

TD Chimie N°8

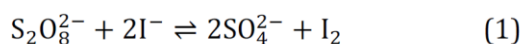
VSEPR – Mésonérie – Cinétique

EXERCICE 1 : Structures et géométries de molécules

- Donner les configurations électroniques de O et N ($Z = 8$ et 7 respectivement)
En déduire celles de P et S sachant qu'ils se trouvent respectivement immédiatement sous N et O.
- Déduire les structures de Lewis de NO_2 , HNO_3 , HPO_3 , H_3PO_4 et H_2SO_4 . Les éléments N, P et S sont au centre de la structure dans chacun des composés étudiés et les quatre composés hydrogénés sont des acides (tri- et diacides pour les deux derniers).
- Prévoir leurs géométries en utilisant la théorie VSEPR.
- Ecrire les différentes formes mésomères de ces molécules.

EXERCICE 2 : Cinétique chimique suivie par spectrophotométrie

On étudie la réaction en solution aqueuse à 25°C :



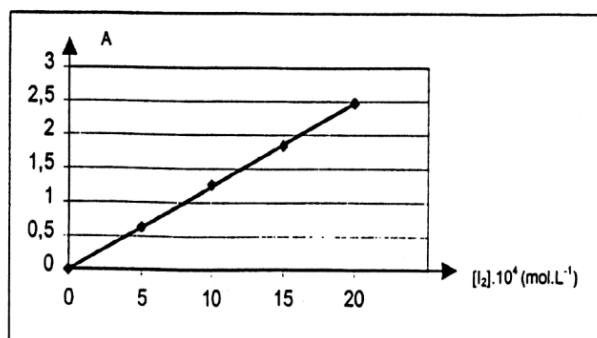
Sa constante d'équilibre vaut $K = 10^{46,3}$.

1) Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

- Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?
- Énoncer la loi de Beer-Lambert. Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

À la longueur d'onde de 454 nm , on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante :



- Expliquer comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

2) Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate.

À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 15 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. En déduire à quel ordre partiel n ou bien p on pourra accéder par cette expérience. Donner l'expression de la constante cinétique apparente.

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Après plusieurs heures, l'absorbance se fixe à la valeur $A_{\infty} = 2,925$.

- b) On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de A_{∞} il faut porter en fonction du temps pour obtenir une représentation affine.
- c) Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- d) Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- e) On trouve alors que l'ordre global vaut 2.
Donner n , p et la constante cinétique réelle k de la réaction.