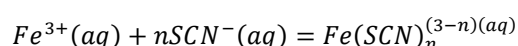


DNS3 – Complexes et premier principe (corrigé fourni le 8 octobre)

1 – Détermination de la formule d'un complexe par spectrophotométrie

La méthode de Job est une méthode expérimentale permettant de déterminer la stœchiométrie d'un complexe. Le complexe formé ici met en jeu l'ion fer(III) et l'ion thiocyanate SCN^- . On suppose qu'un seul ion complexe se forme, de formule $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)}$, selon la réaction unique d'équation :



Le protocole suivant est repris de l'ouvrage *Chimie physique expérimentale* de B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud. Dans des fioles jaugées de volume $V = 250 \text{ mL}$ sont préparées :

- une solution (1) de nitrate de fer(III) de concentration c_0 en ion fer(III) égale à $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une solution (2) de thiocyanate de potassium de concentration c_0 en ion thiocyanate égale à $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Chacune de ces solutions est placée dans une burette et des mélanges de volume total identique $V_t = 10,0 \text{ mL}$ sont préparés en mélangeant un échantillon de la solution (1) de volume V_1 et un échantillon de la solution (2) de volume V_2 .

Pour rendre compte des proportions respectives des deux solutions, on introduit la variable x définie comme $x = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$. Elle indique la proportion initiale d'ion thiocyanate dans le mélange fer-thiocyanate.

L'étude est menée par spectrophotométrie UV-Visible dans des cuves de largeur $\ell = 1 \text{ cm}$. Les ions thiocyanate SCN^- et Fe^{3+} , tout comme le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)}$ absorbent dans le domaine de longueurs d'onde considéré. Pour simplifier l'écriture, on note « Fe » l'ion fer(III), « L » l'ion thiocyanate et « FeL_n » l'ion complexe.

À la longueur d'onde de mesure ($\lambda = 460 \text{ nm}$), leurs coefficients d'absorption molaire sont notés respectivement ϵ_{Fe} , ϵ_{L} et ϵ_{FeL_n} . Les concentrations à l'équilibre chimique sont notées respectivement $[\text{Fe}]$, $[\text{L}]$ et $[\text{FeL}_n]$.

1. Définir l'absorbance d'une solution.
2. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification de chaque terme, ainsi que leur unité usuelle.

Dans un premier temps, les absorbances A_1 et A_2 des solutions (1) et (2) sont mesurées séparément. Les grandeurs A_1 et A_2 servent à calculer l'absorbance A_{init} qu'aurait le mélange avant que le complexe ne se forme. L'absorbance A_{init} est calculée par la relation $A_{\text{init}} = (1 - x) \cdot A_1 + x \cdot A_2$. Cette grandeur est calculée mais n'est pas mesurée puisqu'à partir de l'instant où les solutions (1) et (2) sont mélangées, le complexe commence à se former. La valeur de A_{init} diffère pour chaque mélange constitué.

Après avoir mélangé les deux solutions, le système est laissé sous agitation pendant plusieurs minutes pour qu'il atteigne l'équilibre chimique. On procède alors à la mesure de l'absorbance A de chacun des mélanges à l'équilibre chimique. Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

V_1 (mL)	9,5	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
V_2 (mL)	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
$A - A_{\text{init}}$	0,185	0,332	0,598	0,778	0,887	0,920	0,844	0,734	0,539	0,274	0,150

Tableau 1 - Valeurs des différences d'absorbance $A - A_{\text{init}}$ et des volumes V_1 et V_2 .

- À partir des données du tableau 1, tracer le nuage de points $A - A_{init} = f(x)$.
- À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer les concentrations à l'équilibre chimique de l'ion fer(III) et de l'ion thiocyanate en fonction de x , c_0 , n et de la concentration en complexe formé $[\text{FeL}_n]$.
- En déduire la relation : $A - A_{init} = [\text{FeL}_n](\varepsilon_{\text{FeL}_n} - \varepsilon_{\text{Fe}} - n\varepsilon_{\text{L}})$
- Écrire la relation de Guldberg-Waage à l'équilibre chimique.
- En vous appuyant sur le calcul de la dérivée $\frac{d \ln \beta}{dx}$, montrer que lorsque la concentration en complexe est maximale (c'est-à-dire que $\frac{d[\text{FeL}_n]}{dx} = 0$), alors les concentrations en ligand et en cation à l'équilibre chimique sont telles que $[\text{L}] = n[\text{Fe}]$.
- En déduire la valeur de n .
- Calculer la valeur de la constante β .
- En admettant une valeur de β égale à $3,6 \cdot 10^2$, dresser un diagramme de prédominance entre l'ion fer(III) et le complexe. Déterminer la composition à l'équilibre chimique d'une solution aqueuse de volume total 100 mL, obtenue en apportant 0,010 mol d'ion Fe^{3+} et 0,020 mol d'ion SCN^- dans de l'eau permutée.

Données numériques : Coefficients ε (en unité usuelle) : $\varepsilon_{\text{FeL}_n} = 4,2 \cdot 10^3$ $\varepsilon_{\text{Fe}} = 4,2$ $\varepsilon_{\text{L}} = 1,0$

2 – Évaluation d'une tension de cycle

La détermination expérimentale des enthalpies standard de combustion s'effectue à l'aide d'un dispositif appelé « bombe calorimétrique ». Même si, en toute rigueur, ces dispositifs permettent des transformations isochores, ce sujet le considère isobares pour rester dans le cadre du programme.

Hypothèses de travail :

- les réactifs seront supposés introduits dans les proportions stœchiométriques.
- les transformations sont totales et isobares.

Convention : l'équation de réaction modélisant la combustion de l'espèce chimique « i » est telle que :

- le nombre stœchiométrique du combustible est unitaire,
- les produits de la réaction sont le dioxyde de carbone gazeux et l'eau liquide.

La procédure mise en œuvre et les résultats obtenus lors de la détermination expérimentale de l'enthalpie standard de réaction associée à la combustion du butan-2-ol et du cyclobutanol sont décrits ci-dessous :

Une masse m_{liq} du liquide à brûler est introduite dans une capsule en gélatine de masse $m_{\text{cap}} = 118$ mg. La capsule est placée dans la bombe calorimétrique.

Une fois la bombe refermée, le dioxygène pur est introduit, puis le mélange est enflammé au moyen d'une étincelle.

L'appareil permet de mesurer le transfert thermique total libéré par la combustion.

Résultats : transfert thermique libéré par la combustion isobare de :

- $m_{\text{cap}} = 118$ mg de la capsule : $Q_{\text{cap}} = 2,30$ kJ
- $m_{\text{liq}} = 488$ mg de butan-2-ol : $Q_{\text{tot}} = 19,8$ kJ ($\Delta T = 1,99$ °C)
- $m_{\text{liq}} = 545$ mg de cyclobutanol : $Q_{\text{tot}} = 19,4$ kJ ($\Delta T = 2,15$ °C)



11. Calculer l'enthalpie standard de combustion du butan-2-ol grâce aux données tabulées.
12. Exploiter les données expérimentales pour évaluer à nouveau l'enthalpie standard de combustion du butan-2-ol. Comparer la valeur obtenue avec la valeur précédente.
13. La tension de cycle représente la déstabilisation énergétique induite par la cyclisation d'une chaîne carbonée. Elle peut être *approchée* comme par la différence des enthalpies de combustion de deux espèces à même nombre d'atomes de carbone, l'une présentant une chaîne ouverte et l'autre une chaîne fermée. À partir de l'étude expérimentale, déduire une évaluation de la tension de cycle dans le cas d'un cycle à quatre atome de carbone.

Données

Énergies de liaison à 25 °C en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C-C	C=C	C-H	C-O	O-H	O=O
348	614	413	360	366	498

Enthalpies standard à 298 K :

- Sublimation du carbone graphite à 25 °C : $716 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Formation du dioxyde de carbone gazeux à 25 °C : $-394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Formation de l'eau liquide à 25 °C : $-285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Vaporisation de l'eau : $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Vaporisation du butan-2-ol : $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

H	C	O
1,0	12	16

Capacités thermiques molaires à pression constante :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	44	29	29	75	34

3 – Passion camping

Un client achète une cartouche de gaz de la marque Campingaz® en prévision d'un Road Trip en Scandinavie où le camping en pleine nature est autorisé. Il opte pour le modèle 470+ qui contient 450 g de gaz assimilé à du butane. Son objectif est de réaliser un certain nombre de repas composés de nouilles asiatiques dont la cuisson est quasi-instantanée dans l'eau bouillante. Il évalue à 1 L le volume d'eau nécessaire pour préparer un repas.

Déterminer le nombre de repas que le campeur peut assurer avec une cartouche de gaz. Les hypothèses mises en œuvre seront clairement identifiées.

Données

Masses molaires moléculaires

$$M(\text{butane}) = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enthalpie standard de formation à 298 K

Espèce	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-125,5	-395,5	-241,8