

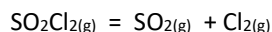
DM4 – A rendre le 7 janvier 2019

1. Décomposition du chlorure de sulfonyle

Le chlorure de sulfonyle SO_2Cl_2 est un composé peu stable qui commence à se dissocier dès sa température d'ébullition ($69\text{ }^\circ\text{C}$) en dioxyde de soufre gazeux et en dichlore gazeux.

A. Aspect thermodynamique de la dissociation

Un récipient de volume fixe ($V = 2,50\text{ L}$), contenant initialement $a = 0,100\text{ mol}$ de diazote (gaz inerte dans les conditions présentes) et $n = 0,325\text{ mol}$ de chlorure de sulfonyle SO_2Cl_2 liquide, est porté à une température T fixée, suffisamment élevée pour entraîner la vaporisation complète de tout le liquide. On mesure la pression totale P du mélange gazeux au sein duquel intervient la réaction d'équation de réaction :



La phase gazeuse est assimilée à un mélange idéal de gaz parfaits.

- A.1.** Déterminer la variance du système physico-chimique. Quel est le nombre de degrés de liberté du système si l'on travaille à une température T imposée, en partant initialement d'un mélange de $\text{N}_{2(\text{g})}$ et $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$?
- A.2.** Établir l'expression du taux de dissociation α de SO_2Cl_2 puis celle de la constante d'équilibre K° en fonction des données de l'énoncé (a, n, V, T, P).
- A.3.** La pression totale du système à l'équilibre est mesurée pour deux températures différentes. Les résultats sont :

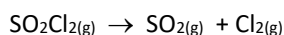
T (°C)	P (bar)
104	7,54
157	9,49

Déterminer les valeurs du taux de dissociation α et de la constante d'équilibre K° aux deux températures envisagées.

- A.4.** Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, en supposant l'approximation d'Ellingham vérifiée dans le domaine de température considéré. Pouvaient-on prévoir le signe de l'entropie standard de réaction ?
- A.5.** Dans quel domaine de température la formation du chlorure de sulfonyle gazeux $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ est-elle thermodynamiquement favorisée ?
- A.6.** À $T = 400\text{ K}$, on introduit $0,20$ moles de chlorure de sulfonyle et $0,10$ mole de dichlore dans une enceinte à $P = 5\text{ bar} = \text{cte}$.
- Déterminer la composition du système à l'équilibre final.
 - Pour augmenter le taux de dissociation de SO_2Cl_2 , comment doit être modifiée la pression du système à température constante ? Justifier.
 - On ajoute au système à l'équilibre du A.6.a) $0,050$ moles d'un mélange équimolaire de $\text{N}_{2(\text{g})}$ et de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, à température et pression constantes. L'équilibre est-il déplacé ? Si oui, dans quel sens ? Déterminer la composition du système dans le nouvel état final.

B. Aspect cinétique de la dissociation

Au-delà de 500 K , la dissociation du chlorure de sulfonyle devient quasi-totale sous pression atmosphérique, et on se propose d'étudier le déroulement dans le temps de la réaction non renversable :



- B.1.** L'étude de la pression d'un mélange gazeux de composition initiale ($\text{SO}_2\text{Cl}_2 + x\text{ N}_2$), confiné dans une enceinte de volume V et de température T fixés, a permis de suivre l'augmentation du taux de dissociation $\alpha(t)$ du réactif au cours du temps t . On a obtenu à la température $T = 573\text{ K}$ les résultats suivants :

t (min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
α (%)	18,1	32,7	45,0	54,7	63,0

- Établir la relation liant le temps t et le taux de dissociation α dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre.
- Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi et en déduire la valeur de la constante de vitesse.

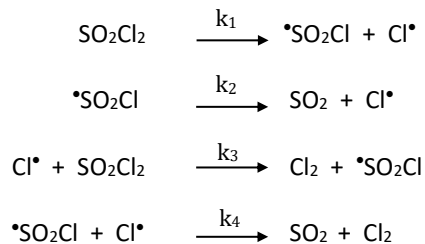
B.2. Le temps de demi-réaction, noté τ , prend, à deux autres températures, les valeurs suivantes :

- à $T_1 = 552 \text{ K}$, $\tau_1 = 190 \text{ min}$

- à $T_2 = 602 \text{ K}$, $\tau_2 = 4,21 \text{ min}$

En déduire l'énergie d'activation E_a de la réaction.

B.3) On admet pour la réaction étudiée l'existence du mécanisme en quatre étapes suivant :



- Préciser le nombre et la nature des intermédiaires réactionnels mis en jeu.
- Établir, en utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires, l'expression des concentrations des espèces $\text{Cl}\cdot$ et $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ en fonction de celles des réactifs et des constantes de vitesse k_i des différents processus élémentaires.
- En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction. Retrouve-t-on la loi expérimentale ?
- Établir l'expression approchée de la constante de vitesse k en tenant compte de la faible probabilité de la première étape. Montrer que, si chacun des actes élémentaires suit la loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation E_a de la réaction peut s'exprimer en fonction de celles des divers actes élémentaires (E_{a1} , E_{a2} , etc...).

2. Formation d'un complexe entre la cystéine et les ions nickel(II)

La cystéine, acide aminé qui intervient dans la synthèse de la coenzyme *A*, joue un grand rôle dans le métabolisme humain, elle intervient aussi dans la synthèse de la mélanine. Les métaux lourds peuvent se lier à la cystéine (notée LH_2) ce qui perturbe le métabolisme. Cette partie se consacre donc à l'étude de la complexation des ions nickel (II) par le ligand L^{2-} .

Des informations sur la cystéine sont données dans les Documents 1 et 2.

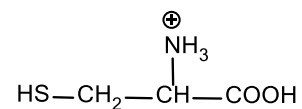
Document 1

La cystéine

La cystéine est un acide aminé de formule $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

La forme totalement protonée de la cystéine a pour formule semi-développée :

Cette forme est notée LH_3^+ , c'est l'ion cystéinium.



Document 2

Extraits de « **Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains** » G. BERTHON, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 7, pp. 1117-1240, 1995

Dans cet article, l'auteur compare les travaux de plusieurs groupes de chercheurs, travaux ayant donné lieu à la publication de diverses valeurs de constantes de formation de complexes mettant en jeu des acides aminés.

• Propriétés acido-basiques

La première acidité de LH_3^+ est liée au groupe carboxyle $-\text{COOH}$. Pour les acidités suivantes, il y a une incertitude pour le choix des ordres d'acidité des deux autres groupes ($-\text{NH}_3^+$ et $-\text{SH}$). Les valeurs retenues pour les constantes d'acidité (K_a) à 25°C sont telles que :

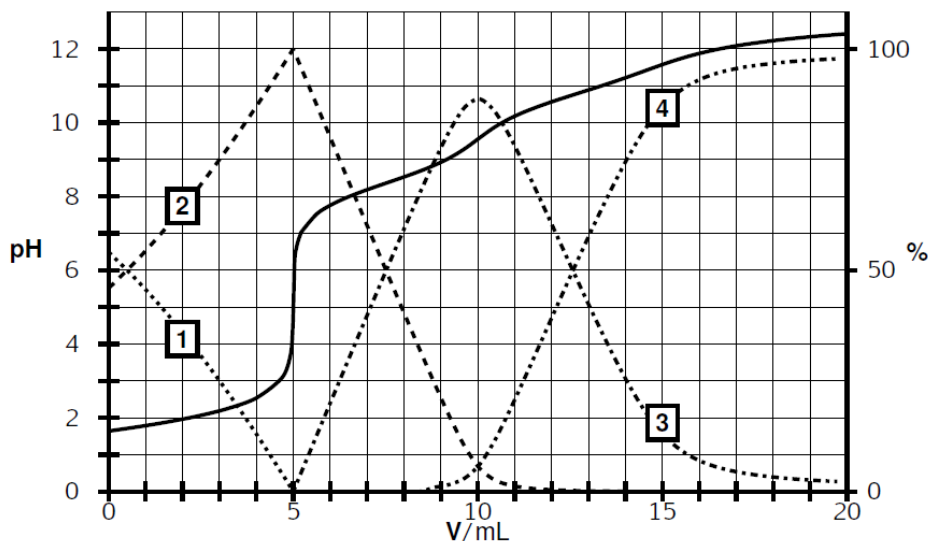
- $\text{LH}_3^+/\text{LH}_2$: $pK_{a1} = 1,71 \pm 0,03$
- LH_2/LH^- : $pK_{a2} = 8,3 \pm 0,03$
- $\text{LH}^-/\text{L}^{2-}$: $pK_{a3} = 10,75 \pm 0,5$

• Complexes entre Ni^{2+} et L^{2-}

Les ions Ni^{2+} et la cystéine peuvent s'associer pour former un « complexe » de formule $[\text{NiL}_2]^{2-}$. L'équation de réaction traduisant cette formation est : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{L}^{2-}(\text{aq}) = [\text{NiL}_2]^{2-}(\text{aq})$. Un accord acceptable est noté entre plusieurs groupes d'auteurs pour une valeur de la constante d'équilibre β_2 à 20°C : $\beta_2 = 10^{20,18}$.

1. La cystéine présente un groupe sulfhydryle ($-SH$). Le groupe $-SH$ présentant des propriétés acido-basiques dans l'eau, la cystéine donne une tribase (notée L^{2-}) en milieu basique (voir Documents 1 et 2).
 - a) Donner les formules topologiques de LH_2 , LH^- et L^{2-} ; s'il y a plusieurs possibilités, les indiquer. On justifiera en détail les choix proposés. *Après cette question, on n'utilisera plus les formules topologiques mais les notations simplifiées LH_3^+ , LH_2 , ...*
 - b) Placer, sur un axe gradué en pH , les domaines de prédominance des espèces dérivant de la cystéine.

2. Dans une publication récente (Rivas-Enterrios J., Ambard C., *BUP*, Vol 108, N° 964, Mai 2014, pages 797 – 818), le titrage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de cystéinium LH_3^+ additionnée de 10 mL d'eau, par une soude de concentration $C = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$ a été présentée. La courbe de suivi pH -métrique est reportée sur la *Figure 1* de l'annexe.
 - a) Donner les équations des réactions support du titrage dans les différentes parties de la courbe. Calculer les constantes d'équilibre et justifier que les sauts de pH soient plus ou moins marqués.
 - b) Calculer la concentration C_0 de la solution de chlorure de cystéinium.
 - c) On recherche un intervalle de confiance à 95 % pour l'estimation de la valeur de C_0 . On commence par rechercher l'incertitude-type u_{C_0} sur l'estimation de C_0 . Les incertitudes-types intervenant dans le calcul de u_{C_0} sont :
 - pour V_0 : $u_{V_0} = 0,015 \text{ mL}$;
 - pour C : $u_C = 0,002 \text{ mol. L}^{-1}$;
 - pour le volume à la première équivalence : $u_{V_{e1}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - i - Donner l'expression littérale de $\frac{u_{C_0}}{C_0}$ en fonction des incertitudes-types u_{V_0} , u_C et $u_{V_{e1}}$, ainsi que de C , V_0 et V_{e1} .
 - ii - Faire un calcul numérique approché de u_{C_0} . Indiquer sur quels facteurs il conviendrait d'agir pour améliorer la précision du dosage.
 - iii - En prenant un facteur d'élargissement de 2, donner l'intervalle de confiance à 95 % pour l'estimation de C_0 .
 - d) On cherche à retrouver les valeurs des pK_a de la cystéine à partir de la courbe expérimentale donnée sur la *Figure 1* de l'annexe. Pour choisir les points qui permettront cette détermination, le titrage a été simulé avec les mêmes valeurs des concentrations de l'acide titré et de la soude titrante et en prenant comme valeurs des pK_a celles données dans le Document 2. Cette simulation est donnée ci-après, les courbes **1** à **4** sont les courbes de répartition des espèces dérivant de LH_3^+ . Attribuer ces courbes aux espèces correspondantes.



- e) En utilisant la courbe expérimentale, donner la valeur des pK_a pouvant être déterminés.
 - f) Pour le(s) pK_a ne pouvant être déterminé(s) expérimentalement sur la courbe, donner une explication à cette impossibilité de relevé direct.
3. Les ions Ni^{2+} pouvant s'associer aux ions L^{2-} , on réalise le titrage d'une solution obtenue en mélangeant un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cystéinium de concentration C_0 préalablement titrée, et un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel de concentration $C_0/2$. Le mélange est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$. La courbe de suivi pH -métrique est présentée *Figure 2* de l'annexe.
 - a) Indiquer le protocole détaillé à mettre en œuvre pour préparer $100,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel de concentration $\frac{C_0}{2}$ (la valeur numérique de C_0 a été déterminée précédemment). On dispose de nitrate de nickel solide $Ni(NO_3)_2(s)$. La masse molaire de $Ni(NO_3)_2(s)$ est $M = 182,7 \text{ g. mol}^{-1}$.
 - b) Exprimer, en fonction de β_2 , des constantes d'acidité K_{ai} des couples de la cystéine et du produit ionique de l'eau K_e , puis calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction $Ni^{2+}(aq) + LH_3^+(aq) = [NiL_2]^{2-}(aq) + 3 H^+(aq)$. En déduire que dans le bécher, avant tout ajout de soude, la formation du complexe peut être négligée.

- c) On suppose que la complexation est encore négligeable dans la première partie du dosage (V compris entre 0 et 5,0 mL). Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans cette première partie.
- d) Écrire l'équation de la réaction en jeu dans la deuxième partie du dosage (V compris entre 5,0 et 10,0 mL), en supposant que l'introduction de soude entraîne la formation du complexe $[NiL_2]^{2-}$. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction de la constante de formation β_2 du complexe, des constantes d'acidité des couples de la cystéine et du produit ionique de l'eau.
- e) On souhaite retrouver expérimentalement la valeur de la constante de formation β_2 qui se forme au cours du titrage à partir des coordonnées d'un point de la courbe judicieusement choisi.
- i - Parmi les points suivants
- $V = 5,0 \text{ mL}$;
 - $V = 10,0 \text{ mL}$;
 - $V = 15,0 \text{ mL}$;
- Indiquer lequel est le plus pertinent pour répondre à l'objectif proposé, justifier.
- ii - Au point choisi,
- donner la relation entre les concentrations en complexe et en ions Ni^{2+} ;
 - rechercher l'espèce prépondérante entre LH_3^+ , LH_2 , LH^- et L^{2-} et montrer que la concentration de cette espèce égale à $C_0/6$.
- iii - En déduire une relation entre $\log \beta_2$, C_0 , le pH au point considéré et les constantes d'acidité de LH_3^+ . Donner la valeur approchée de $\log \beta_2$ et conclure.

Annexe

FIGURE 1 – Titrage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cystéinium de concentration C_0 (additionnée de 10 mL d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$.

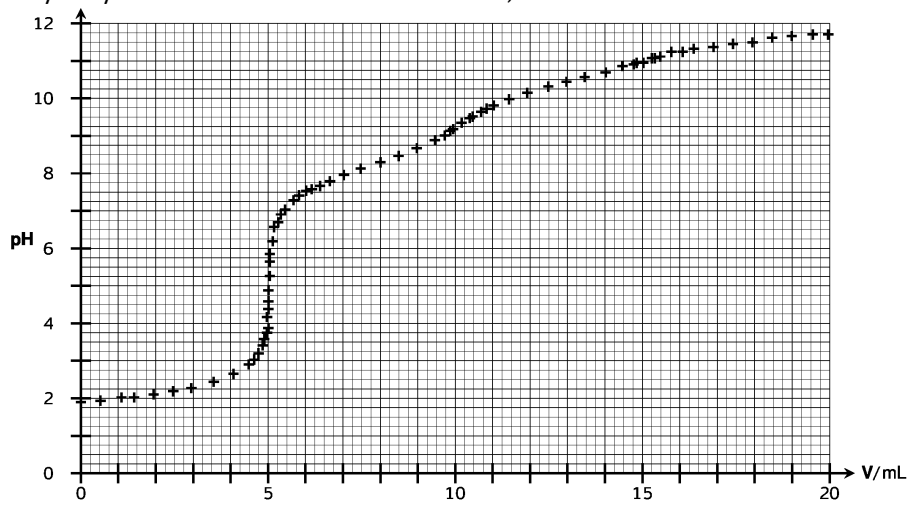


FIGURE 2 – Titrage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de cystéinium $LH_3^+ + Cl^-$ à concentration C_0 et de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel (II) $Ni^{2+} + 2 NO_3^-$ à concentration $C_0/2$ par une solution d'hydroxyde de sodium $Na^+ + HO^-$ de concentration $C = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$.

