

## DS5 : Chimie – corrigé

### Exercice 1 : STRUCTURE DE LA MATIÈRE

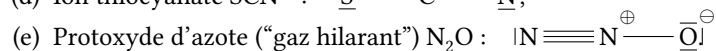
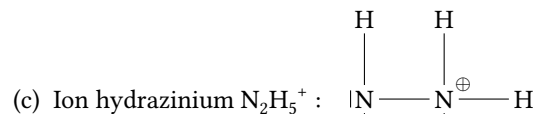
1. La configuration électronique du mercure est :

$$[_{80}\text{Hg}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$$

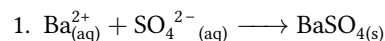
Les électrons de valence sont ceux des sous-couches de  $n$  le plus élevé et ceux des sous-couches non pleines. Toutes les sous-couches sont pleines donc les électrons de valence sont les deux électrons de la sous-couche  $6s$  :  $\uparrow\downarrow$

2. Le mercure appartient donc à la 6ème période (celle qui commence par le remplissage de la sous-couche  $6s$ ) et il est dans le bloc  $d$ .

3. (a) Trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$  :  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{B}=\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$   
 (b) Peroxyde d'hydrogène ("eau oxygénée")  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$



### Exercice 2 : PLÂTRAGE DU VIN



	$\text{Ba}^{2+}$	+	$\text{SO}_4^{2-}$	$\longrightarrow$	$\text{BaSO}_4$
État initial	$CV$		$n$		$0$
État final	$CV - \xi_f$		$n - \xi_f$		$\xi_f$

3. La réaction est totale et les ions  $\text{Ba}^{2+}$  sont en excès, donc les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont épuisés à la fin de la réaction. Donc  $\xi_f = n$ . De plus la quantité de matière de  $\text{BaSO}_4$  créée est  $\xi_f = \frac{m}{M_{\text{BaSO}_4}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4. La quantité d'ions sulfate contenus dans l'échantillon est donc  $n = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 5. La concentration massique en ions sulfate dans le vin est  $x = \frac{nM_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_1} = 1,92 \text{ g/l}$ .  
 Le vin n'est donc pas commercialisable.

### Exercice 3 : ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

1. Le quotient de la réaction avant toute réaction est

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{3+}]c_0}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} = 0,25 < K$$

La réaction se produit donc dans le sens direct (fabrication des produits).

2. La réaction n'est pas totale car la constante d'équilibre  $K$  n'est pas trop élevée.  
 3. On établit le tableau d'avancement :

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Fe}^{2+}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}$	+	$\text{Fe}^{3+}$
État initial	0,05		0,02		0,01		$5 \cdot 10^{-4}$
État final	$0,05 - \xi_f$		$0,02 - \xi_f$		$0,01 + \xi_f$		$5 \cdot 10^{-4} + \xi_f$

À l'équilibre, on a

$$Q = K = \frac{(5 \cdot 10^{-4} + \xi_f)c_0V}{(0,05 - \xi_f)(0,02 - \xi_f)} = 3,2$$

En résolvant cette équation, on trouve deux solutions :  $\xi_f = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  et  $\xi_f = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . On retient la seconde solution qui est la seule compatible avec les données du problème.

4. L'avancement maximal est  $\xi_{\text{max}} = 0,02 \text{ mol}$   
 5. À l'état final, on a :

- $[\text{Ag}^+] = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
- $[\text{Fe}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
- $[\text{Fe}^{3+}] = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
- $n_{\text{Ag}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

**Exercice 4 : DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE**

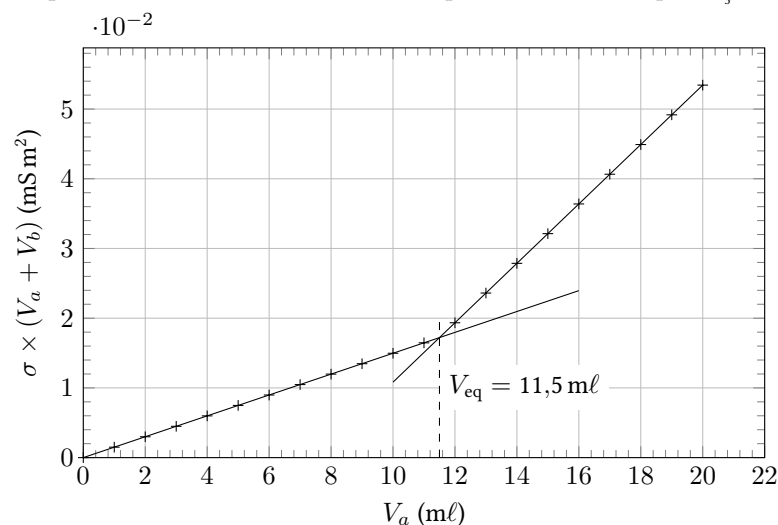
- $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- À l'équivalence, la quantité de matière d'acide versé est égale à la quantité de matière de base présente dans la solution. On a alors

$$C_a V_{\text{eq}} = C_b V_b$$

- $\text{NH}_3$  ne figure pas dans le tableau car ça n'est pas un ion et il ne conduit donc pas le courant électrique.
- Avant l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{NH}_4^+$  présents en solution est égale à la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  versés soit  $n_{\text{NH}_4^+} = C_a V_a = n_{\text{Cl}^-}$ . La conductivité de la solution est donc :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda_{\text{NH}_4^+} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}\end{aligned}$$

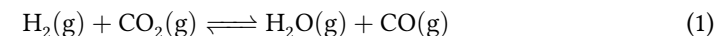
- 
- Les deux formules précédentes montrent que  $\sigma \times (V_a + V_b)$  est une fonction affine de  $V_a$  avant et après l'équivalence. Avant l'équivalence, la pente de la droite est  $(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) C_a$ . Et après l'équivalence, la pente de la droite est  $(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) C_a$ . Les pentes des droites observées est compatible avec le fait que  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{NH}_4^+}$



- Sur la courbe, le changement de pente intervient à  $V_{\text{eq}} = 11,5 \text{ ml}$ , ce qui correspond à une concentration  $C_b = C_a \frac{V_{\text{eq}}}{V_b} = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ mol } \ell^{-1}$

**Exercice 5 : ÉQUILIBRES SIMULTANÉS\***

Dans un récipient de volume constant, initialement vide, à la température de  $450^\circ\text{C}$ , sont introduites  $0,100 \text{ mol}$  de dihydrogène et  $0,200 \text{ mol}$  de dioxyde de carbone. L'équilibre suivant s'établit :



La pression d'équilibre vaut  $0,5 \text{ bar}$ . L'analyse du mélange montre qu'à l'équilibre la fraction molaire de l'eau est  $0,100$ .

- Tableau d'avancement :

	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$
état init.	0,1	0,2	0	0
état fin.	$0,1 - \xi_1$	$0,2 - \xi_1$	$\xi_1$	$\xi_1$

La fraction molaire d'eau est  $x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{tot}}} = \frac{\xi_1}{0,3} = 0,1$  donc  $\xi_1 = 0,03 \text{ mol}$ .

- La constante d'équilibre s'écrit (en utilisant l'équation des gaz parfaits) :

$$K_1 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO})}{p(\text{H}_2)p(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})n(\text{CO})}{n(\text{H}_2)n(\text{CO}_2)} = \frac{\xi_1^2}{(0,1 - \xi_1)(0,2 - \xi_1)} \quad (2)$$

Avec la valeur trouvée pour  $\xi_1$  on trouve  $K_1 = 7,56 \cdot 10^{-2}$

- Dans les trois réactions, la quantité de matière des espèces gazeuses formées est identique à la quantité de matière des espèces gazeuses consommées. La quantité de matière d'espèces gazeuses n'est donc pas modifiée par ces réactions.
- La fraction molaire de l'eau est  $x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{0,3} = 0,3$  donc  $n(\text{H}_2\text{O}) = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .
- Tableau d'avancement :

	$\text{CoO}$	$\text{H}_2$	$\text{Co}$	$\text{H}_2\text{O}$
état init.	$n_0$	$0,1 - \xi_1$	$n_1$	$\xi_1$
état fin.	$n_0 - \xi_2$	$0,1 - \xi_1 - \xi_2$	$n_1 + \xi_2$	$\xi_1 + \xi_2$

- Tableau d'avancement :

	$\text{CoO}$	$\text{CO}$	$\text{Co}$	$\text{CO}_2$
état init.	$n_0 - \xi_2$	$\xi_1$	$n_1 + \xi_2$	$0,2 - \xi_1$
état fin.	$n_0 - \xi_2 - \xi_3$	$\xi_1 - \xi_3$	$n_1 + \xi_2 + \xi_3$	$0,2 - \xi_1 + \xi_3$

Lorsque les trois réactions se produisent simultanément, la quantité de matière finale d'une espèce est celle qui se trouve dans le tableau d'avancement de la dernière réaction dans laquelle elle intervient.

- $n(\text{CO}_2) = 0,2 - \xi_1 + \xi_3$ ,  $n(\text{CO}) = \xi_1 - \xi_3$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = \xi_1 + \xi_2$  et  $n(\text{H}_2) = 0,1 - \xi_1 - \xi_2$

8.  $n(\text{H}_2\text{O}) = \xi_1 + \xi_2 = 9,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
9. On a  $K_2 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{0,1 - (\xi_1 + \xi_2)} \Rightarrow K_2 = 9,00$
10.  $K_3 = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})} \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{1}{K_1} K_2 \Rightarrow K_3 = 119$
11. L'équilibre de la réaction 3 permet de trouver  $\xi_1 - \xi_3$  car  $K_3 = \frac{0,2 - (\xi_1 - \xi_3)}{\xi_1 - \xi_3} = 119$ , ce qui donne  $\xi_1 - \xi_3 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .  
Finalement  $n(\text{H}_2) = 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 1,98 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}) = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

**Exercice 6 : TEMPS DE DEMI-RÉACTION D'APRÈS MINES PSI****I. Temps de demi-réaction**

D'après le cours on a ( $\alpha = 1$ ) :

– Ordre 0 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad [A](t) = -kt + [A]_0 \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

– Ordre 1 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad [A](t) = [A]_0 \exp(-kt) \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

– Ordre 2 :

$$-v = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad : \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

**II. Première expérience**

- Une telle expérience est dite en dégénérescence de l'ordre.
- Si la réaction admet un ordre, alors on a  $v = k[\text{RBr}]^a[\text{HO}^-]^b$ . Dans le cas d'une concentration très grande en ions hydroxyde par rapport au bromoalcane, on peut supposer que la concentration en ions hydroxyde est constante et égale à  $[\text{HO}^-]_0$  quel que soit le temps  $t$ . L'ordre de la réaction s'écrit alors :

$$v = k_{app}[\text{RBr}]^a \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[\text{HO}^-]_0^b$$

- Les valeurs expérimentales montre que pour passer d'une concentration de 10 à  $10/2 = 5$ , il faut  $10-0 = 10$  minutes. De même pour passer de 5,0 à 2,5, il faut 10 minutes et pour passer de 1,2 à 0,6, il faut encore 10 minutes.
- Les temps de demi réaction sont indépendants de la concentration initiale. C'est une réaction d'ordre 1 par rapport à RBr.

$$\text{On a } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}, \text{ soit } k_{app} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \Rightarrow k_{app} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

**III. Seconde expérience**

- L'expérience est à nouveau en dégénérescence de l'ordre, mais avec une concentration différente en ions hydroxyde. Une analyse similaire nous amène à déterminer un temps de demi-réaction de 20 minutes
- La constante de vitesse apparente  $k_{app2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . La constante de vitesse apparente est proportionnelle à la concentration en ions  $\text{HO}^-$ , a réaction est donc d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde.
- L'ordre global de la réaction est donc 2. Et la constante de vitesse est donnée par

$$k = \frac{k_{app1}}{[\text{HO}^-]_{01}} \Rightarrow k = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

- On retient donc la seconde loi de vitesse pour la réaction (ordre 1 par rapport à chacun des réactifs)

**Exercice 7 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE**

- Les pressions partielles des différents gaz sont données directement par la loi des gaz parfaits :

$$- p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$- p_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V} = 7,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$- p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V} = 10,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

- La constante d'équilibre s'écrit comme :

$$K = \frac{p_{eq}(\text{PCl}_3)/p_0 \times p_{eq}(\text{Cl}_2)/p_0}{p_{eq}(\text{PCl}_5)/p_0} = \frac{p_{eq}(\text{PCl}_3)p_{eq}(\text{Cl}_2)}{p_{eq}(\text{PCl}_5) \times p_0}$$

- On calcule le quotient réactionnel dans l'état initial :

$$Q = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} \times p_0} = 2,17 > K$$

Donc la réaction évolue dans le sens de formation des réactifs (vers la gauche).

- Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
E.I.	0,10		0,20		0,30
E.F.	0,10 - x		0,20 + x		0,30 + x

- Un avancement négatif signifie que les produits sont consommés, dans ce cas,  $\text{PCl}_3$  serait épuisé en premier, on peut donc dire que  $x > -0,20 \text{ mol}$ . Un avancement positif indique que  $\text{PCl}_5$  est consommé et on ne pourra pas en consommer plus de 0.10 mol. On a donc bien  $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$

6. À l'équilibre, on a

$$K = \frac{p_{eq}(\text{PCl}_3)p_{eq}(\text{Cl}_2)}{p_{eq}(\text{PCl}_5) \times p_0} = \frac{n_{eq}(\text{PCl}_3)n_{eq}(\text{Cl}_2)}{n_{eq}(\text{PCl}_5) \times \frac{p_0 V}{RT}} = \frac{(0,2 + x)(0,3 + x)}{(0,1 - x) \times 0,276} = 1,78$$

qui possède deux solutions négatives :  $x_1 \simeq -0,011$  mol et  $x_2 \simeq -0,98$  mol. La seconde solution est en contradiction avec la question précédente, on conserve donc  $x_1 \simeq -0,011$  mol. Donc on obtient  $n_{eq}(\text{PCl}_5) = 0,1 - x_1 = 0,11$  mol