BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Corrigé détaillé 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.

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.

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 $x_{\max}$.

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 $x = x_{\max}$.

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.

Exercice 2

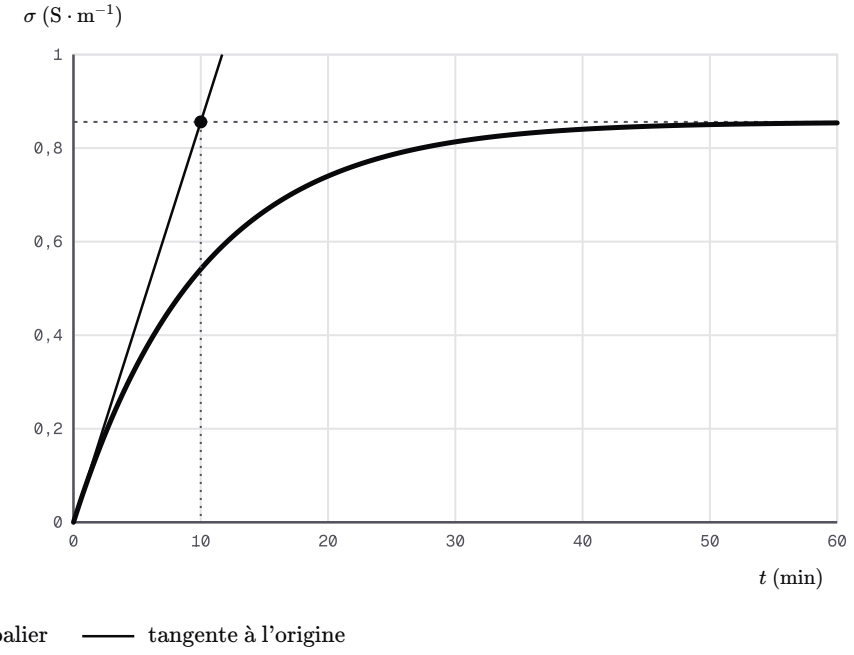
Hydrolyse suivie par conductimétrie : avancement et vitesse initiale

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.

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.

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 $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$.

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.

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 $t \approx 10\,\mathrm{min}$. **Ensuite :** $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{x_f}{\sigma_f}\,\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}$, puis divise par V.

Exercice 3

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

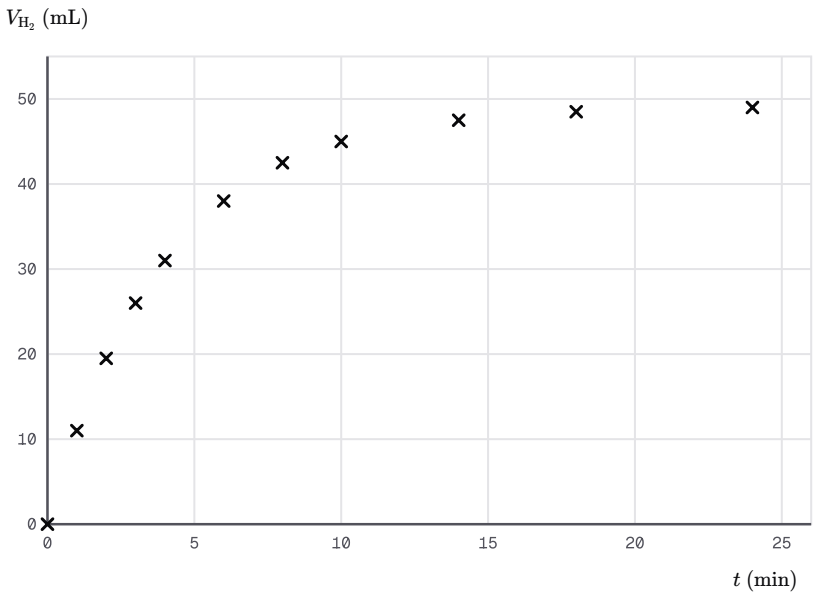
On verse $75{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique, de concentration en ions oxonium $0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sur $0{,}131\,\mathrm{g}$ de grenaille de zinc :

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

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.

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 $V = x_{\max}\,V_m$.

3.

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

INDICE

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

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.

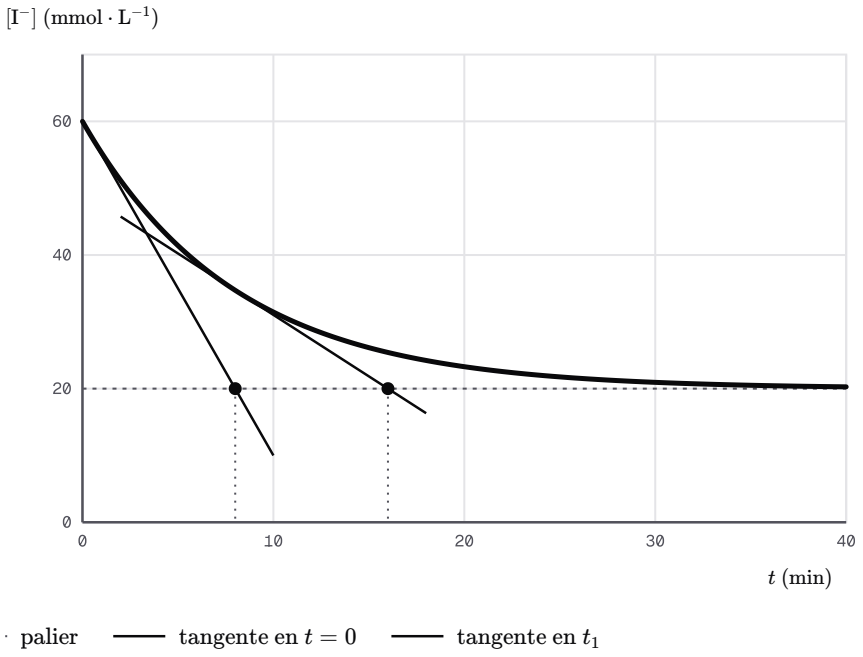
Exercice 4

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.

2.

Déterminer la vitesse volumique à l'instant initial.

INDICE

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

3.

Déterminer la vitesse volumique à l'instant t_1.

INDICE

Outil : la même méthode avec la seconde tangente.

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.

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.

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.

2.

Comparer de même les expériences 1 et 3.

INDICE

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

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.

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.

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.

Exercice 6

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

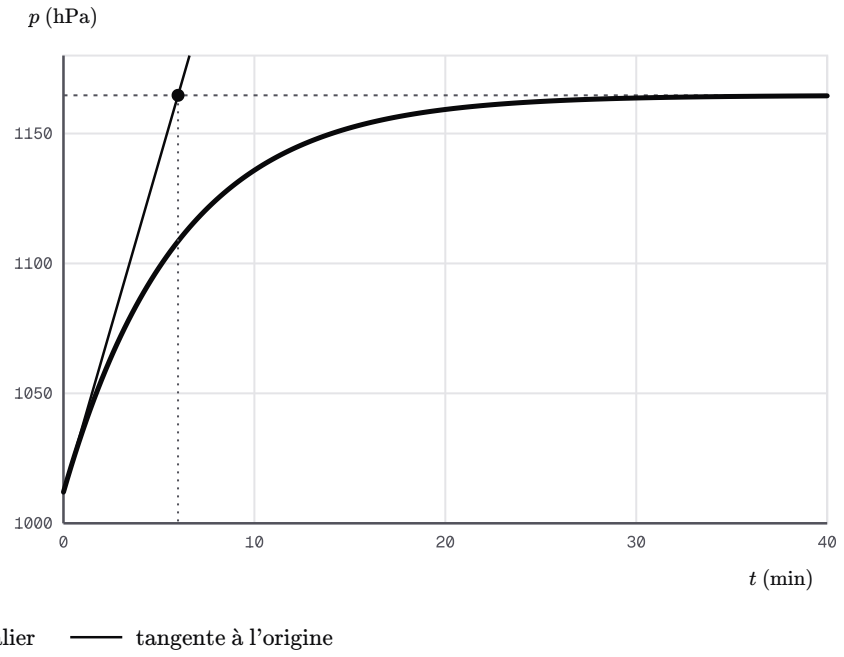
On place $0{,}140\,\mathrm{g}$ de poudre de fer dans un ballon bouché, muni d'un manomètre électronique, et on y ajoute $125\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique, de concentration en ions oxonium $0{,}800\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.