

CORRECTION

Remarques générales :

- Il faut absolument que vous ajoutiez sur la liste de rentrée **règle** et **stylo(s) de couleur**. Je ne veux plus voir de long textes sans éléments importants mis en évidence (soulignement) ni de résultats encadrés (si possible, en couleurs).
- Vous ne savez globalement pas rédiger (c'est pas si grave, nous sommes là pour apprendre...). Ainsi, **je ne veux plus voir** à l'avenir de phrases qui commencent par « *Non, parce que ...* » : c'est forcément mal rédigé.
- Si vous voyez une « **ALERTE UNITÉ** » : c'est grave ! Cela veut dire que vous avez oublié une unité quelque part, ou plusieurs. En deuxième année de prépa scientifique, on se relit pour vérifier que les unités sont bien mentionnées et qu'elles sont cohérentes.
- Des erreurs récurrentes en thermodynamique : le raisonnement de la comparaison de Q_r à K° n'est pas acquis pour la plupart d'entre vous.
- K° ne dépend **que de la température**. Ainsi, si votre phrase dit quelque chose comme « *lorsque p augmente, la constante thermodynamique d'équilibre décroît* » → **C'EST FAUX**.

Problème I : Autour de l'élément fer

d'après écrits CCINP PC 2012

Partie A : Des ligands poisons du fer pour le transport d'oxygène

I.A.1. Atomistique

I.A.1.a. Les règles utilisées pour établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental sont les règles de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI.

- Règle de KLECHKOWSKI : le remplissage des électrons dans les couches électroniques s'effectue en remplissant les sous-couches par $(n + \ell)$ croissants et en cas d'égalité, par n croissants.
- Principe d'exclusion de PAULI : deux électrons d'un même atome (ou ion monoatomique) ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques.

Rapport : Il faut éviter de faire semblant de mal comprendre la question : lorsque l'énoncé demande de « citer » les règles et de « donner leur nom », la simple vague évocation du nom des règles ne suffit pas. Donc oui, il faut les citer.

I.A.1.b. En appliquant les règles pré-citées :

élément	Z	configuration à l'état fondamental
C	6	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	7	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	8	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
Fe		$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$
Fe ²⁺	26	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^0(3d)^6$
Fe ³⁺		$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^0(3d)^5$

I.A.1.c. Le gain de stabilité vient de la sous-couche $3d$ remplie à **moitié** dans l'ion Fe³⁺.

I.A.1.d. Les orbitales de valence (*sous-couches* de valence) sont les orbitales de n_{\max} ainsi que les orbitales **en cours de remplissage**.

orbitale	n	ℓ
3d	3	2
4s	4	0
4p	4	1

Rapport : Dans de nombreuses copies, je ne lis que les valeurs des nq pour une seule OA de valence. Il y en avait pourtant trois...

I.A.1.e. Dans la classification périodique des éléments, l'**électronégativité** augmente de **bas en haut** et de **gauche à droite**. Au vu de la position de ces différents éléments (ou de la valeur de leur numéro atomique) :

$$\chi_{\text{Fe}} < \chi_{\text{C}} < \chi_{\text{N}} < \chi_{\text{O}}$$

Rapport : Il faut rédiger. Seule la relation d'ordre ne suffit pas... une petite phrase expliquant comment vous avez deviné l'ordre ne peut pas faire de mal !

I.A.2. Structure des poisons

I.A.2.a. Schéma de LEWIS de la molécule CO :



Ce schéma de LEWIS est en **désaccord** avec l'échelle des électronégativités : en effet, la **charge négative** est **portée par l'atome le moins électronégatif** ce qui est plutôt rare.

I.A.2.b. Le moment dipolaire est un vecteur partant de l'atome le plus électronégatif et pointant vers le moins électronégatif (*oui, oui, c'est bizarre...*).



Rapport : Attention à l'orientation du moment dipolaire ! Oui, je sais, c'est incohérent, mais c'est comme ça !

I.A.2.c. Par définition du moment dipolaire :

$$\vec{\mu}_{\text{CO}} = \delta e \vec{CO}$$

En projetant, il vient :

$$\mu_{\text{CO}} = \delta e d$$

où :

- δ est la charge partielle (+ δ pour le carbone, - δ pour l'oxygène) ;
- e est la charge élémentaire ;
- d est la distance entre les deux atomes (*ie.* la longueur de la liaison, $d = |\vec{CO}|$).

Rapport : La charge partielle δ est souvent, souvent, très souvent oubliée. Encore plus grave, on trouve parfois une égalité entre un vecteur et un scalaire. C'est fâcheux.

I.A.2.d. Cette faible valeur du moment dipolaire peut être interprétée en tenant compte à la fois de la différence d'électronégativité entre les atomes et de la structure de LEWIS considérée. Le premier facteur laisse présager un moment dipolaire important dirigé de l'atome d'oxygène vers l'atome de carbone, la structure de LEWIS fait apparaître une charge formelle négative sur l'atome de carbone et une positive sur l'atome d'oxygène, ce qui suggère un moment dipolaire orienté en sens inverse.

I.A.2.e. Schéma de LEWIS de l'ion cyanure :

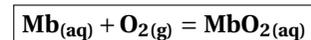


Partie B : Stockage et transport du dioxygène dans le sang

d'après e3a PC 2023

I.B.1. Étude de la myoglobine Mb

I.B.1.a. Dans le cas de la myoglobine, l'équilibre s'écrit :



Par définition, β_{Mb} est la constante thermodynamique de cet équilibre. Grâce à la relation de GULDBERG et WAAGE, elle peut être reliée aux concentrations à l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} \quad \text{donc} \quad \beta_{\text{Mb}} = \frac{[\text{MbO}_2]_{\text{éq}} p^\circ}{[\text{Mb}]_{\text{éq}} p_{\text{O}_2,\text{éq}}}$$

I.B.1.b. Par définition, $Y = \frac{[\text{MbO}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Mb}]_0}$. Ainsi :

$$Y = \frac{[\text{MbO}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Mb}]_{\text{éq}} + [\text{MbO}_2]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Mb}]_{\text{éq}}}{[\text{MbO}_2]_{\text{éq}}}}$$

D'après ce qui précède, Y peut être exprimé en fonction de β_{Mb} .

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2,\text{éq}} \beta_{\text{Mb}}}}$$

Rapport : Une mauvaise interprétation de ce qu'est Y est parfois à déplorer : elle conduit à une suite de questions fausses... dommage.

I.B.1.c. Par lecture graphique : en $Y = 0,50$, $p_{50} \approx 0,2 \text{ kPa}$. Ainsi, $p_{\text{O}_2,\text{éq}} = 200 \cdot 10^{-5} \text{ bar} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$.

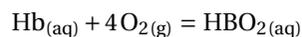
Lorsque $p = p_{50}$, $Y = 0,5$ donc :

$$0,5 = \frac{1}{1 + \frac{p^\circ}{p_{50} \beta_{\text{Mb}}}} \quad \text{d'où} \quad \beta_{\text{Mb}} = \frac{p^\circ}{p_{50}} = 500$$

Au vu de la valeur de la constante β_{Mb} , on déduit que la réaction de formation est **équilibrée**.

I.B.2. Étude de l'hémoglobine Hb

I.B.2.a. L'équation de la réaction s'écrit :



D'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$\beta_{\text{Hb}} = \frac{[\text{HbO}_2]_{\text{éq}} (p^\circ)^4}{[\text{Hb}]_{\text{éq}} p_{\text{O}_2,\text{éq}}^4}$$

Le coefficient de HILL vaut donc 4.

I.B.2.b. Cette fois, la lecture graphique pour $Y = 0,5$ donne $p_{50} \approx 4,5 \text{ hPa} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$.

$$0,5 = \frac{p_{50}^4}{p_{50}^4 + \frac{(p^\circ)^4}{\beta_{\text{Hb}}}}$$

$$1 + \frac{(p^\circ)^4}{p_{\text{O}_2,\text{éq}}^4 \beta_{\text{Hb}}} = 2$$

$$\beta_{\text{Hb}} = \left(\frac{p_{50}}{p^\circ} \right)^{-4} = 2,44 \cdot 10^5$$

Cette réaction est **quantitative**. L'oxygène est capté de manière quantitative par le sang.

Partie C : Cinétique d'hydrolyse d'un complexe de fer

d'après écrits e3a PC 2022

I.C.1. Étude expérimentale

I.C.1.a. La loi de BEER-LAMBERT traduit la proportionnalité entre l'absorbance A de la solution et la concentration en quantité de matière des espèces qui absorbent dans le visible.

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i \ell c_i$$

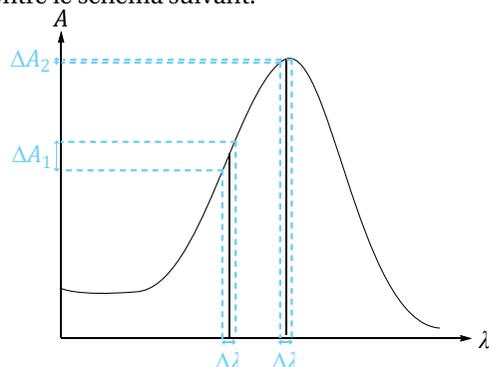
avec :

- A l'**absorbance** de la solution (sans unité) ;
- ℓ la **longueur de la cuve** (en cm) ;
- c_i la **concentration** en quantité de matière de l'espèce i (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- ϵ_i le **coefficient d'extinction molaire** de l'espèce i (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Rapport : Le caractère additif est rarement mentionné. Les unités sont en revanche correctement mentionnées dans chaque copie.

I.C.1.b. Il est judicieux d'effectuer la mesure d'absorbance à $\lambda = \lambda_{\max} \approx 520 \text{ nm}$ pour deux raisons.

- D'une part, car c'est à ce maximum que l'espèce absorbe : il est nécessaire d'avoir une absorbance non négligeable pour effectuer une mesure.
- D'autre part, il faut minimiser l'incertitude sur l'absorbance. En prenant la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale, l'incertitude est grandement diminuée, comme le montre le schéma suivant.



Rapport : Personne n'a parlé de l'incertitude de mesure due à la forme de la courbe. À méditer...

I.C.1.c. L'acide est le **catalyseur**. Il permet d'activer la réaction (la déclencher).

I.C.1.d. L'eau est le solvant. Ainsi, sa concentration (difficilement définissable, d'ailleurs) est en quantité extrêmement importante comparé aux autres espèces chimiques intervenant dans la réaction. Il s'agit de conditions de **dégénérescence de l'ordre** par rapport à H_2O .

Par ailleurs, $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0$ donc il y a également dégénérescence de l'ordre par rapport à H^+ .

La loi de vitesse se simplifie donc en :

$$\nu = k_{\text{app}} [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]^\gamma \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{H}_2\text{O}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$$

Rapport : Rares sont les copies où est mentionné le fait qu'on discute de concentrations initiales. Pensez à ce détail, prenez du recul sur ce qu'est cette méthode.

I.C.1.e. Par hypothèse, $\gamma = 1$. Ainsi, la vitesse vaut

- par définition : $\nu = -\frac{d[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{dt}(t)$
- par loi de vitesse simplifiée : $\nu = k_{\text{app}} [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$

L'égalité donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{dt}(t) + k_{\text{app}} [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}](t) = 0$$

Il s'agit d'une équation différentielle d'ordre 1 (analogue d'ailleurs à celle d'un circuit RC $\frac{du_C}{dt}(t) + \frac{u_C(t)}{\tau} = 0$!) dont la solution est la suivante :

$$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}](t) = [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 e^{-k_{\text{app}} t}$$

I.C.1.f. Le produit d'hydrolyse étant incolore, la loi de BEER-LAMBERT montre que l'absorbance de la solution ne comporte qu'un seul terme :

$$A(t) = [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}](t) \times \epsilon \ell$$

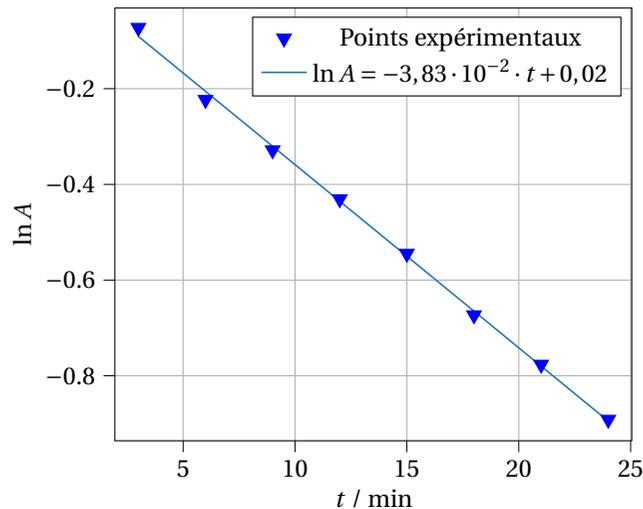
La loi d'évolution temporelle peut alors s'écrire :

$$A(t) = A_0 e^{-k_{\text{app}} t}$$

Cette relation peut être linéarisée de la sorte :

$$\underbrace{\ln(A(t))}_y = \underbrace{-k_{\text{app}}}_a \underbrace{t}_x + \underbrace{\ln(A_0)}_b$$

Le tracé (calculatrice, Python, ...) de $\ln(A(t)) = f(t)$ donne bien une droite :



Non seulement le modèle de l'ordre 1 semble adapté¹, mais l'équation de la régression permet de déduire les paramètres A_0 (ordonnée à l'origine) et k_{app} (opposé de la pente).

$$k_{\text{app}} = 3,83 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Pour information, le code Python utilisé pour tracer la régression est le suivant :

```

1 from pylab import *
2 from scipy import stats
3 from scipy.stats import linregress
4
5 t = array([3,6,9,12,15,18,21,24])#données de temps
6 A = array([0.93,0.8,0.72,0.65,0.58,0.51,0.46,0.41])#données de concentration
7
8 a,b,r,_,_ = stats.linregress(t,log(A)) # y = ax + b (en fonction de x donc)
9
10 aa = '{:.2e}'.format(a) #arrondis pour l'affichage
11 bb = '{:.2f}'.format(b)
12 L = r'$\ln\{A\}_\square = \square + a \cdot t_\square + b$'#équation de la droite
13
14 plot(t,log(A),'v',color='blue',label="Points expérimentaux") #tracé des données
15 plot(t,a*t+b,'-',label = L) #tracé de la droite de régression

```

1. même si, normalement, il faudrait le confirmer avec la présence de barre d'incertitude sur chaque point et une droite qui est contenue dans chaque barre, mais ici on ne les a pas...

```

16 xlabel(r'$t$/min')#titre de l'axe des abscisses
17 ylabel(r'$\ln A$')#titre de l'axe des ordonnées
18 legend()#affichage de la légende sur le graphe
19 grid()#quadrillage

```

Rapport : Beaucoup trop d'erreurs dans la détermination de k_{app} alors que l'idée du tracé est bien maîtrisée.

I.C.1.g. La loi d'ARRHÉNIUS s'écrit :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$$

soit, sous forme linéarisée :

$$\ln(k(T)) = \ln(\mathcal{A}) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$$

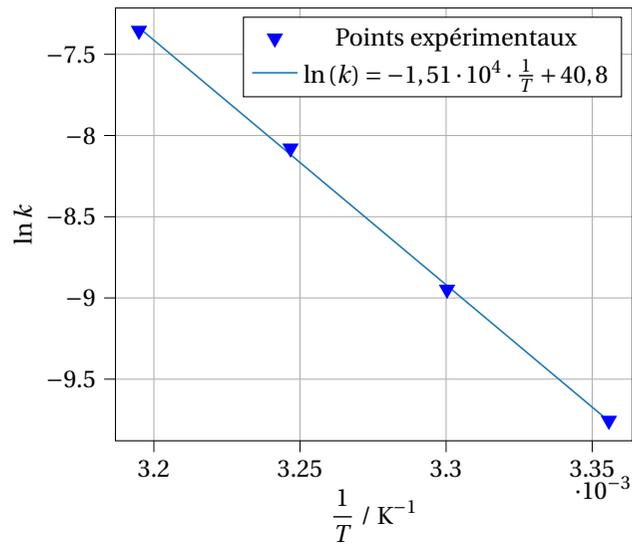
avec :

- k la constante de vitesse (ici, en s^{-1});
- \mathcal{A} le facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel (ici, en s^{-1});
- \mathcal{E}_a l'énergie d'activation de la réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- R la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
- T la température (Δ en K).

Au vu des données fournies, une régression linéaire s'impose à nouveau : celle de $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

$$\underbrace{\ln(k(T))}_y = - \underbrace{\frac{\mathcal{E}_a}{R}}_a \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln(\mathcal{A})}_b$$

$$-\frac{\mathcal{E}_a}{R} = -1,51 \cdot 10^4 \text{ K} \quad \text{donc} \quad \mathcal{E}_a = 125,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Rapport : Lorsque l'on dispose de plus de deux valeurs, il faut passer par une régression linéaire : c'est plus précis, plus pro.

I.C.2. Résolution à l'aide de la méthode d'Euler

I.C.2.a. D'après l'équation différentielle, l'incrément s'écrit :

$$\delta A = -k_{\text{app}} \times A \times \delta t$$

I.C.2.b. Code complété :

```

1 from math import *
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 A = 1.0
5
6 dt = 0.1
7 tmax = 200
8
9
10 k_app = 3.83e-2 #min^-1

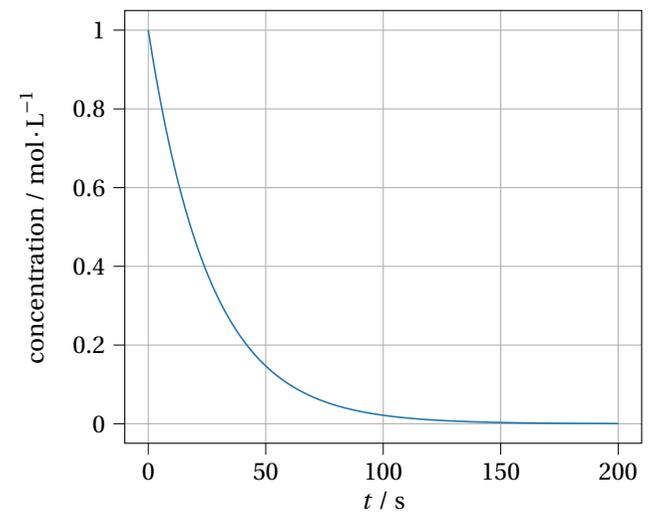
```

```

11
12 Ls_t = [0]
13 Ls_A = [A]
14
15 pts=tmax/dt
16 i=1
17 while i <= pts and Ls_A[-1] >= 0:
18     A = Ls_A[-1]
19     Ls_t.append(i*dt)
20     Ls_A.append(A-k_app*A*dt)
21     i=i+1
22
23
24
25 plt.plot(Ls_t,Ls_A)
26 plt.ylabel('concentration / mol.L^-1')
27 plt.xlabel('t / s')
28 plt.grid()

```

I.C.2.c. Le code permet d'obtenir le tracé suivant :



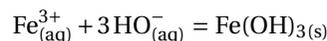
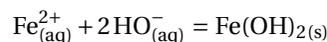
Partie D : Le fer en solutions aqueuses

I.D.1. En classant les espèces par nombre d'oxydation croissant et basicité croissante, on obtient le tableau suivant :

n.o. croissant ↑	3	Fe ³⁺ _(aq)	Fe(OH) _{3(s)}
	2	Fe ²⁺ _(aq)	Fe(OH) _{2(s)}
	1	Fe(s)	
pH croissant →			

domaine	espèce chimique
A	Fe _(s)
B	Fe ²⁺ _(aq)
C	Fe ³⁺ _(aq)
D	Fe(OH) _{3(s)}
E	Fe(OH) _{2(s)}

Ce diagramme s'appuie sur les réactions suivantes :

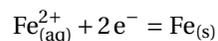


I.D.2. Entre deux espèces séparées par une **frontière horizontale**, il y a une **réaction d'oxydoréduction**.

Entre deux espèces séparées par une **frontière verticale**, il y a une **réaction acido-basique**.

■ **Rapport** : Quelques inversions...

I.D.3. Pour le couple Fe²⁺_(aq)/Fe_(s), la réaction est la suivante :



À la frontière, le potentiel de NERNST s'écrit donc :

$$E = E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}{c^{\circ}}\right)$$

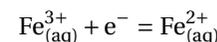
On en déduit que :

$$E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^{\circ} = E - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}{c^{\circ}}\right)$$

$$\text{Application numérique : } E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^{\circ} = -0,59 - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1,0 \times 10^{-5}}{1}\right) = -0,44 \text{ V}$$

La valeur tabulée pour le potentiel standard du couple Fe²⁺_(aq)/Fe_(s) est alors retrouvée.

Pour le couple Fe³⁺_(aq)/Fe²⁺_(aq), la réaction est la suivante :



À la frontière, le potentiel de NERNST s'écrit donc :

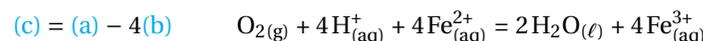
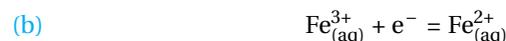
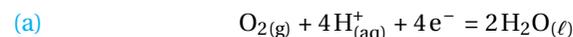
$$E = E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{frontière}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{frontière}}}\right)$$

Sachant qu'à la frontière [Fe²⁺] = [Fe³⁺] :

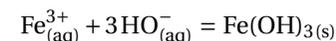
$$E = E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$$

La valeur tabulée pour le potentiel standard du couple Fe³⁺_(aq)/Fe²⁺_(aq) est alors retrouvée.

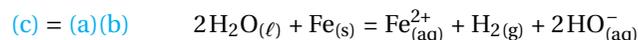
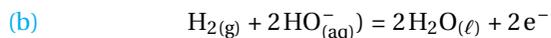
I.D.4. La première étape sert à oxyder les ions Fe²⁺_(aq) en ions Fe³⁺. En effet, d'après le diagramme potentiel-pH les domaines des ions Fe²⁺_(aq) et du dioxygène sont disjoints donc la réaction est thermodynamiquement favorable. La réaction s'écrit :



La deuxième étape consiste à former l'hydroxyde de fer Fe(OH)₃ en dépassant le pH de la frontière entre les deux espèces. Cette espèce est solide et donc facile à éliminer. La réaction s'écrit :



I.D.5. À pH = 7, les domaines du fer solide et de l'eau sont **disjoints**. Ainsi, la réaction entre les deux est **thermodynamiquement favorable**. Selon la valeur du pH, des ions Fe²⁺_(aq) peuvent se former. L'équation de la réaction est la suivante :



On observe la **corrosion du fer** car le fer devient une espèce soluble dans l'eau.

Problème II : Autour du cobalt

d'après Banque PT 2004

Partie A : Récupération du cobalt par oxydoréduction

II.A.1. Le quotient réactionnel associé à l'équation de réaction s'écrit :

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

Les solides sont supposés seuls dans leurs phases respectives, leur activité vaut donc 1.

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

II.A.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.

Rapport : Énormément de réponses non justifiées. Le mot « quotient réactionnel » doit absolument apparaître, sinon, la réponse ne peut être juste.

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

Rapport : Énormément de réponses non justifiées. Le mot « quotient réactionnel » doit absolument apparaître, sinon, la réponse ne peut être juste.

II.A.4.

II.A.4.a. L'état initial comporte des ions $\text{Co}_{(aq)}^{2+}$ et du nickel solide $\text{Ni}_{(s)}$. On a les concentrations $[\text{Co}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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.

II.A.4.b. Le tableau d'avancement suivant permet de décrire la situation. L'avancement à l'équilibre est noté $\xi_{\text{éq}}$.

moles	$\text{Co}_{(aq)}^{2+}$	+	$\text{Ni}_{(s)}$	=	$\text{Co}_{(s)}$	+	$\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$
É. Ini.	n_0		excès		0		0
É. Éq.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		excès		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

La constante thermodynamique d'équilibre s'écrit grâce à la relation de GULDBERG et WAAGE :

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

Connaissant $n_0 = c_0 V_0$ et K° , il s'agit d'isoler $\xi_{\text{éq}}$:

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

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

La composition du système est la suivante :

- $[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+},\text{éq}}}{V_0} = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Co}^{2+},\text{éq}}}{V_0} = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour en déduire la masse de cobalt solide obtenue, il faut utiliser la masse molaire.

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

Rapport : L'erreur très fréquente pour cette réponse fût de considérer la réaction quantitative en disant que $n_0 - \xi_{\text{éq}} \approx 0$. C'est un raccourcis bien hasardeux, au vu de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction...

II.A.5.

II.A.5.a. On cherche les concentrations en ions avant que ne se produise toute transformation chimique. Pour cela, il faut tenir compte de la dilution.

- **Ions nickel (II) :**

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

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

- **Ions cobalt (II) :**

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

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

II.A.5.b. Le quotient de réaction se calcule numériquement :

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

$Q_{r,i} > K^\circ$: 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).

II.A.5.c. Le tableau d'avancement de ce système permet de décrire la situation. L'avancement à l'équilibre est noté $\xi'_{\text{éq}}$.

moles	$\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Ni}_{(\text{s})}$	=	$\text{Co}_{(\text{s})}$	+	$\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$
É. Ini.	$n_{\text{Co}^{2+},i}$		excès		excès		$n_{\text{Ni}^{2+},i}$
É. Éq.	$n_{\text{Co}^{2+},i} - \xi'_{\text{éq}}$		excès		excès		$n_{\text{Ni}^{2+},i} + \xi'_{\text{éq}}$

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

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

$$\xi'_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Co}^{2+},i} K^\circ - n_{\text{Ni}^{2+},i}}{1 + K^\circ} = \frac{c_1 V_1 K^\circ - c_0 V_0}{1 + K^\circ}$$

Application numérique : $\xi'_{\text{éq}} = -1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

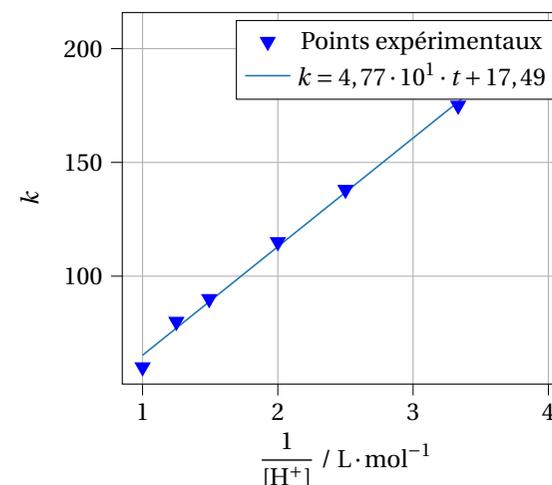
Remarque : Il ne faut pas s'étonner d'obtenir une valeur négative d'avancement à l'équilibre : le système évolue dans le sens indirect ce qui, en d'autres termes, s'écrit $\Delta \xi = \xi_{\text{éq}} - \xi_0 < 0$.

La composition du système à l'équilibre est la suivante :

$$\bullet [\text{Ni}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{c_1 V_1 + \xi'_{\text{éq}}}{V_0 + V_1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \bullet [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{c_0 V_0 - \xi'_{\text{éq}}}{V_0 + V_1} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Partie B : Étude cinétique de la réduction des ions Co^{3+}

II.B.1. Le tracé de $k = f\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right)$ donne une droite :



$$\begin{cases} \beta = 48 \text{ s}^{-1} \\ \alpha = 17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

II.B.2. Par définition de la vitesse d'apparition :

$$v_r = v_{\text{app}}(\text{Fe}^{2+}) = \left(\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right)_{(a)} + \left(\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right)_{(b)}$$

Pour le mécanisme (a) :

$$\left(\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right)_{(a)} = k_0 [\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]$$

En appliquant l'AECD au mécanisme (b) :

$$\left(\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right)_{(b)} = v_2 = k_2 [\text{CoOH}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]$$

Or l'étape (1) est équilibrée. La relation de GULDBERG et WAAGE donne :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{CoOH}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{3+}] c^\circ}$$

$$\left(\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right)_{(b)} = k_2 K_1^\circ \frac{[\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Finalement :

$$v_r = \left(k_0 + \frac{k_2 K_1^\circ}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]$$

Par identification :

$$\alpha = k_0 \quad \text{et} \quad \beta = k_2 K_1^\circ$$

Le modèle rend bien compte des résultats expérimentaux.

II.B.3.

$$k_0 = 17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{\beta}{K_1^\circ} = 8,8 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

II.B.4. Modélisation en Python

II.B.4.a. Les équations différentielles sont obtenues par définition des vitesses d'apparition des différentes espèces :

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt}(t) = -v_1 + v_{-1} = -k_1 [\text{Co}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}] + k_{-1} [\text{IR}_1] [\text{H}^+]$$

$$\frac{d[\text{IR}_1]}{dt}(t) = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1 [\text{Co}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}] - k_{-1} [\text{IR}_1] [\text{H}^+] - k_2 [\text{IR}_1] [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\frac{d[\text{IR}_2]}{dt}(t) = v_2 - v_3 = k_2 [\text{IR}_1] [\text{Fe}^{2+}] - k_3 [\text{IR}_2] [\text{H}^+]$$

$$\frac{d[\text{Co}^{2+}]}{dt}(t) = v_3 = k_3 [\text{IR}_2] [\text{H}^+]$$

II.B.4.b. Lignes complétées :

```

1 """Conditions initiales""" # en mol/L
2 C_Co_III = 1      #concentration initiale Co3+
3 C_Co_II = 0       #concentration initiale Co2+
4 C_IR1 = 0        #concentration initiale CoOH2+ : IR1
5 C_IR2 = 0        #concentration initiale CoOH2+ : IR2
6 H2O = 100       #concentration H2O constante degenrescence ordre
7 h = 1           #concentration H+ constante solution tampon
8 C_Fe_III = 0     #concentration initiale Fe3+
9 C_Fe_II = 1      #concentration initiale Fe2+
10
11 """Paramètres de la méthode d'intégration"""
12 pas = 0.1      # en s
13 duree = 20    # en s
14
15 """Constantes de vitesse"""
16 k1= 0.01      # en L.s^(-1).mol^(-1)
17 k_1= 0.01     # en L.s^(-1).mol^(-1)
18 k2= 0.5       # en L.s^(-1).mol^(-1)
19 k3= 10        # en L.s^(-1).mol^(-1)

```

II.B.4.c. Pour compléter la boucle, on s'inspire du code précédent dans le sujet. Il est ici plus compliqué car les équations différentielles sont couplées.

```

1 """ Boucle d'intégration """
2 nbpts=duree/pas
3 i=1
4 while i<=nbpts and Ls_Co_III[-1] >= 0 and Ls_Fe_II[-1] >= 0 :
5     Co_III = Ls_Co_III[-1]
6     Co_II = Ls_Co_II[-1]
7     IR1 = Ls_IR1[-1]
8     IR2 = Ls_IR2[-1]
9     Fe_III = Ls_Fe_III[-1]
10    Fe_II = Ls_Fe_II[-1]
11
12    Ls_t.append(i*pas)
13    Ls_Co_III.append(Co_III - k1*Co_III*H2O*pas + k_1*IR1*h*pas)
14    Ls_IR1.append(IR1 + k1*Co_III*H2O*pas - k_1*IR1*h*pas - k2*IR1*Fe_II*pas)
15    Ls_Fe_II.append(Fe_II - k2*IR1*Fe_II*pas)
16    Ls_Fe_III.append(Fe_III + k2*IR1*Fe_II*pas)
17    Ls_IR2.append(IR2 + k2*IR1*Fe_II*pas - k3*IR2*h*pas)
18    Ls_Co_II.append(Co_II + k3*IR2*h*pas)
19
20
21    i=i+1

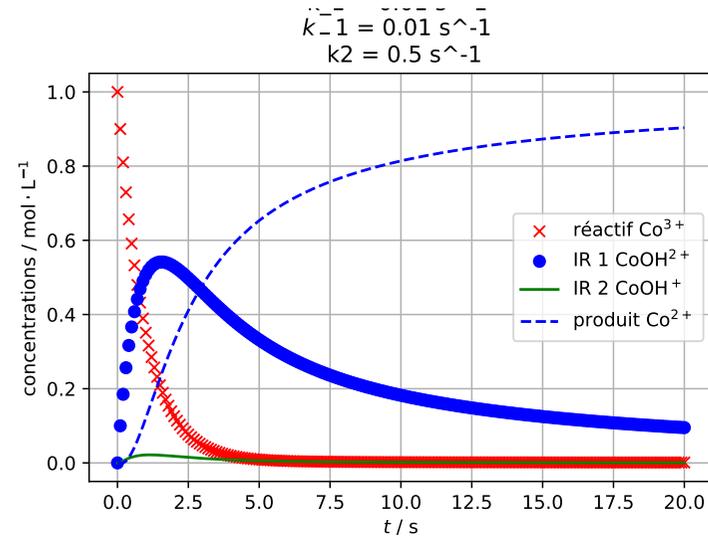
```

II.B.4.d. Pour tracer, il suffit de compléter les dernières lignes de code par les listes adéquates.

```

1 plt.plot(Ls_t,Ls_Co_III,'rx', label=r'réactif Co$^{3+}$')
2 plt.plot(Ls_t,Ls_IR1,'bo', label=r'IR1 CoOH$^{2+}$')
3 plt.plot(Ls_t,Ls_IR2,'g-', label=r'IR2 CoOH$^{+}$')
4 plt.plot(Ls_t,Ls_Co_II,'b--', label=r'produit Co$^{2+}$')

```



On remarque que le deuxième intermédiaire ne s'accumule vraiment pas. Il est donc possible de lui appliquer l'AEQS. En revanche, le premier intermédiaire s'accumule grandement.

II.B.4.e. Si l'on augmente k_1 par rapport à k_{-1} , on remarque que la concentration en IR1 augmente pendant son temps d'induction. C'est logique puisqu'il se forme plus vite mais est consommé tout aussi lentement.

II.B.4.f. Si l'on augmente k_2 par rapport à k_3 , la concentration en IR1 diminue pendant son temps d'induction. C'est logique, puisqu'il est consommé plus vite mais formé tout aussi lentement.

Partie C : Le cobalt comme catalyseur d'une réaction d'hydroformylation

d'après écrits CCINP PC 2014

II.C.1. Aspects thermodynamiques

II.C.1.a. D'après la relation fournie et puisque $RT^2 > 0$, $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$. Cela signifie que la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction est une fonction décroissante de la température. Ainsi, il convient de travailler à basse température afin de maximiser la valeur de K° et donc de favoriser la formation du produit.

Rapport : Question très mal traitée. Souvent, les réponses ne sont pas justifiées du tout !

II.C.1.b. Si la réaction est menée à une température tout de même élevée, cela peut être pour des raisons cinétique. Il s'agit d'un **compromis** entre la cinétique et la thermodynamique.

II.C.1.c. Le quotient réactionnel de la réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)})}{a(\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)}) a(\text{CO}_{(g)}) a(\text{H}_2_{(g)})}$$

Les espèces chimiques sont en phase gazeuse. Leur activité s'écrit donc $a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{x_i p}{p^\circ}$ où p_i est la pression partielle de l'espèce i et p la pression totale.

$$Q_r = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)}} p^{\circ 2}}{p_{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)}} p_{\text{CO}_{(g)}} p_{\text{H}_2_{(g)}}} = \frac{x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)}}}{x_{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)}} x_{\text{CO}_{(g)}} x_{\text{H}_2_{(g)}}} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

Lorsque la pression totale p augmente, le quotient réactionnel diminue. En supposant un état initial à l'équilibre, cela implique $Q_r < K^\circ$ d'où une **évolution dans le sens direct**.

II.C.1.d. Le tableau d'avancement suivant résume la situation :

mol	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)}$	+	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2_{(g)}$	=	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)}$	$n_{\text{tot}}^{(g)}$
E.I.	300		100		100		0	500
E.F.	$300 - x_{\text{éq}}$		$100 - x_{\text{éq}}$		$100 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	
	240		40		40		60	380

Le quotient de réaction peut également s'écrire en fonction des quantités de matière.

$$Q_r = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)}} n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)}} n_{\text{CO}_{(g)}} n_{\text{H}_2_{(g)}}} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

À l'équilibre, la relation de GULDBERG et WAAGE donne :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{(g)},\text{éq}} n_{\text{tot},\text{éq}}^2}{n_{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2_{(g)},\text{éq}} n_{\text{CO}_{(g)},\text{éq}} n_{\text{H}_2_{(g)},\text{éq}}} \left(\frac{p^\circ}{p,\text{éq}}\right)^2$$

Application numérique : $K^\circ = \frac{60 \times (380)^2}{240 \times 40 \times 40} \cdot \left(\frac{1}{300}\right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-4}$

II.C.2. Aspects cinétiques

II.C.2.a. Un catalyseur est une espèce introduit (souvent, en faible quantité par rapport aux réactifs) en début de réaction et récupérée en fin de réaction. Il n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction. Son rôle est d'abaisser la barrière énergétique de la réaction, en modifiant le chemin réactionnel. Ainsi, la vitesse de la réaction est modifiée.

Remarque : Le catalyseur agit uniquement sur la **cinétique** de la réaction et nullement sur l'aspect thermodynamique.

II.C.2.b.

