CORRECTION TD DE CINETIQUE / ATOMISTIQUE

**Exercice 1**

Les anions peroxodisulfate S2O82- sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l’eau en dioxygène.

1. Ecrire l’équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate SO42- sont formés.

Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l’évolution d’une solution de peroxodisulfate de sodium Na2S2O8 de concentration initiale C0 = 10,0 mmol.L-1. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions S2O82- en fonction du temps, à 80°C.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| C(t) (mmol.L-1) | 10,0 | 7,80 | 6,05 | 4,72 | 3,68 | 2,86 |

1. a) Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d’ordre 1.

b) Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

1. a) L’énergie d’activation de cette réaction est Ea = 140 kJ.mol-1. A 25°C, pendant quelle durée peut-on conserver la solution de concentration C0 = 10,0 mmol.L-1 à une pureté au moins égale à 99% ?

b) Quelle serait cette durée pour une solution 10 fois plus concentrée ?

**Correction**

1. S2O82- + H2O = 2 SO42- + ½ O2 + 2 H+
   1. Cinétique d’ordre 0 : [A] = [A]0 - α.k.t

Cinétique d’ordre 1 : ln[A] = ln[A]0 - α.k.t

Cinétique d’ordre 2 : 

On trace ln(C(t)) = f(t) et on se rend compte que l’on a une droite.

* 1. Ici ln(C(t)) = -k.t + cste et la pente est de -5,00.10-3 min-1 donc k80°C = 5,00.10-3 min-1.
  2. Loi d’Arrhenius : 

Donc : 

On intègre entre 25°C et 80°C, c'est-à-dire entre T1 = 298 K et T2 = 353 K : 

Ainsi : 

Soit : 



On veut C(t) ≥ 0,99.C0

On a : ln(C(t)) = ln(C0) - k.t

Soit : ln(C(t)) - ln(C0) = ln(C(t)/C0) = -k.t

Or il faut : C(t)/C0 ≥ 0,99

Donc : ln(C(t)/C0) ≥ ln(0,99)

Soit : -k.t ≥ ln(0,99)

Soit : t ≤ -ln(0,99)/k

Ainsi tmax ≤ 13400 min soit 9,3 jours.

* 1. La même car le rapport t ≤ -ln(0,99)/k est toujours valable.

**Exercice 2**

On étudie, à 25°C, l’action d’une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation : CH3CH2Br + HO- = CH3CH2OH + Br-

On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit C0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de C0.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C0 (mmol.L-1) | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| t1/2 (min) | 1110 | 445 | 220 | 150 | 110 |

1. a) Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d’ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

b) Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

1. L’énergie d’activation de la réaction est Ea = 89 kJ.mol-1. En déduire le temps de demi-réaction à 40°C lors d’une expérience où C0 vaut 50 mmol.L-1.

**Correction**

* 1. Cinétique d’ordre 2 : 

Supposons l’ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. L’ordre global serait donc de 2.

On aurait donc : .

 devrait être une droite.

C’est bien le cas ici. L’ordre global est donc bien de 2, 1 par rapport à chaque réactif.

* 1. La droite ainsi tracée a pour pente 1/k.

Graphiquement : 1/k = 11100.

Donc : k = 9,0.10-5 L.mmol-1.min-1 à 298 K.

Comme dans l’exercice 1 : 



Or, 

Donc : 

**Exercice 3**

On mélange, à 25°C, 100 mL d’une solution d’ion Fe2+ à 10-3 mol.L-1 et 100 mL d’une solution d’ions Co3+ à 10-3 mol.L-1. On détermine expérimentalement [Fe3+] en fonction du temps.

|  |  |
| --- | --- |
| t en s | 104 [Fe2+] en mol.L-1 |
| 20 | 2,78 |
| 40 | 1,92 |
| 60 | 1,47 |
| 80 | 1,19 |
| 100 | 1,00 |
| 120 | 0,86 |

Montrer, à l’aide d’une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d’ordre global 2. En déduire la valeur de k.

**Correction**

On sait que v = k.[Fe2+]p.[Co3+]q.

Or ici, [Fe2+] = [Co3+].

Donc : v = k.Cp.Cq = k.Cp+q.

Si ordre global = 2, alors p+q = 2.

Donc : v = k.C².

Cinétique d’ordre 2 : 

Traçons 1/[Fe2+] = f(t).

C’est une droite, donc ordre global 2.

La pente de cette droite vaut k. On trouve k = 80 L.mol-1.s-1.

**Exercice 4**

1. Etablir la configuration électronique de l’atome de fluor (Z=9) dans son état fondamental.
2. Soit un atome de fluor de configuration électronique 1s22s22p43s1, comparer qualitativement son énergie à celle de l’atome de fluor dans son état fondamental.
3. On propose différentes configurations électroniques pour l’atome de nickel (Z=28) :

* 1s22s22p63s23p63d104s0
* 1s22s22p63s23p83d64s2
* 1s22s22p63s23p63d84s2
* 1s22s22p63s23p63d64s24p2

Parmi ces configurations :

* 1. Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli ?
  2. Quelle est celle qui représente l’atome de Ni à l’état fondamental ? Préciser, si nécessaire, le nombre d’électrons célibataires.
  3. Quelle est celle qui ne comporte aucun électron célibataire ?
  4. Classer, par ordre d’énergie croissante, les différentes configurations.

**Correction**

1. 1s22s22p5
2. Etat excité donc plus énergétique.
   1. La deuxième
   2. La troisième
   3. La première
   4. 3 < 1 < 4

**Exercice 5**

1. Déterminer la configuration électronique dans son état fondamental de l’atome de Sélénium Se (Z=34).
2. Préciser la répartition des électrons dans les sous couches non saturées.
3. Quels sont les électrons de valence de ces atomes ?

**Correction**

1. 1s22s22p63s23p64s23d104p4
2. Cases quantiques de 4p4
3. 4 électrons de valence mais valence de 2

**Exercice 6**

1. Etablir les représentations de Lewis des composés covalents suivants : BBr3, H2O2, CCl4, NH2OH et COCl2.
2. Déterminer la géométrie de ces molécules.

Données : B (Z=5), Br (Z=35), H (Z=1), O (Z=8), C (Z=6), Cl (Z=17), N (Z=7).

**Correction**

1. BBr3 : 3 doublets sur chaque Br et 1 case vide sur B

H2O2 :2 doublets sur chaque O

CCl4 : 3 doublets sur chaque Cl

NH2OH : 1 doublet sur N et 2 doublets sur O

COCl2 : 2 doublets sur O et 3 doublets sur chaque Cl

1. BBr3 : BX3E0 = trigonale

H2O2 : OX2E2 = tétraédrique

CCl4 : CX4 = tétraédrique

NH2OH : NX3E1 = tétraédrique et OX2E2 = tétraédrique