

SESSION 2024

---

**AGREGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE**

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT  
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.*

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386





## Autour de l'osmium et au-dessus Os, Ru et Fe

Ce sujet aborde la chimie et la physico-chimie d'éléments de la famille de l'osmium (Fe, Ru et Os) du tableau périodique des éléments. Il est composé de quatre parties indépendantes et présente également plusieurs questions pédagogiques, notées QP, qui sont comptabilisées pour environ 20% du barème total. Sans que cela ne soit précisé, la résolution de certaines questions peut nécessiter une prise d'initiative et faire appel à des données regroupées au début du sujet.

<b>Contenu du sujet</b>	<b>Page</b>
<b>I      Fe, Ru et Os – Un préambule . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>II      Osmium – Réactivité et matériaux . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>III     Ruthénium et phénomène de luminescence . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>IV     Complexes du fer(II) et phénomène de conversion de spin électronique . . . . .</b>	<b>11</b>
Annexe 1 . . . . .	17
Annexe 2 . . . . .	19
Annexe 3 . . . . .	21
Annexe 4 . . . . .	21
Annexe 5 . . . . .	22
Annexe 6 . . . . .	27

## Données numériques relatives à l'ensemble du sujet

Constante de Planck	: $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante d'Avogadro	: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	: $c = 299\,800 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de Faraday	: $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Électron-volt	: $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Masses molaires	: Fe : $55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Ru : $101,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Os : $190,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Pt : $195,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Données thermodynamiques à 298 K d'espèces oxydées de l'osmium

- Enthalpies standard de dissociation des liaisons Os — O dans différents édifices :

Espèces gazeuses	Enthalpies standard de dissociation de liaison ( $D^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
OsO <sub>4</sub>	430
OsO <sub>3</sub>	570
OsO <sub>2</sub>	540
OsO	570

- Enthalpie standard de dissociation de O<sub>2</sub> :  $495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Enthalpie standard de vaporisation de l'osmium :  $627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Enthalpie standard de fusion de l'osmium :  $26,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .

## I Fe, Ru et Os – Un préambule

Dans le tableau périodique des éléments, les métaux de transition sont situés entre les colonnes 3 et 11 incluses. Dans ce préambule, la famille de la colonne du fer (Fe), du ruthénium (Ru) et de l'osmium (Os) est étudiée; il s'agit de trois éléments métalliques – le dernier élément de la colonne, le hassium (Hs,  $Z = 108$ ) n'a pas encore été isolé au niveau macroscopique et par conséquent, ses propriétés n'ont pas encore été reportées.

**Q1. Établir**, en la justifiant, la configuration électronique de l'élément fer ( $Z = 26$ ) dans son état fondamental et en déduire la place de cet élément dans le tableau périodique (ligne et colonne). **Expliquer** en quoi cet élément fait partie du bloc *d*.

**Q2. Donner**, en la justifiant, la configuration électronique de valence de l'ion  $\text{Ru}^{2+}$  dans son état fondamental sachant que l'élément ruthénium est situé juste en-dessous du fer dans le tableau périodique des éléments.

**Q3. Justifier** que le numéro atomique  $Z$  de l'élément osmium est égal à 76, sachant qu'il est situé juste en-dessous du ruthénium.

Les températures de fusion des éléments de cette colonne sont les suivantes : 1539°C (Fe); 2334°C (Ru) et 3033°C (Os).

**Q4. Proposer** une interprétation à cette tendance.

La notion de famille chimique est travaillée en classe de seconde de la voie générale et technologique. Un extrait d'une activité expérimentale donnée à ce niveau est présenté en annexe 1.a, pour laquelle un élève a rédigé les réponses sur une copie reproduite en annexe 1.b.

**QP5. Rédiger** une correction pour la copie présentée en annexe 1.b. Pour chaque question, **identifier**, en le justifiant, le caractère inexact ou incomplet de la réponse sur lequel porte votre commentaire ou votre remédiation.

**QP6. Reformuler** la question 1 de l'activité fournie en annexe 1.a en utilisant un ou plusieurs verbes d'action pour expliciter au mieux les consignes.

**QP7. Décrire** une expérience, réalisable en classe de seconde générale et technologique, permettant de mettre qualitativement en évidence un type de réactivité commun aux éléments de la famille des halogènes et en préciser les résultats attendus.

**QP8. Proposer** une trame de scénario pédagogique d'une durée de 30 minutes pour la suite de l'activité, en lien avec l'expérience précédente. **Présenter** cette trame dans un tableau de la forme suivante :

Contenu	Travail de l'élève	Rôle du professeur
...	...	...
...	...	...

## II Osmium – Réactivité et matériaux

L'osmium est l'élément naturel le plus dense de notre planète, sa densité valant le double de celle du plomb. Sa résistance mécanique et sa résistance à l'oxydation sont des atouts importants pour des outils très exposés aux contraintes mécaniques ou à des manipulations répétées, ainsi qu'aux chocs : il est notamment utilisé dans la confection des pointes de stylo-plume, ou en médecine pour des implants chirurgicaux nécessitant une dureté importante. Ainsi, un alliage osmium-platine (10% molaire en osmium) est utilisé pour des implants en chirurgie cardiaque.

D'un point de vue cristallographique, l'osmium cristallise dans un réseau hexagonal compact (HC), dont la maille conventionnelle est représentée ci-après (figure 1).

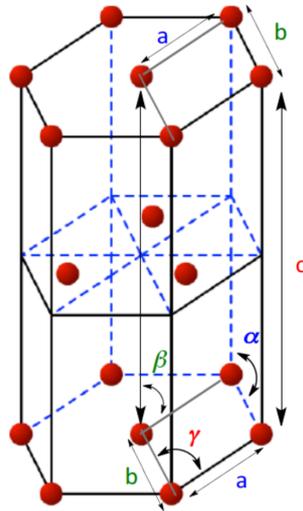


FIGURE 1 – Maille conventionnelle du réseau hexagonal compact, les atomes d’osmium sont représentés par des sphères pleines. Le plan intermédiaire est situé à la hauteur  $c/2$ .

On donne :

- $a = b = 273,4 \text{ pm}$ ,  $c = 431,7 \text{ pm}$ ;
- $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ ;
- aire d’un losange d’angle aigu  $\gamma$  et de côté de longueur  $a$ , notée  $S$  :  $S = a^2 \sin(\gamma)$ .

**Q9. Évaluer** la coordinnence de l’osmium, ainsi que le nombre d’atomes d’osmium par maille conventionnelle.

**Q10. Établir** la relation littérale reliant le rayon métallique de l’osmium et un ou plusieurs paramètres géométriques de la maille conventionnelle. **Calculer** la valeur du rayon métallique de l’osmium.

**Q11. Évaluer** la compacité du réseau hexagonal compact. **Commenter**.

Le lien entre structure cristalline et masse volumique est étudié en classe d’enseignement scientifique de première de la voie générale. Une activité documentaire est proposée à des élèves de ce niveau, présentée en annexe 2.

**QP12. Rédiger**, à destination des élèves, une correction de la résolution du problème décrit dans l’annexe 2.a, à partir des éléments de réponse proposés dans l’annexe 2.b.

**QP13. Identifier** les difficultés de la résolution et proposer des outils d’aide aux élèves en difficulté.

L’osmium possède 37 isotopes connus dont le nombre de masse varie entre 161 et 197. Il existe deux radioisotopes naturels : les isotopes 184 et 186. L’isotope 184, caractérisé par une désintégration extrêmement lente, est considéré comme stable. En revanche, le processus de désintégration radioactive de l’isotope 186 est décrit par une cinétique d’ordre 1 et se fait selon un processus de désintégration  $\alpha$  (particule alpha : noyau d’hélium, noté  ${}^4_2\text{He}$ ).

**Q14. Donner** la composition du noyau du radio-isotope 186 de l’osmium.

**Q15. Donner** la position dans le tableau périodique, par rapport à l’osmium, de l’élément fils issu de la désintégration  $\alpha$  de l’osmium 186, ainsi que ses caractéristiques nucléaires  $A$  et  $Z$ .

L’isotope 186 de l’osmium a une période (ou demi-vie) de l’ordre de  $2 \times 10^{15}$  années. Elle correspond à l’intervalle de temps nécessaire pour que 50% des radionucléides « pères » se désintègrent en éléments fils. Grâce à sa longue période, ce radioisotope est utilisé pour la datation de certains phénomènes. En effet, son origine extraterrestre permet d’identifier des zones d’impact de météorites car ce sont des lieux où sa concentration y est anormalement élevée. L’impact originel correspond alors à l’instant initial  $t_0$  pris comme origine des temps pour la décroissance radioactive de  ${}^{186}\text{Os}$ .

**Q16. Représenter** qualitativement, et sur un même graphe, l’évolution temporelle de la concentration en osmium 186, ainsi que celle de son élément fils. **Matérialiser** la période sur ce graphe.

**Q17. Expliquer** en quoi l'analyse de la concentration en osmium 186 peut permettre de dater certains événements.

Le tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ), peut se présenter sous la forme de longs cristaux incolores à odeur forte (osmium vient du grec *Osmê*, odeur). C'est un composé très volatil, corrosif et toxique, qui est lentement formé à température ambiante lorsque le dioxygène réagit avec de l'osmium en poudre fine, présentant une grande surface de contact.

**Q18. Écrire** l'équation de la réaction d'oxydation de l'osmium solide en  $\text{OsO}_4$  gazeux par le dioxygène et évaluer, à 298 K et à l'aide notamment des données rassemblées en début d'énoncé (page 2), l'enthalpie standard de cette réaction.

**Q19. Établir** le schéma de Lewis de  $\text{OsO}_4$  et déterminer le nombre d'oxydation de l'osmium dans le tétraoxyde d'osmium. **Expliciter** le type de réactivité chimique qui peut *a priori* lui être associé.

Comme le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ), le tétraoxyde d'osmium est très volatil.

**Q20. Proposer** une interprétation en lien avec sa structure.

Le tétraoxyde d'osmium est un réactif permettant d'effectuer des réactions de dihydroxylations chimio-sélectives d'alcènes. Cette réaction a notamment été utilisée dans la synthèse totale stéréospécifique du cholestérol, publiée en 1952 par Robert B. Woodward. La structure de ce composé est représentée ci-après (figure 2).

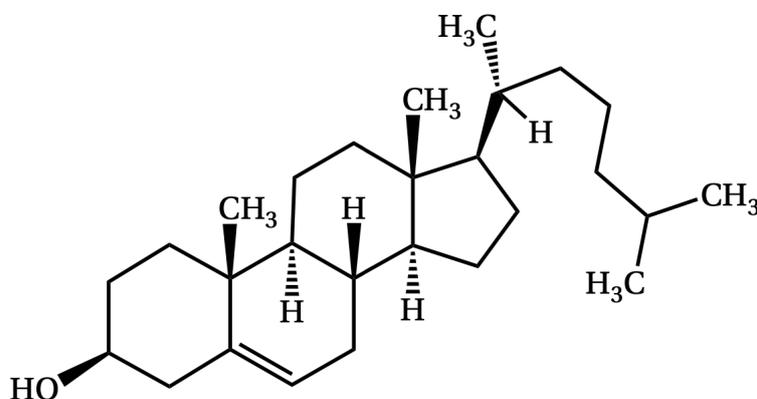


FIGURE 2 – Structure du cholestérol (1).

**Q21. Déterminer** le nombre de centres stéréogènes et le nombre maximal de stéréoisomères possibles pour le cholestérol 1.

La réaction ci-après (figure 3), correspondant à la réaction de l'énol **2** avec l'éthyl-vinyl cétone **3**, est une des étapes de la synthèse totale du cholestérol telle que décrite par Woodward. Cette réaction, effectuée en milieu basique en présence de tert-butylate de potassium ( $\text{tBuO}^- \text{K}^+$ ) dans le tert-butanol (2-méthylpropan-2-ol), conduit au composé **4**.

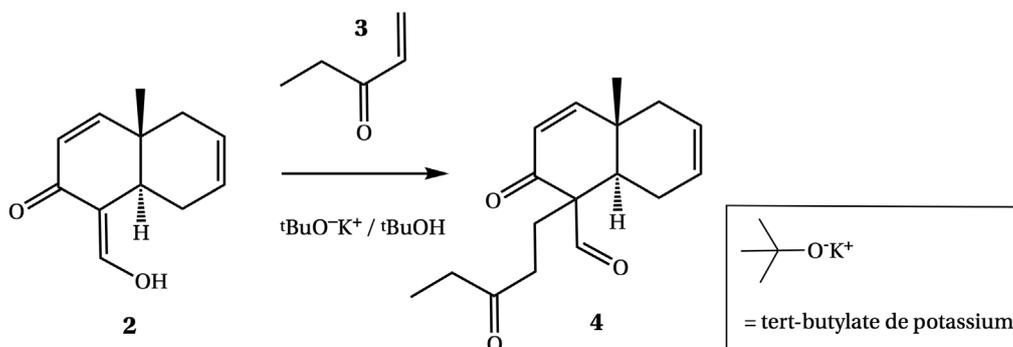


FIGURE 3 – Réaction de l'énol **2** avec l'éthyl-vinyl cétone **3**.

**Q22. Nommer** cette transformation et **justifier**, en termes de  $pK_a$  et de nucléophilie, le choix du tert-butylate de potassium comme base forte.

**Q23. Proposer** un mécanisme pour la transformation de **2** en **4**.

L'ajout d'une quantité stœchiométrique de tétraoxyde d'osmium à un composé éthylénique (comportant au moins une liaison C=C non conjuguée) conduit à l'intermédiaire cyclique isolable représenté ci-après (figure 4). Son hydrolyse en milieu basique conduit à l'acide osmique  $H_2OsO_4$  et à un diol.

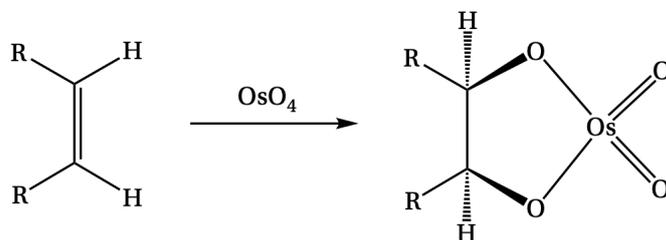


FIGURE 4 – Structure générale du produit de la réaction de  $OsO_4$  avec un composé éthylénique.

**Q24. Par analogie** avec la réactivité d'un ester « classique », **représenter** le produit de la réaction entre le composé **5** (figure 5) et le tétraoxyde d'osmium, suivie d'une étape d'hydrolyse en milieu basique.

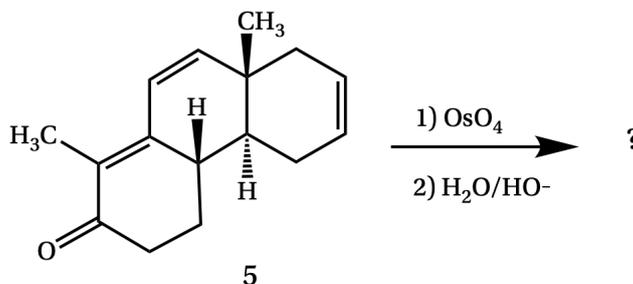


FIGURE 5 – Réaction du tétraoxyde d'osmium avec le dérivé éthylénique **5**, suivie d'une étape d'hydrolyse en milieu basique.

**Q25. Caractériser** cette transformation en choisissant les termes appropriés dans la liste suivante : régiosélective / chimiosélective / stéréosélective / stéréospécifique.

Le produit de la transformation précédente peut être protégé par réaction avec de l'acétone (propanone).

**Q26. Indiquer** les conditions opératoires de la réaction de protection et **représenter** le produit protégé obtenu. **Proposer** un mécanisme pour cette réaction de protection.

Le tétraoxyde d'osmium présente un coût élevé et un caractère extrêmement toxique. Une procédure alternative a été mise au point en 1975, mettant en jeu un co-oxydant tel que le periodate de sodium ( $Na^+IO_4^-$ ), appartenant au couple oxydant-réducteur  $IO_4^-/IO_3^-$ ). En présence d'un tel co-oxydant, le tétraoxyde d'osmium peut être utilisé en quantité sub-stœchiométrique (voir cycle catalytique proposé figure 6).

**Q27. Donner** la structure des composés **5A** et **5B**. **Établir** l'équation de la réaction reformant le composé **5A** à partir de  $H_2OsO_4$  dans le cycle catalytique.

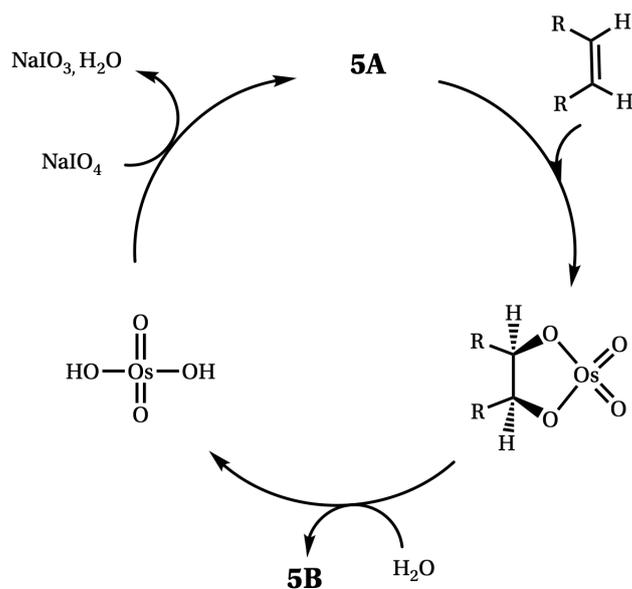


FIGURE 6 – Cycle proposé pour l'oxydation catalysée par  $\text{OsO}_4$  d'une double liaison carbone-carbone d'un composé éthylénique.

Les métaux ont tendance à s'unir entre eux, ou avec des composés d'autres familles, pour former des alliages. Dans le cas du système binaire osmium/ruthénium, un faible écart à l'idéalité est observé, les deux métaux étant totalement miscibles à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide.

**Q28. Citer** un paramètre physique permettant d'interpréter, en première approche, la miscibilité totale à l'état solide de systèmes binaires solide-liquide. **Discuter** de la pertinence de cette approche pour le système binaire Os-Ru, compte-tenu des positions respectives de ces deux éléments dans le tableau périodique.

**Q29. Proposer** l'allure du diagramme binaire isobare solide-liquide osmium/ruthénium, gradué en fraction molaire d'osmium, pour un mélange solide supposé idéal; **nommer** les courbes et les domaines constitutifs de ce diagramme.

**Q30. Représenter** et **commenter** l'allure de la courbe de refroidissement à flux thermique constant attendue pour un système Os-Ru de composition quelconque, initialement totalement liquide.

L'alliage Os-Pt, dont le diagramme binaire isobare (sous  $P = 1$  bar) est donné ci-après (figure 7), est un système binaire plus éloigné de l'idéalité à l'état solide.

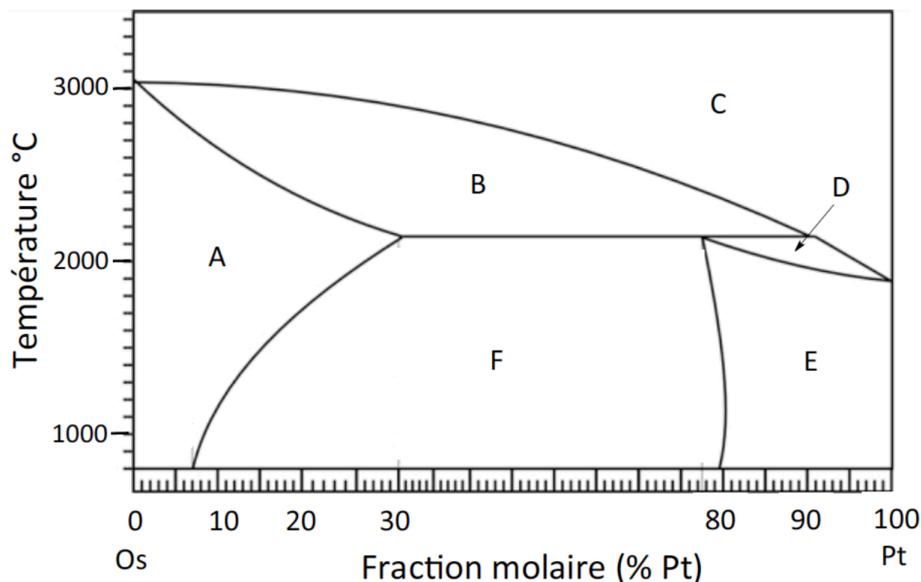


FIGURE 7 – Diagramme binaire isobare de l'alliage Os-Pt.

**Q31. Indiquer** la composition des zones A à F du diagramme de la figure 7.

Un des procédés de fabrication des alliages consiste à mélanger les métaux à l'état liquide puis à les refroidir pour obtenir le matériau solide.

**Q32. Évaluer** la température à laquelle la solidification d'un mélange à 90% molaire d'osmium, initialement liquide, commence.

**Q33. Évaluer** la solubilité maximale du platine dans l'osmium à l'état solide. Le résultat sera exprimé en fraction molaire de platine.

### III Ruthénium et phénomène de luminescence

Dans cette partie sont abordées les propriétés photo-physiques de luminescence de complexes de coordination du Ru(II). La luminescence correspond au phénomène d'émission de photons à partir d'un atome ou d'une molécule dans un état électronique excité. Lors du retour de l'atome ou de la molécule à l'état fondamental à partir de l'état excité, l'énergie perdue est convertie (totalement ou partiellement) en énergie lumineuse, le phénomène est dit radiatif. Lorsque l'état excité est obtenu par suite de l'absorption de photons, on parle de photoluminescence.

**Q34. Définir** l'absorbance  $A$  et **donner** la relation qui lie l'absorbance  $A$  à la transmittance  $T$ . On notera  $I_i$  et  $I$  les intensités lumineuses respectivement incidentes et transmises. **Illustrer** à l'aide d'un schéma faisant figurer les faisceaux incidents et transmis, ainsi que la ou les caractéristique(s) pertinente(s) de la cuve.

Les spectres d'absorption (figure 8 – spectre **a**) et d'émission (figure 8 – spectre **b**) en solution dans l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$  sont enregistrés et reportés. Le spectre **a** représente l'évolution de la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  (en nm). Le spectre **b** représente quant à lui l'évolution de l'intensité lumineuse enregistrée, exprimée en unités arbitraires, en fonction de la longueur d'onde émise  $\lambda$ . La structure du ligand bidentate Phen, (1,10-phénanthroline) figure en annexe 3.

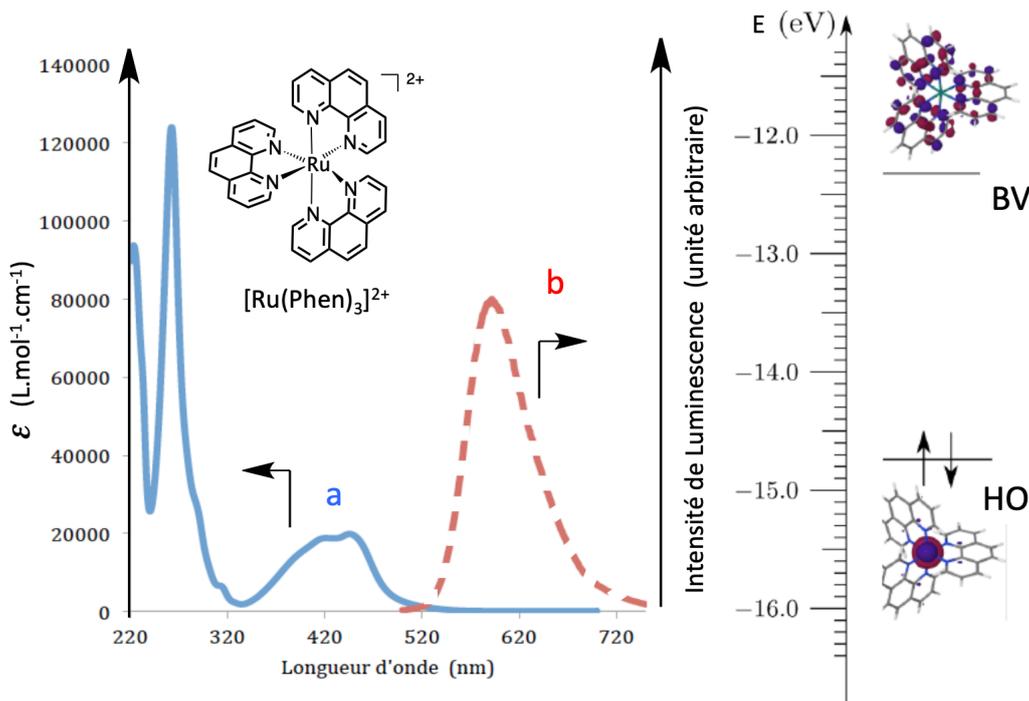


FIGURE 8 – À gauche : spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ . À droite : diagramme énergétique et représentation des orbitales HO et BV du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$  (schéma orbitalaire agrandi en annexe 4).

**Q35. Évaluer** la concentration d'une solution du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$  conduisant à une absorbance  $A = 0,2$  et mesurée à la longueur d'onde 420 nm avec un trajet optique de 1 cm.

On admet que l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV) au sein de l'édifice peut être estimé par la valeur de l'énergie du rayonnement correspondant à l'intersection des deux spectres a et b (énergie correspondant ici à celle du rayonnement de longueur d'onde associée approximative de 520 nm).

**Q36. Calculer, et exprimer** en eV, la valeur de l'écart énergétique entre HO et BV pour le système étudié. **Discuter** de la cohérence de ce résultat au regard du schéma orbitalaire (figure 8 à droite et annexe 4), dont les données sont issues de modélisations théoriques.

**Q37.** Cette transition électronique peut être qualifiée de « transfert de charge métal-ligand ». **Proposer** une interprétation à cette dénomination.

La cinétique du phénomène de désexcitation peut être modélisée de la façon suivante : un édifice à l'état excité, noté  $E$ , donne, selon un processus radiatif (réaction (1)), de constante de vitesse  $k_r$ , le même édifice à l'état fondamental, noté  $F$ . Un processus de relaxation compétitif non radiatif (réaction (2)), de constante de vitesse  $k_{nr}$ , intervient dans cette désexcitation et conduit au même état  $F$ . Ces deux processus sont compétitifs et se produisent parallèlement (schéma 1) :



Schéma 1 – Processus de relaxation et constantes de vitesse associées.

**Q38.** En admettant que chacun des deux processus est un acte élémentaire et en notant la concentration initiale de l'état photo-excité  $[E]_0$ , **établir** l'expression de la concentration en  $E$  à un instant  $t$ . **Établir** l'expression

de  $I(t)$  (l'intensité de l'émission au temps  $t$ , directement proportionnelle à  $[E]$ ), en fonction de  $I_0$  (intensité de l'émission initiale),  $k_r$  et  $k_{nr}$ . **Expliquer** si cette expression est *a priori* en accord avec l'allure de la courbe expérimentale de la figure 9 ci-après.

Le temps de déclin de la luminescence (ou « durée de vie » de l'état photo-excité), noté  $\tau_L$ , permet de quantifier la durée de vie moyenne de l'état excité. Physiquement, il s'agit de la durée moyenne pendant laquelle une molécule luminescente demeure excitée avant sa désexcitation. Ce temps est assimilé à celui pour lequel l'intensité de luminescence a été divisée par le nombre  $e$ .

**Q39. Évaluer** le temps de déclin de la luminescence à l'aide du graphe de la figure 9 et **montrer** que la valeur du temps de déclin est indépendante des conditions initiales du système étudié.

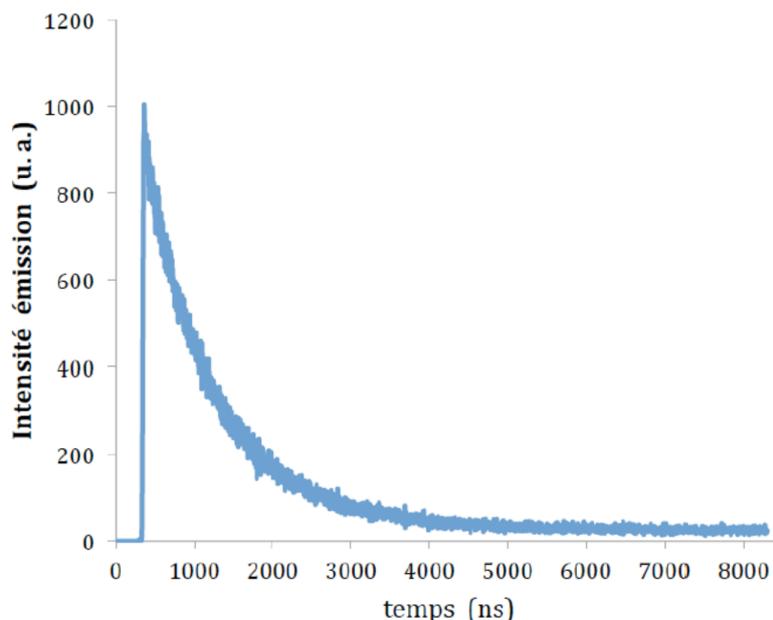


FIGURE 9 – Évolution temporelle de l'intensité de luminescence exprimée en unité arbitraire (u.a.) mesurée pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$  en solution dans l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Les lois cinétiques d'ordre 1 sont étudiées en enseignement de spécialité physique-chimie de terminale (voie générale). Un document support d'une activité sur ce thème est présenté en annexe 5.a.

**QP40. Répondre** aux questions 6, 12, 13, 14 et 15 de l'activité proposée en annexe 5.a.

**QP41. Identifier et rapporter** sur le modèle du tableau suivant les compétences évaluées dans les questions 6, 12, 13, 14 et 15 et **proposer** des indicateurs de réussite associés.

Question	Compétence(s) évaluée(s)	Niveau de maîtrise insuffisant	Niveau de maîtrise satisfaisant	Niveau de maîtrise très satisfaisant
6				
12				
13				
14				
15				

**QP42. Justifier** en quoi cette activité permet de travailler sur la confrontation entre un modèle et l'expérience.

**QP43. Citer** deux arguments illustrant l'intérêt didactique ou pédagogique de l'utilisation d'un programme python dans ce contexte.

Le rendement quantique, noté  $\Phi_0$ , correspond par définition au rapport du nombre de photons émis par luminescence sur le nombre de photons absorbés. Dans le cadre du modèle cinétique présenté dans le schéma 1,

on admet que ce rendement quantique  $\Phi_0$  est relié aux constantes cinétiques par la relation :

$$\Phi_0 = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

En présence d'une autre molécule ou édifice capable d'absorber l'énergie de l'état excité émissif, (appelée « quencher » et notée  $Q$ ), un processus de relaxation non radiatif supplémentaire, compétitif et bi-moléculaire, de constante de vitesse  $k_q$ , peut être observé et conduit à l'état  $F$  et au « quencher » dans un état excité  $Q^*$  (équation (3) ci-après) :



En l'absence de toute précaution particulière, la présence de ce « quencher » conduit donc à la diminution apparente du rendement quantique  $\Phi$  alors mesuré.

**Q44.** En partant de l'expression du rapport des rendements quantiques  $\Phi_0/\Phi$  qui pourra être considéré comme égal au rapport  $I_0/I$  (avec  $I$  et  $I_0$ , les intensités respectives de luminescence en présence et absence de ce « quencher » de concentration  $[Q]$ ), **montrer** que le rapport  $I_0/I$  est donné par la relation suivante (équation de Stern-Volmer) :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q],$$

avec  $K_{SV}$ , une constante dite de Stern-Volmer, que l'on exprimera en fonction des paramètres cinétiques du modèle étudié.

Le tableau 1 ci-après donne les intensités d'émission obtenues ( $I$ ) à 598 nm, pour un complexe du Ru(II) en solution dans l'acétonitrile, en présence de trois concentrations relatives différentes en « quencher »  $Q$ .

$[O_2]/[O_2]_{\text{sat}}$	$I$
0	45,6 ( $I_0$ )
0,2	23,8
1,0	7,5

Tableau 1 – Intensités d'émission enregistrées en fonction du rapport de la concentration en  $O_2$  dans la solution sur la concentration d'une solution saturée en  $O_2$  (de concentration  $[O_2]_{\text{sat}}$ ).

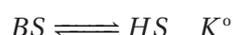
À la température d'analyse, la concentration de dioxygène  $O_2$  à saturation, notée  $[O_2]_{\text{sat}}$ , est de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Q45.** En supposant que le modèle de Stern-Volmer précédent puisse être appliqué dans les conditions de ces expériences, **évaluer** la valeur de la constante  $K_{SV}$ .

## IV Complexes du fer(II) et phénomène de conversion de spin électronique

Le phénomène de conversion de spin (électronique) thermo-induite consiste en le réarrangement des électrons dans un ion métallique, entre un état dit « bas spin » noté  $BS$  et un état dit « haut spin » noté  $HS$ . Cela correspond à une distribution différente des électrons de valence dans les orbitales  $d$  du métal conduisant respectivement à un minimum ( $BS$ ) ou un maximum ( $HS$ ) d'électrons non appariés. Ce phénomène est tout particulièrement présent et documenté au sein de complexes du fer et en particulier dans le cas des complexes hexacoordonnés par six ligands azotés (sphère de coordination du type  $[\text{FeN}_6]$ ). Différentes applications ont été envisagées et démontrées (écrans, mémoires, agent de contraste en imagerie magnétique ou IRM,...).

Le phénomène de conversion de spin peut être modélisé par l'équilibre ci-dessous, de constante thermodynamique  $K^\circ$  :



La figure 10 (ainsi qu'une figure plus grande reproduite en annexe 6), représente l'évolution de la fraction molaire de l'état haut spin en fonction de la température. Dans toute cette partie, les activités des états *HS* et *BS* sont assimilées à leurs fractions molaires respectives.

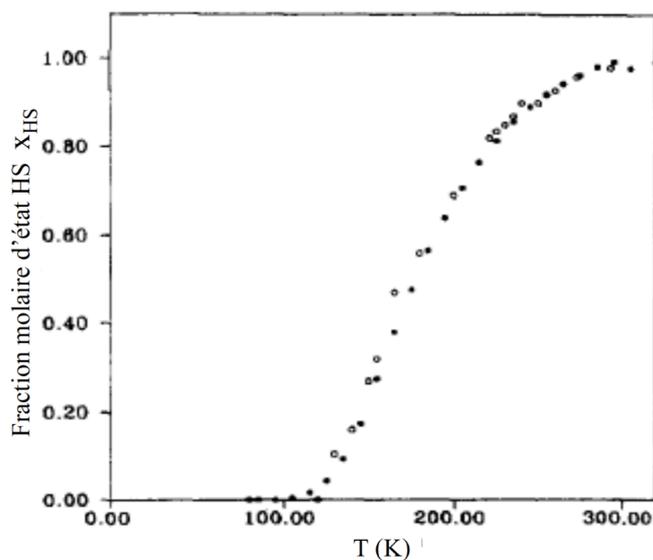


FIGURE 10 – Courbe représentant l'évolution de la fraction molaire de l'état haut spin  $x_{HS}$  en fonction de la température.

**Q46. Exprimer** la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la fraction molaire de l'état haut spin,  $x_{HS}$ .

La figure 11 ci-après est relative à la variation de la longueur de liaison  $r(\text{Fe} - \text{N})$  en fonction de l'état de spin pour ces complexes à six électrons de valence du Fe(II). Les orbitales de valence, dérivées des orbitales  $d$  du métal, sont partagées en deux groupes, l'un noté «  $e_g$  » et l'autre noté «  $t_{2g}$  ». L'écart énergétique entre ces deux groupes d'orbitales est appelé paramètre du champ cristallin. Il est noté  $\Delta_O$ . On admet que, dans le modèle orbitalaire étudié, les orbitales  $t_{2g}$  sont de nature non liante, et que les orbitales  $e_g$  (plus hautes en énergie que les précédentes) sont de nature anti-liante.

Pour des valeurs du paramètre du champ cristallin faible ( $\Delta_O$  petit, état *HS*), les deux orbitales  $e_g$  de plus haute énergie sont partiellement peuplées. Lorsque la valeur de  $\Delta_O$  est grande, les électrons s'apparient et seules les orbitales de plus basse énergie  $t_{2g}$  sont peuplées (état *BS*).

**Q47. Décrire et interpréter** l'évolution de la longueur de liaison  $r(\text{Fe} - \text{N})$  associée à cette transition *BS* vers *HS*.

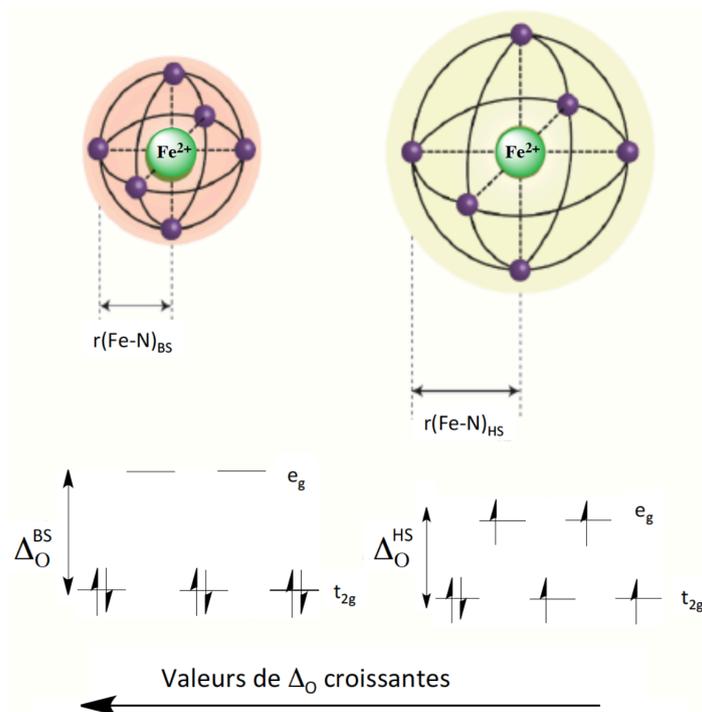


FIGURE 11 – Représentation schématique de la longueur de liaison Fe–N en fonction de la configuration électronique de complexes à six électrons de valence en géométrie octaédrique.

**Q48. Exprimer** la constante d'équilibre thermodynamique  $K^\circ$  en fonction notamment des enthalpie et entropie standards de réaction.

**Q49. En déduire** l'expression de la relation donnant l'évolution de  $\ln(K^\circ)$  en fonction de  $1/T$ .

**Q50.** À l'aide de la figure 10 (reproduite en annexe 6 pour plus de précision et accompagnée d'un tableau de quelques points relevés) représentant l'évolution de la fraction molaire de l'état haut spin  $x_{HS}$  en fonction de la température, **évaluer** l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  pour cette réaction de conversion, en supposant l'approximation d'Ellingham valide. **Commenter.**

La grandeur  $\chi_m T$  représente le produit de la susceptibilité molaire magnétique  $\chi_m$  – grandeur permettant de caractériser les propriétés magnétiques d'un matériau – par la température  $T$ . Expérimentalement, ce produit  $\chi_m T$  peut être relié au nombre d'électrons célibataires par la relation :

$$2,83(\chi_m T)^{1/2} = \left( n(n+2) \right)^{1/2},$$

avec  $n$  le nombre d'électrons célibataires et le produit  $\chi_m T$  exprimé en  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ .

Dans ce cadre, l'évolution en fonction de la température du produit  $\chi_m T$  a été étudiée pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2]^{2+}$ ,  $\text{PhCO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Le ligand TRIM et la structure d'un complexe de coordination associé  $\left( [\text{Fe}(\text{TRIM})_2]^{2+}, 2\text{F}^- \right)$  sont représentés figure 12.

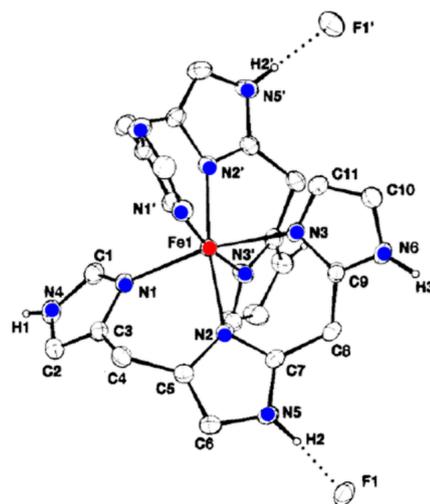
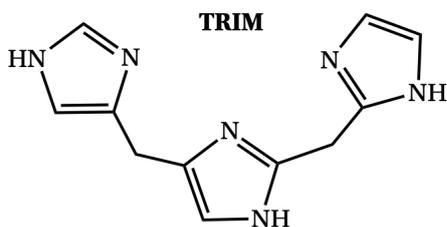


FIGURE 12 – Structures du ligand TRIM (gauche) et du complexe  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2]^{2+}, 2\text{F}^-$ .

**Q51.** À l'aide de la figure 13 ci-après, **estimer** le nombre d'électrons célibataires à « basse » et « haute » température. **Commenter** ces résultats par rapport aux diagrammes orbitaux représentés figure 11.

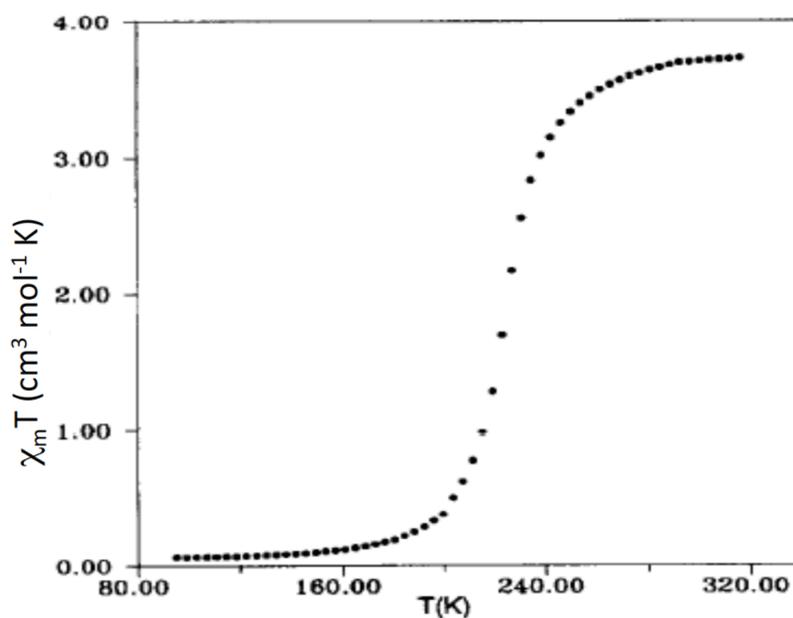


FIGURE 13 – Courbe représentant l'évolution du produit  $\chi_m T$  (où  $\chi_m$  est la susceptibilité magnétique molaire) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2]^{2+}, \text{PhCO}_2^-, \text{ClO}_4^-$ .

On analyse dans la suite les courbes reportées figure 14, représentant l'évolution du produit  $\chi_m T$  pour les quatre composés  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2]^{2+}, 2\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ )<sup>1</sup>.

**Q52.** En comparant les valeurs respectives de  $\chi_m T$  à une température donnée (on pourra par exemple, se placer à 200 K) pour les quatre complexes, **décrire** l'évolution de la valeur du champ cristallin associé à chacun d'entre eux et **proposer** une interprétation.

1. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7421.

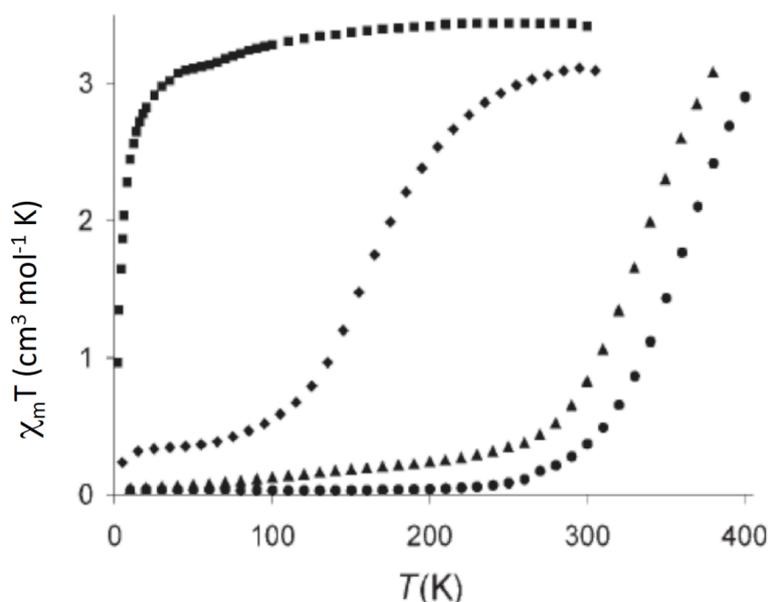


FIGURE 14 – Variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température, pour les complexes de coordination  $\left([\text{Fe}(\text{TRIM})_2\right]^{2+}, 2\text{F}^-$ ) (■),  $\left([\text{Fe}(\text{TRIM})_2\right]^{2+}, 2\text{Cl}^-$ ) (◆),  $\left([\text{Fe}(\text{TRIM})_2\right]^{2+}, 2\text{Br}^-$ ) (▲), et  $\left([\text{Fe}(\text{TRIM})_2\right]^{2+}, 2\text{I}^-$ ) (●).

### Chimie de l'imidazole

La synthèse du ligand TRIM (structure représentée figure 12) a été décrite par le Dr. E. Mulliez en 1989<sup>2</sup> et passe par une réaction de Substitution Nucléophile Aromatique ( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ). Moins fréquente que la Substitution Electrophile Aromatique ( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ ), ce type de substitution a été mis à profit dans la synthèse de ce ligand (figure 15) par la réaction dans la triéthylamine du composé aromatique **6** avec le dérivé diéthylacétal **7**. Une réaction similaire à partir du composé intermédiaire **8**, conduit à **10**.

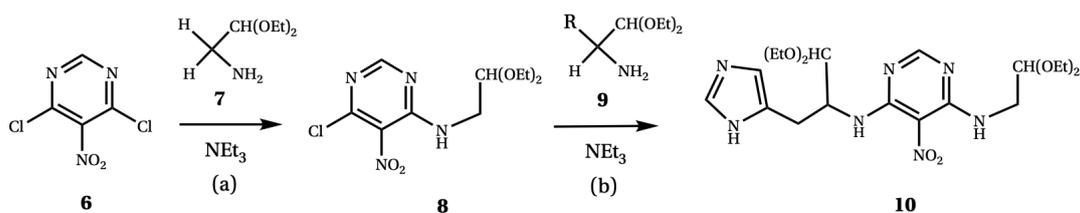


FIGURE 15 – Deux étapes clef dans la synthèse du ligand TRIM.

**Q53. Identifier** le groupe nucléofuge dans ces deux réactions et les sites nucléophile et électrophile des réactifs. **Représenter** la structure du groupement R impliqué dans la deuxième étape et conduisant au produit **10**.

Un des intermédiaires réactionnels obtenus lors de l'étape (a) est représenté ci-après (figure 16) :

2. *Tet. Lett.*, **30**, 45, 6169.

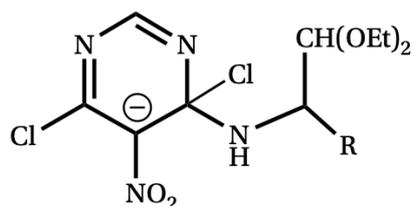


FIGURE 16 – Structure d'un intermédiaire réactionnel de la synthèse du ligand TRIM.

**Q54. Expliquer** en quoi le groupement nitro favorise cette réaction. **Écrire** des formules mésomères en faveur de cet effet et **proposer** un mécanisme pour la formation du composé **8**.

**Q55. Représenter** l'ensemble des formes mésomères envisageables pour l'imidazole.

**Q56.** La molécule d'imidazole est plane (structure en annexe 3). **Expliquer** si cette constatation est en accord avec les prévisions de la théorie V.S.E.P.R.

L'imidazole (notée ImH) intervient dans le couple acide/base imidazolium (noté  $\text{ImH}_2^+$ ) / imidazole, dont le  $\text{pK}_a$  est égal à 6,9 à 298 K.

**Q57. Indiquer**, en le justifiant, l'atome d'azote constituant le site de protonation de l'imidazole concerné dans ce couple.

❖  
❖ FIN DES QUESTIONS ❖  
❖

**Annexe 1.a** Document support d'une activité réalisée en classe de seconde de la voie générale et technologique

La vidéo mentionnée à la question 1 n'est pas fournie, son visionnage n'est pas nécessaire aux questions posées dans le sujet (QP5 à QP8).

Chapitre 2 **Vers des entités plus stables chimiquement**

Constitutions et transformations de la matière

**Activité expérimentale : un air de famille**

*Compétences travaillées : Associer la notion de famille chimique à l'existence de propriétés communes et identifier la famille des gaz nobles / Lier modèles microscopiques et observations macroscopiques.*

**Contexte :**

Dans sa classification périodique publiée en 1869, Mendeleïev a classé le chlore, le brome et l'iode dans la même série, en se basant sur le fait qu'ils ont tous les trois des propriétés chimiques similaires. On les appelle **halogènes**.

**Problématique :**

Qu'est-ce qu'une famille chimique d'éléments?

**I – Les alcalins****Document 1 :** Réactivité des alcalins avec l'eau

Voir la vidéo « reaction\_alcalins\_eau » dans le dossier sur l'ENT.

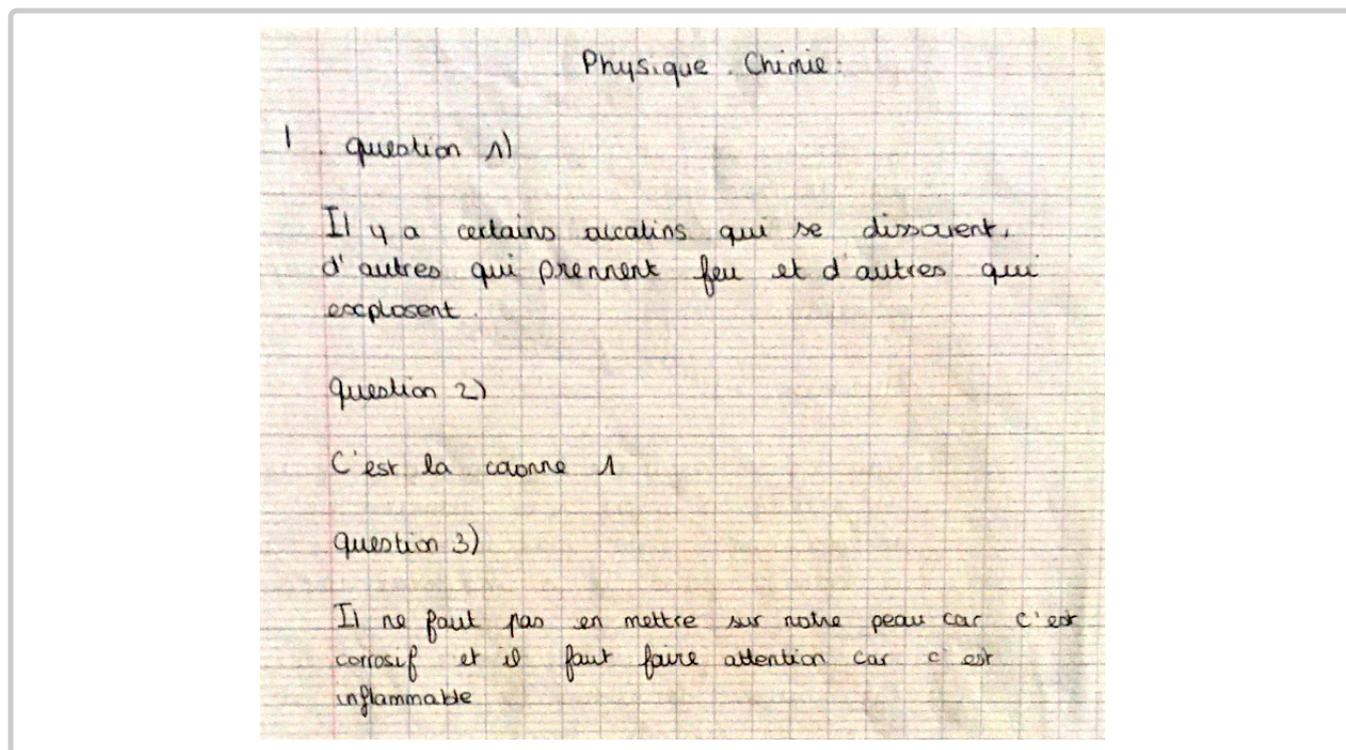
**Document 2 :** Pictogrammes de sécurité

Les pictogrammes de sécurité associés aux éléments alcalins sont :



1. Que se passe-t-il lorsque les alcalins sont mis en contact avec l'eau?
2. Indiquer la position (numéro de colonne) des alcalins dans la classification périodique.
3. D'après le **document 2**, quelles sont les précautions à prendre pour manipuler ces espèces?

**Annexe 1.b** Copie d'élève sur l'activité présentée en annexe 1.a



**Annexe 1.c** Extrait du programme de la classe de seconde de la voie générale et technologique

<p><b>Le cortège électronique de l'atome définit ses propriétés chimiques.</b> Configuration électronique (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) d'un atome à l'état fondamental et position dans le tableau périodique (blocs s et p). Électrons de valence. Familles chimiques.</p>	<p>Déterminer la position de l'élément dans le tableau périodique à partir de la donnée de la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental. Déterminer les électrons de valence d'un atome (<math>Z \leq 18</math>) à partir de sa configuration électronique à l'état fondamental ou de sa position dans le tableau périodique. Associer la notion de famille chimique à l'existence de propriétés communes et identifier la famille des gaz nobles.</p>
---	---

## Annexe 2

### Annexe 2.a Activité documentaire proposée dans le cadre de l'enseignement scientifique de la classe de première générale

Lecture zen (d'après le site Culture Sciences chimie : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/solides-cristallins/structure-eau-solideliquide-eau-deuteree>)

#### 1. Introduction

L'objectif de cette expérience est de montrer l'influence de la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium dans l'eau. On constate que la densité de l'eau lourde solide est plus élevée que celle de l'eau. Cette manipulation simple permet de rappeler plusieurs aspects importants de la structure usuelle de l'eau solide / liquide.

#### 2. Expérience

##### 2.1. Protocole expérimental

On plonge des glaçons d'eau puis d'eau lourde dans un bécher rempli d'eau.

##### 2.2. Réalisation de l'expérience

Voir ci-dessous la séquence expérimentale provenant du site Chemical Education.



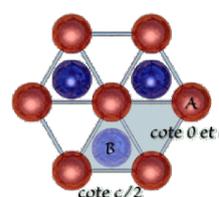
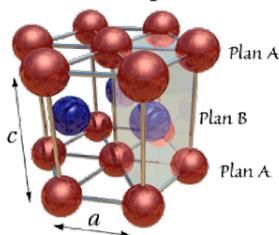
Figure 1 – À gauche, glaçons d'eau lourde ( $D_2O$ ). À droite, glaçons d'eau  $H_2O$ , dans de l'eau liquide.

#### 3. Observations et interprétation

On observe que les glaçons d'eau solide flottent tandis que ceux d'eau lourde restent entre deux eaux. Cela permet d'affirmer que les densités suivent l'ordre croissant suivant :  $d(\text{eau solide}) < d(\text{eau liquide}) < d(\text{eau lourde solide})$ .

##### Problème :

Connaissant la masse molaire de l'eau ( $18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et celle de l'eau lourde ( $20,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ainsi que les paramètres de la maille hexagonale dans laquelle cristallise l'eau ( $a = 452 \text{ pm}$  et  $c = 739 \text{ pm}$ ) à raison de quatre molécules par maille, interpréter les observations précédentes. Préciser les hypothèses faites le cas échéant.



### Annexe 2.b Éléments de réponse

Hypothèses : on considèrera des paramètres de maille identiques pour les deux glaces.

On considèrera que les deux glaces (eau solide et eau lourde solide) sont respectivement constituées de  $H_2O$  ou  $D_2O$  uniquement.

Expression et calcul du volume de la maille :  $V = c \times a^2 \times \sin(120^\circ) = 1,31 \times 10^{-28} \text{ m}^3$

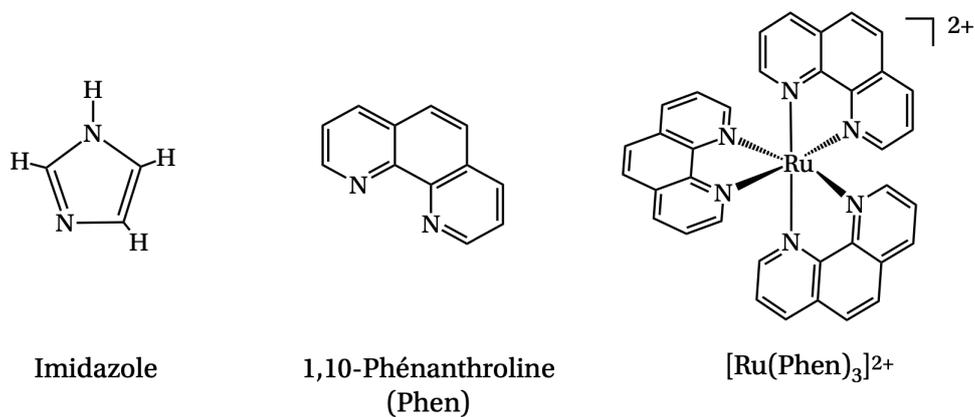
Expression et calcul de la masse de la maille d'eau solide :  $m_1 = 4 \times M(\text{H}_2\text{O}) / N_A = 4 \times 18 / 6,02 \times 10^{23} = 1,20 \times 10^{-22} \text{ g}$ .

Masse d'eau lourde solide :  $m_2 = 4 \times M(\text{D}_2\text{O}) / N_A = 4 \times 20 / 6,02 \times 10^{23} = 1,33 \times 10^{-22} \text{ g}$ .

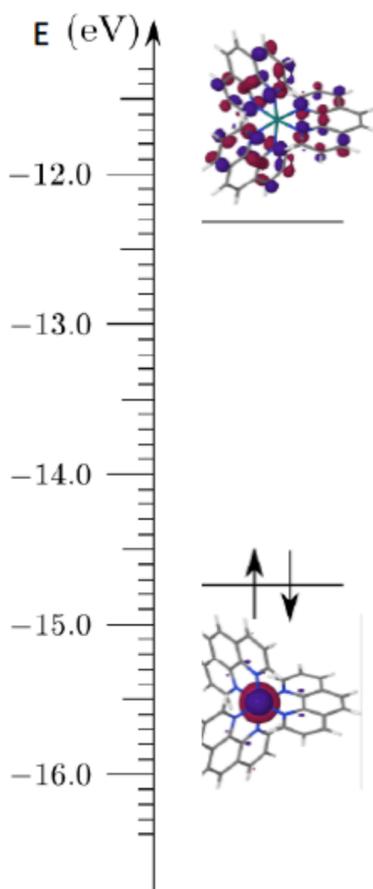
Masse volumique de l'eau solide :  $\rho_1 = m_1 / V = 0,915 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique de l'eau lourde solide :  $\rho_2 = m_2 / V = 1,02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

**Annexe 3** Structures de l'imidazole, de la 1,10-phénanthroline (Phen) et du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$



**Annexe 4** Orbitales moléculaires HO — BV du complexe  $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$



## Annexe 5

### Annexe 5.a Document support de l'activité

**Remarque importante :** il est fait référence à une vidéo dans la question I-1) ci-après. Celle-ci reprend des notions de cours de cinétique et permet une évaluation diagnostique. Son visionnage n'est pas nécessaire pour apporter une réponse aux questions QP40 à QP43.

### Activité expérimentale : Suivi cinétique par spectrophotométrie

#### Objectifs :

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
- À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.
- Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.
- Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.
- Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.

Étudier la cinétique consiste à s'intéresser à l'évolution temporelle d'une réaction chimique, c'est-à-dire la durée nécessaire pour que le système passe de son état initial à son état final.

Certaines réactions font intervenir des espèces colorées dont la concentration varie au cours du temps. Il est alors possible de les étudier par spectrophotométrie.

**Comment suivre cinétiquement la synthèse du diiode ?**

**Comment déterminer expérimentalement si une réaction est d'ordre 1 ?**



Solutions de diiode de plus en plus concentrées.

#### Document 1 : Vitesse volumique d'apparition ou de disparition d'une espèce chimique.

Pour étudier la cinétique d'une transformation, on suit l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce  $X_{(aq)}$ , réactif ou produit. La **vitesse volumique** (ci-contre) **d'apparition d'un produit** ou de **disparition d'un réactif** permet de mesurer la vitesse d'une réaction chimique.

$$v_X(t) = \left| \frac{d[X]}{dt} \right|$$

Concentration molaire de l'espèce  $X_{(aq)}$  (en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1}$ )

Vitesse volumique de disparition ou d'apparition de l'espèce  $X_{(aq)}$  (en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ )

Temps (en s)

À une date  $t$  donnée, la **vitesse volumique d'apparition ou de disparition** est égale au **coefficient directeur de la tangente à la courbe**  $[X] = f(t)$ .

$$v_X(t_i) = \frac{[X]_{t_{i+1}} - [X]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = \left| \frac{\Delta[X]}{\Delta t} \right|$$

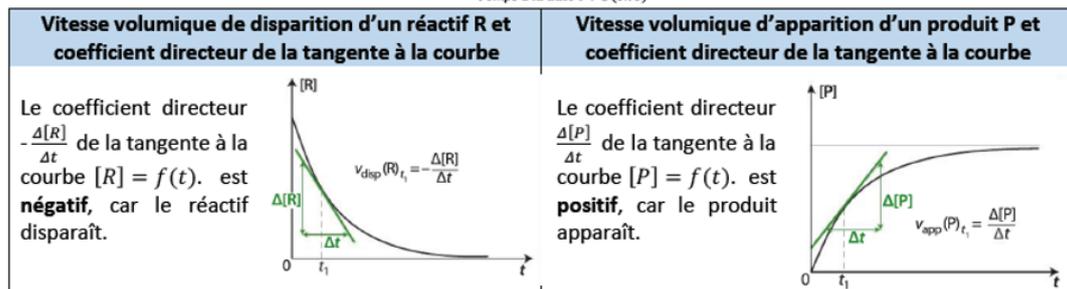
Concentration molaire de l'espèce  $X_{(aq)}$  à la date  $t + 1$  (en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1}$ )

Concentration molaire de l'espèce  $X_{(aq)}$  à la date  $t$  (en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1}$ )

Vitesse volumique de disparition ou d'apparition de l'espèce  $X_{(aq)}$  à la date  $t$  (en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ )

Temps à la date  $t + 1$  (en s)

Temps à la date  $t$  (en s)



### Document 2 : Loi de vitesse d'ordre 1

On considère une réaction en solution aqueuse ayant pour équation :  $aR \rightarrow \text{produits}$ . On peut déterminer expérimentalement la loi de vitesse suivie par cette réaction.

Cette réaction chimique suit une **loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif R** si la vitesse volumique de disparition de R est proportionnelle à la concentration molaire en R :

$$v_{d,R} = k \cdot [R]$$

$v_{d,R}$  : vitesse volumique de disparition du réactif R ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$k$  : constante de vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )

$[R]$  : concentration molaire du réactif R ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## I. Avant la séance

1. Visionner la vidéo du document 1 puis tester votre compréhension avec le QCM auto-évalué disponible sur l'ENT.
2. Cette réaction est suivie par spectrophotométrie. Rappeler le principe de fonctionnement du spectrophotomètre.
3. La réaction permettant de synthétiser (= de produire) le diiode  $\text{I}_2$  fait intervenir les deux couples Ox/Red suivants :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$   
Rappeler les définitions d'oxydant, réducteur et réaction d'oxydoréduction.  
Identifier les deux réactifs  
Établir l'équation de la réaction
4. Reproduire et compléter le tableau d'avancement suivant :

État	Avancement				
Initial	0				
En cours	$x$				
Final	$x_{\text{max}}$				

5. Écrire la loi de Beer-Lambert appliquée à cette expérience et en utilisant les notations suivantes :  $A_{470}$ ;  $\epsilon_{470}$ ;  $\ell$ ;  $[\text{I}_2]$
6. Établir la relation entre la quantité de matière  $n(\text{I}_2)$  du diiode dans la cuve à l'instant  $t$  et l'absorbance  $A_{470}$  en notant  $V$  le volume de la solution dans la cuve.

Données :  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ ;  $V = 10,0 \text{ mL}$ ;  $\epsilon_{470} = 7,73 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

## II. Expérience

- Ouvrir le logiciel Latis-Pro.
- Étalonner le colorimètre ( $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ ) et préparer l'acquisition selon les paramètres suivants :
- Nombre de points = 1800;  $T_0 = 500 \text{ ms}$ ;  $T_{\text{total}} = 900 \text{ s}$
- Verser 5,0 mL d'iodure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ ) à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un bécher n°1.
- Verser 5,0 mL de peroxydisulfate d'ammonium ( $2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ ) à  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un bécher n°2.
- **Attention! les étapes suivantes doivent être réalisées très rapidement et sans délai entre chaque.**
- Verser le contenu d'un des deux béchers dans l'autre et homogénéiser.
- Remplir une cuve de ce mélange, la placer dans le colorimètre et déclencher immédiatement l'acquisition.  
*En attendant la fin de la transformation (un quart d'heure environ) :*
- Répondre aux questions 7 et 8.

- Ouvrir le tableur du logiciel Latis-Pro puis ajouter les variables nécessaires au tracé des courbes répertoriées ci-après.
- Tracer les courbes suivantes et reproduire leur allure (question 9) :  $A_{470} = f(t)$  ;  $[I_2] = f(t)$  ;  $v_{a,I_2} = f(t)$  ;  $n(I_2) = f(t)$  ;  $x = f(t)$
- Répondre aux questions 10 et 11.
- Ouvrir le logiciel Spyder
- Ouvrir le fichier ch6-AE.py
- Exécuter le programme.
- Répondre aux questions 12 à 15.

### III. Exploitation

7. À l'aide de vos observations du bécher contenant le mélange, décrire l'évolution de l'aspect de la solution au cours du temps.
8. Justifier le choix de la radiation incidente de longueur d'onde 470 nm.
9. Reproduire l'allure des courbes  $A_{470} = f(t)$ ,  $[I_2] = f(t)$ ,  $v_{a,I_2} = f(t)$  ;  $n(I_2) = f(t)$  ;  $x = f(t)$ .
10. Repérer sur le graphique  $x = f(t)$ , à l'aide de l'outil réticule, puis ajouter sur l'allure du graphique tracé sur votre copie :
  - L'avancement maximal  $x_{\max}$
  - La date notée  $t_{1/2}$  pour laquelle l'avancement de la transformation est égal à la moitié de l'avancement maximal. La durée  $t_{1/2}$  est appelée temps de demi-réaction.
11. Déterminer graphiquement la vitesse volumique d'apparition du diiode  $v_{a,I_2}$  à différentes dates  $t$  : 0 s, 180 s, 300 s, 600 s.
12. Décrire en quelques lignes, ce que le programme python permet de réaliser.
13. À partir des lignes 5, 7, 14 et 25, indiquer les différences entre l'expérience réalisée et celle modélisée par ce programme.
14. Expliquer ce que la ligne 56 du programme permet de réaliser.
15. Écrire la loi de vitesse d'ordre 1 associée à cette réaction pour le réactif  $S_2O_8^{2-}$  (aq).
16. À l'aide d'un des graphiques obtenus en exécutant le programme python, montrer que la réaction étudiée suit bien une loi de vitesse d'ordre 1.

### Bilan :

- Indiquer l'intérêt d'effectuer le suivi temporel d'une réaction chimique.
- Justifier le choix du spectrophotomètre pour le suivi temporel de l'évolution du système chimique étudié. Quelles autres méthodes permettent de réaliser un suivi cinétique ?
- Comment vérifier si une réaction correspond à une loi de vitesse d'ordre 1 ?

## Annexe 5.b Extrait du programme d'enseignement de spécialité physique-chimie en classe de terminale générale

<b>Suivi temporel et modélisation macroscopique</b> Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs. Catalyse, catalyseur.  Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction.  Loi de vitesse d'ordre 1.	Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système. Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques. Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales. <i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i> À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction. <i>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i> Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1. <b>Capacité numérique :</b> à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.
--	--

## Annexe 5.c Programme python (noté ch6-AE.py dans l'énoncé de l'activité présentée dans l'annexe 5.a)

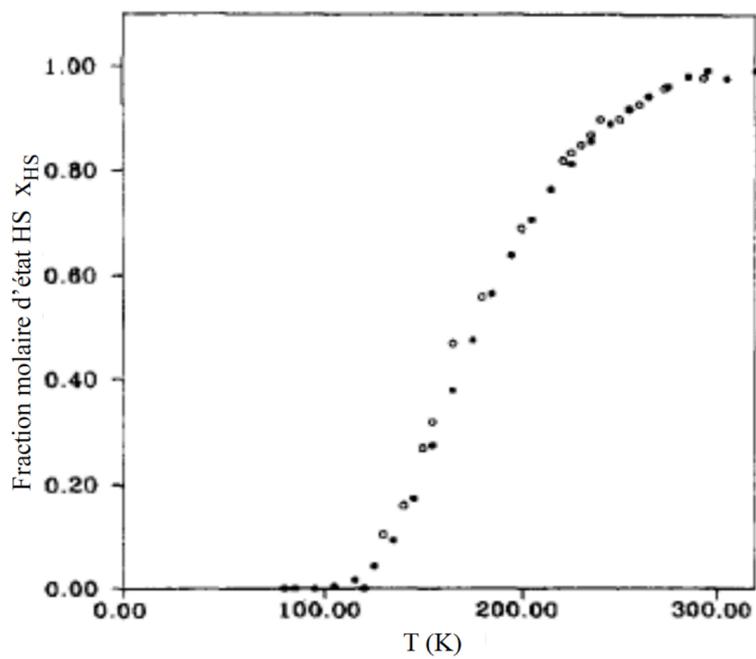
```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 # Valeurs expérimentales de A et t
5 t = [0,30,60,90,120,150,180,210,240,270,300,330,360,390,420,450,480,510,540,570,600,630,660,690,720,
6 750,780,810,840,870,900,930,960]
7 A = [0.00311,0.0831,0.128,0.176,0.216,0.259,0.298,0.341,0.374,0.404,0.449,0.473,0.507,0.529,0.559,
8 0.584,0.609,0.630,0.645,0.666,0.688,0.690,0.721,0.744,0.761,0.766,0.790,0.803,0.801,0.827,0.834,
9 0.843,0.842]
10
11 # Calcul de la concentration de I2 (notée CI2) à partir des valeurs de A en mol/L
12 CI2 = []
13 for i in range (0,len(A)) :
14     CI2.append(A[i]/773)
15
16     # Tracé du graphe [I2](t)
17     plt.plot(t,CI2,"g+")
18     plt.xlabel("temps (s)", fontsize = 12)
19     plt.ylabel("[I2] (mol.L-1)", fontsize = 12)
20     plt.title("[I2] en fonction du temps", fontsize = 14)
21
22     plt.show()
23
24 # Calcul de la concentration de S2O82- (notée CS) à partir des valeurs de CI2 en mol/L
25 COS = 0.00125 # Valeur de la concentration initiale en S2O82- (notée COS) en mol/L
26 CS = []
27 for i in range (0,len(CI2)) :
28     CS.append(COS-CI2[i])
29
30
31 # Tracé du graphe [S2O82-](t)
32 plt.plot(t,CS,"r+")
33 plt.xlabel("temps (s)", fontsize = 12)
34 plt.ylabel("[S2O82-] (mol.L-1)", fontsize = 12)
35 plt.title("[S2O82-] en fonction du temps", fontsize = 14)
36
```

```

37 plt.show()
38
39 # Tracé du graphe VI2(t)
40 VI2 = []
41 for i in range(1, len(CI2)-1) :
42     #Calcul de la vitesse volumique d'apparition de I2 (notée VI2) en mol.L-1.s-1
43     VI2.append((CI2[i+1]-CI2[i-1])/(t[i+1]-t[i-1]))
44
45 plt.plot(t[1:-1],VI2,"ro")
46 plt.xlabel("temps (s)", fontsize = 12)
47 plt.ylabel("vitesse volumique d'apparition du diiode (mol.L-1.s-1)", fontsize = 8)
48 plt.title("Vitesse volumique d'apparition du diiode en fonction du temps", fontsize = 8)
49
50 plt.show()
51
52 # Tracé du graphe VS2082-(t)
53 VS = []
54 for i in range(1, len(CS)-1) :
55     #Calcul de la vitesse volumique de disparition de S2082- (notée VS) en mol.L-1.s-1
56     VS.append(-(CS[i+1]-CS[i-1])/(t[i+1]-t[i-1]))
57
58 plt.plot(t[1:-1],VS,"ro")
59 plt.xlabel("temps (s)", fontsize = 12)
60 plt.ylabel("vitesse volumique de disparition du S2082- (mol.L-1.s-1)", fontsize = 8)
61 plt.title("Vitesse volumique de disparition du S2082- en fonction du temps", fontsize = 8)
62
63 plt.show()
64
65 #Tracé de la vitesse volumique de disparition de S2082- (notée VS) en fonction de [S2082-]
66 plt.plot(CS[1:-1],VS,"ro")
67 plt.xlabel("[S2082-] (mol.L-1)", fontsize = 12)
68 plt.ylabel("vitesse volumique de disparition de S2082- (mol.L-1.s-1)", fontsize = 8)
69 plt.title("Vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration
70 en S2082-", fontsize = 8)
71
72 plt.show()
73
74 # Modélisation de la courbe VS([S2082-]) par une fonction linéaire
75 model = np.polyfit(CS[1:-1],VS,1)
76
77 a = model[0]
78 VSmodel = []
79 for i in range (0, len(CS)) :
80     VSmodel.append(a*CS[i])
81
82 plt.plot(CS[1:-1],VS,"ro", label = "Points expérimentaux")
83 plt.plot(CS, VSmodel, "g--", label = "Modélisation")
84 plt.xlabel("[S2082-] (mol.L-1)", fontsize = 8)
85 plt.ylabel("vitesse volumique de disparition du S2082- (mol.L-1.s-1)", fontsize = 8)
86 plt.title("Vitesse volumique de disparition du S2082- en fonction de la concentration
87 en S2082-", fontsize = 8)
88 plt.legend()
89
90 plt.show()

```

**Annexe 6** Courbe représentant l'évolution de la fraction molaire de l'état haut spin  $x_{HS}$  en fonction de la température.



Relevé de quelques valeurs du graphe précédent :

T (K)	$x_{HS}$
122	0,05
132	0,10
140	0,17
160	0,40
200	0,71
220	0,80
260	0,94