BURHAN

Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/suivi-temporel-d-une-transformation/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction	Entraînement	7

Exercice 1

Suivi par titrage du diiode : de l'équivalence au temps de demi-réaction

À $t = 0$, on mélange $100\,\mathrm{mL}$ d'eau oxygénée à $2{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $100\,\mathrm{mL}$ d'iodure de potassium à $0{,}250\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, acidifiés par un excès d'acide sulfurique. La transformation, totale, a pour équation :

$$\mathrm{H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}}$$

À chaque instant t du tableau, on prélève $V_0 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ du mélange, on le verse dans de l'eau glacée, puis on titre le diiode par les ions thiosulfate à $c = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$\mathrm{I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}}$$

Document. Volumes versés à l'équivalence.

t (min)	V_E (mL)
2	6,0
4	10,4
6	13,8
8	16,3
12	19,7
16	21,6
20	22,6
30	23,7

1.

Pourquoi verse-t-on chaque prélèvement dans de l'eau glacée ? Pourquoi faut-il noter l'instant du prélèvement avec précision ?

INDICE

Outil : le titrage dure plusieurs minutes ; la transformation, elle, continue.

CORRIGÉ

Trempe. L'eau glacée dilue et refroidit le prélèvement : la réaction y devient très lente. Le diiode titré est donc celui présent à l'instant du prélèvement.

Instant. Chaque volume équivalent est associé à un instant t : une erreur sur t déplace le point de la courbe $x(t)$.

Conclusion. La trempe fige la composition du prélèvement, et la date précise du prélèvement donne l'abscisse exacte de chaque mesure.

2.

Montrer que l'avancement, en mmol, s'écrit $x = 0{,}100\,V_E$, avec V_E en mL.

INDICE

Début : écris $n(\mathrm{I_2})$ dans le prélèvement à l'équivalence. **Ensuite :** multiplie par $\dfrac{V}{V_0}$, avec $V = 200\,\mathrm{mL}$, et utilise le tableau d'avancement.

CORRIGÉ

Équivalence. Une molécule de diiode réagit avec deux ions thiosulfate : dans le prélèvement, $n'(\mathrm{I_2}) = \dfrac{c\,V_E}{2}$.

Mélange entier. Il occupe $V = 200\,\mathrm{mL}$, soit $\dfrac{V}{V_0} = 10$ prélèvements :

$$n(\mathrm{I_2}) = 10 \times \frac{c\,V_E}{2}$$
$$n(\mathrm{I_2}) = 5\,c\,V_E$$

Avancement. Le diiode, absent au départ, a pour quantité x d'après le tableau d'avancement. Avec c en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et V_E en mL, $c\,V_E$ est en mmol :

$$x = 5 \times 2{,}00 \times 10^{-2}\,V_E$$
$$x = 0{,}100\,V_E$$

Conclusion. L'avancement vaut $x = 0{,}100\,V_E$, en mmol quand V_E est en mL.

3.

Dresser le tableau d'avancement de la transformation et calculer l'avancement maximal. Calculer ensuite x à chaque instant du document.

INDICE

Outil : $n = c\,V$ pour les quantités initiales ; le plus petit avancement qui annule un réactif est $x_{\max}$.

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{H_2O_2}) = 2{,}40 \times 10^{-2} \times 0{,}100 = 2{,}40\,\mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{I^-}) = 0{,}250 \times 0{,}100 = 25{,}0\,\mathrm{mmol}$.

Tableau d'avancement (en mmol, ions oxonium en excès) :

État	$\mathrm{H_2O_2}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{I_2}$
initial	$2{,}40$	$25{,}0$	0
à x	$2{,}40 - x$	$25{,}0 - 2x$	x
final	0	$20{,}2$	$2{,}40$

Avancement maximal. $2{,}40 - x = 0$ donne $2{,}40\,\mathrm{mmol}$; $25{,}0 - 2x = 0$ donne $12{,}5\,\mathrm{mmol}$. Donc $x_{\max} = 2{,}40\,\mathrm{mmol}$: l'eau oxygénée est limitante.

Valeurs de x. Avec $x = 0{,}100\,V_E$:

t **(min)**	x **(mmol)**
2	$0{,}60$
4	$1{,}04$
6	$1{,}38$
8	$1{,}63$
12	$1{,}97$
16	$2{,}16$
20	$2{,}26$
30	$2{,}37$

Conclusion. $x_{\max} = 2{,}40\,\mathrm{mmol}$, et l'avancement passe de $0{,}60\,\mathrm{mmol}$ à $2\,\mathrm{min}$ à $2{,}37\,\mathrm{mmol}$ à $30\,\mathrm{min}$.

4.

Quel volume équivalent obtiendrait-on en fin de transformation ? La transformation est-elle achevée à $t = 30\,\text{min}$?

INDICE

Outil : la relation de la question 2 avec $x = x_{\max}$.

CORRIGÉ

Volume final attendu. $V_{E,f} = \dfrac{x_{\max}}{0{,}100} = \dfrac{2{,}40}{0{,}100} = 24{,}0\,\text{mL}$.

Comparaison. À $30\,\text{min}$, $V_E = 23{,}7\,\text{mL}$: l'avancement atteint $2{,}37\,\text{mmol}$, environ $99\,\%$ de $x_{\max}$.

Conclusion. Un volume de $24{,}0\,\text{mL}$ marquerait la fin ; à $30\,\text{min}$, la transformation est presque achevée, sans l'être tout à fait.

5.

Encadrer le temps de demi-réaction à l'aide des mesures.

INDICE

Outil : la définition, $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$, avec $x_f = x_{\max}$; repère les deux mesures qui encadrent cette valeur.

CORRIGÉ

Valeur visée. La transformation est totale : $\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{2{,}40}{2} = 1{,}20\,\text{mmol}$.

Encadrement. $x = 1{,}04\,\text{mmol}$ à $4\,\text{min}$ et $x = 1{,}38\,\text{mmol}$ à $6\,\text{min}$: la valeur $1{,}20\,\text{mmol}$ est atteinte entre ces deux instants.

Conclusion. Le temps de demi-réaction vérifie $4\,\text{min} < t_{1/2} < 6\,\text{min}$.

Exercice 2

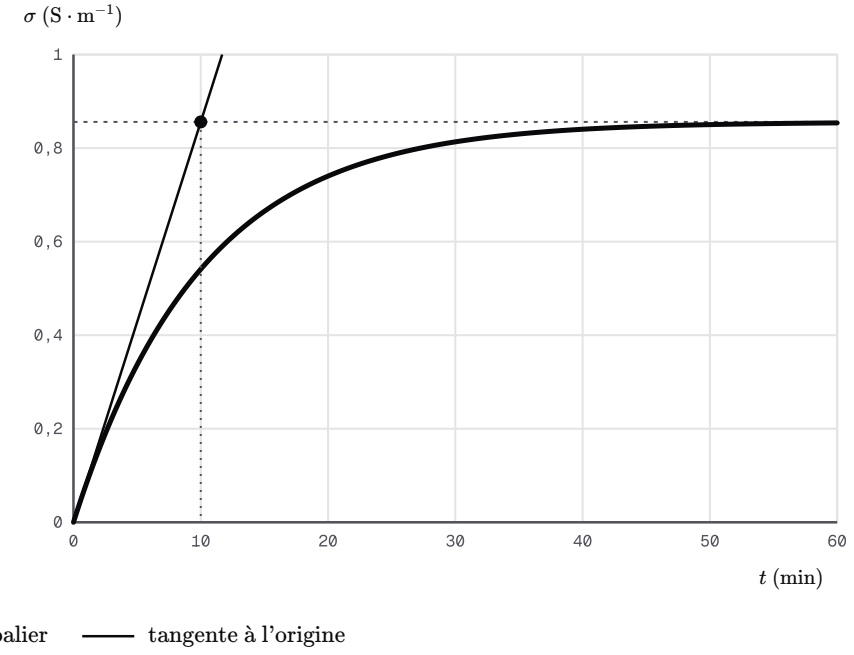
Hydrolyse suivie par conductimétrie : avancement et vitesse initiale

On note RBr le 2-bromo-2-méthylpropane. À $t = 0$, on en introduit $4{,}00\ \mathrm{mmol}$ dans un mélange d'eau et d'acétone ; le volume reste égal à $V = 200\ \mathrm{mL}$ et la température est maintenue à $25\ ^\circ\mathrm{C}$. L'hydrolyse, totale, a pour équation :

$$\mathrm{RBr} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{ROH} + \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{Br^-}$$

La conductivité initiale est négligeable. Conductivités molaires ioniques : $\lambda_1 = 35{,}0\ \mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ pour $\mathrm{H_3O^+}$ et $\lambda_2 = 7{,}81\ \mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ pour $\mathrm{Br^-}$.

Document. Conductivité σ mesurée au cours du temps : courbe et tangente à l'origine, qui coupe le palier à $t \approx 10\ \mathrm{min}$. On a relevé $\sigma = 0{,}337\ \mathrm{S\cdot m^{-1}}$ à $t_1 = 5{,}0\ \mathrm{min}$ et $\sigma = 0{,}665\ \mathrm{S\cdot m^{-1}}$ à $t_2 = 15\ \mathrm{min}$.



Conductivité au cours de l'hydrolyse (courbe modélisant les mesures) et tangente à l'origine

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 0,0856 ; elle coupe la droite y = 0,856 en x ≈ 10.

1.

Dresser le tableau d'avancement et donner l'avancement final.

INDICE

Outil : l'eau est le solvant, en large excès.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (en mmol, eau en excès) :

État	RBr	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{Br^-}$
initial	$4{,}00$	0	0
à x	$4{,}00 - x$	x	x
final	0	$4{,}00$	$4{,}00$

Conclusion. Le bromoalcane est limitant ; la transformation étant totale, $x_f = x_{\max} = 4{,}00\,\mathrm{mmol}$.

2.

Montrer que la conductivité s'écrit $\sigma = \dfrac{(\lambda_1 + \lambda_2)\,x}{V}$, puis que $x = x_f\,\dfrac{\sigma}{\sigma_f}$.

INDICE

Début : les seuls ions sont $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{Br^-}$, de même quantité x. **Point délicat :** σ_0 est négligeable, la relation devient une proportionnalité.

CORRIGÉ

Concentrations. D'après le tableau, $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{Br^-}] = \dfrac{x}{V}$, le volume étant constant.

Conductivité. La relation $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ donne :

$$\sigma = \lambda_1\,\frac{x}{V} + \lambda_2\,\frac{x}{V}$$
$$\sigma = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)\,x}{V}$$

État final. $\sigma_f = \dfrac{(\lambda_1 + \lambda_2)\,x_f}{V}$. En divisant membre à membre, $\dfrac{\sigma}{\sigma_f} = \dfrac{x}{x_f}$.

Conclusion. σ est proportionnelle à x, et $x = x_f\,\dfrac{\sigma}{\sigma_f}$.

3.

Calculer la conductivité finale attendue et la comparer au palier de la courbe.

INDICE

Outil : la relation de la question 2 avec $x = x_f$. **Point délicat :** concentration en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ et λ en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$.

CORRIGÉ

Unités. $\lambda_1 + \lambda_2 = 42{,}81\,\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 4{,}281 \times 10^{-2}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$. Et $\dfrac{x_f}{V} = \dfrac{4{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}}{2{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^3}} = 20{,}0\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Conductivité finale.

$$\begin{aligned} \sigma_f &= 4{,}281 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 20{,}0 \\ \sigma_f &= 0{,}856\,\mathrm{S \cdot m^{-1}} \end{aligned}$$

Conclusion. La valeur attendue, $0{,}856\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, est celle du palier de la courbe : l'hydrolyse est bien totale.

4.

Calculer l'avancement aux instants t_1 et t_2.

INDICE

Outil : $x = x_f\,\dfrac{\sigma}{\sigma_f}$, les deux conductivités dans la même unité.

CORRIGÉ

À t_1.

$$\begin{aligned} x_1 &= 4{,}00 \times \frac{0{,}337}{0{,}856} \\ x_1 &= 1{,}57\,\mathrm{mmol} \end{aligned}$$

À t_2.

$$\begin{aligned} x_2 &= 4{,}00 \times \frac{0{,}665}{0{,}856} \\ x_2 &= 3{,}11\,\mathrm{mmol} \end{aligned}$$

Conclusion. L'avancement vaut $1{,}57\,\mathrm{mmol}$ à $5{,}0\,\mathrm{min}$ et $3{,}11\,\mathrm{mmol}$ à $15\,\mathrm{min}$.

5.

Déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction.

INDICE

Début : la pente de la tangente à l'origine de $\sigma(t)$ se lit avec le palier et $t \approx 10\,\text{min}$. **Ensuite :** $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{x_f}{\sigma_f}\,\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}$, puis divise par V.

CORRIGÉ

Pente de la tangente. Elle passe par l'origine et par $(10\,\text{min};\, 0{,}856\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$: sa pente vaut environ $0{,}0856\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Avancement. x est proportionnel à σ, de coefficient $\dfrac{x_f}{\sigma_f}$:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &\approx \frac{4{,}00}{0{,}856}\\ &\quad\times 0{,}0856\\ \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &\approx 0{,}40\end{aligned}$$

soit $0{,}40\,\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$.

Vitesse volumique. $v_0 \approx \dfrac{0{,}40}{0{,}200} = 2{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conclusion. La vitesse volumique initiale vaut environ $2{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Exercice 3

Volume de dihydrogène recueilli : avancement et temps de demi-réaction

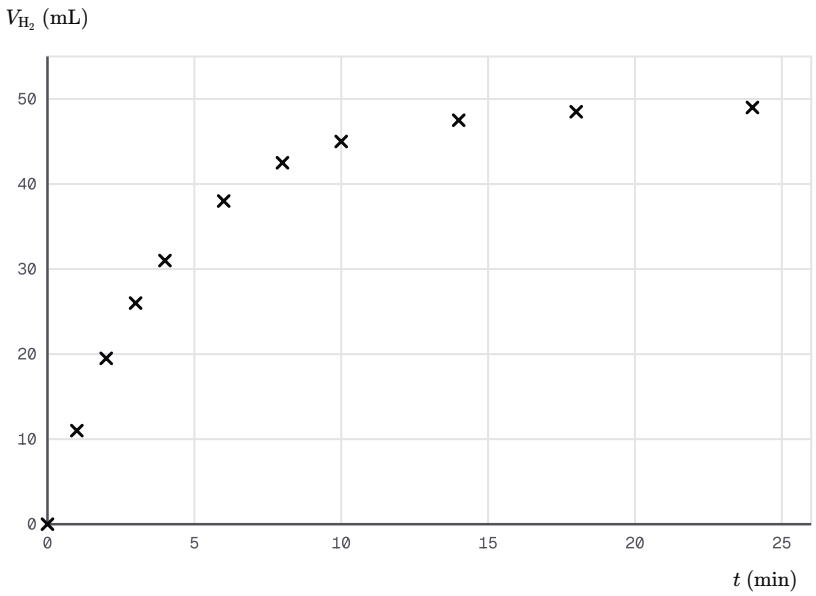
On verse $75{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique, de concentration en ions oxonium $0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sur $0{,}131\,\mathrm{g}$ de grenaille de zinc :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}}$$

Le dihydrogène est recueilli dans une éprouvette graduée retournée sur une cuve à eau, à pression constante. Dans ces conditions, $V_m = 24{,}5\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$. Donnée : $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Document. Volume de dihydrogène recueilli.

t (min)	$V_{\mathrm{H_2}}$ (mL)
0	0
1	11,0
2	19,5
3	26,0
4	31,0
6	38,0
8	42,5
10	45,0
14	47,5
18	48,5
24	49,0



× V_{H_2} mesuré

Volume de dihydrogène mesuré au cours du temps (points de mesure)

1.

Dresser le tableau d'avancement et montrer que l'avancement s'écrit $x = \dfrac{V_{\mathrm{H_2}}}{V_m}$.

INDICE

Début : $n_0(\mathrm{Zn}) = \dfrac{m}{M}$ et $n_0(\mathrm{H_3O^+}) = c\,V$. **Ensuite :** relie $n(\mathrm{H_2})$ au volume recueilli.

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{Zn}) = \dfrac{0{,}131}{65{,}4} = 2{,}00\,\mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{H_3O^+}) = 0{,}200 \times 75{,}0 = 15{,}0\,\mathrm{mmol}$.

Tableau d'avancement (en mmol, eau en excès) :

État	Zn	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{H_2}$
initial	$2{,}00$	$15{,}0$	0
à x	$2{,}00 - x$	$15{,}0 - 2x$	x

Relation. D'après le tableau, $n(\mathrm{H_2}) = x$. À pression constante, $V_{\mathrm{H_2}} = n(\mathrm{H_2})\,V_m$.

Conclusion. L'avancement vaut $x = \dfrac{V_{\mathrm{H_2}}}{V_m}$: c'est la relation entre le volume de gaz recueilli et l'avancement, avec $b = 1$.

2.

Calculer l'avancement maximal et le volume de dihydrogène attendu en fin de transformation. Comparer aux mesures.

INDICE

Outil : annule chaque quantité de réactif du tableau ; puis $V = x_{\max}\, V_m$.

CORRIGÉ

Avancement maximal. $2{,}00 - x = 0$ donne $2{,}00\,\text{mmol}$; $15{,}0 - 2x = 0$ donne $7{,}50\,\text{mmol}$. Donc $x_{\max} = 2{,}00\,\text{mmol}$: le zinc est limitant.

Volume final.

$$\begin{aligned} V_f &= x_{\max}\, V_m \\ V_f &= 2{,}00 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 24{,}5 \\ V_f &= 4{,}90 \times 10^{-2}\,\text{L} \end{aligned}$$

Conclusion. On attend $49{,}0\,\text{mL}$ de dihydrogène : c'est le volume mesuré à $24\,\text{min}$, la transformation est alors achevée.

3.

Calculer l'avancement et la quantité de zinc restante à $t = 4\,\text{min}$.

INDICE

Outil : la relation de la question 1, avec V_{H_2} en litres ; puis la ligne « à x » du tableau.

CORRIGÉ

Avancement. À $4\,\text{min}$, $V_{\text{H}_2} = 31{,}0\,\text{mL} = 3{,}10 \times 10^{-2}\,\text{L}$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{3{,}10 \times 10^{-2}}{24{,}5} \\ x &= 1{,}27 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Zinc restant. $2{,}00 - 1{,}27 = 0{,}73\,\text{mmol}$.

Conclusion. À $4\,\text{min}$, $x = 1{,}27\,\text{mmol}$ et il reste $0{,}73\,\text{mmol}$ de zinc.

4.

Donner un encadrement du temps de demi-réaction tiré du document.

INDICE

Outil : à $t_{1/2}$, le volume recueilli vaut la moitié du volume final.

CORRIGÉ

Volume visé. $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$ correspond à $\dfrac{49{,}0}{2} = 24{,}5\,\text{mL}$.

Encadrement. On mesure $19{,}5\,\text{mL}$ à $2\,\text{min}$ et $26{,}0\,\text{mL}$ à $3\,\text{min}$.

Conclusion. Le temps de demi-réaction vérifie $2\,\text{min} < t_{1/2} < 3\,\text{min}$, plus près de $3\,\text{min}$.

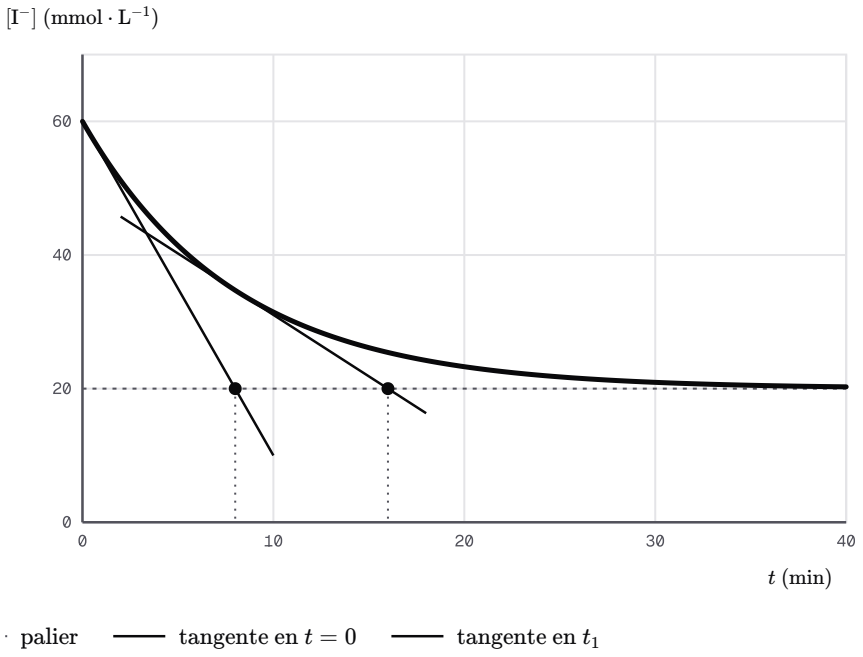
Exercice 4

Concentration des ions iodure et vitesse volumique à deux instants

On mélange de l'eau oxygénée et des ions iodure en milieu acide, à volume constant $V = 160\,\mathrm{mL}$. Le mélange contient au départ $3{,}2\,\mathrm{mmol}$ d'eau oxygénée et $9{,}6\,\mathrm{mmol}$ d'ions iodure ; les ions oxonium sont en excès.

$$\mathrm{H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}}$$

Document. Concentration des ions iodure au cours du temps et tangentes aux instants 0 et $t_1 = 8\,\mathrm{min}$. On lit : la première tangente passe par $(0\,;60\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}})$ et $(8{,}0\,\mathrm{min}\,;20\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}})$; la seconde par $(8{,}0\,\mathrm{min}\,;34{,}7\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}})$ et $(16{,}0\,\mathrm{min}\,;20\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}})$.



Concentration des ions iodure (courbe modélisant les mesures) et tangentes à deux instants

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ −5 ; elle coupe la droite y = 20 en x ≈ 8.

Tangente calculée en x = 8 : coefficient directeur ≈ −1,8394 ; elle coupe la droite y = 20 en x ≈ 16.

1.

Montrer que la vitesse volumique s'écrit $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t}$.

INDICE

Début : d'après le tableau d'avancement, $n(\mathrm{I}^-) = n_0 - 2x$. **Ensuite :** divise par V constant, puis dérive par rapport au temps.

CORRIGÉ

Concentration. Le tableau d'avancement donne $n(\mathrm{I}^-) = n_0(\mathrm{I}^-) - 2x$. Le volume est constant :

$$[\mathrm{I}^-] = \frac{n_0(\mathrm{I}^-)}{V} - \frac{2x}{V}$$

Dérivée. $n_0(\mathrm{I}^-)$ et V sont constants :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t} = -\frac{2}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$
$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t} = -2\,v$$

Conclusion. D'après la définition de la vitesse volumique, $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t}$.

2.

Déterminer la vitesse volumique à l'instant initial.

INDICE

Outil : la pente de la première tangente, puis la relation de la question 1.

CORRIGÉ

Pente. Entre les deux points lus :

$$\text{pente} \approx \frac{20 - 60}{8{,}0 - 0}$$
$$\text{pente} \approx -5{,}0$$

en $\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

Vitesse. $v_0 \approx -\dfrac{1}{2} \times (-5{,}0) = 2{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

Conclusion. À l'instant initial, la vitesse volumique vaut environ $2{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

3.

Déterminer la vitesse volumique à l'instant t_1.

INDICE

Outil : la même méthode avec la seconde tangente.

CORRIGÉ

Pente.

$$\text{pente} \approx \frac{20 - 34{,}7}{16{,}0 - 8{,}0}$$
$$\text{pente} \approx -1{,}84$$

en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Vitesse. $v(t_1) \approx -\dfrac{1}{2} \times (-1{,}84) = 0{,}92\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Conclusion. À $t_1 = 8\,\text{min}$, la vitesse volumique vaut environ $0{,}92\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.

Comment la vitesse évolue-t-elle ? Interpréter cette évolution à l'échelle microscopique.

INDICE

Outil : compare les deux valeurs, puis relie la concentration des réactifs au nombre de chocs efficaces.

CORRIGÉ

Évolution. La vitesse passe d'environ $2{,}5$ à $0{,}92\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$: elle diminue au cours du temps.

Interprétation. Les réactifs se consomment : leurs entités deviennent moins nombreuses dans chaque litre. Leurs rencontres, donc les chocs efficaces, se raréfient.

Conclusion. La vitesse diminue parce que la baisse des concentrations des réactifs réduit le nombre de chocs efficaces par seconde.

5.

Vérifier, à l'aide du tableau d'avancement, la valeur du palier de la courbe.

INDICE

Outil : l'eau oxygénée est-elle limitante ? Calcule $n(\mathrm{I^-})$ à l'état final, puis divise par V.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (en mmol, ions oxonium en excès) :

État	$\mathrm{H_2O_2}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{I_2}$
initial	$3{,}2$	$9{,}6$	0
à x	$3{,}2 - x$	$9{,}6 - 2x$	x
final	0	$3{,}2$	$3{,}2$

Avancement maximal. $3{,}2 - x = 0$ donne $3{,}2\,\mathrm{mmol}$; $9{,}6 - 2x = 0$ donne $4{,}8\,\mathrm{mmol}$: $x_{\max} = 3{,}2\,\mathrm{mmol}$.

Concentration finale. $[\mathrm{I^-}]_f = \dfrac{3{,}2\,\mathrm{mmol}}{0{,}160\,\mathrm{L}} = 20\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$.

Conclusion. Le palier à $20\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ est celui que prévoit le tableau : l'eau oxygénée, limitante, a disparu.

Exercice 5

Fer et acide sulfurique : concentration, température et protocole

On fait réagir, dans trois flacons, la même masse de poudre de fer avec $120\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique ; le fer est toujours le réactif limitant :

$$\mathrm{Fe_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}}$$

On suit le volume de dihydrogène dégagé et on en déduit le temps de demi-réaction.

Document. Conditions et résultats des trois expériences.

Expérience	$[\mathrm{H_3O^+}]_0$ ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	θ (°C)	$t_{1/2}$ (min)
1	$0{,}50$	25	12
2	$1{,}0$	25	$5{,}5$
3	$0{,}50$	45	$4{,}0$

1.

Comparer les expériences 1 et 2. Quel facteur cinétique ces deux expériences mettent-elles en évidence ?

INDICE

Outil : repère ce qui change et ce qui reste identique entre les deux lignes du tableau.

CORRIGÉ

Un seul écart. La température vaut $25\,^\circ\mathrm{C}$ dans les deux cas ; seule la concentration initiale en ions oxonium double.

Comparaison. $t_{1/2}$ passe de 12 à $5{,}5\,\mathrm{min}$: la transformation 2 est plus rapide.

Conclusion. Les expériences 1 et 2 montrent l'effet de la concentration d'un réactif : plus elle est grande, plus la transformation est rapide.

2.

Comparer de même les expériences 1 et 3.

INDICE

Outil : la même démarche, avec les lignes 1 et 3.

CORRIGÉ

Un seul écart. La concentration en ions oxonium vaut $0{,}50\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ dans les deux cas ; seule la température passe de 25 à $45\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Comparaison. $t_{1/2}$ passe de 12 à $4{,}0\,\mathrm{min}$.

Conclusion. Les expériences 1 et 3 montrent l'effet de la température : à composition égale, la transformation est plus rapide à chaud.

3.

Un élève compare les expériences 2 et 3 et conclut que la température agit davantage que la concentration. Discuter ce raisonnement.

INDICE

Outil : compte les facteurs qui diffèrent entre les lignes 2 et 3.

CORRIGÉ

Deux écarts. De l'expérience 2 à l'expérience 3, la concentration diminue et la température augmente : deux facteurs changent à la fois.

Portée. Le résultat dépend en outre des valeurs choisies : un autre écart de température donnerait un autre classement.

Conclusion. Le raisonnement n'est pas valable : pour conclure sur un facteur, les deux expériences ne doivent différer que par ce facteur.

4.

Interpréter les résultats des questions 1 et 2 par les chocs efficaces.

INDICE

Outil : pour chaque facteur, dis ce qui change à l'échelle des entités.

CORRIGÉ

Concentration. À $1{,}0\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$, il y a deux fois plus d'ions oxonium dans chaque litre : chaque seconde, davantage d'entre eux heurtent la surface du fer.

Température. À $45\,^{\circ}\mathrm{C}$, l'agitation thermique est plus grande : les rencontres se multiplient, et davantage d'entre elles apportent l'énergie nécessaire.

Conclusion. Dans les deux cas, les chocs efficaces sont plus nombreux par unité de temps : la vitesse volumique augmente.

5.

Proposer un protocole pour étudier l'effet de la température sur cette transformation, en indiquant le matériel, les grandeurs gardées identiques et les mesures à faire.

INDICE

Début : choisis deux températures et la grandeur suivie. **Point délicat :** tout le reste doit rester identique d'un essai à l'autre.

CORRIGÉ

Matériel. Deux flacons reliés chacun à une éprouvette graduée retournée sur une cuve à eau ; deux bains thermostatés, par exemple à 20 et à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$; un chronomètre.

Grandeurs identiques. Même masse de poudre de fer, même volume et même concentration d'acide.

Mise en température. On place l'acide et le flacon dans le bain avant le mélange, pour démarrer à la température voulue.

Mesures. On verse l'acide sur le fer et on relève le volume de dihydrogène à intervalles réguliers. On trace les deux courbes, puis on compare les pentes à l'origine et les $t_{1/2}$.

Conclusion. Le protocole ne change que la température : l'écart entre les deux courbes mesure alors son seul effet.

Exercice 6

Fer dans l'acide en flacon fermé : pression et vitesse initiale

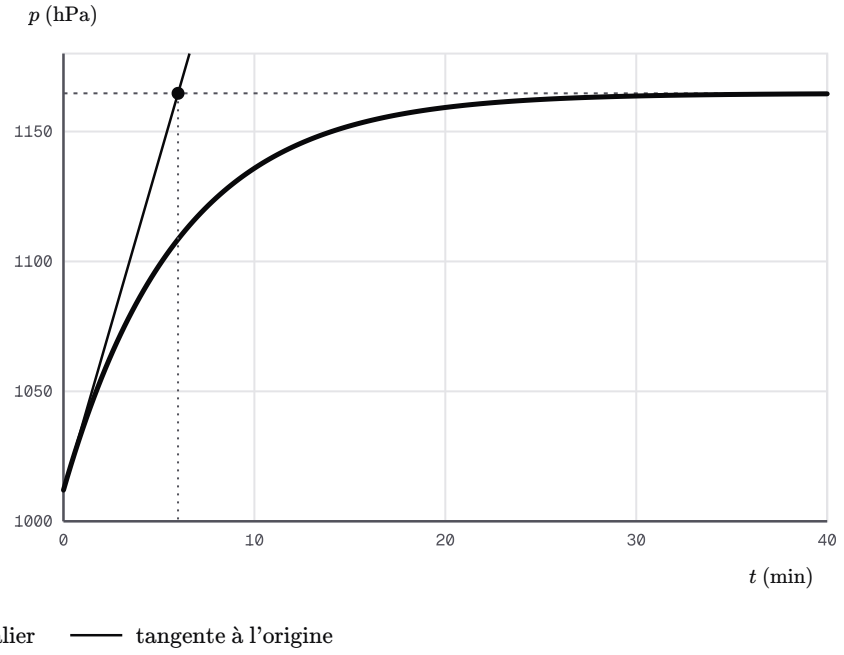
On place $0{,}140\,\mathrm{g}$ de poudre de fer dans un ballon bouché, muni d'un manomètre électronique, et on y ajoute $125\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique, de concentration en ions oxonium $0{,}800\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\mathrm{Fe_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}}$$

Le gaz du flacon occupe un volume constant $V = 400\,\mathrm{mL}$, à $20\,^\circ\mathrm{C}$; la pression initiale vaut $p_0 = 1012\,\mathrm{hPa}$. Les gaz sont supposés parfaits et le dihydrogène ne se dissout pas.

Données : $R = 8{,}31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$; $M(\mathrm{Fe}) = 55{,}8\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Document. Pression mesurée au cours du temps et tangente à l'origine. On lit le palier $p_f \approx 1165\,\mathrm{hPa}$; la tangente à l'origine coupe ce palier à $t \approx 6{,}0\,\mathrm{min}$.



Pression dans le flacon (courbe modélisant les mesures) et tangente à l'origine

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 25,45 ; elle coupe la droite y = 1164,7 en x ≈ 6.

1.

Dresser le tableau d'avancement et calculer l'avancement maximal.

INDICE

Outil : $n = \dfrac{m}{M}$ pour le fer, $n = c\,V$ pour les ions oxonium.

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{Fe}) = \dfrac{0{,}140}{55{,}8} = 2{,}51\,\mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{H_3O^+}) = 0{,}800 \times 0{,}125 = 100\,\mathrm{mmol}$.

Tableau d'avancement (en mmol, eau en excès) :

État	Fe	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{H_2}$
initial	$2{,}51$	100	0
à x	$2{,}51 - x$	$100 - 2x$	x
final	0	$95{,}0$	$2{,}51$

Conclusion. $2{,}51 - x = 0$ donne la plus petite valeur : le fer est limitant et $x_{\max} = 2{,}51\,\mathrm{mmol}$.

2.

Montrer que l'avancement s'écrit $x = \dfrac{(p - p_0)\,V}{R\,T}$.

INDICE

Début : écris l'équation d'état du gaz parfait pour l'air seul, à $t = 0$. **Ensuite :** écris-la à l'instant t pour l'air et le dihydrogène, puis fais la différence.

CORRIGÉ

Instant initial. Le flacon ne contient que de l'air : $p_0\,V = n_{\mathrm{air}}\,R\,T$.

Instant t. Il s'y ajoute $n(\mathrm{H_2}) = x$, d'après le tableau :

$$p\,V = (n_{\mathrm{air}} + x)\,R\,T$$

Différence. V et T sont constants : $(p - p_0)\,V = x\,R\,T$.

Conclusion. L'avancement vaut $x = \dfrac{(p - p_0)\,V}{R\,T}$.

3.

Calculer la pression finale attendue et la comparer au palier du document.

INDICE

Outil : la relation de la question 2 avec $x = x_{\max}$; T en kelvins, V en mètres cubes.

CORRIGÉ

Unités. $T = 20 + 273 = 293\,\mathrm{K}$ et $V = 4{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^3}$.

Surpression finale. $p_f - p_0 = \dfrac{x_{\max}\,R\,T}{V}$:

$$\begin{aligned} p_f - p_0 &= 2{,}51 \times 10^{-3} \\ &\quad \times \frac{8{,}31 \times 293}{4{,}00 \times 10^{-4}} \\ p_f - p_0 &= 1{,}53 \times 10^{4}\,\mathrm{Pa} \end{aligned}$$

Pression finale. $p_f = 1012 + 153 = 1165\,\mathrm{hPa}$.

Conclusion. La pression finale attendue, $1165\,\mathrm{hPa}$, est celle du palier : toute la quantité de fer a réagi.

4.

Déterminer la pente de la tangente à l'origine, puis la valeur de $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ à l'instant initial.

INDICE

Début : la tangente passe par $(0 ; p_0)$ et coupe le palier à $t \approx 6{,}0\,\mathrm{min}$. **Ensuite :** dérive la relation de la question 2.

CORRIGÉ

Pente. $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \approx \dfrac{1165 - 1012}{6{,}0} \approx 25{,}5\,\mathrm{hPa \cdot min^{-1}}$, soit $2{,}55 \times 10^{3}\,\mathrm{Pa \cdot min^{-1}}$.

Dérivée de l'avancement. V, R et T sont constants : $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{V}{R\,T}\,\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$.

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &\approx \frac{4{,}00 \times 10^{-4}}{8{,}31 \times 293} \\ &\quad \times 2{,}55 \times 10^{3} \\ \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &\approx 4{,}19 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Conclusion. À l'instant initial, l'avancement croît d'environ $4{,}2 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot min^{-1}}$.

5.

En déduire la vitesse volumique initiale. Quel volume faut-il utiliser ?

INDICE

Point délicat : la réaction se déroule dans la solution, pas dans le gaz du flacon.

CORRIGÉ

Volume. La vitesse volumique se rapporte au mélange réactionnel, la solution de $0{,}125\,\mathrm{L}$, et non au gaz de $400\,\mathrm{mL}$.

Vitesse. $v_0 \approx \dfrac{4{,}19\times10^{-4}}{0{,}125} \approx 3{,}4\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$.

Conclusion. La vitesse volumique initiale vaut environ $3{,}4\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$, calculée avec le volume de la solution.

Exercice 7

Choisir une méthode de suivi selon les espèces et la durée

Trois transformations totales doivent être suivies au laboratoire :

- **(a)** l'hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane dans un mélange riche en eau (peu d'acétone), qui forme des ions oxonium et bromure, avec $t_{1/2} \approx 40\,\text{s}$ à $30\,^\circ\text{C}$;
- **(b)** l'attaque du carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique, qui dégage du dioxyde de carbone, avec $t_{1/2} \approx 90\,\text{s}$;
- **(c)** l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée en milieu acide, qui forme du diiode, avec $t_{1/2} \approx 25\,\text{min}$.

Dans un suivi par titrage, chaque prélèvement avec sa trempe demande environ une minute à l'opérateur, et l'on veut une dizaine de points.

1.

Pour la transformation (a), quelle grandeur physique peut-on suivre ? Justifier.

INDICE

Outil : cherche une grandeur qui varie avec la quantité d'ions en solution.

CORRIGÉ

Ions formés. L'hydrolyse forme des ions dans un solvant qui n'en contient presque pas : la conductivité de la solution augmente avec l'avancement.

Conclusion. On suit la transformation (a) par conductimétrie : la conductivité σ, ou la conductance G, est une fonction affine de x.

2.

Pourquoi un suivi par titrage de prélèvements ne convient-il pas pour la transformation (a) ?

INDICE

Outil : compte les prélèvements possibles pendant le temps de demi-réaction.

CORRIGÉ

Cadence. La trempe fige chaque prélèvement, mais un prélèvement par minute ne donne pas même un point pendant $t_{1/2} \approx 40\,\text{s}$. Le premier prélèvement après le mélange arriverait déjà au-delà de $t_{1/2}$.

Méthode physique. Le conductimètre donne une mesure en quelques secondes, sans prélever.

Conclusion. La cadence des prélèvements est trop lente devant $t_{1/2}$: seule une mesure physique en continu convient pour (a).

3.

Proposer deux méthodes de suivi pour la transformation (b), en précisant la condition de chacune.

INDICE

Outil : un gaz se forme ; pense à la relation entre la quantité de gaz formé et l'avancement.

CORRIGÉ

À volume constant. Dans un flacon fermé relié à un capteur, on mesure la pression p ; la surpression $p - p_0$ est proportionnelle à x, à température constante.

À pression constante. On recueille le gaz dans une éprouvette graduée retournée sur une cuve à eau ; son volume est proportionnel à x.

Conclusion. La transformation (b) se suit par la pression dans un récipient fermé, ou par le volume de gaz recueilli à pression constante ; les deux mesures sont rapides devant $90\,\mathrm{s}$.

4.

La transformation (c) peut-elle être suivie par titrage du diiode ? Préciser le rôle de la trempe et l'intérêt d'une température constante.

INDICE

Début : compte encore les prélèvements possibles avant $t_{1/2}$. **Ensuite :** relie la température à la vitesse.

CORRIGÉ

Cadence. Une minute par prélèvement reste petite devant $t_{1/2} \approx 25\,\mathrm{min}$: plus de vingt points avant $t_{1/2}$, le titrage convient.

Trempe. Le prélèvement versé dans l'eau glacée cesse presque de réagir : le diiode titré est celui de l'instant du prélèvement.

Température. La vitesse dépend de la température : un bain thermostaté évite qu'elle varie pendant le suivi.

Conclusion. Oui : le titrage du diiode convient à (c), à condition de tremper chaque prélèvement et de garder le mélange à température constante.