PCSI

Colles de **chimie**

Jean-Xavier Bardaud
Damien Tocqueville

NOUVEAUX PROGRAMMES !

180 EXERCICES CORRIGÉS

- Exercices d'application du cours
- Exercices d'entraînement
- Exercices d'approfondissement

ellipses

PCSI

Colles de **chimie**

PCSI

NOUVEAUX PROGRAMMES

Colles de **chimie**

Jean-Xavier Bardaud

Ancien étudiant de l'ENS Paris-Saclay
Professeur agrégé de chimie
Doctorant en chimie-physique au CEA de Saclay

Damien Tocqueville

Ancien étudiant de l'ENS Paris-Saclay
Professeur agrégé de chimie
Doctorant en chimie-physique à l'École normale supérieure de Paris

ellipses

Collection Colles de Prépas
dirigée par François Pantigny

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur
www.editions-ellipses.fr

Nous remercions François Pantigny, directeur de cette collection, pour ses conseils avisés en LaTeX et en Python.
Ce livre n'aurait pu voir le jour sans les relectures attentives de nos amies et amis de l'ENS Paris-Saclay : Laora Boulo, Rosemonde Chahbazian, Léa Dubois, Laurent Le et Salomé Nicolas. Nous voulons les remercier très chaleureusement.
Nous tenons à remercier Jean Lamerenx (professeur de Physique-chimie en BCPST au lycée Saint-Louis de Paris) ainsi que Arielle Dudout et Armelle Gentil (professeures de chimie en PCSI et PC au lycée François 1er du Havre) pour leurs conseils, relectures et les discussions scientifiques que nous avons pu avoir.
Merci à nos proches pour leur patience et leurs relectures des fautes d'orthographe lors de la rédaction de ce livre.
Enfin, nous avons une pensée pour nos enseignantes et enseignants, notamment de CPGE, qui nous ont transmis cette passion de la chimie.

ISBN 9782340-056893
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2021
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris

DANGER LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants et étudiantes des classes préparatoires filière PCSI, que les auteurs tiennent à féliciter pour leur admission dans cette formation.
La spécificité d'une classe préparatoire repose en grande partie sur l'existence des interrogations orales (aussi appelées « colles » ou encore « khôlles »). Ces interrogations peuvent créer une certaine appréhension puisqu'il s'agit d'un exercice pouvant paraître impressionnant. Cet ouvrage comporte une douzaine d'exercices par chapitre qui permettent d'aborder avec calme et confiance chaque interrogation.
Les exercices sont classés selon les trois catégories suivantes :

- Les **exercices d'application du cours** : ils ont pour but de vérifier que les bases du cours (en adéquation avec les capacités exigibles du programme officiel) sont connues pour aborder sereinement les interrogations orales.
- Les **exercices d'entraînement** : ils demandent davantage de réflexion et permettent d'apprendre à utiliser le cours pour résoudre des problèmes souvent rencontrés aux écrits ou aux oraux des concours.
- Les **exercices d'approfondissement** : ils sont issus pour la plupart de sujets rencontrés récemment dans les annales des concours. Ils permettent non seulement de perfectionner sa capacité à résoudre des problèmes se rapprochant du niveau ambitieux des concours mais également de s'entraîner à mener rigoureusement un raisonnement à l'oral comme à l'écrit.

Chaque exercice proposé dans cet ouvrage est corrigé de manière détaillée. Certaines questions sont accompagnées d'une *méthode*, d'une *remarque* ou d'une *erreur classique* à ne pas commettre.
Les corrigés des exercices issus d'annales de concours sont souvent complétés d'extraits de rapport de jury afin de se faire une idée la plus précise possible des exigences des concours de CPGE.
Certains chapitres repérables ne figurent qu'au programme du deuxième semestre de PCSI en option PC. Pour les autres, ils concernent à la fois les PCSI qui choisiront les filières PSI/PSI* que les filières PC/PC*.
Ce livre a été conçu par des anciens étudiants de CPGE qui connaissent les difficultés mais aussi les grandes satisfactions de ces classes. Ils tiennent à souhaiter une excellente réussite à toutes les étudiantes et tous les étudiants qui parcourront cet ouvrage et les invitent à prendre plaisir dans leurs études : la prépa est un plat indigeste, mais excellent pour la santé !

Sommaire

1	Évolution d'un système chimique vers un état final	3
2	Cinétique macroscopique	33
3	Structures des entités chimiques	75
4	Représentation spatiale des molécules	101
5	Interactions intermoléculaires	127
6	Substitutions nucléophiles et éliminations	151
7	Additions nucléophiles	177
8	Mécanismes réactionnels (PC)	207
9	Spectroscopies moléculaires (PC)	237
10	Cristallographie	271
11	Réactions d'oxydoréduction	307
12	Réactions acido-basiques	333
13	Réactions de précipitation	365
14	Diagrammes potentiel-pH	397
15	Activation et protection de fonction (PC)	431
16	Oxydoréduction en chimie organique (PC)	467

Évolution d'un système chimique vers un état final

1

Énoncés des exercices

Données pour l'ensemble des exercices :

- Conversion des unités de température : $T(\mathrm{K}) = \theta(^\circ\mathrm{C}) + 273$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

Exercices d'application du cours

Exercice 1 *Expression des activités et quotients de réaction*

Dans chaque cas, exprimer les activités de chacun des constituants physico-chimiques de ces réactions, puis donner l'expression du quotient de réaction, en fonction des concentrations molaires ou des pressions partielles des constituants intervenant dans l'équation. Les solides seront supposés seuls dans leur phase.

1) $\mathrm{CH_3CO_2H\ (aq) + NH_3\ (aq) = CH_3CO_2^-\ (aq) + NH_4^+\ (aq)}$
2) $\mathrm{CH_3CO_2H\ (aq) + H_2O\ (\ell) = CH_3CO_2^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)}$
3) $\mathrm{Fe^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq) = Fe(OH)_2\ (s)}$
4) $\mathrm{S_2O_3^{2-}\ (aq) + 2\ H_3O^+\ (aq) = S\ (s) + SO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (\ell)}$

Exercice 2 *Combinaisons linéaires d'équations de réaction*

On donne les réactions de précipitation suivantes, avec leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.

(1) $\mathrm{Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) = AgCl\ (s)}$ $\quad K^\circ_{(1)} = 5{,}8 \cdot 10^9$

(2) $\mathrm{Ag^+\ (aq) + I^-\ (aq) = AgI\ (s)}$ $\quad K^\circ_{(2)} = 1{,}17 \cdot 10^{16}$

Déduire de ces données la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ_{(3)}$ de formation de l'iodure d'argent à partir de chlorure d'argent et d'ions iodures, que l'on nommera **(3)**. Commenter la valeur obtenue.

Exercice 3 *Synthèse du dihydrogène*

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :

$$CH_4\,(g) + H_2O\,(g) = CO\,(g) + 3\,H_2\,(g)$$

La transformation se déroule sous une pression totale constante $p_{tot} = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante thermodynamique d'équilibre K° soit égale à 15.
Initialement, le système contient 10,0 moles de méthane, 30,0 moles d'eau, 5,0 moles de monoxyde de carbone et 15,0 moles de dihydrogène.

1) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de la pression standard p°. Calculer la valeur de Q_r à l'état initial.
2) Le système est-il à l'équilibre chimique ? Justifier.
3) Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens évoluera-t-il ? Justifier.

D'après Agro-Véto BCPST

Exercice 4 *Taux de dissociation*

La dissociation de l'acide méthanoïque HCOOH dans l'eau peut être modélisée par l'équation suivante :

$$HCOOH\,(aq) + H_2O\,(\ell) = HCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

On part d'un système dans lequel on place 3 moles d'acide méthanoïque dans un volume V d'eau.

1) Quelle est la différence entre un équilibre chimique et une transformation totale ?
2) Donner l'expression du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre en fonction de ces deux paramètres.
3) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre.

Exercice 5 *Calcul d'un avancement maximal en utilisant Python*

Dans un bécher, on mélange 50 mL d'une solution de nitrate de cobalt (III) de concentration $C_1 = 0{,}5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de chlorure d'étain (II) de concentration $C_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation ayant lieu est modélisée par l'équation suivante, de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 2{,}9 \cdot 10^{56}$ est la suivante :

$$\text{Sn}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{Co}^{3+}\,(\text{aq}) = \text{Sn}^{4+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{Co}^{2+}\,(\text{aq})$$

1) Justifier thermodynamiquement que la transformation est extrêmement favorable.
2) Écrire en langage Python une fonction `avancementmax` permettant de donner l'avancement maximal noté x_{max} pour une réaction générique du type aA + bB = cC + dD avec à l'état initial une quantité de matière de réactif A et B noté respectivement n_{A0} et n_{B0}.
3) Écrire en langage Python un programme, utilisant la fonction `avancementmax` créée à la question précédente, qui donne pour la réaction décrite dans l'énoncé le réactif limitant et les quantités de matière finales des différentes espèces.

Exercice 6 *Composition d'un système à l'état final*

La réaction chimique en solution aqueuse entre l'acide thiocyanique HSCN et l'ion periodate IO_4^- est modélisée par l'équation suivante. Sa constante thermodynamique d'équilibre, notée K°, vaut 0,80.

$$\text{HSCN}\,(\text{aq}) + \text{IO}_4^-\,(\text{aq}) = \text{SCN}^-\,(\text{aq}) + \text{HIO}_4\,(\text{aq})$$

On considère deux situations (1 et 2), correspondant à des concentrations différentes dans le mélange initial.

constituant	**HSCN (aq)**	**IO_4^- (aq)**	**SCN^- (aq)**	**HIO_4 (aq)**
	situation n° 1			
concentration (en mol · L^{-1})	0,05	0,010	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
	situation n° 2			
concentration (en mol · L^{-1})	0,010	0,010	0,010	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$

1) On s'intéresse dans un premier temps à la situation n° 1.
   a) Prévoir le sens d'évolution du système.
   b) Déterminer les quantités de matière des espèces à l'état final.
2) On s'intéresse maintenant à la situation n° 2.
   a) Comment qualifier ce mélange, au regard des concentrations initiales ?
   b) Prédire le sens d'évolution du système.
   c) Déterminer les quantités de matière des espèces à l'état final.

3) a) Dans le but de connaître l'avancement à l'équilibre régi par l'équation trouvée aux questions 1b et 2b, proposer en langage Python une fonction `solutioneq` permettant de résoudre une équation du premier et du second degré.

b) Il est aussi possible d'obtenir l'avancement à l'équilibre en utilisant la méthode dite de dichotomie. On propose alors le code Python suivant :

```
1  def dichotomie(f,a,b,epsilon):
2    if f(a)*f(b)>0:
3      return None
4    else:
5      while (b-a)>=epsilon:
6        c=(a+b)/2
7        if f(b)*f(c)<=0:
8          a=c
9        else:
10         b=c
11   return c
```

Expliquer, en vous appuyant sur le code précédent, le fonctionnement de cette méthode et en quoi elle nous permet d'obtenir la valeur de l'avancement à l'équilibre.

Exercice 7 *Constituants gazeux*

Soit l'équilibre suivant, appelé équilibre de Deacon.

$$4\,HCl\,(g) + O_2\,(g) = 2\,Cl_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

On considère un mélange initial de $n_0 = 1{,}0$ mol de chlorure d'hydrogène HCl et $n_0 = 1{,}0$ mol de dioxygène O_2. La réaction s'effectue à 500 °C et sous une pression de 1 bar.

1) Donner l'expression du quotient de réaction en fonction des pressions partielles des constituants, puis en fonction des fractions molaires des constituants ainsi que de la quantité de matière totale en espèces gazeuses, de la pression totale p et de la pression standard p°.

2) On donne $K^\circ = 10$. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Exercices d'entraînement

Exercice 8 *Récupération de cobalt par oxydoréduction*

Il est possible de former du cobalt à partir d'ions cobalt (II) via une réaction d'oxydoréduction entre les ions cobalt (II) et du nickel solide. La réaction proposée est :

$$Co^{2+}\,(aq) + Ni\,(s) = Co\,(s) + Ni^{2+}\,(aq)$$

La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction vaut 0,12 à 25 °C, on la notera K°.

1) Donner l'expression du quotient réactionnel.
2) Quelle est l'influence d'un ajout de nickel solide sur l'évolution du système ?
3) Quelle est l'influence d'un ajout de nickel (II) aqueux sur l'évolution du système ?
4) On considère un système dans lequel on introduit du nickel solide en excès dans un volume $V_0 = 100$ mL de solution de chlorure de cobalt (II) à $c_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}.
   a) Prévoir l'évolution du système.
   b) Déterminer la composition finale du système et notamment la masse de cobalt obtenue.
5) On considère à présent un système dans lequel on introduit du nickel solide et du cobalt solide en excès dans une solution obtenue en mélangeant un volume $V_0 = 50$ mL de solution aqueuse de chlorure de cobalt (II) à la concentration $c_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} avec un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse de chlorure de nickel (II) à la concentration $c_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}.
   a) Calculer les concentrations et quantités de matières en ions Co^{2+} et Ni^{2+} à l'état initial.
   b) Prévoir le sens d'évolution du système.
   c) Donner la composition finale du système.

Données : $M(\text{Co}) = 58{,}9$ g · mol^{-1} ; $M(\text{Ni}) = 58{,}7$ g · mol^{-1}

Exercice 9 *Équilibre hétérogène*

On considère un système hétérogène siège d'un équilibre chimique modélisé par la réaction suivante de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 1{,}83$.

$$FeCO_3\,(s) = FeO\,(s) + CO_2\,(g)$$

Dans un réacteur de volume $V = 1$ L, initialement vidé d'air et maintenu à la température $\theta = 500$ °C, on introduit une quantité de matière n_0 en sidérite $FeCO_3$.

1) Déterminer la composition du système dans l'état final (quantités de matière et pression) pour une quantité de matière initiale $n_0 = 10{,}0$ mmol.
2) Même question pour $n_0 = 50{,}0$ mmol.
3) À partir de l'état obtenu à la question précédente, on augmente le volume du réacteur à température constante. Déterminer le volume à partir duquel il n'y a plus d'équilibre chimique.

Exercice 10 *Synthèse du dioxyde de soufre*

Le soufre gazeux S (g) peut évoluer en dioxyde de soufre SO_2 (g) par oxydation en présence de dioxygène O_2 (g). Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$S\ (g) + O_2\ (g) = SO_2\ (g)$$

On note K° la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction. La dépendance en température de cette constante est traduite par la relation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K^\circ)}{\mathrm{d}T} = -\frac{6{,}92 \cdot 10^4}{T^2}$$

On réalise la transformation à la température $\theta = 1100$ °C et à la pression $p = 1$ bar. L'oxygène provient de l'air, il est introduit en excès par rapport au soufre.

1) Est-il intéressant de travailler en excès de dioxygène pour augmenter le rendement de la transformation ?
2) La présence de diazote en quantité importante est-elle utile pour augmenter le rendement de la transformation envisagée dans ces conditions ?
3) Discuter de l'évolution du système lors d'une élévation de température. Commenter la valeur de la température à laquelle la réaction est réalisée.

D'après Banque PT

Exercices d'approfondissement

Exercice 11 *Synthèse industrielle de l'ammoniac*

L'ammoniac NH_3 (g) est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes.
La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g)$$

Cette transformation chimique est lente. Pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer. Les réactifs de la synthèse sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale p de 300 bar et à une température T de 723 K.
La constante thermodynamique de cet équilibre vaut $K^\circ = 2{,}76 \cdot 10^{-5}$ à 723 K. Cependant, la variation de la constante avec la température peut être exprimée avec la relation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K^\circ)}{\mathrm{d}T} = -\frac{114{,}7}{RT^2}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

1) Relier la constante thermodynamique d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
2) Relier la constante thermodynamique d'équilibre K° aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.
3) En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale de gaz en fonction de n_0 et de l'avancement à l'équilibre $\xi_{éq}$ de la réaction.
4) On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la transformation était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et $\xi_{éq}$.
5) Montrer que la constante thermodynamique d'équilibre peut s'écrire :

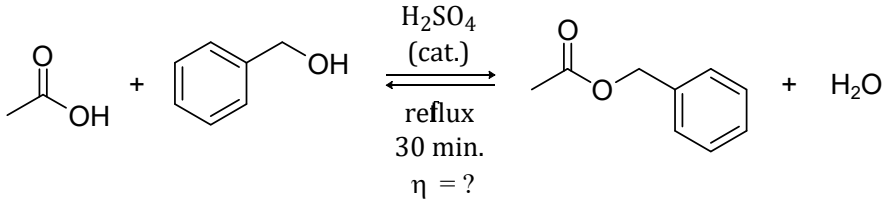
$$K^\circ = \frac{16\rho^2 (2-\rho)^2 (p^\circ)^2}{27 (1-\rho)^4 p^2}$$

6) Calculer le rendement ρ de la synthèse.
7) Quel serait l'effet d'une diminution de pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.
   Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?
8) Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.
   La synthèse s'effectue à 450 °C, une température relativement élevée. Quelle peut-être la raison de ce choix ?

D'après CCINP TSI

Exercice 12 *Synthèse d'un ester*

On s'intéresse à la formation de l'acétate de benzyle. Sa synthèse par réaction d'estérification est représentée par l'équation suivante.



La constante thermodynamique d'équilibre de cette transformation est notée K° et vaut 4 à 25 °C.

Données :

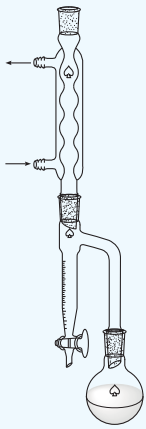
- Masses molaires : $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.
- Densités : $d(\mathrm{C_7H_8O}) = 1{,}04$; $d(\mathrm{C_2H_4O}) = 1{,}05$; $d(\mathrm{C_9H_{10}O_2}) = 1{,}10$.

Document 1 : Extrait du protocole de l'estérification

Dans un ballon de 100 mL, introduire un volume $V_1 = 13{,}5$ mL d'alcool benzylique $\mathrm{C_7H_8O}$ ainsi qu'un volume $V_2 = 7{,}5$ mL d'acide éthanoïque $\mathrm{C_2H_4O}$. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique $\mathrm{H_2SO_4}$ et de la pierre ponce. Surmonter le ballon d'un appareil de DEAN-STARK, lui-même surmonté d'un réfrigérant. Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes. À l'issue des 30 minutes de chauffage, laisser refroidir le mélange réactionnel d'abord à l'air ambiant puis en plongeant le ballon dans de l'eau froide.

Document 2 : L'appareil de DEAN-STARK

L'appareil de DEAN-STARK, ou montage de DEAN-STARK, est un montage de verrerie de laboratoire utilisé en chimie de synthèse pour extraire un composé d'un milieu réactionnel. Il a été inventé par Ernest Woodward DEAN et David Dewey STARK en 1920.



Un DEAN-STARK en laboratoire se compose généralement d'un élément de verrerie cylindrique et vertical, généralement gradué sur toute sa longueur et se terminant par un robinet, tout comme une burette. Le haut du cylindre est ajusté au bas du condenseur à reflux et possède aussi un bras qui est relié au ballon ou réacteur contenant le milieu réactionnel.

Au cours de la transformation, des vapeurs contenant le solvant et l'espèce à extraire montent jusqu'au condenseur et, une fois liquéfiées, tombent dans le cylindre gradué. À l'intérieur de celui-ci, les liquides non miscibles se séparent en deux phases. Lorsque la phase supérieure (moins dense) atteint le niveau du bras, elle coule dans celui-ci et retourne dans le ballon réacteur alors que la phase inférieure reste dans le cylindre. Lorsque cette phase inférieure atteint elle aussi le bras, elle pourrait (elle aussi) retourner dans le réacteur, il faut donc le vider (en ouvrant le robinet) autant que nécessaire.

1) Proposer un rôle pour l'acide sulfurique.
2) Montrer que les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.
3) Donner l'expression de l'activité de l'eau dans ce système. Justifier.

4) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction.
5) Calculer le rendement maximal qui peut être obtenu pour la synthèse de l'acétate de benzyle, en considérant un mélange initial dans les proportions stœchiométriques.
6) Quelle serait la différence entre le système dans les proportions stœchiométriques et celui vérifiant un rapport $\left(\frac{n(\text{ROH})}{n(\text{AcOH})}\right)_{\text{initial}}$ égal à 2 ? Justifier en gardant la démarche de la question précédente et en prenant une quantité initiale en acide égale à celle de la question précédente.
7) Quel serait l'influence d'un retrait d'ester ou d'eau sur l'évolution du système ? Justifier qualitativement.
8) Conclure sur le rôle de l'appareil de DEAN-STARK.

Corrections

Exercices d'application du cours

Exercice 1 *Expression des activités et quotients de réaction*

On rappelle les expressions de l'activité d'un constituant physico-chimique i :
- Pour un solide seul dans sa phase : $a_i = x_i$ (avec x_i la fraction molaire)
- Pour un soluté en solution infiniment diluée : $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$
- Pour un gaz : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$
- Pour un solvant, ou un liquide seul dans sa phase : $a_i = 1$

On note $p^\circ = 1$ bar et $c^\circ = 1$ mol · L^{-1} respectivement la pression standard et la concentration standard.

1) Les activités des constituants physico-chimiques prenant part à la réaction sont rassemblées dans le tableau suivant.

constituant	activité
CH_3CO_2H (aq)	$a_{CH_3CO_2H\ (aq)} = \frac{[CH_3CO_2H]}{c^\circ}$
NH_3 (aq)	$a_{NH_3\ (aq)} = \frac{[NH_3]}{c^\circ}$
$CH_3CO_2^-$ (aq)	$a_{CH_3CO_2^-\ (aq)} = \frac{[CH_3CO_2^-]}{c^\circ}$
NH_4^+ (aq)	$a_{NH_4^+\ (aq)} = \frac{[NH_4^+]}{c^\circ}$

On en déduit l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{CH_3CO_2^-\,(aq)} \cdot a_{NH_4^+\,(aq)}}{a_{CH_3CO_2H\,(aq)} \cdot a_{NH_3\,(aq)}}$$

Cela donne en fonction des concentrations :

$$\boxed{Q_r = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [NH_4^+]}{[CH_3CO_2H] \cdot [NH_3]}}$$

2) Les activités des constituants physico-chimiques prenant part à la réaction sont rassemblées dans le tableau suivant. Le changement dans cette question est l'activité de l'eau, qui joue ici le rôle de solvant.

constituant	**activité**
$CH_3CO_2H\,(aq)$	$a_{CH_3CO_2H\,(aq)} = \frac{[CH_3CO_2H]}{c^\circ}$
$H_2O\,(\ell)$	$a_{H_2O\,(\ell)} = 1$
$CH_3CO_2^-\,(aq)$	$a_{CH_3CO_2^-\,(aq)} = \frac{[CH_3CO_2^-]}{c^\circ}$
$NH_4^+\,(aq)$	$a_{H_3O^+\,(aq)} = \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$

Remarque

L'activité d'un solvant vaut toujours 1.

On en déduit l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{CH_3CO_2^-\,(aq)} \cdot a_{H_3O^+\,(aq)}}{a_{CH_3CO_2H\,(aq)} \cdot a_{H_2O\,(\ell)}}$$

Ce qui donne donc, en fonction des concentrations :

$$\boxed{Q_r = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CO_2H] \cdot c^\circ}}$$

3) Les activités des constituants physico-chimiques prenant part à la réaction sont rassemblées dans le tableau suivant.

constituant	activité
Fe^{2+} (aq)	$a_{Fe^{2+}\,(aq)} = \dfrac{[Fe^{2+}]}{c^\circ}$
OH^- (aq)	$a_{OH^-\,(aq)} = \dfrac{[OH^-]}{c^\circ}$
$Fe(OH)_2$ (s)	$a_{Fe(OH)_2\,(s)} = 1$

Remarque

L'activité d'un solide pur ou seul dans sa phase vaut 1.

On en déduit l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{Fe(OH)_2\,(s)}}{a_{Fe^{2+}\,(aq)} \cdot \left(a_{OH^-\,(aq)}\right)^2}$$

Ce qui donne donc, en fonction des concentrations :

$$\boxed{Q_r = \frac{(c^\circ)^3}{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}}$$

4) Les activités des constituants physico-chimiques prenant part à la réaction sont rassemblées dans le tableau suivant.

constituant	activité
$S_2O_3^{2-}$ (aq)	$a_{S_2O_3^{2-}\,(aq)} = \dfrac{[S_2O_3^{2-}]}{c^\circ}$
H_3O^+ (aq)	$a_{H_3O^+\,(aq)} = \dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}$
S (s)	$a_{S\,(s)} = 1$
SO_2 (g)	$a_{SO_2\,(g)} = \dfrac{p_{SO_2}}{p^\circ}$
H_2O (ℓ)	$a_{H_2O\,(\ell)} = 1$

On en déduit l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{\left(a_{H_2O\,(\ell)}\right)^3 \cdot a_{SO_2\,(g)} \cdot a_{S\,(s)}}{a_{S_2O_3^{2-}\,(aq)} \cdot \left(a_{H_3O^+\,(aq)}\right)^2}$$

Ce qui donne donc, en fonction des concentrations et pressions partielles :

$$Q_r = \frac{p_{SO_2} \cdot (c^\circ)^3}{[S_2O_3{}^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2 \cdot p^\circ}$$

Remarque

Les états physiques lors de l'écriture d'une équation de réaction ne sont donc pas optionnels. Ils portent une information capitale pour l'expression de l'activité du constituant et donc du quotient de réaction.

Exercice 2 *Combinaisons linéaires d'équations de réaction*

On commence par écrire et équilibrer la réaction de formation de l'iodure d'argent à partir de chlorure d'argent et d'ions iodures :

$$\textbf{(3)} \quad AgCl\,(s) + I^-\,(aq) = AgI\,(s) + Cl^-\,(aq) \qquad K^\circ_{(3)}$$

La combinaison linéaire qui nous a permis d'écrire cette équation de réaction en fonction des équations de réactions données est la suivante :

$$(3) = (2) - (1)$$

On en déduit la relation entre les constantes thermodynamiques d'équilibre :

$$K^\circ_{(3)} = \frac{K^\circ_{(2)}}{K^\circ_{(1)}}$$

Application numérique :

$$K^\circ_{(3)} = \frac{1{,}17 \cdot 10^{16}}{5{,}8 \cdot 10^9} = 1{,}9 \cdot 10^6$$

On remarque que $K^\circ_{(3)} \gg 10^4$ donc la réaction est **très favorable thermodynamiquement**. Les ions iodures contribuent à dissoudre le précipité AgCl (s).

Exercice 3 *Synthèse du dihydrogène*

1) Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}^3}{a_{CH_4} \cdot a_{H_2O}} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} (p^\circ)^2}$$

On tient compte de la relation entre la pression partielle p_i d'un constituant i et son nombre de moles n_i :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot p_{tot}$$

où p_{tot} représente la pression totale et n_{tot} la quantité de matière totale en espèces en phase gazeuse.

On a alors :

$$Q_{r,i} = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{H_2O} \cdot n_{CH_4} \cdot n_{tot}^2} \cdot \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^2$$

Application numérique :

$$Q_{r,i} = \frac{5{,}0 \times 15{,}0^3}{30{,}0 \times 10{,}0 \times (5{,}0 + 15{,}0 + 30{,}0 + 10{,}0)^2} \times \left(\frac{10{,}0}{1}\right)^2 = 1{,}56$$

2) On a $Q_{r,i} \neq K^\circ$: le système n'est donc pas à l'équilibre chimique.

3) Nous avons $Q_{r,i} < K^\circ$: le système évolue dans le **sens direct**, c'est-à-dire vers la formation du dihydrogène.

Exercice 4 *Taux de dissociation*

1) Un **état d'équilibre** chimique est caractérisé par la cohabitation de réactifs et de produits au sein du système à l'état final.

Dans le cas d'une **transformation totale**, l'arrêt de la transformation est provoqué par la disparition d'au moins un réactif. Les réactifs et les produits ne cohabitent donc pas tous au sein du système à l'état final.

2) Le taux de dissociation de l'acide méthanoïque est défini par

$$\tau_{éq} = \frac{n_0 - n_{éq}}{n_0}$$

en notant n_0 la quantité de matière initiale en acide méthanoïque et $n_{éq}$ son nombre de moles à l'équilibre.

Un tableau d'avancement pourra nous aider à exprimer cette grandeur en fonction des avancements.

En moles	$HCOOH\,(aq)$	+	$H_2O\,(\ell)$	=	$HCOO^-\,(aq)$	+	$H_3O^+\,(aq)$
État initial	n_0		excès		0		0
Équilibre	$n_0 - \xi_{éq}$		excès		$\xi_{éq}$		$\xi_{éq}$

Remarque

Si, au lycée, on notait communément l'avancement x lorsqu'il s'exprimait en moles, cette même notation sera préférée en CPGE pour l'avancement volumique. On notera l'avancement en quantité de matière par la lettre grecque ξ. Selon les situations, on écrira les tableaux d'avancement en fonction de l'avancement en quantité de matière ou volumique. Bien entendu, les deux sont reliés par le volume de la solution :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

CORRECTIONS

En lisant les différentes lignes du tableau et en remarquant que $\xi_{max} = n_0$, on en déduit l'expression suivante.

$$\tau_{éq} = \frac{\xi_{éq}}{\xi_{max}} = \frac{\xi_{éq}}{n_0}$$

3) La relation de GULDBERG et WAAGE donne :

$$K^\circ = Q_{r,éq} = \frac{\left(a_{HCOO^-\,(aq)}\right)_{éq} \cdot \left(a_{H_3O^+\,(aq)}\right)_{éq}}{\left(a_{HCOOH\,(aq)}\right)_{éq} \cdot \left(a_{H_2O\,(\ell)}\right)_{éq}} = \frac{\left(\frac{\xi_{éq}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - \xi_{éq}}{V}\right) \cdot c^\circ}$$

Finalement, on obtient :

$$\boxed{K^\circ = \frac{n_0 \tau_{éq}}{(1 - \tau_{éq}) \cdot c^\circ \cdot V}}$$

Erreur classique

Il ne faut pas oublier que les activités des constituants en solution font intervenir les **concentrations molaires** et non la quantité de matière seule. C'est pourquoi, ici, nous avons le volume de la solution au dénominateur.

Exercice 5 *Calcul d'un avancement maximal en utilisant Python*

1) On observe que K° est très supérieur à 10^4. La réaction est donc extrêmement favorable.

2) On peut proposer pour une réaction du type aA + bB = cC + dD où les quantités de matière de A et B sont respectivement notée n_{A0} et n_{B0}, l'écriture de la fonction suivante avec comme entrées les chiffres stœchiométriques et la quantité de matière initiale des réactifs :

```
def avancementmax(a,b,nA0,nB0): définition de la fonction avec les entrées
    xf1,xf2=nA0/a,nB0/b #définition des avancements max. selon le réactif limitant
        if xf1<xf2: #Si le réactif A est le réactif limitant
            xmax=xf1 #l'avancement maximal vaut xf1
        elif xf1==xf2: #Sinon le réactif B est le réactif limitant
            xmax=xf2 #l'avancement maximal vaut xf2
        else :
            xmax=xf2 #Sinon les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques
    return xmax #la fonction renvoie la valeur de l'avancement maximal
```

3) On peut écrire le programme suivant qui utilise la fonction précédente :

```
a,b,c,d=1,2,1,2
nA0,nB0,nC0,nD0=0.5,0.5,0,0
xf1,xf2=nA0/a,nB0/b
#on définit les conditions initiales
```

```
5
6 if avancementmax(a,b,nA0,nB0)==xf1 and xf2:
7 #on vérifie si on est dans les proportions stoechiométrique
8    print("les réactifs ont été introduit en proportion
9     stoechiométrique et l'avancement final vaut ",
10    avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol.")
11   print("nA0=", nA0-a*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
12   ", nB0=", nB0-b*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
13   ", nC0=", nC0+c*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
14    ",nD0=", nD0+d*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol.")
15 elif avancementmax(a,b,nA0,nB0)==xf2:
16 #on vérifie que B est le réactif limitant
17   print("le réactif limitant est B
18    et l'avancement final vaut", avancementmax(a,b,nA0,nB0), "mol.")
19   print("nA0=", nA0-a*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
20   ", nB0=", nB0-b*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
21   ", nC0=", nC0+c*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
22   ", nD0=", nD0+d*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol.")
23 else :
24 #on vérifie que A est le réactif limitant
25   print("le réactif limitant est A
26    et l'avancement final vaut", avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol.")
27   print("nA0=", nA0-a*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
28   ", nB0=", nB0-b*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
29   ", nC0=", nC0+c*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol",
30   ", nD0=", nD0+d*avancementmax(a,b,nA0,nB0),"mol.")
```


Exercice 6 *Composition d'un système à l'état final*

1) Situation n° 1

a) Pour prévoir le sens d'évolution du système, il faut calculer le **quotient réactionnel** à l'état initial $Q_{r,i}$ et comparer sa valeur à la constante thermodynamique d'équilibre $K°$.

$$Q_{r,i} = \frac{(a_{SCN^-})_i \cdot (a_{HIO_4})_i}{(a_{HSCN})_i \cdot (a_{IO_4^-})_i} = \frac{[SCN^-]_i \cdot [HIO_4]_i}{[HSCN]_i \cdot [IO_4^-]_i}$$

Application numérique :

$$Q_{r,i} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3} \times 4{,}0 \cdot 10^{-2}}{0{,}05 \times 0{,}010} = 0{,}080$$

On a donc $Q_{r,i} < K°$, le système évolue dans le **sens direct**.

b) On dresse le tableau d'avancement de la transformation.

mol · L^{-1}	HSCN (aq)	+	IO_4^- (aq)	=	SCN^- (aq)	+	HIO_4 (aq)
Ini.	0,050		0,010		0,0010		0,040
Éq	$0{,}050 - x_{éq}$		$0{,}010 - x_{éq}$		$0{,}0010 + x_{éq}$		$0{,}040 + x_{éq}$

La relation de GULDBERG et WAAGE donne :

$$K^\circ = \frac{[SCN^-]_{éq} \cdot [HIO_4]_{éq}}{[HSCN]_{éq} \cdot [IO_4^-]_{éq}} = \frac{(0{,}0010 + x_{éq}) \cdot (0{,}040 + x_{éq})}{(0{,}050 - x_{éq}) \cdot (0{,}010 - x_{éq})}$$

En utilisant une calculatrice, on résout cette équation d'inconnue $x_{éq}$.

La résolution donne $x_{éq} = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}, donc on trouve chaque concentration à l'équilibre :

- **En HSCN (aq) :** $[HSCN]_{éq} = 4{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}
- **En IO_4^- (aq) :** $[IO_4^-]_{éq} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}
- **En SCN^- (aq) :** $[SCN^-]_{éq} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}
- **En HIO_4 (aq) :** $[HIO_4]_{éq} = 4{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}

Remarque

Lorsque l'énoncé demande de donner la composition du système à l'équilibre, cela signifie qu'il faut donner les concentrations molaires de chaque espèce à l'équilibre.

2) **Situation n° 2**

a) On remarque, en se basant sur les concentrations initiales en réactifs, qu'il s'agit d'un **mélange équimolaire** et en **proportions stœchiométriques**.

b) On calcule le quotient réactionnel à l'état initial, de la même manière que précédemment. L'application numérique donne :

$$Q_{r,i} = \frac{0{,}010 \times 4{,}0 \cdot 10^{-2}}{0{,}010 \times 0{,}010} = 4{,}0$$

On a donc $Q_{r,i} > K^\circ$, le système évolue dans le **sens indirect**.

c) On dresse le tableau d'avancement de la réaction.

mol · L^{-1}	HSCN (aq)	+	IO_4^- (aq)	=	SCN^- (aq)	+	HIO_4 (aq)
Ini.	0,010		0,010		0,010		0,040
Éq.	$0{,}010 - x_{éq}$		$0{,}010 - x_{éq}$		$0{,}010 + x_{éq}$		$0{,}040 + x_{éq}$

On exprime ensuite la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de l'avancement volumique à l'équilibre $x_{éq}$:

$$K^\circ = \frac{[SCN^-]_{éq} \cdot [HIO_4]_{éq}}{[HSCN]_{éq} \cdot [IO_4^-]_{éq}} = \frac{(0{,}010 + x_{éq}) \cdot (0{,}040 + x_{éq})}{(0{,}010 - x_{éq}) \cdot (0{,}010 - x_{éq})}$$

En utilisant une calculatrice, on résout cette équation d'inconnue $x_{éq}$.

La résolution donne $x_{éq} = -4{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}, donc on trouve chaque concentration à l'équilibre :

- **En HSCN (aq) :** $[HSCN]_{éq} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}

- **En IO_4^- (aq) :** $[IO_4^-]_{éq} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}
- **En SCN^- (aq) :** $[SCN^-]_{éq} = 5{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}
- **En HIO_4 (aq) :** $[HIO_4]_{éq} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}

Remarque

Il ne faut pas s'étonner d'obtenir une valeur négative d'avancement à l'équilibre : le système évolue dans le sens indirect, ce qui, en d'autres termes s'écrit $\Delta\xi = \xi_{éq} - \xi_0 < 0$.

3) a) Pour résoudre une équation du premier et du second degré, on peut écrire la fonction suivante :

```
def solutioneq (a,b,c): #Les arguments les coefficients du polynôme
   if a==0: #on vérifie si la réaction n'est pas du premier degré
      x=-c/b #on calcul x en conséquence
   else:
      D=b*b-4*a*c #on calcule le discriminant
      if D>0: #on vérifie si il est positif
         x=((-b+D**(1/2))/(2*a),(-b-D**(1/2))/(2*a))
         #on calcule les deux solutions réelles
      elif D==0: #on vérifie si il est nul
         x=(-b/a) #il n'existe alors qu'une solution
   return(x)
```

Remarque

On ne traite pas le cas où le discriminant est négatif car ce n'est pas un cas physiquement acceptable.

b) Pour cette fonction on pose une fonction f qui est croissante sur l'intervalle $[a\,;\,b]$ que l'on définit. On cherche alors à savoir si dans cet intervalle, il existe une valeur de x pour laquelle $f(x) = 0$.
Le principe de la méthode par dichotomie est de couper l'intervalle $[a\,;\,b]$ en deux, puis de chercher dans laquelle des deux moitiés d'intervalle se trouve la solution, puis recommencer en coupant cette moitié en deux jusqu'à atteindre une différence entre les deux bornes de minimum la valeur appelé `epsilon`.
Ainsi, on commence par calculer le milieu entre a et b, qu'on note c. Si $f(c)$ est plus grand que k, alors m est supérieur à la solution (car f est croissante). Dans ce cas, on affecte à b la valeur de m. Sinon, m est inférieur à la solution, on affecte alors la valeur de m à a.
Ensuite on recommence avec le nouvel intervalle $[a\,;\,b]$. On obtient des intervalles de plus en plus petits dans lesquels se trouve la solution de l'équation. On arrête l'algorithme lorsque la longueur de l'intervalle $[a\,;\,b]$ est inférieure à une précision donnée appelé `epsilon`.

Exercice 7 *Constituants gazeux*

1) Le quotient de réaction en fonction des activités s'écrit :

$$Q_r = \frac{\left(a_{Cl_2\,(g)}\right)^2 \cdot \left(a_{H_2O\,(g)}\right)^2}{\left(a_{HCl\,(g)}\right)^4 \cdot a_{O_2\,(g)}}$$

D'où l'expression en fonction des pressions partielles :

$$\boxed{Q_r = \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl_2}^2 \cdot p^\circ}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}}}$$

Sachant que pour un constituant gazeux i, on a $p_i = x_i \cdot p = \dfrac{n_i}{n_{tot}^{(g)}} \cdot p$, le quotient de réaction peut donc également s'écrire :

$$\boxed{Q_r = \frac{n_{H_2O}^2 \cdot n_{Cl_2}^2 \cdot n_{tot}^{(g)}}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2}} \cdot \frac{p^\circ}{p}}$$

2) On dresse un tableau d'avancement pour cette transformation.

Réflexe

Lorsqu'on est en présence de constituants gazeux, il est pratique d'ajouter une colonne dans le tableau d'avancement qui indique le nombre de moles totales de gaz.

En moles	$4HCl\,(g)$	+	$O_2\,(g)$	=	$2Cl_2\,(g)$	+	$2H_2O\,(g)$	$n_{tot}^{(g)}$
État initial	n_0		n_0		0		0	$2n_0$
Équilibre	$n_0 - 4\xi_{éq}$		$n_0 - \xi_{éq}$		$2\xi_{éq}$		$2\xi_{éq}$	$2n_0 - \xi_{éq}$

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :

$$\boxed{Q_{r,éq} = \frac{\left(2\xi_{éq}\right)^2 \cdot \left(2\xi_{éq}\right)^2 \cdot \left(2n_0 - \xi_{éq}\right)}{\left(n_0 - 4\xi_{éq}\right)^4 \cdot \left(n_0 - \xi_{éq}\right)} \cdot \frac{p^\circ}{p}}$$

On résout donc cette équation d'inconnue $\xi_{éq}$ à l'aide d'une calculatrice. Le résultat nous donne $\xi_{éq} = 0{,}19$ mol. On en déduit donc la composition du système à l'équilibre.

- **HCl (g) :** $n\,(HCl)_{éq} = 0{,}24$ mol
- **O_2 (g) :** $n\,(O_2)_{éq} = 0{,}81$ mol
- **Cl_2 (g) :** $n\,(Cl_2)_{éq} = 0{,}38$ mol
- **H_2O (g) :** $n\,(H_2O)_{éq} = 0{,}38$ mol

Remarque

Ici nous avons $\xi_{éq} < \xi_{max}$ et toutes les espèces coexistent à l'état final, donc nous avons un **équilibre chimique**.

Exercices d'entraînement

Exercice 8 *Récupération de cobalt par oxydoréduction*

1) Le quotient réactionnel associé à l'équation de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Co (s)}} \cdot a_{\text{Ni}^{2+}\text{ (aq)}}}{a_{\text{Co}^{2+}\text{ (aq)}} \cdot a_{\text{Ni (s)}}}$$

Les solides sont supposés seuls dans leurs phases respectives donc leur activité vaut 1. On a alors :

$$\boxed{Q_r = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]}}$$

2) Le nickel solide n'apparaît pas dans le quotient de réaction. La variation de sa quantité de matière n'a donc aucune influence sur l'évolution du système.

3) L'ajout d'ions nickel (II) provoquera l'augmentation de sa concentration, donc l'augmentation de Q_r. Ainsi, cela déplacera l'équilibre dans le **sens indirect**, c'est-à-dire vers la disparition de nickel.

4) a) L'état initial comporte des ions Co^{2+} (aq) et du nickel solide Ni (s). On a les concentrations $[\text{Co}^{2+}]_i = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[\text{Ni}^{2+}]_i = 0$, donc $Q_{r,i} = 0 < K^\circ$. Le système évolue dans le **sens direct**, c'est-à-dire vers la formation des produits.

b) On dresse un tableau d'avancement de ce système. On note $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre.

En moles	Co^{2+} (aq)	+	Ni (s)	=	Co (s)	+	Ni^{2+} (aq)
État initial	n_0		excès		0		0
Équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		excès		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

Exprimons la constante thermodynamique d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{\left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V}\right)} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0 - \xi_{\text{éq}}}$$

On isole $\xi_{\text{éq}}$, car on connaît $n_0 = c_0 V_0$ et K° :

$$\boxed{\xi_{\text{éq}} = n_0 \left(\frac{K^\circ}{1 + K^\circ}\right) = c_0 V_0 \left(\frac{K^\circ}{1 + K^\circ}\right)}$$

Application numérique :

$$\xi_{\text{éq}} = 1{,}0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} \times \frac{0{,}12}{1 + 0{,}12} \approx 1{,}07 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On a donc la composition suivante dans le système :

- **Ions nickel (II) :** $\left[Co^{2+}\right]_{éq} = \dfrac{n_{Ni^{2+},éq}}{V_0} = 1{,}07 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- **Ions cobalt (II) :** $\left[Ni^{2+}\right]_{éq} = \dfrac{n_{Co^{2+},éq}}{V_0} = 8{,}9 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour en déduire la masse de cobalt solide obtenue, on utilise la masse molaire.

$$m_{Co\ (s)} = n(Co)_{éq} \cdot M(Co) = 6{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{g} = 6{,}3\ \text{mg}$$

5) a) On cherche les concentrations en ions avant que ne se produise toute transformation chimique. Pour cela, on tient compte de la dilution.

- **Ions nickel (II) :**

$$\left[Ni^{2+}\right]_i = \frac{n(Ni^{2+})_{introduites}}{V_{tot}} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_1}$$

Application numérique :

$$\left[Ni^{2+}\right]_i = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3}}{(50 + 50) \cdot 10^{-3}} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- **Ions cobalt (II) :**

$$\left[Co^{2+}\right]_i = \frac{n(Ni^{2+})_{introduites}}{V_{tot}} = \frac{c_1 V_1}{V_0 + V_1}$$

Application numérique :

$$\left[Co^{2+}\right]_i = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3}}{(50 + 50) \cdot 10^{-3}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) On calcule numériquement le quotient de réaction :

$$Q_{r,i} = \frac{\left[Ni^{2+}\right]_i}{\left[Co^{2+}\right]_i} = 2{,}5$$

On a donc $Q_{r,i} > K°$. Le système évolue alors dans le **sens direct**, c'est-à-dire vers la consommation des ions nickel (II) et formation des ions cobalt (II).

c) On dresse un tableau d'avancement de ce système. On note $\xi'_{éq}$ l'avancement à l'équilibre.

En moles	Co^{2+} (aq)	+	Ni (s)	=	Co (s)	+	Ni^{2+} (aq)
État initial	$n_{Co^{2+},i}$		excès		excès		$n_{Ni^{2+},i}$
Équilibre	$n_{Co^{2+},i} - \xi'_{éq}$		excès		excès		$n_{Ni^{2+},i} + \xi'_{éq}$

On s'intéresse à l'état d'équilibre. On a donc, d'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{Ni}^{2+},i} + \xi'_{\text{éq}}}{V_{\text{tot}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{Co}^{2+},i} - \xi'_{\text{éq}}}{V_{\text{tot}}}\right)} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+},i} + \xi'_{\text{éq}}}{n_{\text{Co}^{2+},i} - \xi'_{\text{éq}}}$$

On isole $\xi'_{\text{éq}}$:

$$\boxed{\xi'_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Co}^{2+},i}K^\circ - n_{\text{Ni}^{2+},i}}{1 + K^\circ} = \frac{c_1V_1K^\circ - c_0V_0}{1 + K^\circ}}$$

Application numérique :

$$\xi'_{\text{éq}} = -2{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque

Il ne faut pas s'étonner d'obtenir une valeur négative d'avancement à l'équilibre : le système évolue dans le sens indirect ce qui, en d'autres termes, s'écrit $\Delta\xi = \xi_{\text{éq}} - \xi_0 < 0$.

On a donc la composition suivante :

- **Ions nickel (II) :** $\left[\text{Ni}^{2+}\right]_{\text{éq}} = \dfrac{c_1V_1 + \xi'_{\text{éq}}}{V_0 + V_1} = 1{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- **Ions cobalt (II) :** $\left[\text{Co}^{2+}\right]_{\text{éq}} = \dfrac{c_0V_0 - \xi'_{\text{éq}}}{V_0 + V_1} = 7{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 9 *Équilibre hétérogène*

1) On dresse un tableau d'avancement, en notant $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre.

En moles	$FeCO_3$ (s)	=	FeO (s)	+	CO_2 (g)
État initial	n_0		0		0
Équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

Supposons que l'état final soit un état d'équilibre. D'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\left(a_{\text{FeO (s)}}\right)_{\text{éq}} \cdot \left(a_{\text{CO}_2\text{ (g)}}\right)_{\text{éq}}}{\left(a_{\text{FeCO}_3\text{ (s)}}\right)_{\text{éq}}} = \frac{p_{\text{CO}_2,\text{éq}}}{p^\circ}$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$K^\circ = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{éq}}RT_0}{p^\circ V} = \frac{\xi_{\text{éq}}RT_0}{p^\circ V}$$

CORRECTIONS

On isole $\xi_{éq}$:

$$\boxed{\xi_{éq} = \frac{p^\circ V K^\circ}{RT_0}}$$

Application numérique :

$$\xi_{éq} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3} \times 1{,}83}{8{,}314 \times (500 + 273{,}15)} \approx 2{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On a $\xi_{éq} > n_0$ à l'état final. L'état final n'est donc pas un état d'équilibre chimique. La transformation est totale. On en déduit que toute la sidérite introduite a été consommée et transformée.

Erreur classique

Il faut faire attention aux unités dans la loi des gaz parfaits. V s'exprime en m^3, p en Pa et T en K évidemment.

Ainsi à l'état final on a :

- **Quantité de $FeCO_3$ (s) :** elle est nulle.
- **Quantité de FeO (s) :**

$$n_{FeO} = \xi_{max} = n_0 = 10{,}0 \text{ mol}$$

- **Pression partielle en CO_2 (g) :**

$$p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} RT_0}{V}$$

$$p_{CO_2} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-2} \times 8{,}314 \times (500 + 273)}{1 \cdot 10^{-3}} = 1{,}80 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1{,}80 \text{ bar}$$

2) La valeur de $\xi_{éq}$ est inchangée. En revanche, on a à présent $\xi_{éq} < n_0$ à l'état final. L'état final est donc un état d'équilibre chimique.

Ainsi à l'équilibre chimique on a :

- **Quantité de $FeCO_3$ (s) :** $n_{FeCO_3,éq} = n_0 - \xi_{éq} = 2{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol
- **Quantité de FeO (s) :** $n_{FeO,éq} = \xi_{éq} = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol
- **Pression partielle en CO_2 (g) :** $p_{CO_2,éq} = p^\circ \times K^\circ = 1{,}83$ bar

3) Le quotient de réaction a pour expression $Q_r = \dfrac{\xi RT_0}{p^\circ V}$ avec ξ l'avancement de la réaction.

Ainsi, puisque la température est constante, l'augmentation du volume tend à diminuer la valeur de Q_r. Il y aura donc une rupture d'équilibre pour une certaine valeur de V.

Tant qu'il y a équilibre, on a $Q_{r,éq} = K^\circ$, c'est la relation de Guldberg et Waage . L'équilibre se rompt à partir du moment où on a $\xi_{éq} \geqslant n_0$. Cela équivaut à :

$$\frac{p^\circ V K^\circ}{RT_0} \geqslant n_0$$

$$V \geqslant \frac{n_0 R T_0}{p^\circ K^\circ}$$

Le volume maximal s'écrit donc :

$$\boxed{V_{\max} = \frac{n_0 R T_0}{p^\circ K^\circ}}$$

Application numérique :

$$V_{\max} = 1{,}8 \text{ L}$$

Au-delà de ce volume, la transformation est totale.

Exercice 10 *Synthèse du dioxyde de soufre*

1) Le dioxygène est l'un des réactifs de cette transformation chimique. L'augmentation de sa quantité de matière provoquera un déplacement d'équilibre dans le **sens direct** et augmente le rendement de la transformation.

2) On écrit l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{SO_2\,(g)}}{a_{S\,(g)} \cdot a_{O_2\,(g)}} = \frac{p_{SO_2} \cdot p^\circ}{p_S \cdot p_{O_2}}$$

En appliquant la relation $p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n_{tot}^{(g)}} \cdot p$, avec p la pression totale, on obtient la relation suivante.

$$Q_r = \frac{n_{SO_2} \cdot n_{tot}^{(g)} \cdot p^\circ}{n_S \cdot n_{O_2} \cdot p}$$

Le diazote n'intervient pas dans l'équation de réaction. Cependant, il compte dans le nombre de moles totales de gaz $n_{tot}^{(g)}$, qui se trouve au numérateur. Ainsi, travailler en quantité importante de diazote pour effectuer cette réaction va augmenter la valeur de Q_r et donc favoriser le **sens indirect**. Ce n'est donc pas favorable à l'augmentation du rendement.

3) Grâce à la relation donnée dans l'énoncé, on voit que $\ln K^\circ$ est une **fonction décroissante** de la température car $\frac{\mathrm{d} \ln K^\circ}{\mathrm{d}T} < 0$. Ainsi, la constante thermodynamique d'équilibre décroît avec l'augmentation de la température donc la réaction s'en trouve **défavorisée** à haute température.

Cependant, on peut remarquer que la température à laquelle la réaction est réalisée est relativement haute. Les expérimentateurs travaillent sans doute à une telle température pour des raisons cinétiques : il s'agit d'un **compromis** entre la thermodynamique et la cinétique.

Exercices d'approfondissement

Exercice 11 *Synthèse industrielle de l'ammoniac*

1) D'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\left(a_{\text{NH}_3\,(g)}\right)^2_{\text{éq}}}{\left(a_{\text{N}_2\,(g)}\right)_{\text{éq}} \cdot \left(a_{\text{H}_2\,(g)}\right)^3_{\text{éq}}}$$

D'où l'expression en fonction des pressions partielles :

$$\boxed{K^\circ = \frac{p^2_{\text{NH}_3,\text{éq}} \cdot (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2,\text{éq}} \cdot p^3_{\text{H}_2,\text{éq}}}}$$

Rapport de jury

« Certaines copies omettent la pression standard. »

2) On utilise la relation entre toutes ces grandeurs, à savoir $p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n^{(g)}_{\text{tot}}} \cdot p$ ce qui donne :

$$\boxed{K^\circ = \frac{n^2_{\text{NH}_3,\text{éq}} \cdot {n^{(g)}_{\text{tot}}}^2}{n_{\text{N}_2,\text{éq}} \cdot n^3_{\text{H}_2,\text{éq}}} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2}$$

3) Sachant que les réactifs sont initialement introduits en proportions stœchiométriques, on a le tableau d'avancement suivant.

En moles	N_2 (g)	+	$3H_2$ (g)	=	$2NH_3$ (g)	$n^{(g)}_{\text{tot}}$
État initial	n_0		$3n_0$		0	$4n_0$
Équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$3n_0 - 3\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$	$4n_0 - 2\xi_{\text{éq}}$

Rapport de Jury

« Cette année encore, nous ne pouvons que déplorer le fait que les candidats ne savent pas écrire un tableau d'avancement correct sur un exemple pourtant très classique... L'énoncé indiquait que les réactifs de la synthèse étaient introduits en proportions stœchiométriques mais on a retrouvé un mélange équimolaire des réactifs dans la plupart des copies. Il faut lire les énoncés ! »

4) Si la transformation était totale, on voit par lecture du tableau d'avancement que l'on aurait $n_0 - \xi_{\text{éq}} = 0$ ou $3n_0 - 3\xi_{\text{éq}} = 0$ (les deux relations sont équivalentes puisqu'on

est dans les proportions stœchiométriques) ce qui équivaut à $\xi_{éq} = n_0$. Par définition du rendement ρ, on a :

$$\rho = \frac{n_{NH_3,éq}}{2n_0} = \frac{2\xi_{éq}}{2n_0}$$

Le rendement s'exprime donc comme :

$$\boxed{\rho = \frac{\xi_{éq}}{n_0}}$$

5) On reprend l'expression de la constante thermodynamique de l'équilibre donnée à la question 2 et on utilise le tableau d'avancement pour faire intervenir $\xi_{éq}$ dans l'expression.

$$K^\circ = \frac{\left(2\xi_{éq}\right)^2 \cdot \left(4n_0 - 2\xi_{éq}\right)^2}{\left(n_0 - \xi_{éq}\right) \cdot \left(3n_0 - 3\xi_{éq}\right)^3} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

On remplace $\xi_{éq}$ par ρn_0 :

$$K^\circ = \frac{\left(2n_0\rho\right)^2 \cdot \left(2n_0\left(2-\rho\right)\right)^2}{\left(n_0\left(1-\rho\right) \cdot \left(3n_0\left(1-\rho\right)\right)^3\right)} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

En divisant par n_0^2 on obtient :

$$K^\circ = \frac{\left(2\rho\right)^2 \cdot \left(2\left(2-\rho\right)\right)^2}{\left(\left(1-\rho\right) \cdot \left(3\left(1-\rho\right)\right)^3\right)} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

En simplifiant, on obtient bien la valeur proposée par l'énoncé.

$$\boxed{K^\circ = \frac{16\rho^2\left(2-\rho\right)^2\left(p^\circ\right)^2}{27\left(1-\rho\right)^4 p^2}}$$

Rapport de Jury

« Sur des questions du type « montrer que... », les étudiants doivent faire preuve d'honnêteté intellectuelle : on ne peut pas partir d'un résultat incorrect, écrire quelques lignes et conclure par « on a donc... » en reproduisant le résultat attendu... »

6) La relation de la question précédente donne :

$$\underbrace{\sqrt{K^\circ}\frac{900\sqrt{3}}{4}}_{\approx 2} = \frac{\left(2-\rho\right)\rho}{\left(1-\rho\right)^2}$$

Pour trouver ρ, puisque l'on connaît la valeur de K°. Le problème se ramène donc à la résolution de l'équation suivante, d'inconnue ρ :

$$3\rho^2 - 6\rho + 2 = 0$$

La résolution donne $\rho \approx 0{,}42 = 42\ \%$.

7) On écrit le quotient de réaction en fonction des pressions partielles.

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 \cdot n_{tot}^{(g)^2}}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

On remarque que le quotient réactionnel est inversement proportionnel au carré de la pression **totale**. Ainsi, une augmentation de celle-ci à température constante provoquerait une diminution de Q_r et donc une évolution du système vers la formation des produits, c'est-à-dire dans le **sens direct**.

Remarque

Attention à ne pas confondre les pressions « totale » et « partielle ».

Cela est donc **cohérent** avec la pression choisie, qui est plutôt élevée.

8) D'après la relation donnant l'évolution de la fonction $\ln K^\circ$ avec la température, on remarque que $\ln K^\circ$ (donc K°) est une **fonction décroissante** de la température. Ainsi, la constante thermodynamique d'équilibre décroît avec l'augmentation de la température, donc la transformation s'en trouve défavorisée à haute température.

Cependant, on peut remarquer que la température à laquelle la transformation est réalisée est relativement haute (450 °C), ce qui peut sembler incohérent avec nos prévisions. Il s'agit probablement d'un choix dû à des raisons cinétiques : à température trop basse, la transformation nécessiterait une durée trop importante. Il s'agit d'un **compromis** entre la cinétique et la thermodynamique.

Rapport de jury

« De nombreux candidats ayant apporté la conclusion inverse à la question précédente, ils n'ont pas su identifier que les conditions de la synthèse étaient un compromis entre bon rendement (pression élevée) et vitesse de la réaction (température élevée). »

Exercice 12 *Synthèse d'un ester*

1) L'acide sulfurique n'apparaît ni en tant que réactif, ni en tant que produit dans l'équation de réaction. Il s'agit du **catalyseur**, il accélère la transformation.

2) Le calcul des quantités de matière des deux réactifs donne :

- **Acide éthanoïque ($C_2H_4O_2$) :**

$$n(C_2H_4O_2) = \frac{m(C_2H_4O_2)}{M(C_2H_4O_2)} = \frac{\rho(C_2H_4O_2) \cdot V(C_2H_4O_2)}{2M(C) + 4M(H) + 2M(O)}$$

Soit :

$$\boxed{n(C_2H_4O_2) = \frac{d(C_2H_4O_2) \cdot \rho_{eau} \cdot V(C_2H_4O_2)}{2M(C) + 4M(H) + 2M(O)}}$$

Application numérique :

$$n(C_2H_4O_2) = \frac{1{,}05 \times 1\,000 \times 7{,}5 \cdot 10^{-3}}{2 \times 12{,}0 + 4 \times 1{,}0 + 2 \times 16{,}0} = 0{,}13 \text{ mol}$$

Remarque

On rappelle que la densité d'une espèce solide ou liquide i est une grandeur **sans unité** définie par :

$$d_i = \frac{\rho_i}{\rho_{eau}}$$

Attention donc aux unités utilisées pour ρ_{eau}, qui seront déterminantes pour avoir les bonnes unités du calcul final.

On a $\rho_{eau} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

- **Alcool benzylique (C_7H_8O) :**

$$n(C_7H_8O) = \frac{d(C_7H_8O) \cdot \rho_{eau} \cdot V(C_7H_8O)}{7M(C) + 8M(H) + M(O)}$$

Application numérique :

$$n(C_7H_8O) = \frac{1{,}04 \times 1\,000 \times 13{,}5 \cdot 10^{-3}}{7 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 16{,}0} = 0{,}13 \text{ mol}$$

Les quantités de matières initialement introduites en alcool et en acide sont les mêmes et les coefficients stœchiométriques sont 1 pour 1 : on est bien dans les proportions stœchiométriques.

Remarque

Attention, si les coefficients stœchiométriques n'avaient pas été 1:1, il aurait fallu comparer les quantités de matières initialement introduites divisées par le coefficient stœchiométrique du réactif.

3) Cette transformation n'est pas en milieu aqueux, c'est-à-dire l'eau n'est pas le solvant. Ainsi, l'activité de l'eau ne vaut pas l'unité.

$$a(H_2O) = \frac{[H_2O]}{c^\circ}$$

4) Notons l'acide AcOH, l'alcool BnOH et l'ester AcOBn. La relation de Guldberg et Waage donne :

$$K^\circ = Q_{r,éq} = \frac{(a_{AcOBn})_{éq} \cdot (a_{H_2O})_{éq}}{(a_{BnOHOH})_{éq} \cdot (a_{AcOH})_{éq}}$$

CORRECTIONS

On a donc une expression de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction des concentrations molaires à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{AcOBn}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{BnOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{AcOH}]_{\text{éq}}}$$

5) On dresse un tableau d'avancement pour cette transformation, en notant $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement (en moles) à l'équilibre.

En moles	AcOH	+	BnOH	=	AcOBn	+	H_2O
État initial	n_0		n_0		0		0
Équilibre	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

En notant V le volume total du mélange réactionnel, la constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{V}\right) \cdot \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V}\right)} = \frac{\xi_{\text{éq}}^2}{(n_0 - \xi_{\text{éq}})^2}$$

On cherche la valeur de $\xi_{\text{éq}}$, connaissant la valeur de $K^\circ = 4$ et de $n_0 = 0{,}13$ mol. On résout donc l'équation suivante, d'inconnue $\xi_{\text{éq}}$.

$$(K^\circ - 1)\,\xi_{\text{éq}}^2 - (2n_0K^\circ)\,\xi_{\text{éq}} + n_0^2K^\circ = 0$$

La résolution donne $\xi_{\text{éq}} \approx 0{,}087$ mol. L'avancement maximal est égal à n_0. Le rendement de cette transformation est donc :

$$\eta = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0} \approx 0{,}66$$

6) Le tableau d'avancement n'est plus tout à fait le même. On note $\xi'_{\text{éq}}$ l'avancement pour ce nouveau système.

En moles	AcOH	+	BnOH	=	AcOBn	+	H_2O
État initial	n_0		$2n_0$		0		0
Équilibre	$n_0 - \xi'_{\text{éq}}$		$2n_0 - \xi'_{\text{éq}}$		$\xi'_{\text{éq}}$		$\xi'_{\text{éq}}$

La relation de Guldberg et Waage donne :

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi'_{\text{éq}}}{V}\right) \cdot \left(\frac{\xi'_{\text{éq}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_0 - \xi'_{\text{éq}}}{V}\right) \cdot \left(\frac{2n_0 - \xi'_{\text{éq}}}{V}\right)} = \frac{\xi'^2_{\text{éq}}}{2n_0^2 - 3n_0\xi'_{\text{éq}} + \xi'^2_{\text{éq}}}$$

On cherche la valeur de $\xi'_{éq}$, connaissant la valeur de $K^\circ = 4$ et de $n_0 = 0{,}13$. On résout donc l'équation suivante, d'inconnue $\xi'_{éq}$.

$$(K^\circ - 1)\,\xi'^2_{éq} - (3n_0K^\circ)\,\xi'_{éq} + 2n_0^2K^\circ = 0$$

La résolution donne $\xi_{éq} \approx 0{,}11$ mol. L'avancement maximal est égal à n_0. Le rendement est donc :

$$\boxed{\eta = \frac{\xi_{éq}}{n_0} \approx 0{,}84}$$

On remarque qu'en augmentant la proportion d'un des deux réactifs, le rendement maximal pouvant être atteint augmente significativement ! En pratique, on se place souvent en large excès du réactif le moins onéreux, ce qui permet d'augmenter le rendement.

7) L'expression du quotient de réaction est la suivante :

$$Q_r = \frac{[\text{AcOBn}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{BnOH}] \cdot [\text{AcOH}]}$$

L'ester et l'eau sont des produits, ils sont donc au numérateur du quotient de réaction. Si on les enlève du milieu réactionnel, alors Q_r va diminuer et donc on aura $Q_r < K^\circ$ et l'équilibre va être déplacé dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits.

8) Le rôle de l'appareil de DEAN-STARK est d'**ôter l'eau** formée au cours de la transformation. Cela va provoquer une diminution du quotient réactionnel et donc favoriser la formation des produits. On peut ajouter à cette observation que pour que l'appareil fonctionne, il faut utiliser un **solvant moins dense que l'eau**. En effet, si cette condition n'est pas observée, c'est le solvant en question qui sera placé en dessous de l'eau dans l'appareil et l'eau ne pourra pas en être ôtée.

Cinétique macroscopique 2

Énoncés des exercices

Données pour l'ensemble des exercices :

- Conversion des unités de température : $T(\mathrm{K}) = \theta(^\circ\mathrm{C}) + 273$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

Exercices d'application du cours

Exercice 1 *Vitesse de réaction*

1) Rappeler le lien entre la vitesse volumique de réaction v et la concentration des réactifs et des produits.
2) Pour chacune des réactions suivantes, écrire la vitesse volumique de réaction en fonction de la concentration de chaque constituant physicochimique.
   a) $\mathrm{I_2\ (aq) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) = 2\ I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq)}$
   b) $\mathrm{2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) = 2\ H_2O\ (g) + N_2\ (g)}$
   c) $\mathrm{2\ HBr\ (g) = Br_2\ (g) + H_2\ (g)}$

Exercice 2 *Lois de vitesse*

Soit l'équation de réaction suivante, avec un seul réactif :

$$\alpha \mathrm{A} \longrightarrow \beta \mathrm{B}$$

Établir la relation entre la concentration $c(t)$ en réactif A et le temps t, puis l'unité de k et l'expression du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, dans le cas où cette réaction est :

1) d'ordre 0 en A ;

2) d'ordre 1 en A ;
3) d'ordre 2 en A ;
4) d'ordre n en A avec $n > 1$.

Exercice 3 *Vitesse de réaction et température*

La voie privilégiée de disparition du méthane de la basse atmosphère est une réaction avec le radical hydroxyle $HO^\bullet$ modélisée par l'équation suivante :

$$CH_4\,(g) + HO^\bullet\,(g) \longrightarrow CH_3^\bullet\,(g) + H_2O\,(g)$$

On donne ci-dessous les valeurs de la constante de vitesse k de la réaction bimoléculaire entre le méthane et le radical hydroxyle pour différentes températures.

température (K)	300	295	263	223	218	213
$\boldsymbol{k}$ **(** $\boldsymbol{10^6\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ **)**	3,72	3,36	1,60	0,468	0,389	0,321

206	200	195
0,241	0,18	0,147

1) Dans le cas d'une réaction bimoléculaire, rappeler l'équation d'Arrhénius. Définir les différents termes et préciser leur unité.
2) Quel est l'ordre global de cette réaction ? Justifier succintement.
3) Déterminer la valeur de l'énergie d'activation $\mathcal{E}_a$ et du facteur de fréquence A de cette réaction. Quelle est la signification physique de l'énergie d'activation ?

D'après ENS BCPST

Exercice 4 *Dissociation de l'ammoniac*

L'ammoniac NH_3 à l'état gazeux, introduit seul dans un récipient de volume V se dissocie partiellement selon la réaction :

$$2\,NH_3\,(g) \rightleftharpoons N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g)$$

Pour différentes pressions initiales p_0 de NH_3, exprimées en bars, on détermine le temps de demi-réaction. On obtient les résultats suivants.

$\mathbf{p_0}$ **(bar)**	0,3533	0,2560	0,1733	0,1400	0,0786	0,0464
$\boldsymbol{\tau_{1/2}}$ **(en min)**	7,6	5,5	3,7	3,0	1,7	1,0

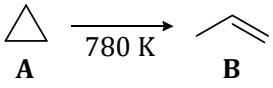
1) Par une simple observation du tableau de valeurs, nous pouvons d'ores et déjà éliminer un ordre global de la réaction. Lequel et pourquoi ?
2) Définir le temps de demi-réaction.

3) Montrer à l'aide des données du tableau ci-dessus que la réaction de dissociation de l'ammoniac est d'ordre global nul. T et V sont constants et on considère les gaz comme respectant le modèle du gaz parfait. On pourra éventuellement s'aider d'un programme Python pour résoudre cette question.
4) Si on a introduit une quantité de matière initiale n_0 d'ammoniac dans le récipient, donner les quantités de matière des gaz à l'instant $\tau_{1/2}$.

Exercices d'entraînement

Exercice 5 *Utilisation de Python*

On s'intéresse à la réaction suivante modélisant la transformation d'isomérisation du cyclopropane (**A**) en propène (**B**).



On donne dans le tableau suivant les valeurs de la concentration en cyclopropane au cours du temps.

t **(min)**	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\mathbf{A}]$ $(\mathbf{10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}})$	1,50	1,23	1,01	0,68	0,46	0,31	0,21	0,14

1) À l'aide du langage Python, exporter les données expérimentales sous forme d'`array`.
2) Écrire les lignes de codes suivantes, nécessaire pour réaliser le tracé la concentration au cours du temps. On utilisera la bibliothèque `matplotlib.pyplot`.
3) Déterminer les vitesses volumiques de consommation du cyclopropane et calculant numériquement la dérivée de la concentration par rapport au temps.
4) Tracer la vitesse en fonction de la concentration.
5) Effectuer une régression linéaire et en déduire l'ordre de la réaction.

Exercice 6 *Étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée*

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée à température ambiante, sans ajout de catalyseur, selon l'équation :

$$H_2O_2\,(aq) = \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + H_2O\,(\ell)$$

1) On détermine expérimentalement les valeurs de la concentration en H_2O_2 au cours du temps.

t **(heures)**	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
$[\mathbf{H_2O_2}]$ $(\mathbf{mol \cdot L^{-1}})$	1,000	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

a) Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2.

b) En déduire la valeur de la constante de vitesse k.

c) Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ? Faire l'application numérique.

2) On s'intéresse désormais à la réaction de décomposition catalysée par le dioxyde de manganèse. L'un des mécanismes simplifiés proposés dans la littérature scientifique est le suivant :

$$MnO_2\,(s) + H_2O_2\,(aq) = Mn^{2+}\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq) + O_2\,(g)$$

$$Mn^{2+}\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq) = Mn(OH)_2\,(s)$$

$$Mn(OH)_2\,(s) + H_2O_2\,(aq) = MnO_2\,(s) + 2\,H_2O\,(\ell)$$

L'énergie d'activation $\mathcal{E}_{a,1}$ de la réaction de décomposition à température ambiante $\theta = 20\ °C$ sans catalyseur vaut $\mathcal{E}_{a,1} = 75\ kJ \cdot mol^{-1}$.
L'énergie d'activation $\mathcal{E}_{a,2}$ de la réaction de décomposition à température ambiante $\theta = 20\ °C$ avec catalyseur vaut $\mathcal{E}_{a,2} = 58\ kJ \cdot mol^{-1}$.

a) À partir des valeurs des énergies d'activation et du mécanisme proposé, déduire le rôle d'un catalyseur.

b) Déterminer le rapport de la constante de vitesse k_{cat} de la réaction catalysée par celle de la réaction non catalysée notée k. On supposera que le facteur pré-exponentiel est une constante indépendante de la présence ou non du catalyseur.

Comme le suggère le mécanisme détaillé précédemment, le pH du milieu a une influence sur la vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par MnO_2 : différentes études ont montré que cette réaction catalysée est favorisée par une augmentation du pH.
Des mesures effectuées permettent de donner à p$H = 6{,}5$ les valeurs de la constante de vitesse k_{cat} à différentes températures.

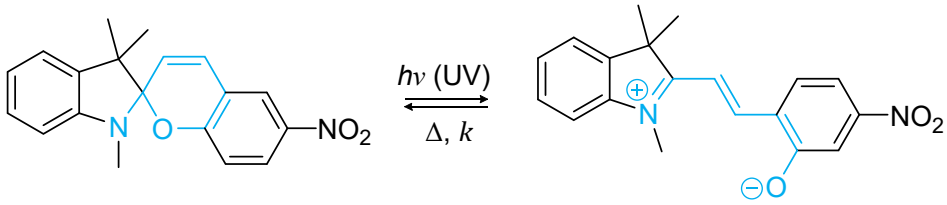
$\boldsymbol{k_{cat}}$ **(min^{-1})**	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$
$\boldsymbol{\theta}$ **(°C)**	15	30

3) Déterminer la valeur de l'énergie d'activation $\mathcal{E}_{a,3}$ à ce pH, en supposant que le facteur pré-exponentiel est indépendant du pH. En déduire si cette étude a été menée à un pH supérieur ou inférieur à celui choisi pour obtenir la valeur $\mathcal{E}_{a,2}$.

D'après E3A PC

Exercice 7 *Composé photochrome*

On appelle composé *photochrome* un composé dont le spectre d'absorption change de manière réversible sous l'effet de la lumière. Ainsi, lors de l'envoi d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ_{exc}, le composé **[1]** se transforme en **[2]**, puis la réaction peut se renverser soit spontanément, soit sous l'effet d'une augmentation de température. On appelle k la constante de vitesse de la réaction retour, c'est-à-dire la réaction **[2]** ⟶ **[1]**.
Dans cet exercice, on s'intéresse à la transformation suivante du composé 6-NO_2 – BIPS.



[1]
incolore

[2]
coloré

1) Le composé **[1]** est incolore. Le composé **[2]**, lui, absorbe fortement dans le domaine visible. Proposer une explication.

2) Énoncer la loi de BEER-LAMBERT, en donnant l'unité et la signification de chaque grandeur intervenant dans cette loi.

3) Le spectre d'absorbance du composé **[2]** présente un maximum d'absorption à $\lambda_{max} = 575$ nm. Proposer une longueur d'onde pour effectuer un relevé d'absorbance. Justifier succinctement.

4) L'expérience montre que l'absorbance décroît temporellement. Le tableau suivant rassemble les valeurs de $A(t)$.

***t* (min)**	0	2	5	6	10	15	20	25	30
absorbance	1	0,74	0,45	0,32	0,2	0,09	0,04	0,02	0,01

En expliquant votre démarche, montrer que la réaction est d'ordre 1.

5) En déduire la valeur de k et de A_0, l'absorbance à l'état initial.

Exercice 8 *Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle*

Le chlorure de tertiobutyle peut s'hydrolyser en présence d'eau, ce qui mène à sa transformation en alcool tertiaire. Lorsque l'eau est le solvant, on parle de *solvolyse*.

$$(CH_3)_3CCl + 2\,H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H_3O^+ + Cl^-$$

On suit la cinétique de cette réaction par conductimétrie. On note σ la conductivité de la solution et $\lambda_{i,0}$ la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i. On note $C(t)$ et C_0 la concentration molaire en chlorure de tertiobutyle respectivement à l'instant t et à l'instant $t = 0$. On note k la constante de vitesse de la réaction.

1) Expliquer qualitativement pourquoi il est possible de suivre la cinétique de cette réaction par la mesure de la conductivité de la solution.

2) En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport au chlorure de tertiobutyle, établir la relation entre $C(t)$, C_0, k et t .

3) Démontrer la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$$

dans laquelle σ_∞ est la conductivité de la solution à la fin de la réaction.

4) On introduit une cellule conductimétrique dans un bécher de 200 mL contenant 80 mL d'un mélange eau-acétone ainsi que 20 mL de chlorure de tertiobutyle, à la concentration $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1} dans l'acétone. On enregistre σ en fonction du temps. Les données sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	29	60	80	100	120
$\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$	0	−0,34	−0,66	−0,89	−1,13	−1,33

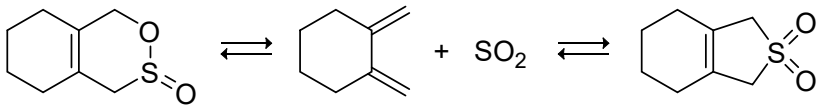
a) Vérifier que la réaction suit un ordre 1.

b) Déterminer la valeur de k.

Exercice 9 *Sultine et sulfonène*

Un composé avec un motif « butadiène » (composé **A**) réagissant avec du dioxyde de soufre peut conduire aux deux composés suivants :

- un composé de type « sulfolène » (composé **B**) issu d'une réaction dite « chélotropique » entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre ;
- un composé de type « sultine » (composé **C**) issu d'une cycloaddition entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre.



C **A** **B**

On admet que les réactions de formation du sulfolène et de la sultine admettent un ordre. On définit :

- k_{chel} la constante de vitesse de la réaction chélotropique conduisant au sulfolène (composé **B**) ;
- k_{cyclo} la constante de vitesse de la réaction de cycloaddition conduisant à la sultine (composé **C**).

On définit la loi de vitesse de la réaction chélotropique comme la vitesse de formation du composé **B** :

$$v = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_{chel}[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{SO_2}]^{\beta}$$

Une étude par RMN est conduite à 261 K dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport au dioxyde de soufre, ce qui amène à définir une constante de vitesse apparente k_{obs}. Les résultats montrent que l'ordre partiel par rapport au diène **A** vaut $\alpha = 1$. En reproduisant l'expérience avec des concentrations initiales différentes en dioxyde de soufre et toujours en excès de composé **A**, on obtient les résultats présentés dans le tableau suivant.

$[SO_2]_0$ ($mol \cdot L^{-1}$)	4,68	9,55	12,64	15,16
k_{obs} ($10^3 min^{-1}$)	18,53	70,90	110,7	174,9

1) Dans de telles conditions, comment s'écrit la loi de vitesse ? Donner l'expression de la constante k_{obs}.
2) À l'aide des données expérimentales, déterminer l'ordre partiel par rapport au dioxyde de soufre.
3) En déduire la valeur de k_{chel}.

D'après Centrale PC

Exercice 10 *Dismutation des ions hypochlorite*

En milieu basique et à température suffisante, on observe la dismutation non renversable des ions hypochlorite, selon le bilan :

$$3\,ClO^-\,(aq) \longrightarrow ClO_3^-\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$$

On réalise deux expériences à $T = 60\,°C$ à des pH différents et pour des concentrations en ions hypochlorite notées $[ClO^-]_{0,1}$ et $[ClO^-]_{0,2}$. Pour chacune d'elles, on suit l'évolution de la concentration en ions hypochlorite en fonction du temps t.

- **Expérience n° 1 :** $[ClO^-]_{0,1} = 1{,}27 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ L^{-1} et $[OH^-]_{0,1} = 0{,}260$ mol $\cdot$ L^{-1}

t (10^{-3} s)	1	3	10	20	40	100
$[ClO^-]$ (10^3 mol $\cdot$ L^{-1})	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

- **Expérience n° 2 :** $[ClO^-]_{0,2} = 2{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ L^{-1} et $[OH^-]_{0,2} = 0{,}495$ mol $\cdot$ L^{-1}

$10^{-3}\,t$ (s)	2	10	20	30	50	100
$10^3\,[ClO^-]$ (mol $\cdot$ L^{-1})	23,0	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

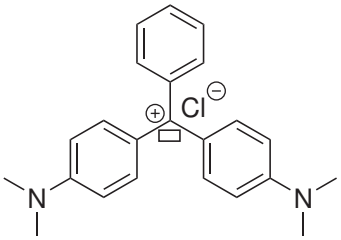
1) En supposant une loi de vitesse de la forme $v = k[OH^-]^p[ClO^-]^q$, montrer que les deux séries de mesures sont compatibles avec un ordre partiel $q = 2$.
2) En utilisant les deux séries de mesures, déterminer l'ordre partiel β.
3) En déduire la valeur de la constante de vitesse à la température de l'expérience.
4) L'énergie d'activation de cette réaction est $\mathcal{E}_a = 50$ kJ $\cdot$ mol^{-1}. Donner la constante cinétique à la température $T_2 = 200\,°C$.

D'après Banque PT

Exercices d'approfondissement

Exercice 11 *Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite*

Le vert de malachite ($M^+ + Cl^-$) représenté ci-contre, aussi appelé violet d'aniline, a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.



En milieu basique, les ions HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+, entraînant la décoloration de la solution suivant une transformation supposée totale :

$$M^+ + HO^- \longrightarrow MOH$$

1) Détermination de la loi de vitesse

On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant :

- 20,0 mL d'une solution de vert malachite dont la concentration est $C_1 = 7{,}50 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1} ;
- 75,0 mL d'eau distillée ;
- 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

On déclenche simultanément le chronomètre. On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 620$ nm. On considérera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution. On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+. α et β sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

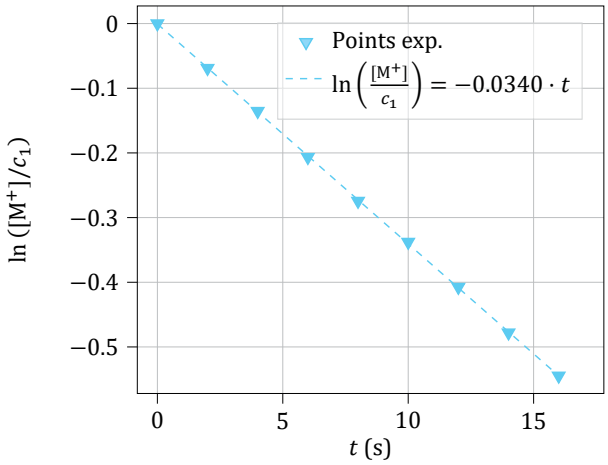
a) Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse.

b) Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2. En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

Le tableau suivant répertorie les valeurs d'absorbance et de concentration en M^+ en fonction du temps.

t (s)	0	2	4	6	8
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652
$[M^+]$ (μmol · L^{-1})	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4

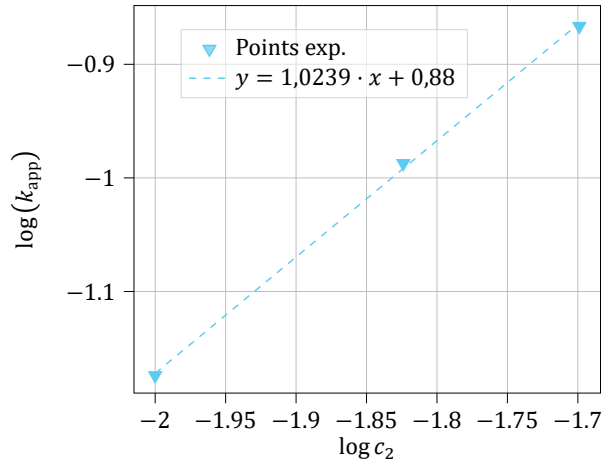
t (s)	10	12	14	16
A	0,612	0,571	0,532	0,498
$[M^+]$ (μmol · L^{-1})	10,7	9,98	9,30	8,70



c) Montrer que la courbe précédente permet de montrer que $\beta = 1$ et de trouver la valeur de k_{app}.

De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration C_2 en ions hydroxyde. Les résultats obtenus sont tabulés ci-dessous.

C_2 mol · L^{-1}	$2{,}00 \cdot 10^{-1}$	$3{,}00 \cdot 10^{-1}$	$4{,}00 \cdot 10^{-1}$
c_2 mol · L^{-1}	$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$
k_{app} (min^{-1})	$6{,}70 \cdot 10^{-2}$	$10{,}3 \cdot 10^{-2}$	$13{,}6 \cdot 10^{-2}$

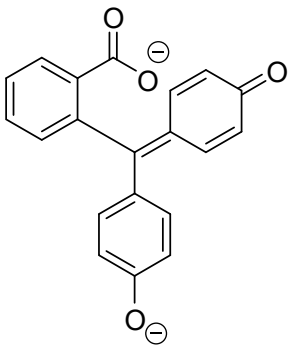


d) Montrer que la courbe précédente permet de trouver les valeurs de α et de k. Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.

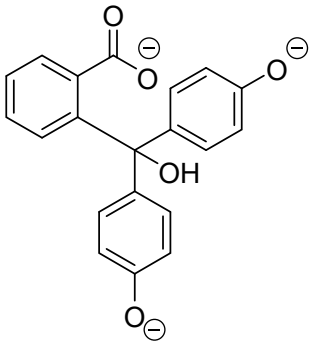
2) Suivi cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique

La phénolphtaléine est couramment utilisée comme indicateur coloré acido-basique et peut intervenir dans le domaine pharmacologique comme laxatif. Sa forme basique notée P^{2-}, de couleur rose, peut réagir avec les ions hydroxyde pour donner une espèce incolore POH^{3-} suivant une réaction renversable :

$$P^{2-} + HO^{-} = POH^{3-}$$



Forme P^{2-}



Forme POH^{3-}

On suppose que les lois de vitesse s'écrivent sous la forme :

- $v_1 = k_1 \cdot [HO^-] \cdot [P^{2-}]$ pour la réaction en sens direct ;
- $v_{-1} = k_{-1} \cdot [POH^{3-}]$ pour la réaction en sens inverse.

On réalise un mélange de concentrations initiales $C_0 = 5{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} en hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) et $C_1 = 2{,}50 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1} en P^{2-}. La concentration en POH^{3-}, initialement nulle, est notée x à un instant t et x_∞ à l'équilibre.

a) Montrer, compte tenu des conditions initiales, que l'on peut se ramener à une forme simplifiée pour la vitesse de la réaction se déroulant dans le sens direct. On posera $k_1' = k_1 \cdot C_0$.

b) Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de x au cours du temps. On notera $k = k_1' + k_{-1}$.

c) Résoudre cette équation différentielle et montrer que :

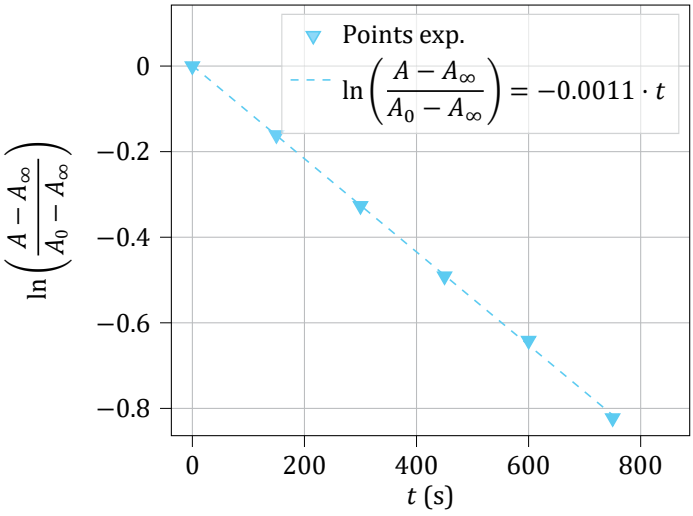
$$x = x_\infty \left(1 - e^{-kt}\right)$$

d) On note A, A_0 et A_∞ les absorbances respectivement à l'instant t, à l'instant initial et à l'équilibre. Montrer que :

$$\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -kt$$

La cinétique est suivie par spectrophotométrie. Dans les conditions choisies ($\lambda = 550$ nm), seule la forme basique absorbe.

t (s)	0	150	300	450	600	750	∞
A	0,780	0,693	0,617	0,553	0,503	0,452	0,195



e) À partir des résultats ci-dessus, vérifier que les résultats expérimentaux concordent avec les hypothèses sur les lois de vitesse. En déduire la valeur de k.

f) Exprimer $K°$, la constante thermodynamique de l'équilibre, en fonction de C_0, ainsi que des constantes de vitesse k'_1 et k_{-1}.

g) Exprimer également $K°$ en fonction de A_0, A_∞ et de C_0.
En déduire la valeur du rapport $\dfrac{k'_1}{k_{-1}}$.

h) Déterminer les valeurs de k'_1, de k_{-1} et de k_1.

Exercice 12 *Radioactivité et datation K-Ar*

Soit un nucléide M, se décomposant selon un seul mode de désintégration nucléaire d'ordre 1, de constante de vitesse k et de période radioactive (ou temps de demi-vie) T. On notera $P_M(0)$ la population de ce nucléide M à la date $t = 0$ et $P_M(t)$ celle à la date t.
Un document est disponible en fin d'énoncé.

1) Établir en fonction du temps t la loi d'évolution $P_M(t)$ de la population en nucléide M. En déduire la relation entre k et T.

2) En tenant compte des deux principaux modes de désintégration nucléaire du potassium $^{40}_{19}K$ présentés dans le document, établir l'équation différentielle portant sur la population $P_K(t)$. En déduire la loi d'évolution $P_K(t)$.