de jauge en agitant régulièrement la solution. Cette solution est versée dans un becher, puis on ajoute $V_2 = 10$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_2 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

15) Calculer les concentrations apportées de glycine AH^\pm et d'ions hydroxyde HO^- dans le mélange ainsi réalisé.

16) Le mélange est agité jusqu'à atteindre son état d'équilibre. Déterminer alors les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre (AH_2^+ , AH^\pm , A^- , H_3O^+ , HO^- , Na^+), en expliquant le raisonnement. Quel est le pH de ce mélange ?

17) Dans la partie suivante du problème, on admettra que l'intégralité de la glycine se retrouve sous forme d'ion glycinate A^- . Quelle est ici, en %, la validité d'une telle approximation ?

TROISIÈME PARTIE

L'ion Ag^+ donne avec l'ion glycinate A^- , que l'on peut également noter gly, deux complexes :

- $[\text{Ag}(\text{gly})]$, de constante de formation $\beta_1 = 10^{+3,5}$;
- $[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-$, de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{+8,4}$.

18) Le numéro atomique de l'argent est $Z = 47$. En déduire la configuration électronique de l'ion Ag^+ , ainsi que le nombre de lacunes électroniques qu'il possède.

19) L'ion glycinate est qualifié de ligand bidenté. Expliquer ce que cela signifie et dessiner le complexe $[\text{Ag}(\text{gly})]$.

20) Tracer séparément le diagramme de prédominance du couple $[\text{Ag}(\text{gly})]/\text{Ag}^+$, puis le diagramme de prédominance du couple $[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-/[\text{Ag}(\text{gly})]$. La valeur des frontières sera démontrée.

21) Le complexe $[\text{Ag}(\text{gly})]$ est apporté en solution aqueuse à la concentration $C_0 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre ($[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{gly})]$, Ag^+ et gly) en expliquant le raisonnement.

On admettra comme acceptable l'approximation consistant à négliger une concentration devant une autre si elle ne dépasse pas 20% de celle-ci.

22) La question précédente a montré l'instabilité du complexe $[\text{Ag}(\text{gly})]$ en solution aqueuse. En déduire le diagramme de prédominance approprié à la complexation de l'ion Ag^+ par l'ion glycinate. La valeur de la frontière sera démontrée.

23) On apporte $n_1 = 0,100$ mol de nitrate d'argent AgNO_3 avec $n_2 = 0,300$ mol de glycinate de sodium dans une fiole jaugée de volume $V = 1,00$ L ; on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée et agitant régulièrement pour homogénéiser. Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre ($[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{gly})]$, Ag^+ et gly) en expliquant le raisonnement.

24) Même question dans le cas où on apporte $n_1 = 0,100$ mol de nitrate d'argent AgNO_3 avec la même quantité $n_2 = n_1 = 0,100$ mol de glycinate de sodium dans la fiole jaugée de volume $V = 1,00$ L.