

Chap 2 : Vitesse d'une réaction chimique - Exercices



Exercice n°3 p81

1.

équation de la réaction		$3 \text{HNO}_{2(\text{aq})} = 2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$			
état du système	avancement	$n(\text{HNO}_2)$	$n(\text{NO})$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-)$
état initial	0	$C_0 \cdot V$	0	0	0
état intermédiaire	x	$C_0 \cdot V - 3 \cdot x$	$2 \cdot x$	x	x

$$n(\text{HNO}_2)_t = C_0 \cdot V - 3 \cdot x(t) \text{ donc } [\text{HNO}_2](t) = C_0 - 3 \cdot \frac{x(t)}{V}$$

$$n(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-)_t = x(t) \text{ donc } [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t) = \frac{x(t)}{V}$$

2. a. La vitesse volumique de réaction est, par définition : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$

D'après la question 1., $x(t) = [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t) \cdot V$

Ainsi : $\frac{dx(t)}{dt} = \frac{d([\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t) \cdot V)}{dt}$. Si le volume V est constant : $\frac{dx(t)}{dt} = V \cdot \frac{d[\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t)}{dt}$

et donc : $v(t) = \frac{d[\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t)}{dt}$

De même, d'après la question 1., $x(t) = (C_0 - [\text{HNO}_2](t)) \cdot \frac{V}{3}$

Ainsi : $\frac{dx(t)}{dt} = \frac{d(C_0 - [\text{HNO}_2](t)) \cdot \frac{V}{3}}{dt}$. Si le volume V est constant : $\frac{dx(t)}{dt} = \frac{V}{3} \left(\frac{dC_0}{dt} - \frac{d[\text{HNO}_2](t)}{dt} \right)$.

Or C_0 est une constante, donc $\frac{dC_0}{dt} = 0$ et ainsi $v(t) = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{HNO}_2](t)}{dt}$

La vitesse de la réaction peut donc se déduire de la courbe rouge : il s'agit de la pente de la tangente à la courbe rouge. Elle peut aussi se déduire de la courbe bleue : il s'agit du tiers de l'opposée de la tangente à la courbe bleue !

b. Déterminons la pente de la tangente à la courbe bleue à l'instant $t = 0$: $\frac{0,625 - 0}{0 - 26} = -0,024 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

L'opposé du tiers de cette valeur est $v(0) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Ou bien déterminons la pente de la tangente à la courbe rouge à l'instant $t = 0$: $\frac{0,32 - 0}{40 - 0} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

3. a. D'après la courbe la date t_1 à laquelle les deux courbes se coupent est $t_1 = 32 \text{ h}$.

A cette date la concentration en acide nitreux $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ est égale à la concentration en ion nitrate $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$.

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}](t_1) = [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1)$$

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}](t) = C_0 - 3 \cdot \frac{x(t)}{V} \quad \text{et} \quad [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t) = \frac{x(t)}{V}$$

$$\text{Donc } [\text{HNO}_{2(\text{aq})}](t) = C_0 - 3 \cdot [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t)$$

$$\text{Ainsi à } t_1 : C_0 - 3 \cdot [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1) = [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1)$$

$$[\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1) = [\text{HNO}_{2(\text{aq})}](t_1) = \frac{C_0}{4} = 0,156 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+](t_1) = [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1) = \frac{C_0}{4} = 0,156 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_{(\text{g})}](t_1) = 2 \cdot [\text{NO}_{3(\text{aq})}^-](t_1) = \frac{C_0}{2} = 0,312 \text{ mol.L}^{-1}$$

b. Le calcul de la pente de la tangente à la courbe rouge à t_1 donne : $v(t_1) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

4. $v(t_1) < v(0)$: le facteur cinétique mis en évidence est la concentration en réactif. En effet cette dernière est sensiblement plus faible en t_1 qu'à l'instant $t = 0$: la vitesse de la réaction diminue !

5. Le système cesse pratiquement d'évoluer au bout de 120h. La vitesse est alors quasiment nulle.

Exercice n°5 p82

1. L'équation de la réaction est : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$

2. a. Tableau d'avancement :

équation de la réaction		Zn _(s)	+	2 H _{(aq)⁺}	=	Zn _{(aq)²⁺}	+	H _{2(g)}
état du système	avancement	n(Zn _(s))		n(H _{(aq)⁺})		n(Zn _{(aq)²⁺})		n(H _{2(g)})
état initial	0	n _i (Zn _(s))		n _i (H _{(aq)⁺})		0		0
état intermédiaire	x	n _i (Zn _(s)) - x		n _i (H _{(aq)⁺}) - 2.x		x		x

$$n_i(\text{Zn}_{(s)}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{2,3}{65,4} = 35 \text{ mmol}$$

$$n_i(\text{H}_{(aq)}^+) = C_A \cdot V = 0,200 \times 100 \cdot 10^{-3} = 20 \text{ mmol.}$$

Soit le zinc est l'espèce limitante, soit les ions hydrogènes sont l'espèce limitante.

Si le zinc est limitant : $n_i(\text{Zn}_{(s)}) - x_{\max 1} = 0$ donc $x_{\max 1} = n_i(\text{Zn}_{(s)}) = 35 \text{ mmol.}$

Si les ions hydrogène sont limitant : $n_i(\text{H}_{(aq)}^+) - 2 \cdot x_{\max 2} = 0$ donc $x_{\max 2} = \frac{n_i(\text{H}_{(aq)}^+)}{2} = 10 \text{ mmol.}$

Le réactif limitant conduit à la consommation d'une des espèces chimiques en premier : ce sont les ions H_{(aq)⁺}.

Le réactif limitant correspond donc aux ions hydrogènes. L'avancement maximal est égal à 10 mmol.L⁻¹.

Ainsi $n(\text{Zn}_{(aq)}^{2+})_t = x(t)$ et par suite $[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}](t) = \frac{x(t)}{V}$

b. Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final x_f , ou bien encore au temps nécessaire pour que la concentration en ion zinc soit égale à la moitié de la concentration finale ! D'après le graphique $t_{1/2} = 4 \text{ min.}$

c. Pour $t = t_{1/2}$: $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = 5,0 \text{ mmol}$ ainsi :

$$n_{\text{Zn}}(t_{1/2}) = 30 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{H}^+}(t_{1/2}) = 10 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}}(t_{1/2}) = 5,0 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{H}_2}(t_{1/2}) = 5,0 \text{ mmol et}$$

$$n_{\text{Cl}^-}(t_{1/2}) = n_{\text{Cl}^-}(0) = 20 \text{ mmol}$$

Pour t_{∞} : $x(t_{\infty}) = x_{\max} = 10 \text{ mmol}$ ainsi :

$$n_{\text{Zn}}(t_{\infty}) = 25 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{H}^+}(t_{\infty}) = 0 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}}(t_{\infty}) = 10 \text{ mmol ;}$$

$$n_{\text{H}_2}(t_{\infty}) = 10 \text{ mmol et}$$

$$n_{\text{Cl}^-}(t_{1/2}) = n_{\text{Cl}^-}(0) = 20 \text{ mmol}$$

d. La vitesse volumique de la réaction est $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$.

$$\text{Le volume étant constant : } v(t) = \frac{d[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}](t)}{dt}$$

On détermine la pente des tangentes à la courbe pour les deux dates :

$$\text{A l'instant } t = 0 : v(0) = \frac{60 - 0}{5 - 0} = 12 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{A l'instant } t = t_{1/2} : v(t_{1/2}) = 9 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Exercice n°6 p82

1. La loi de Beer-Lambert permet de lier l'absorbance d'une solution (à une longueur d'onde déterminée) à la longueur l de solution traversée par la lumière et à la concentration de l'espèce qui absorbe à cette longueur d'onde. Pour obtenir la concentration en phosgène il suffit de connaître le coefficient d'extinction molaire du phosgène à la longueur d'onde choisie et la longueur de solution traversée par la lumière : $[\text{COCl}_2] = \frac{A}{\epsilon(\lambda) \cdot l}$.

2.

équation de la réaction		CO _(g)	+	Cl _{2(g)}	=	COCl _{2(g)}
état du système	avancement	n(CO _(g))		n(Cl _{2(g)})		n(COCl _{2(g)})
état initial	0	n _i (CO _(g))		n _i (Cl _{2(g)})		0
état intermédiaire	x	n _i (CO _(g)) - x		n _i (Cl _{2(g)}) - x		x

$$\text{Par définition : } v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

Or quelque soit t $n(\text{COCl}_{2(g)})_t = x(t)$ donc le volume étant constant, $[\text{COCl}_{2(g)}]_t = \frac{n(\text{COCl}_{2(g)})_t}{V} = \frac{x(t)}{V}$

Ainsi : $v(t) = \frac{d[\text{COCl}_{2(g)}]_t}{dt}$: la vitesse de la réaction est égale à la dérivée temporelle de la concentration en phosgène.

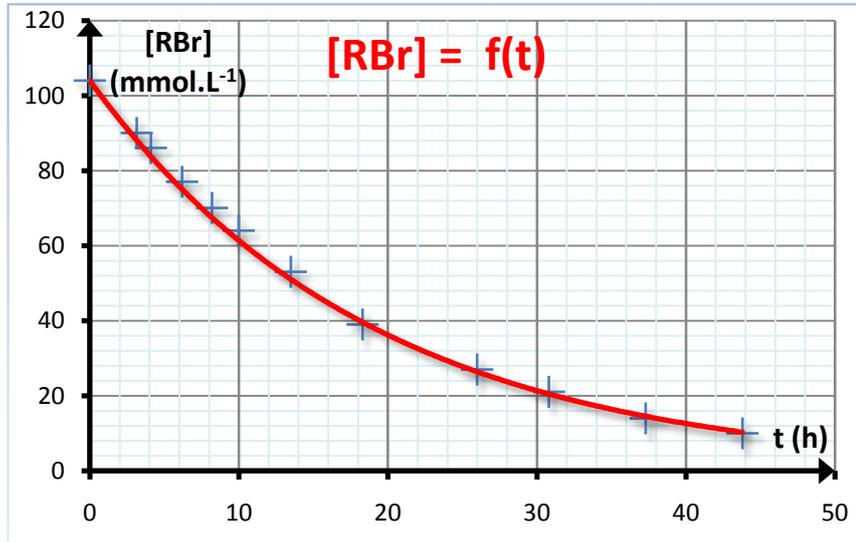
Pour déterminer la valeur de la vitesse à l'instant t , il suffit de déterminer la pente de la tangente à la courbe à cet instant.

A l'instant initial (courbe de gauche pour une meilleur précision) : $v(0) = \frac{10 - 0}{40 - 0} = 0,25 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

- Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final. Le temps de demi-réaction est d'après la courbe de 40 min.
Le facteur cinétique mis en évidence est le facteur concentration en réactif : lorsque la concentration en réactif diminue, la vitesse de la réaction diminue.
 $v(t_{1/2}) = 0,07 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. On vérifie bien que $v(t_{1/2}) < v(0)$.
- La vitesse de la réaction est très faible (environ $6.10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). La concentration en phosgène est d'environ 11 mmol.L^{-1} . La réaction n'est pas terminée car la réaction, étant supposée totale, permet d'obtenir une concentration maximale de 12 mmol.L^{-1} en phosgène.

Exercice n°9 p83

- On produit des ions, un suivi conductimétrique est donc envisageable. On produit des ions $\text{H}^+_{(aq)}$ que l'on peut titrer avec de la soude par réaction acido-basique : un suivi par titrage est donc possible (nécessite une trempe chimique).



- Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale. C'est à dire pour que la concentration en RBr soit diminuée de moitié, le volume restant constant. D'après la courbe, cela correspond à 14 h.

- $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$. Or $n(\text{RBr})_t = n_i(\text{RBr}) - x(t)$. Par conséquent $x(t) = n_i(\text{RBr}) - n(\text{RBr})_t$.

Et par suite : $\frac{dx(t)}{dt} = -\frac{dn(\text{RBr})_t}{dt}$. Ainsi : $v(t) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn(\text{RBr})_t}{dt}$.

Le volume étant constant : $v(t) = -\frac{d[\text{RBr}]_t}{dt}$

La vitesse est égale à la pente de la tangente à la courbe $[\text{RBr}] = f(t)$, à l'instant t ;

A l'instant initial : $v(0) = -\frac{86 - 104}{4,10 - 0} = 4,4 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

A l'instant $t_{1/2}$: $v(t_{1/2}) = 2,6 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Le facteur cinétique mis en évidence est le facteur concentration en réactif.

- La vitesse initiale est plus élevée à température plus élevée ! Le temps de demi-réaction est quant à lui plus faible : le facteur cinétique température est mis en évidence ! L'état final sera atteint plus rapidement.

$\frac{t_{1/2}(20^\circ\text{C})}{t_{1/2}(50^\circ\text{C})} = \frac{14}{(56/60)} = 15$! Le temps de demi-réaction est divisé par 15 pour une augmentation modeste de la température (on passe de 293 K à 323 K !).

Exercice n°11 p84

- $2 \text{ N}_2\text{O}_5 = \text{O}_2 + 4 \text{ NO}_2$

- $v(0) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$. Or $n(\text{N}_2\text{O}_5)_t = n_i(\text{N}_2\text{O}_5) - 2 \cdot x(t)$ Ainsi : $x(t) = \frac{n_i(\text{N}_2\text{O}_5) - n(\text{N}_2\text{O}_5)_t}{2}$ et donc $\frac{dx(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dn(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$

Par conséquent : $v(0) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{dt}$. On détermine la pente de la tangente à la courbe à l'origine :

$$\left(\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{dt}\right)_{t=0} = -8,4 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ et donc, par suite : } v(0) = 4,2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

- Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale. C'est à dire pour que la concentration en N_2O_5 soit diminuée de moitié, le volume restant constant. D'après la courbe, cela correspond à 20 min.
- La concentration initiale est divisée par 4 au bout de 40 min ($2.t_{1/2}$). Elle est divisée par 8 au bout de 60 min ($3.t_{1/2}$).
- Ce résultat évoque le phénomène de radioactivité : le temps de demi-réaction est analogue à la demi-vie radioactive.

Rem. : (hors programme) ce résultat est valable car la cinétique de cette réaction suit un ordre 1 (La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en N_2O_5 à la puissance 1) : $v(t) = k.[\text{N}_2\text{O}_5]^1$.

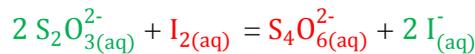
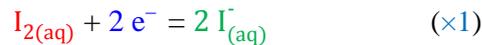
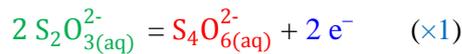
Il ne s'agit pas d'un caractère général. Certaines réactions sont d'ordre 0, d'autres d'ordre 1, certaines d'ordre 2, d'autres encore n'ont pas d'ordre...

Exercice n°12 p84

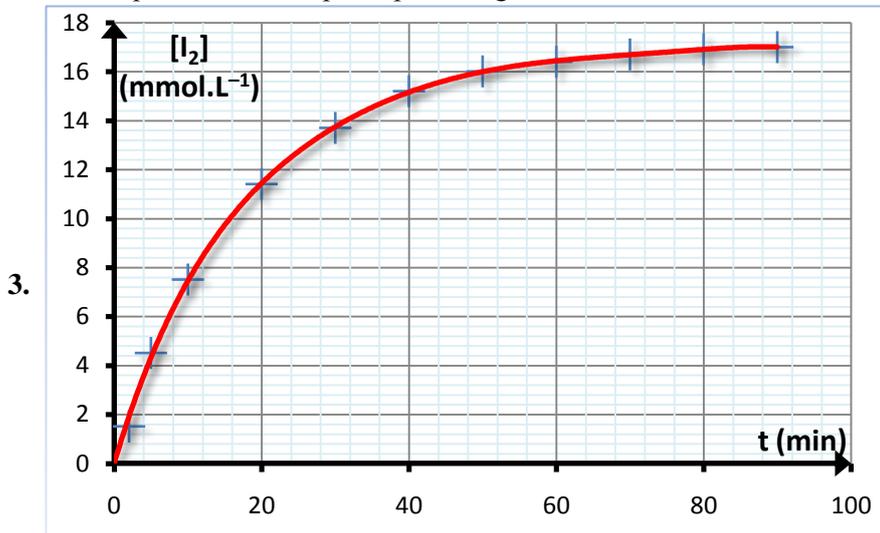
- La température est un facteur cinétique, pour suivre la cinétique de la réaction il faut donc maintenir la température constante. La dilution avec de l'eau glacée permet un « blocage cinétique » : la dilution permet de diminuer la vitesse de la réaction significativement de même que la baisse de température. Il est alors possible de réaliser un titrage.
- On prélève un volume connue, à l'aide d'une pipette jaugée, de solution. Le prélèvement est placé dans un bécher ou un erlenmeyer au dessus d'un agitateur magnétique. Ce volume est alors titré avec du thiosulfate de sodium, placé dans une burette. On ajoute un indicateur coloré de présence de diiode (le thiodène ou empois d'amidon) afin de mieux évaluer l'équivalence.
 - Les demi-équations d'oxydoréduction sont :



En renversant le sens de la première demi-équation :



L'équivalence est repérée par changement de couleur de l'indicateur coloré.



$$4. v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

$$v(0) = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$v(t_1 = 10) = 0,46 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$v(t_2 = 20) = 0,29 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

La vitesse de la réaction diminue car la concentration des réactifs diminue !

$$5. [\text{I}^-] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = 0,018 \text{ mol.L}^{-1} = 18 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

Au bout de 90 min, la concentration en ion iodure est de 17 mmol.L⁻¹. Or la concentration finale est de 18 mmol.L⁻¹, donc la réaction est quasiment terminée.

Exercice n°14 p85

1. Déterminons la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone : $d = \frac{M}{29}$, or $M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2.M(\text{O}) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$.

A.N. : $d = \frac{44}{29} = 1,5$ La densité du dioxyde de carbone est égale à 1,5. Ce gaz étant plus dense que l'air, il a tendance à s'accumuler au fond de la grotte (dans les parties basses).

2. Calcul de la quantité de matière initiale de carbonate de calcium : $n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}$.

Or $M(\text{CaCO}_3) = M(\text{Ca}) + M(\text{C}) + 3.M(\text{O})$

A.N. : $n(\text{CaCO}_3) = \frac{2,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ou 20 mmol

La quantité de matière initiale en carbonate de calcium est de 20 mmol.

Calcul de la quantité de matière initiale ion oxonium : $n(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+) = c_s \cdot V_s$

A.N. : $n(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+) = 0,10 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ou 10 mmol (admettons que la concentration soit de 0,10 mol.L⁻¹)

La quantité de matière initiale en ion oxonium est de 10 mmol.

3.

équation de la réaction		$\text{CaCO}_{3(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ = \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
état du système (en mmol)	avancement	$n(\text{CaCO}_{3(\text{s})})$	$n(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+)$	$n(\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+})$	$n(\text{CO}_{2(\text{g})})$	$n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$
état initial	0	20	10	0	0	solvant
état intermédiaire	x	$20 - x$	$10 - 2x$	x	x	solvant

Une quantité de matière est toujours positive (supérieure ou égale à 0)

$$\begin{cases} 20 - x \geq 0 \\ 10 - 2x \geq 0 \end{cases} \text{ donc } \begin{cases} x \leq 20 \text{ mmol} \\ x \leq 5,0 \text{ mmol} \end{cases}$$

Pour que les deux inégalités précédentes soient toutes deux simultanément vérifiées, il faut que $x \leq 5,0 \text{ mmol}$ et donc $x_{\text{max}} = 5,0 \text{ mmol}$.

Le réactif limitant est l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$.

4. a. On remarque que $x(t) = n(\text{CO}_2)_t = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T}$.

Or la pression du gaz CO_2 est égale à la pression atmosphérique. Ainsi : $x(t) = \frac{p_{\text{atm}} \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T}$

A $t = 20\text{s}$, $V(\text{CO}_2) = 29 \text{ mL} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ainsi $x(t = 20) = 1,2 \text{ mmol}$.

b. Le volume maximal de gaz que l'on peut recueillir est $V_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot R \cdot T}{p_{\text{atm}}}$.

A.N. : $V_{\text{max}} = 0,12 \text{ L}$. On peut recueillir au maximum 0,12 L. La transformation est donc totale, car le volume que l'on recueille lorsque la transformation est terminée est bien égal à 0,12 L (121 mL), c'est-à-dire au volume maximal.

5. a. $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right)$. La vitesse volumique est maximale en début de transformation, puis diminue au fur et à mesure, pour

atteindre une valeur nulle lorsque la transformation est terminée.

La vitesse volumique correspond à la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$, divisée par le volume dans lequel s'effectue la réaction (volume de la solution). Or, le volume étant constant, on remarque que l'avancement évolue rapidement initialement, pour tendre vers une valeur asymptotique (x_{max}) au cours du temps. La pente est donc importante initialement, pour atteindre une valeur nulle en fin de transformation.

b. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié (2,5 mmol) de sa valeur finale (5,0 mmol). D'après la courbe le temps de demi-réaction est égal à environ 55 s.

6. a. La température est un facteur cinétique : un abaissement de température provoque une diminution de la vitesse de la réaction. La vitesse initiale de la réaction sera donc plus faible.

b. A chaque instant la courbe est de pente plus faible qu'à 25°C. Ainsi la courbe est, dans ces conditions, située en dessous de la courbe rouge. Toutefois, l'état final reste le même. Elle tend donc vers 5,0 mmol (et non mmol.L⁻¹, comme l'indique le graphique de la page 85), mais l'atteint plus tardivement (plus de 440 s !)

7. a. Les ions présents sont les ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$. $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ est un ion spectateur. Sa concentration reste constante.

b. Lors de la réaction deux ions oxonium $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ de conductivité molaire ionique élevée, sont remplacés par un ion calcium $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ de conductivité molaire ionique moyenne. La conductivité diminue donc !

c. A $t = 0$, $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] + \lambda(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) \cdot [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]$ avec $[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-] = c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = 0,10 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$.
 $\sigma = 35,0 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \cdot 10^3 + 7,5 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \cdot 10^3 = 4,25 \text{ S.m}^{-1}$. La conductivité initiale est égale à 4,25 S.m⁻¹.

d. A t quelconque : $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] + \lambda(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] + \lambda(\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}) \cdot [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}]$

$$\text{Or } [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = c - \frac{2x}{V} \quad [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = c \quad \text{et } [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{x}{V}$$

$$\text{Ainsi : } \sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) \cdot (c - \frac{2x}{V}) + \lambda(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) \cdot c + \lambda(\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}) \cdot \frac{x}{V} = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) + \lambda(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})) \cdot c + \left(\frac{\lambda(\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})})}{V} - 2 \cdot \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})}{V} \right) \cdot x$$

$$\text{A.N. : avec } V = 100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 : \sigma = (35,0 \cdot 10^{-3} + 7,5 \cdot 10^{-3}) \times 0,10 \cdot 10^3 + \left(\frac{12,0 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} - 2 \cdot \frac{35,0 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot x$$

$$\sigma = 4,25 - 580 \cdot x$$

e. $\sigma_f = 4,25 - 580 \cdot x_{\text{max}} = 4,25 - 580 \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 1,35 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

La conductivité finale est égale à $1,35 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Sujets BAC : Décomposition de l'eau de Javel – page 87

L'usage de la calculatrice est autorisé

1. D'après l'énoncé la solution S_1 est dix fois moins concentrée que la solution mère S_0 . Le facteur de dilution est donc $F = 10$.

Rappel : le facteur de dilution $F = \frac{c_0}{c} = \frac{V}{V_0} (\geq 1)$

Ainsi $V_0 = \frac{V}{F}$. Le volume de solution mère à prélever est égale à $\frac{250}{10} = 25,0 \text{ mL}$.

Il faut donc utiliser une *pipette jaugée de 25 mL* et une *fiolle jaugée de 250 mL*.

2. Avancement de la réaction

2.1.

équation de la réaction			$2 \text{ ClO}^-_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{ Cl}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$
état du système	avancement		$n(\text{ClO}^-_{(\text{aq})})$		$n(\text{Cl})$		$n(\text{O}_{2(\text{g})})$
état initial	0		n_1		n_2		n_3
état intermédiaire	x		$n_1 - 2 \cdot x$		$n_2 + 2 \cdot x$		$n_3 + x$

2.2. $x(t_1) = \frac{(1084 \cdot 10^2 - 1020 \cdot 10^2) \times 275 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 296} = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

3. Exploitation des résultats

3.1. Par définition la vitesse volumique de réaction est : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$.

Ici le volume est constamment égal à V_1 . En conséquence : $v(t) = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{dx}{dt}$.

3.2. Au cours de la transformation la vitesse $v(t)$ diminue. Elle est maximum à l'instant $t = 0$: la pente de la tangente à la courbe $\frac{dx}{dt}$ est maximale pour $t=0$. Elle tend vers une valeur nulle, en fin de réaction (la vitesse volumique de la réaction devient nulle).

3.3. Le facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse $v(t)$ de la réaction au cours du temps est le facteur concentration en réactif.

3.4. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale.

3.5. On recherche l'abscisse de la courbe pour $x = \frac{x_f}{2}$ soit $x = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On trace un trait horizontal d'ordonnée

$x = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On recherche l'intersection avec la courbe et l'on trace un trait vertical passant par ce point d'intersection. Son abscisse est égale au temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

D'après la courbe $t_{1/2} = 5 \text{ min}$.

Sujets BAC : Hydrolyse basique des esters – page 87

L'usage de la calculatrice est autorisé

1. Cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle

1.1.

1.1.a. La solution de soude a pour formule : $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$. Par conséquent : $[\text{HO}^-_{(\text{aq})}] = C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

1.1.b. La conductance à l'instant $t = 0$ est notée G_0 . Les seules espèces ioniques en solution à cet instant sont $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$. En effet la solution ne contient pas encore d'ion méthanoate $\text{HCO}^-_{2(\text{aq})}$.

$$G_0 = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+_{(\text{aq})}] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]) \text{ avec } [\text{Na}^+_{(\text{aq})}] = [\text{HO}^-_{(\text{aq})}] = C_0 = \frac{n_0}{V}$$

$$G_0 = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot \frac{n_0}{V} + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot \frac{n_0}{V}) = k \cdot \frac{n_0}{V} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$$

1.1.c. $G_0 = k \cdot C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \quad G_0 = 0,010 \times 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \times (5,0 \cdot 10^{-3} + 19,9 \cdot 10^{-3}) = 2,49 \text{ mS}$

1.2.

équation de la réaction		$\text{HCO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HO}^- = \text{HCO}_2^- + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$			
état du système	avancement	$n(\text{HCO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$	$n(\text{HO}^-)$	$n(\text{HCO}_2^-)$	$n(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH})$
état initial	0	n_0	n_0	0	0
état intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

1.3.

$$1.3.a. \quad G_t = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-] + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot [\text{HCO}_2^-])$$

$$\text{Avec } [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] = C_0 = \frac{n_0}{V} \quad [\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = \frac{n_0 - x}{V} \quad [\text{HCO}_2^-] = \frac{x}{V}$$

$$G_t = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot \frac{n_0}{V} + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot \frac{n_0 - x}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot \frac{x}{V})$$

$$G_t = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} \cdot n_0 + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot (n_0 - x) + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \cdot x)$$

1.3.b. Il suffit de mettre en facteur les termes dépendant de l'avancement x :

$$G_t = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot n_0 + \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{HCO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot x$$

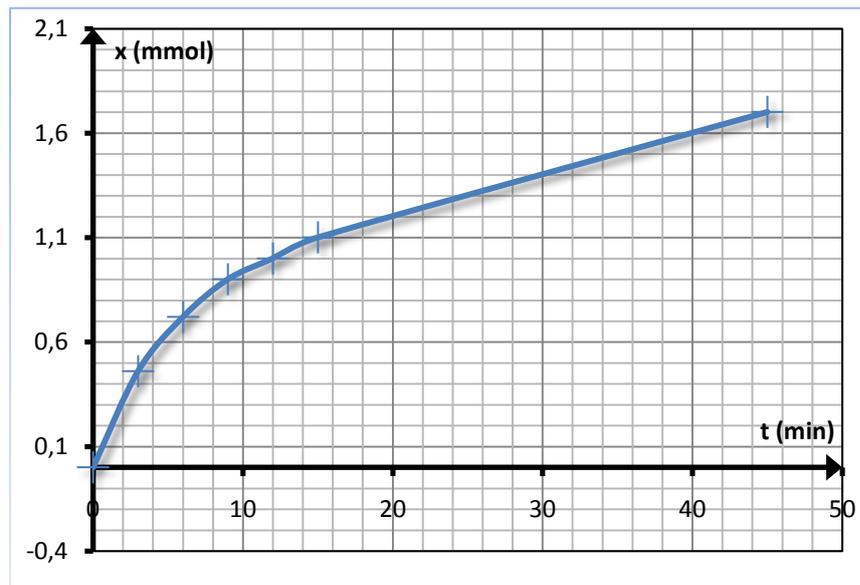
Nous vérifions donc que G_t est de la forme $a \cdot x + b$ avec $a = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{HCO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$ et $b = \frac{k}{V} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot n_0$

1.3.c. Le coefficient b représente la conductance lorsque $x = 0$, c'est-à-dire la conductance initiale calculée à la question 1.1. !

Le coefficient a possède le signe de $\lambda_{\text{HCO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-}$, c'est-à-dire négatif puisque $\lambda_{\text{HCO}_2^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$.

1.3.d. Il s'agit d'une fonction affine. L'allure est une droite de pente (ou coefficient directeur) a (négative) et d'ordonnée à l'origine b .

1.4.



1.4.a.

1.4.b. Par définition la vitesse volumique de réaction est : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$.

Pour déterminer la vitesse à un instant t , on trace la tangente à la courbe à cet instant. On détermine la pente de la tangente à la courbe et, finalement on divise la valeur de la pente par le volume où s'effectue la réaction pour obtenir, la valeur de la vitesse volumique.

1.4.c. La vitesse de la réaction est maximale à $t = 0$ (pente élevée), et diminue au cours de la réaction, jusqu'à atteindre une valeur nulle (pente nulle) lorsque cette dernière est terminée.

1.4.d. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale. $x(t_{1/2}) = 1,0$ mmol, donc d'après la courbe $t_{1/2} = 12$ min

Sujets BAC : État final d'un système chimique : étude par spectrophotométrie – page 88

1. Suivi spectrophotométrique de la réaction chimique

1.1. On peut envisager un suivi conductimétrique.

1.2.

1.2.a. L'absorbance est proportionnelle à la concentration, donc $A = k \cdot C$. Ainsi $k = \frac{A}{C}$.

$$\underline{A.N.} : k = \frac{1,70}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.2.b. Seul le diiode absorbe la lumière dans le visible. Ainsi, la concentration en diiode peut se déduire de l'absorbance de la solution : $C = [I_{2(aq)}] = \frac{A(t)}{k}$.

Le volume de la solution possédant cette concentration est $V = V_1 + V_2$

$$\text{Ainsi : } n(I_{2(aq)}) = [I_{2(aq)}] \cdot V = \frac{A(t)}{k} \cdot (V_1 + V_2).$$

1.2.c. A la date $t = 90 \text{ min}$, on note d'après le tableau que $A = 0,79$. Ainsi : $n(I_{2(aq)}) = \frac{0,79}{3,4 \cdot 10^2} \cdot (10 \cdot 10^{-3} + 10 \cdot 10^{-3})$.

La quantité de matière de I_2 formée est de $46 \mu\text{mol}$.

1.3.

1.3.a. L'expression de la vitesse volumique est $v(t) = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{dx}{dt}$

$\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur ou pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'instant t .

La pente diminue au cours du temps, par conséquent la vitesse volumique $v(t)$ diminue.

1.3.b. La vitesse volumique dépend de la concentration en réactif. Or lorsque réaction avance, la concentration des réactifs diminue. La vitesse de la réaction diminue donc, car la fréquence des chocs efficaces diminue.

1.3.c. Il faut utiliser un facteur cinétique : par exemple augmenter la température ou utiliser un catalyseur.

2. Titrage du diiode formé après 90 minutes de réaction

2.1. Burette contenant la solution de thiosulfate de sodium, erlenmeyer contenant de l'eau glacé et le diiode obtenu par la réaction lente, agitateur magnétique.

2.2. L'équivalence correspond à une transformation s'effectuant dans les proportions stœchiométriques : à l'équivalence les deux réactifs sont limitant et disparaissent totalement.

2.3.

2.3.a. Dans les $5,0 \text{ mL}$ prélevées il y a $n(I_2) = \frac{C \cdot V'_E}{2}$. La solution dans laquelle le diiode a été fabriqué possède un volume égal à $20,0 \text{ mL}$. Il y a donc 4 fois plus de diiode, la concentration restant identique. $n(I_2) = 2 \cdot C \cdot V'_E$

2.3.b. $n(I_2) = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3} \times 9,2 \cdot 10^{-3} = 46 \mu\text{mol}$. La quantité de matière totale de diiode formée est donc égale à $46 \mu\text{mol}$.

2.3.c. La valeur étant identique elle est bien évidemment compatible !

3. Étude théorique et bilan comparatif

3.1. $I_{2(aq)} / I_{(aq)}^- : I_{2(aq)} + 2 e^- = 2 I_{(aq)}^-$

$S_2O_{8(aq)}^{2-} / SO_{4(aq)}^{2-} : S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2 e^- = 2 SO_{4(aq)}^{2-}$

La première demi-équation doit être inversée : $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2 I_{(aq)}^- = 2 SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$.

3.2.

3.2.a.

équation de la réaction		$S_2O_{8(aq)}^{2-}$	+	$2 I_{(aq)}^-$	=	$2 SO_{4(aq)}^{2-}$	+	$I_{2(aq)}$
état du système	avancement	$n(S_2O_{8(aq)}^{2-})$		$n(I_{(aq)}^-)$		$n(SO_{4(aq)}^{2-})$		$n(I_{2(aq)})$
état initial	0	$C_2 \cdot V_2$		$c_1 \cdot V_1$		0		0
état intermédiaire	x	$C_2 \cdot V_2 - x$		$c_1 \cdot V_1 - 2 \cdot x$		$2 \cdot x$		x

3.2.b. Une quantité de matière est toujours positive (supérieure ou égale à 0)

$$\begin{cases} C_2 \cdot V_2 - x \geq 0 \\ c_1 \cdot V_1 - 2 \cdot x \geq 0 \end{cases} \text{ donc } \begin{cases} x \leq C_2 \cdot V_2 \\ 2 \cdot x \leq c_1 \cdot V_1 \text{ et donc } x \leq \frac{c_1 \cdot V_1}{2} \end{cases}$$

Ainsi nous avons simultanément $x \leq 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ et $x \leq 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ces deux conditions sont simultanément remplies seulement si $x \leq 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ainsi : $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

L'avancement maximal vaut $50 \mu\text{mol}$, le réactif limitant est l'ion peroxodisulfate.

La quantité de matière maximale de diiode formé est donc égale à $x_{\text{max}} : n(I_2)_{\text{max}} = 50 \mu\text{mol}$.

3.3. L'écart relatif entre la valeur obtenue et la valeur attendue est : $\frac{50 - 46}{50} = 0,08 = 8 \%$: La transformation n'est

donc pas terminée au bout de 90 min . Toutefois, la valeur de l'absorbance restant égale à $0,79$ depuis la $50^{\text{ème}}$ minute on peut penser que la transformation est devenue très lente, voire infiniment lente !

Il se peut également que l'écart provienne de pertes expérimentales.