



Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

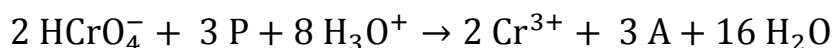
Usage des calculatrices : autorisé

Les trois parties sont rigoureusement indépendantes.

Partie I : Oxydation du propan-2-ol en milieu acide

On étudie dans cet exercice la réaction d'oxydation du propan-2-ol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, que l'on notera P) en propanone (CH_3COCH_3 , ou acétone, que l'on notera A) par l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- , en solution aqueuse acide.

L'équation chimique de la réaction est la suivante :



La réaction n'est pas un acte élémentaire, mais elle admet un ordre global entier. Elle est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale (non réversible) ;
- la température et le volume sont constants ;
- le milieu réactionnel est homogène.

La réaction est réalisée deux fois, en choisissant des conditions initiales différentes.

Les résultats expérimentaux des suivis cinétiques de ces deux expériences sont présentés ci-après :

Expérience 1 :

Concentrations initiales : $[\text{P}]_0 = 0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0,270 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

t/min	0	10	20	30	40	50	60	80
$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	10,8	8,51	6,71	5,29	4,17	3,29	2,59	1,61

Expérience 2 :

Concentrations initiales : $[\text{P}]_0 = 3C_0$; $[\text{HCrO}_4^-]_0 = 2C_0$, avec $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0,405 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

t/min	0	10	40	100	160	270	450
$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	0	9,12	28,7	50,1	61,6	73,1	81,9

- 1) Rappeler la définition d'un acte élémentaire, et expliquer pourquoi cette réaction d'oxydation du propan-2-ol n'est certainement pas un acte élémentaire.

2) Sachant que la réaction est une réaction avec ordre et en notant α l'ordre partiel par rapport à HCrO_4^- , β par rapport au propan-2-ol P, γ par rapport à H_3O^+ et k la constante de vitesse, donner l'expression de la vitesse de la réaction.

3) En considérant les données de l'**expérience 1** :

- Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée ; expliquer pourquoi on dit qu'on est dans ce cas dans une situation de dégénérescence de l'ordre. On notera k_1 la constante de vitesse apparente et on l'exprimera.
- Expliquer pourquoi une brève analyse du tableau de valeurs de $[\text{HCrO}_4^-]$ en fonction du temps permet d'exclure que l'ordre puisse être $\alpha = 0$.
- On fait maintenant l'hypothèse que $\alpha = 1$. En déduire l'équation différentielle à laquelle obéit la concentration $[\text{HCrO}_4^-]$ au cours du temps.
- Résoudre cette équation différentielle, et en déduire quel graphe il faut tracer pour savoir si les données du tableau de valeurs vérifient l'hypothèse $\alpha = 1$.
- Tracer avec soin le graphe précédent sur la feuille de papier millimétré fournie en annexe, que l'on joindra à la copie.
- En utilisant le graphe tracé, ainsi qu'une régression linéaire, conclure quant à la vérification de l'ordre $\alpha = 1$ et donner la valeur de la constante de vitesse k_1 .

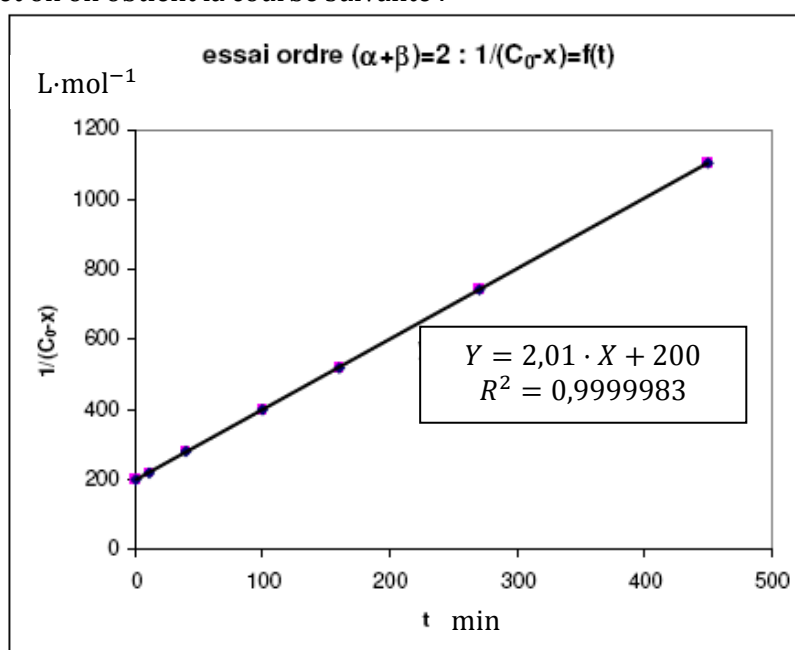
4) En considérant les données de l'**expérience 2** :

- On désigne par x l'avancement volumique de la réaction à l'instant t . En s'appuyant sur un tableau d'avancement clairement présenté, montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2 \times (C_0 - x)^{\alpha+\beta}$$

... où k_2 est une constante que l'on exprimera.

- Afin de vérifier l'hypothèse que $\alpha + \beta = 2$, on porte sur un graphe $\frac{1}{C_0 - x}$ en fonction du temps et on obtient la courbe suivante :



Montrer que ce tracé permet bien de vérifier l'hypothèse $\alpha + \beta = 2$, et déterminer la valeur de la constante de vitesse k_2 .

5) Conclusion : Déterminer les valeurs de α , β et γ , de l'ordre global, ainsi que de la constante de vitesse k de la réaction.

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation de radicaux libres dans le corps est suspectée d'être une cause du vieillissement et de contribuer à la formation de cancers. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène.

L'un des mécanismes proposés est le suivant, où AH représente le β -carotène.



- 6) De quel type de mécanisme s'agit-il ? Nommer les différentes phases du mécanisme.
- 7) Comment obtient-on le bilan de la réaction ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 8) On considère que la vitesse de la réaction est la vitesse de formation de AOOH. Donner l'expression de la vitesse de la réaction.
- 9) En quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ? En l'appliquant aux intermédiaires radicalaires A^\bullet et AO_2^\bullet , déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 10) 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.
- 11) La constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des constantes des actes élémentaires (toutes, ou certaines d'entre elles). Donner l'expression de k , constante de vitesse de la réaction globale, en fonction de k_1, k_2, k_3, k_4 .
- 12) En supposant que chaque constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius, déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation molaire de la réaction globale à partir des données du tableau suivant :

	Facteur pré-exponentiel ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	Énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
k_1	$8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^5$
k_2	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
k_3	$7 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$
k_4	20	$2 \cdot 10^4$

- 13) Le modèle précédent ne rend pas correctement compte de la cinétique de la réaction, qui est autocatalysée. Il faut ajouter une étape au mécanisme :



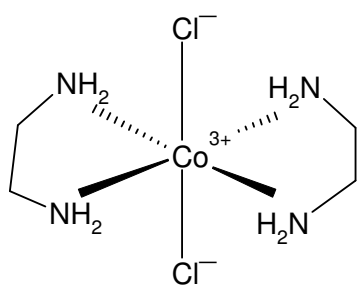
Si on continue à définir la vitesse globale de la réaction comme la vitesse de l'acte élémentaire (3), montrer que l'expression de la vitesse devient :

$$v = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

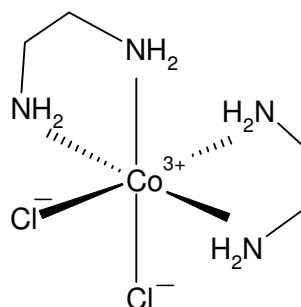
- 14) Est-ce que la loi de vitesse obtenue admet un ordre ? un ordre initial ? Justifier l'appellation de réaction « autocatalysée ».

Partie III : Isomérisation d'un complexe du cobalt

Les ions cobalt (III) (ions Co^{3+}), mis en présence d'ions chlorure (Cl^-) et d'éthylènediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), peuvent donner lieu à la formation de deux complexes diastéréo-isomères :



complexe noté "**trans**"



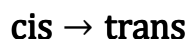
complexe noté "**cis**"

Remarques :

- Les liaisons entre l'ion central Co^{3+} et les différents atomes qui l'entourent ne sont pas des liaisons covalentes. On les appelle des liaisons de coordination.
- Les complexes **cis** et **trans** portent globalement une charge positive, mais on ne l'écrira pas pour simplifier les notations.

On s'intéresse dans cette partie à la réaction d'isomérisation du complexe **cis** :

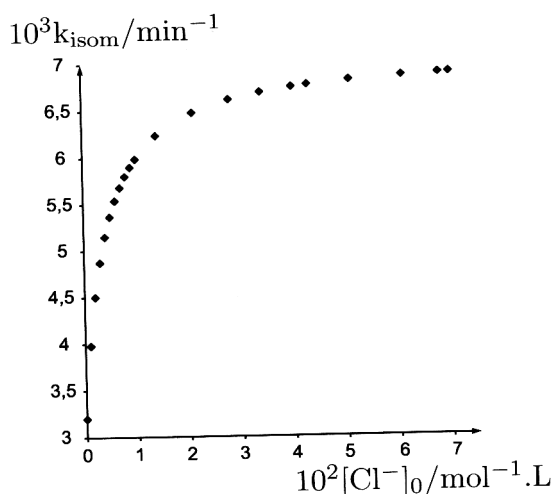
Lorsque le complexe **cis** est mis en solution dans le méthanol, à 35°C , en présence d'ions chlorure ajoutés au milieu sous forme de LiCl , il s'isomérisé partiellement pour donner le complexe **trans**. Cette réaction sera notée :



Afin de comprendre le mécanisme de cette réaction d'isomérisation, l'influence de la concentration des ions chlorure sur la vitesse de réaction a été étudiée grâce à la spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, les bandes d'absorption des complexes **cis** et **trans** sont bien différenciées, ce qui permet un suivi de l'évolution de leurs concentrations.

La loi de vitesse est de la forme $v_{\text{isom}} = k_{\text{isom}} \times c_{\text{tot}}$ où k_{isom} représente une constante de vitesse apparente qui dépend de la concentration en ions chlorure, et où c_{tot} est la concentration totale en espèces de géométrie **cis**, c'est-à-dire le complexe **cis** lui-même, ainsi que l'intermédiaire réactionnel **cis-Cl** qui apparaît dans le mécanisme réactionnel.

Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous :

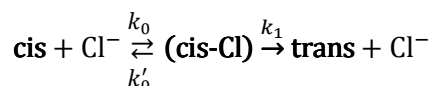


$$k_{\text{isom}}([\text{Cl}^-]_0 = 0) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{à } t = 0, c_{\text{tot}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Fig.1 : Variation de la constante de vitesse d'isomérisation k_{isom} en fonction de la concentration en ions chlorure ajoutés $[\text{Cl}^-]_0$, dans le méthanol à 35°C .

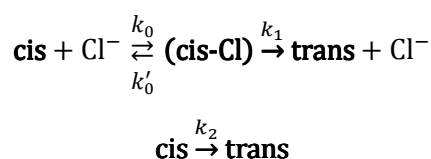
Le premier mécanisme postulé met en jeu la formation de paires d'ions complexe cis-chlorure (notée **cis-Cl**) qui réagissent selon un acte unimoléculaire pour donner le complexe **trans**, comme présenté ci-après :



Les étapes de constantes k_0 et k'_0 sont beaucoup plus faciles que l'étape de constante k_1 , si bien qu'on pourra considérer le pré-équilibre comme quasi-instantanément réalisé.

- 1) Exprimer la vitesse de la réaction d'isomérisation (vitesse de formation du complexe **trans**).
- 2) En considérant la concentration des ions chlorure constante dans le milieu ($[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_0$ à tout instant), et sachant que $c_{tot} = [\text{cis}] + [\text{cis-Cl}]$, montrer que le mécanisme proposé conduit bien à retrouver la loi de vitesse expérimentale $v_{\text{isom}} = k_{\text{isom}} \times c_{tot}$ avec $k_{\text{isom}} = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}$.
- 3) En déduire l'allure du tracé de la fonction $k_{\text{isom}} = f([\text{Cl}^-]_0)$.
- 4) Ce résultat est-il en accord avec la courbe de la figure 1 ?

Un mécanisme plus complexe peut être proposé, en incluant la possibilité d'une seconde voie. Cette deuxième possibilité repose sur un déplacement d'un ion chlorure à l'intérieur même du complexe **cis**, pour qu'il se transforme en complexe **trans** de manière unimoléculaire. Le mécanisme complet est alors :



- 5) Donner la nouvelle expression de la vitesse de la réaction d'isomérisation.
- 6) Dans le cadre des hypothèses de la question 2), montrer que ce mécanisme conduit également à la loi de vitesse expérimentale $v_{\text{isom}} = k_{\text{isom}} \times c_{tot}$ mais cette fois avec $k_{\text{isom}} = \frac{\frac{k_1 k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0 + k_2}{1 + \frac{k_0}{k'_0} [\text{Cl}^-]_0}$.
- 7) Ce mécanisme est-il plus adapté à l'interprétation des résultats expérimentaux ?
- 8) Déterminer la valeur de la constante k_2 .
- 9) À partir des données du tableau ci-dessous et en utilisant judicieusement l'expression théorique de k_{isom} fournie à la question 6, déterminer les valeurs de k_1 et du rapport $\frac{k_0}{k'_0}$.
On expliquera bien la méthode utilisée, qui devra comporter notamment une régression linéaire.

$\frac{1}{[\text{Cl}^-]_0}$ (mol ⁻¹ ·L)	$\frac{1}{k_{\text{isom}} - k_2}$ (min)
14,3	270
20	278
50	303
100	357

NOM :

PRÉNOM :

CLASSE :

Papier millimétré fourni