BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction	Niveau examen	5

Exercice 1 6 pts

Eau oxygénée et ions iodure : titrage, vitesse et demi-réaction

Niveau examen. Un laboratoire étudie la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure, en milieu acide.

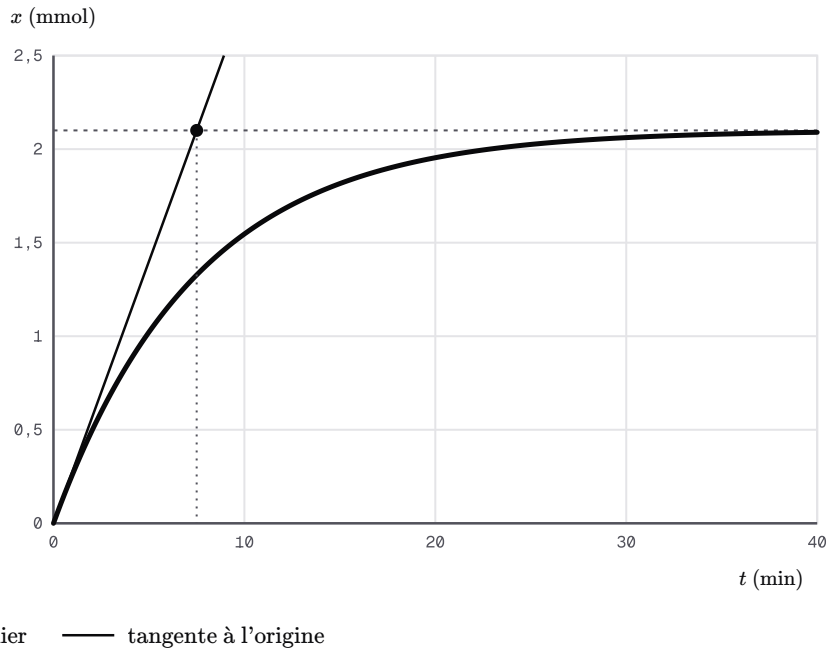
À $t = 0$, on mélange $V_1 = 60{,}0\,\text{mL}$ d'eau oxygénée à $c_1 = 3{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 90{,}0\,\text{mL}$ d'iodure de potassium à $c_2 = 0{,}120\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec un excès d'acide sulfurique de volume négligeable. La transformation, totale, a pour équation :

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

Le diiode est titré par les ions thiosulfate, en présence d'empois d'amidon :

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

Document. Courbe de l'avancement x en fonction du temps, obtenue par une série de titrages, et sa tangente à l'origine. Cette tangente coupe le palier à $t \approx 7{,}5\,\text{min}$.



Avancement de l'oxydation des ions iodure (courbe modélisant les mesures) et tangente à l'origine

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 0,28 ; elle coupe la droite y = 2,1 en x ≈ 7,5.

A.1. 0,5 pts

Partie A : titrage d'un prélèvement.

Dresser le tableau d'avancement de la transformation et déterminer l'avancement maximal.

INDICE

Outil : $n = c\,V$ pour chaque réactif ; la plus petite valeur de x qui annule un réactif est $x_{\max}$.

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{H_2O_2}) = 3{,}50 \times 10^{-2} \times 0{,}0600 = 2{,}10\,\mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{I^-}) = 0{,}120 \times 0{,}0900 = 10{,}8\,\mathrm{mmol}$.

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

État	$\mathrm{H_2O_2}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{I_2}$
initial	$2{,}10$	$10{,}8$	0
à x	$2{,}10 - x$	$10{,}8 - 2x$	x
final	0	$6{,}60$	$2{,}10$

Conclusion. $2{,}10 - x = 0$ donne $2{,}10\,\mathrm{mmol}$ et $10{,}8 - 2x = 0$ donne $5{,}40\,\mathrm{mmol}$: l'eau oxygénée est limitante, $x_{\max} = 2{,}10\,\mathrm{mmol}$.

A.2. 1,25 pts

À $t = 9\,\mathrm{min}$, le prélèvement de $V_0 = 25{,}0\,\mathrm{mL}$ est versé dans de l'eau glacée. Indiquer la verrerie pour le prélever avec précision, le contenu de la burette et de l'erlenmeyer, et le signe qui repère l'équivalence.

INDICE

Outil : un volume précis se prélève avec une verrerie jaugée ; l'empois d'amidon colore en bleu une solution qui contient du diiode.

CORRIGÉ

Prélèvement. On prélève V_0 avec une pipette jaugée de $25{,}0\,\mathrm{mL}$, munie d'une propipette.

Burette et erlenmeyer. La burette contient la solution titrante de thiosulfate de sodium. L'erlenmeyer contient le prélèvement trempé et quelques gouttes d'empois d'amidon, sous agitation.

Équivalence. Tant qu'il reste du diiode, l'empois d'amidon colore la solution en bleu. À l'équivalence, le diiode a réagi en entier : la teinte bleue disparaît à la goutte près.

Conclusion. Pipette jaugée, thiosulfate dans la burette, prélèvement et empois dans l'erlenmeyer ; l'équivalence est repérée par la disparition durable de la teinte bleue.

A.3. 1 pts

Le titrage, par des ions thiosulfate à $c_3 = 2{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, demande $V_E = 19{,}6\,\text{mL}$. Montrer que l'avancement à cet instant s'écrit $x = 3\,c_3\,V_E$, puis le calculer.

INDICE

Début : à l'équivalence, $n'(\text{I}_2) = \dfrac{c_3\,V_E}{2}$ dans le prélèvement. **Ensuite :** le mélange entier vaut $\dfrac{V_1+V_2}{V_0}$ prélèvements.

CORRIGÉ

Équivalence. Deux ions thiosulfate pour une molécule de diiode : $n'(\text{I}_2) = \dfrac{c_3\,V_E}{2}$.

Mélange entier. $V = 150\,\text{mL}$, soit $\dfrac{150}{25{,}0} = 6$ prélèvements. D'après le tableau, $n(\text{I}_2) = x$:

$$x = 6 \times \frac{c_3\,V_E}{2}$$
$$x = 3\,c_3\,V_E$$

Application numérique. $V_E = 1{,}96 \times 10^{-2}\,\text{L}$:

$$x = 3 \times 2{,}50 \times 10^{-2} \times 1{,}96 \times 10^{-2}$$
$$x = 1{,}47 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

Conclusion. À $t = 9\,\text{min}$, l'avancement vaut $1{,}47\,\text{mmol}$.

A.4. 0,75 pts

En déduire la composition du mélange à $t = 9\,\text{min}$, puis la concentration du diiode à cet instant.

INDICE

Outil : la ligne « à x » du tableau ; le volume du mélange reste $V_1 + V_2$.

CORRIGÉ

Composition. Avec $x = 1{,}47\,\text{mmol}$:

- eau oxygénée : $2{,}10 - 1{,}47 = 0{,}63\,\text{mmol}$;
- ions iodure : $10{,}8 - 2{,}94 = 7{,}86\,\text{mmol}$;
- diiode : $1{,}47\,\text{mmol}$.

Concentration. $[\text{I}_2] = \dfrac{1{,}47\,\text{mmol}}{0{,}150\,\text{L}} = 9{,}80\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Conclusion. À $9\,\text{min}$, il reste $0{,}63\,\text{mmol}$ d'eau oxygénée et $7{,}86\,\text{mmol}$ d'ions iodure ; le diiode est à $9{,}80 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

B.1. 0,75 pts

Partie B : exploitation de la courbe. On admet que l'avancement final vaut $x_f = 2{,}10\,\text{mmol}$ et que le volume du mélange reste $V = 150\,\text{mL}$.

Rappeler la définition de la vitesse volumique de réaction, puis déterminer sa valeur à l'instant initial à l'aide du document.

INDICE

Outil : la tangente à l'origine passe par $(0;0)$ et par le point du palier d'abscisse $7{,}5\,\text{min}$.

CORRIGÉ

Définition. $v(t) = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, où $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est la pente de la tangente à $x(t)$ à l'instant t.

Pente à l'origine.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \approx \frac{2{,}10}{7{,}5}$$
$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \approx 0{,}28$$

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

Vitesse initiale. $v_0 \approx \dfrac{0{,}28}{0{,}150} \approx 1{,}9\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conclusion. À l'instant initial, la vitesse volumique vaut environ $1{,}9\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

B.2. 0,5 pts

Décrire l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps et l'interpréter à l'échelle microscopique.

INDICE

Outil : observe l'inclinaison des tangentes au fil de la courbe ; relie-la aux concentrations des réactifs.

CORRIGÉ

Évolution. La courbe s'aplatit : les tangentes sont de moins en moins inclinées, et la pente devient nulle sur le palier.

Interprétation. L'eau oxygénée et les ions iodure se consomment ; leurs entités se raréfient dans le mélange et les chocs efficaces deviennent moins nombreux à chaque seconde.

Conclusion. La vitesse volumique, maximale à l'instant initial, diminue au cours du temps et s'annule quand l'eau oxygénée a disparu.

B.3. 0,5 pts

Définir le temps de demi-réaction et le déterminer graphiquement.

INDICE

Outil : l'ordonnée $\dfrac{x_f}{2}$, puis l'abscisse du point de la courbe correspondant.

CORRIGÉ

Définition. $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Lecture. $\dfrac{x_f}{2} = 1{,}05\,\text{mmol}$; la courbe atteint cette ordonnée pour une abscisse proche de $5{,}2\,\text{min}$.

Conclusion. Par lecture à l'ordonnée $\dfrac{x_f}{2}$, $t_{1/2} \approx 5{,}2\,\text{min}$.

B.4. 0,75 pts

Calculer la vitesse volumique moyenne entre 0 et $t_{1/2}$. Montrer qu'elle est inférieure à la vitesse initiale et expliquer pourquoi.

INDICE

Début : la vitesse moyenne vaut $\dfrac{x(t_{1/2})}{V\,t_{1/2}}$. **Point délicat :** compare-la au résultat de la question B.1.

CORRIGÉ

Vitesse moyenne.

$$\begin{aligned} v_m &= \frac{x_f/2}{V\,t_{1/2}} \\ v_m &\approx \frac{1{,}05}{0{,}150 \times 5{,}2} \\ v_m &\approx 1{,}3 \end{aligned}$$

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

Comparaison. $1{,}3 < 1{,}9$: la vitesse moyenne est inférieure à la vitesse initiale, car la vitesse diminue pendant tout l'intervalle.

Conclusion. Entre 0 et $t_{1/2}$, $v_m \approx 1{,}3 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, moins que v_0 : la vitesse décroît dès le début.

Exercice 2 6 pts

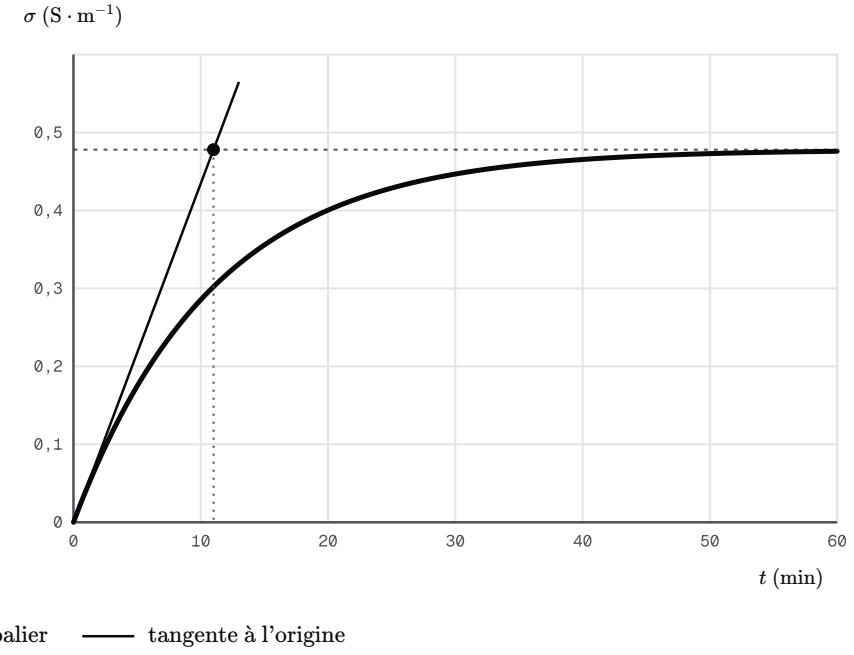
Hydrolyse d'un bromoalcane : conductivité, vitesse et température

Niveau examen. On note RBr le 2-bromo-2-méthylpropane. À $t = 0$, on en introduit $n_0 = 3{,}00\,\mathrm{mmol}$ dans un mélange d'eau et d'acétone, de volume constant $V = 240\,\mathrm{mL}$, maintenu à $18\,^\circ\mathrm{C}$. L'hydrolyse, totale, a pour équation :

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

À $18\,^\circ\mathrm{C}$, la conductivité molaire ionique des ions oxonium vaut $\lambda_1 = 31{,}5\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$; on note λ_2 celle des ions bromure. La conductivité initiale est négligeable.

Document. Conductivité σ mesurée au cours du temps, et tangente à l'origine, qui coupe le palier à $t \approx 11\,\mathrm{min}$.



Conductivité au cours de l'hydrolyse à 18 degrés Celsius (courbe modélisant les mesures)

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 0,043455 ; elle coupe la droite y = 0,478 en x ≈ 11.

A.1. `0,5 pts`

Partie A : conductivité molaire des ions bromure.

Établir le tableau d'avancement, puis exprimer les concentrations des ions oxonium et bromure en fonction de x et de V.

INDICE

Outil : l'eau, solvant, réagit sans jamais manquer ; le volume du mélange ne varie pas.

CORRIGÉ

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

État	RBr	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{Br^-}$
initial	$3{,}00$	0	0
à x	$3{,}00 - x$	x	x
final	0	$3{,}00$	$3{,}00$

Concentrations. Les deux ions sont formés en même quantité x, dans le volume constant V : $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{Br^-}] = \dfrac{x}{V}$.

Conclusion. Le bromoalcane est limitant, $x_f = x_{\max} = 3{,}00\,\mathrm{mmol}$, et chaque ion est à la concentration $\dfrac{x}{V}$.

A.2. 1,25 pts

À partir de la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$, exprimer la conductivité finale σ_f en fonction de λ_1, λ_2, x_f et V, puis montrer que $\lambda_2 = \dfrac{\sigma_f \, V}{x_f} - \lambda_1$.

INDICE

Début : à l'état final, seuls les ions oxonium et bromure conduisent le courant, chacun à la concentration $\dfrac{x_f}{V}$. **Ensuite :** isole λ_2.

CORRIGÉ

État final. D'après la question A.1, $[\mathrm{H_3O^+}]_f = [\mathrm{Br^-}]_f = \dfrac{x_f}{V}$, et ce sont les seuls ions du mélange.

Conductivité finale.

$$\sigma_f = \lambda_1 \frac{x_f}{V} + \lambda_2 \frac{x_f}{V}$$
$$\sigma_f = (\lambda_1 + \lambda_2) \frac{x_f}{V}$$

Isoler λ_2. On multiplie par $\dfrac{V}{x_f}$:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{\sigma_f \, V}{x_f}$$
$$\lambda_2 = \frac{\sigma_f \, V}{x_f} - \lambda_1$$

Conclusion. La mesure du palier σ_f donne accès à λ_2 : $\lambda_2 = \dfrac{\sigma_f \, V}{x_f} - \lambda_1$.

A.3. 0,75 pts

Le palier du document vaut $\sigma_f = 0{,}478\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$. Calculer λ_2 et la comparer à la valeur des tables, $6{,}76\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

INDICE

Outil : la relation de la question A.2. **Point délicat :** convertis x_f en moles et V en mètres cubes avant de diviser.

CORRIGÉ

Unités. $\dfrac{x_f}{V} = \dfrac{3{,}00\times10^{-3}\,\mathrm{mol}}{2{,}40\times10^{-4}\,\mathrm{m^3}} = 12{,}5\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.

Somme des conductivités molaires.

$$\lambda_1+\lambda_2 = \frac{0{,}478}{12{,}5}$$
$$\lambda_1+\lambda_2 = 3{,}82\times10^{-2}$$

en $\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$, soit $38{,}2\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Ions bromure. $\lambda_2 \approx 38{,}2 - 31{,}5 = 6{,}7\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Comparaison. La valeur trouvée rejoint celle des tables, $6{,}76\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$, aux arrondis près : le palier correspond bien à l'hydrolyse totale des $3{,}00\,\mathrm{mmol}$.

Conclusion. $\lambda_2 \approx 6{,}7\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$, en accord avec la valeur des tables.

B.1. 0,5 pts

Partie B : exploitation de la courbe. On admet que $x = x_f\,\dfrac{\sigma}{\sigma_f}$, avec $x_f = 3{,}00\,\mathrm{mmol}$ et $\sigma_f = 0{,}478\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$, le volume restant $V = 240\,\mathrm{mL}$.

Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

INDICE

Outil : $x = \dfrac{x_f}{2}$ correspond à $\sigma = \dfrac{\sigma_f}{2}$.

CORRIGÉ

Valeur visée. x est proportionnel à σ : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$ équivaut à $\sigma = \dfrac{0{,}478}{2} = 0{,}239\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$.

Lecture. La courbe atteint $0{,}239\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$ pour une abscisse proche de $7{,}6\,\mathrm{min}$.

Conclusion. Par lecture à la moitié du palier, $t_{1/2} \approx 7{,}6\,\mathrm{min}$.

B.2. 1,25 pts

Déterminer la vitesse volumique de réaction à l'instant initial.

INDICE

Début : x est proportionnel à σ : la tangente à l'origine de $x(t)$ atteint x_f au même instant que celle de $\sigma(t)$ atteint σ_f. **Ensuite :** divise sa pente par V.

CORRIGÉ

Pente de la tangente. Elle passe par l'origine et par le point du palier d'abscisse $11\,\text{min}$: $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} \approx \dfrac{\sigma_f}{11}$.

Avancement. En dérivant $x = x_f\,\dfrac{\sigma}{\sigma_f}$:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \approx \frac{x_f}{11}$$
$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \approx \frac{3{,}00}{11} \approx 0{,}27$$

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

Vitesse. $v_0 \approx \dfrac{0{,}27}{0{,}240} \approx 1{,}1\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conclusion. À l'instant initial, la vitesse volumique vaut environ $1{,}1\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

B.3. 1,25 pts

Un élève affirme que l'hydrolyse est terminée au bout de $3\,t_{1/2}$. Lire la conductivité à cet instant, en déduire l'avancement et discuter cette affirmation.

INDICE

Début : place l'abscisse $3\,t_{1/2}$ sur la courbe. **Ensuite :** convertis la conductivité lue en avancement.

CORRIGÉ

Lecture. À $3\,t_{1/2} \approx 22{,}8\,\text{min}$, la courbe donne $\sigma \approx 0{,}42\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Avancement.

$$x \approx 3{,}00 \times \frac{0{,}42}{0{,}478}$$
$$x \approx 2{,}6\,\text{mmol}$$

Discussion. C'est environ $87\,\%$ de x_f : la courbe n'a pas encore atteint son palier, car la vitesse diminue sans s'annuler tant qu'il reste du bromoalcane.

Conclusion. L'affirmation est fausse : à $3\,t_{1/2}$, il reste environ $0{,}4\,\text{mmol}$ de bromoalcane à hydrolyser.

B.4. 0,5 pts

On refait l'expérience avec le même mélange, maintenu à $28\,^{\circ}\mathrm{C}$: on trouve $t_{1/2} \approx 2{,}9\,\mathrm{min}$. Comparer les deux expériences et interpréter.

INDICE

Outil : un seul facteur a changé ; relie la température aux chocs efficaces.

CORRIGÉ

Comparaison. Seule la température change. À $28\,^{\circ}\mathrm{C}$, $t_{1/2}$ est plus court qu'à $18\,^{\circ}\mathrm{C}$: l'hydrolyse est plus rapide.

Interprétation. L'agitation thermique augmente : les rencontres entre entités se multiplient, et une plus grande part d'entre elles apporte l'énergie nécessaire.

Conclusion. L'élévation de température accroît le nombre de chocs efficaces par seconde, donc la vitesse volumique.

Exercice 3 6 pts

Carbonate de calcium et acide : pression, concentration et protocole

Niveau examen. On étudie l'attaque d'un comprimé de carbonate de calcium, de masse $m = 0{,}600\,\mathrm{g}$, par $V_A = 80{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration en ions oxonium $c_A = 0{,}125\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\mathrm{CaCO_{3(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(l)}}$$

La réaction se fait dans un erlenmeyer bouché, relié à un capteur de pression. Le gaz qu'il contient occupe un volume constant $V = 420\,\mathrm{mL}$, à $22\,^\circ\mathrm{C}$; la pression initiale vaut $p_0 = 1006\,\mathrm{hPa}$. Les gaz sont parfaits et le dioxyde de carbone ne se dissout pas.

Données : $R = 8{,}31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$; $M(\mathrm{CaCO_3}) = 100{,}1\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Document. Surpression $\Delta p = p - p_0$ mesurée au cours du temps.

t (min)	Δp (hPa)
0,5	45
1	83
2	142
3	184
4	215
6	252
8	272
12	286
20	291

A.1. 0,75 pts

Partie A : pression et avancement.

Dresser le tableau d'avancement et montrer que les ions oxonium sont le réactif limitant.

INDICE

Outil : $n = \dfrac{m}{M}$ et $n = c\,V$; annule la quantité de chaque réactif.

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{CaCO_3}) = \dfrac{0{,}600}{100{,}1} = 5{,}99\,\mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{H_3O^+}) = 0{,}125 \times 0{,}0800 = 10{,}0\,\mathrm{mmol}$.

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

État	$\mathrm{CaCO_3}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{CO_2}$
initial	$5{,}99$	$10{,}0$	0
à x	$5{,}99 - x$	$10{,}0 - 2x$	x
final	$0{,}99$	0	$5{,}00$

Avancement maximal. $5{,}99 - x = 0$ donne $5{,}99\,\mathrm{mmol}$; $10{,}0 - 2x = 0$ donne $5{,}00\,\mathrm{mmol}$.

Conclusion. $x_{\max} = 5{,}00\,\mathrm{mmol}$: les ions oxonium sont limitants, et il restera $0{,}99\,\mathrm{mmol}$ de carbonate.

A.2. 1 pts

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

INDICE

Début : équation d'état du gaz parfait pour l'air seul à $t = 0$. **Ensuite :** à l'instant t, l'air et le dioxyde de carbone formé ; fais la différence.

CORRIGÉ

Instant initial. Seul l'air occupe le volume V : $p_0\,V = n_{\mathrm{air}}\,R\,T$.

Instant t. D'après le tableau, $n(\mathrm{CO_2}) = x$:

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

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

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

A.3. 0,75 pts

Calculer la surpression finale attendue et la comparer aux mesures.

INDICE

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

CORRIGÉ

Unités. $T = 22 + 273 = 295\,\text{K}$ et $V = 4{,}20 \times 10^{-4}\,\text{m}^3$.

Surpression finale.

$$\begin{aligned}\Delta p_f &= \frac{x_{\max}\,R\,T}{V}\\ \Delta p_f &= 5{,}00 \times 10^{-3}\\ &\quad \times \frac{8{,}31 \times 295}{4{,}20 \times 10^{-4}}\\ \Delta p_f &= 2{,}92 \times 10^{4}\,\text{Pa}\end{aligned}$$

Comparaison. $2{,}92 \times 10^{4}\,\text{Pa} = 292\,\text{hPa}$; à $20\,\text{min}$, on mesure $291\,\text{hPa}$.

Conclusion. La surpression tend vers la valeur prévue, environ $292\,\text{hPa}$: la transformation est presque achevée à $20\,\text{min}$.

B.1. 1 pts

Partie B : concentration de l'acide et vitesse. On admet que l'avancement, en mmol, vaut $x = 1{,}71 \times 10^{-2}\,\Delta p$, avec Δp en hPa ; l'acide occupe toujours $V_A = 80{,}0\,\text{mL}$, et $c_A = 0{,}125\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_A - \dfrac{2x}{V_A}$, puis calculer cette concentration à $t = 3\,\text{min}$.

INDICE

Début : la ligne « à x » du tableau, divisée par V_A. **Ensuite :** lis Δp à $3\,\text{min}$ dans le document.

CORRIGÉ

Relation. $n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A\,V_A - 2x$; le volume de la solution est constant, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_A - \dfrac{2x}{V_A}$.

Avancement à $3\,\text{min}$. $\Delta p = 184\,\text{hPa}$, d'où $x = 1{,}71 \times 10^{-2} \times 184 = 3{,}15\,\text{mmol}$.

Concentration.

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= 0{,}125\\ &\quad - \frac{2 \times 3{,}15 \times 10^{-3}}{0{,}0800}\\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 4{,}6 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

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

Conclusion. À $3\,\text{min}$, la concentration en ions oxonium n'est plus que d'environ $4{,}6 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

B.2. 0,75 pts

Comment la vitesse de la transformation évolue-t-elle d'après le document ? Interpréter cette évolution par les chocs efficaces.

INDICE

Outil : compare les hausses de Δp pendant des durées égales ; relie-les à la concentration des ions oxonium.

CORRIGÉ

Évolution. La surpression gagne $142\,\mathrm{hPa}$ entre 0 et $2\,\mathrm{min}$, mais seulement $20\,\mathrm{hPa}$ entre 6 et $8\,\mathrm{min}$: l'avancement croît de moins en moins vite, la vitesse diminue.

Interprétation. Les ions oxonium se consomment : moins nombreux par unité de volume, ils heurtent plus rarement la surface du solide, et les chocs efficaces se raréfient.

Conclusion. La vitesse diminue au cours du temps, parce que la concentration en ions oxonium baisse et réduit le nombre de chocs efficaces par seconde.

B.3. 1,25 pts

Proposer un protocole pour montrer, avec ce montage, l'influence de la concentration initiale de l'acide sur la vitesse de la transformation.

INDICE

Début : quel paramètre changes-tu, et lesquels gardes-tu identiques ? **Ensuite :** quelles mesures permettent de comparer les deux essais ?

CORRIGÉ

Un seul facteur. On réalise deux essais avec deux concentrations d'acide, par exemple $0{,}125$ et $0{,}250\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Grandeurs identiques. Même masse de carbonate sous la même forme, même volume d'acide, même erlenmeyer, même température grâce à un bain thermostaté.

Mesures. On relève la surpression à intervalles réguliers, on trace $\Delta p(t)$ pour chaque essai, puis on compare les pentes à l'origine.

Conclusion. Le protocole ne change que la concentration initiale : la courbe la plus raide à l'origine signale l'essai le plus rapide.

B.4. `0,5 pts`

Avec un acide à $0{,}300\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de même volume, et la même masse de carbonate de calcium, soit $5{,}99\,\text{mmol}$, montrer que la surpression finale atteindrait environ $350\,\text{hPa}$.

INDICE

Point délicat : le réactif limitant change ; reprends le tableau d'avancement avec la nouvelle quantité d'ions oxonium.

CORRIGÉ

Nouveau réactif limitant. $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0{,}300 \times 0{,}0800 = 24{,}0\,\text{mmol}$, donc $24{,}0 - 2x = 0$ donne $12{,}0\,\text{mmol}$. Le carbonate, avec $5{,}99\,\text{mmol}$, devient limitant : $x_{\max} = 5{,}99\,\text{mmol}$.

Surpression. D'après $x = 1{,}71\times10^{-2}\,\Delta p$:

$$\Delta p_f = \frac{5{,}99}{1{,}71\times10^{-2}}$$
$$\Delta p_f \approx 350\,\text{hPa}$$

Conclusion. Avec l'acide plus concentré, tout le carbonate réagit et la surpression finale atteint environ $350\,\text{hPa}$.

Exercice 4 6 pts

Zinc et acide chlorhydrique : volume de gaz, demi-réaction et méthode

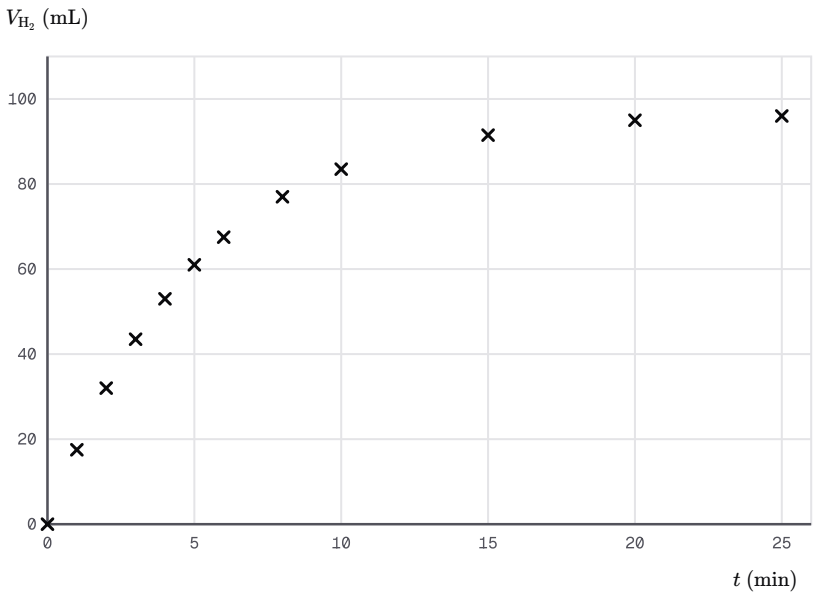
Niveau examen. On verse $70{,}0\,\text{mL}$ d'acide chlorhydrique, de concentration en ions oxonium $0{,}600\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sur $0{,}262\,\text{g}$ de zinc en poudre. On recueille le dihydrogène par déplacement d'eau, à pression constante ; dans ces conditions, $V_m = 24{,}1\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\text{Zn}_{(s)} + 2\,\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2\,\text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

Donnée : $M(\text{Zn}) = 65{,}4\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Document. Volume V_{H_2} de dihydrogène recueilli au cours du temps.

t (min)	V_{H_2} (mL)
0	0
1	$17{,}5$
2	$32{,}0$
3	$43{,}5$
4	$53{,}0$
5	$61{,}0$
6	$67{,}5$
8	$77{,}0$
10	$83{,}5$
15	$91{,}5$
20	$95{,}0$
25	$96{,}0$



× V_{H_2} mesuré

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

A.1. `0,75 pts`

Partie A : volume de gaz et avancement.

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

INDICE

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

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0(\mathrm{Zn}) = \dfrac{0{,}262}{65{,}4} = 4{,}01\ \mathrm{mmol}$ et $n_0(\mathrm{H_3O^+}) = 0{,}600 \times 0{,}0700 = 42{,}0\ \mathrm{mmol}$.

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

État	Zn	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{H_2}$
initial	$4{,}01$	$42{,}0$	0
à x	$4{,}01 - x$	$42{,}0 - 2x$	x
final	0	$34{,}0$	$4{,}01$

Conclusion. $4{,}01 - x = 0$ donne la plus petite valeur : le zinc est limitant et $x_{\max} = 4{,}01\ \mathrm{mmol}$.

A.2. 0,75 pts

Montrer que l'avancement s'écrit $x = \dfrac{V_{\mathrm{H_2}}}{V_m}$.

INDICE

Outil : le tableau donne $n(\mathrm{H_2})$; le volume molaire relie quantité et volume d'un gaz.

CORRIGÉ

Quantité de gaz. D'après le tableau, $n(\mathrm{H_2}) = x$, le dihydrogène étant absent au départ.

Volume. À pression constante, $V_{\mathrm{H_2}} = n(\mathrm{H_2})\, V_m = x\, V_m$.

Conclusion. L'avancement vaut $x = \dfrac{V_{\mathrm{H_2}}}{V_m}$.

A.3. 1 pts

Calculer le volume de dihydrogène attendu en fin de transformation et l'avancement à $t = 5\,\mathrm{min}$. La transformation est-elle achevée à $25\,\mathrm{min}$?

INDICE

Outil : la relation de la question A.2, dans les deux sens, avec les volumes en litres.

CORRIGÉ

Volume final.

$$\begin{aligned} V_f &= x_{\max}\, V_m \\ V_f &= 4{,}01 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 24{,}1 \\ V_f &= 9{,}66 \times 10^{-2}\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

À $5\,\mathrm{min}$**.** $V_{\mathrm{H_2}} = 61{,}0\,\mathrm{mL}$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{6{,}10 \times 10^{-2}}{24{,}1} \\ x &= 2{,}53 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

À $25\,\mathrm{min}$**.** On mesure $96{,}0\,\mathrm{mL}$, un peu moins que $96{,}6\,\mathrm{mL}$.

Conclusion. On attend $96{,}6\,\mathrm{mL}$; à $5\,\mathrm{min}$, $x = 2{,}53\,\mathrm{mmol}$, et à $25\,\mathrm{min}$ la transformation est presque achevée.

B.1. 0,75 pts

Partie B : demi-réaction, vitesse et méthode. On admet que $x_f = 4{,}01\ \text{mmol}$, que le volume final de gaz vaut $96{,}6\ \text{mL}$, que $V_m = 24{,}1\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que la solution garde un volume de $70{,}0\ \text{mL}$. On rappelle que le zinc est le réactif limitant, l'acide étant en excès.

Encadrer le temps de demi-réaction à l'aide 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 $\dfrac{96{,}6}{2} = 48{,}3\ \text{mL}$.

Encadrement. On mesure $43{,}5\ \text{mL}$ à $3\ \text{min}$ et $53{,}0\ \text{mL}$ à $4\ \text{min}$.

Conclusion. Le temps de demi-réaction vérifie $3\ \text{min} < t_{1/2} < 4\ \text{min}$.

B.2. 1,25 pts

Calculer la vitesse volumique moyenne entre 0 et $2\ \text{min}$. La vitesse volumique à l'instant initial est-elle plus grande ou plus petite ? Justifier.

INDICE

Début : $x(2\ \text{min}) = \dfrac{V_{\text{H}_2}}{V_m}$, puis $v_m = \dfrac{x}{V\,\Delta t}$ avec le volume de la solution. **Point délicat :** une moyenne n'est pas une valeur à un instant.

CORRIGÉ

Avancement à $2\ \text{min}$. $x = \dfrac{3{,}20\times10^{-2}}{24{,}1} = 1{,}33\times10^{-3}\ \text{mol}$.

Vitesse moyenne.

$$v_m = \frac{1{,}33\times10^{-3}}{0{,}0700\times 2}$$
$$v_m = 9{,}5\times10^{-3}$$

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

Comparaison. Les volumes recueillis par minute diminuent : $17{,}5$, puis $14{,}5$, puis $11{,}5\ \text{mL}$. La vitesse décroît dès le début, donc la vitesse initiale dépasse la moyenne sur les deux premières minutes.

Conclusion. $v_m \approx 9{,}5\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, et la vitesse initiale est plus grande que cette moyenne.

B.3. 1 pts

Chaque prélèvement d'un suivi par titrage, avec sa trempe, demande environ $1\,\text{min}$ à l'opérateur. Ce suivi conviendrait-il pour cette transformation, dont on veut au moins cinq points avant $t_{1/2}$? Proposer une autre méthode physique.

INDICE

Début : reprends l'encadrement de $t_{1/2}$ trouvé en B.1 et compare-le à la durée d'un prélèvement. **Ensuite :** cherche une grandeur du gaz formé qui se mesure sans prélever.

CORRIGÉ

Cadence. Même figé par la trempe, chaque prélèvement occupe l'opérateur une minute. Avec $t_{1/2}$ compris entre 3 et $4\,\text{min}$, on ne prélèverait que trois à quatre fois avant $t_{1/2}$: c'est moins que les cinq points voulus.

Autre méthode. Dans un flacon fermé, un capteur de pression suit la surpression due au dihydrogène, proportionnelle à x à volume et température constants.

Conclusion. Le titrage ne convient pas ; un suivi par la pression dans un récipient fermé, ou par le volume recueilli, donne des mesures quasi instantanées.

B.4. 0,5 pts

Comment le temps de demi-réaction serait-il modifié avec un acide plus concentré, à la même température ? Justifier.

INDICE

Outil : la concentration d'un réactif est un facteur cinétique.

CORRIGÉ

Facteur cinétique. Sans changer la température, un acide plus concentré rend la transformation plus rapide : la concentration d'un réactif est un facteur cinétique.

Effet. L'avancement final ne change pas, le zinc restant limitant ; il serait atteint plus vite.

Conclusion. Avec un acide plus concentré, le temps de demi-réaction serait plus court.

Exercice 5 6 pts

Acide oxalique et ions permanganate : concentrations et vitesse

Niveau examen. On étudie l'oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate, en milieu acide.

À $t = 0$, on mélange $V_1 = 15{,}0\,\text{mL}$ de permanganate de potassium à $c_1 = 4{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 45{,}0\,\text{mL}$ d'acide oxalique à $c_2 = 0{,}100\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec un excès d'acide sulfurique de volume négligeable.

Le mélange est maintenu à température constante pendant tout le suivi.

$$\begin{aligned} &5\,\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\,\text{MnO}_4^- \\ &\quad + 6\,\text{H}_3\text{O}^+ \\ &\longrightarrow 10\,\text{CO}_2 + 2\,\text{Mn}^{2+} \\ &\quad + 14\,\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Les ions permanganate sont les seuls ions colorés (violets).

Document. Concentration en ions permanganate mesurée au cours du temps.

t (min)	$[\text{MnO}_4^-]$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	10,0
2	6,70
4	4,49
6	3,01
8	2,02
12	0,91
16	0,41

A.1. 0,5 pts

Partie A : tableau d'avancement et concentrations.

Calculer les quantités initiales d'ions permanganate et d'acide oxalique.

INDICE

Outil : $n = c\,V$, avec V en litres.

CORRIGÉ

Ions permanganate. $n_0(\text{MnO}_4^-) = 4{,}00 \times 10^{-2} \times 0{,}0150 = 6{,}00 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

Acide oxalique. $n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0{,}100 \times 0{,}0450 = 4{,}50 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

Conclusion. Le mélange contient au départ $0{,}600\,\text{mmol}$ d'ions permanganate et $4{,}50\,\text{mmol}$ d'acide oxalique.

A.2. 1 pts

Établir le tableau d'avancement. Quel est la réactif limitant, et quelle est la valeur de $x_{\max}$?

INDICE

Outil : les nombres stœchiométriques des réactifs sont 2 et 5 ; résous « quantité restante nulle » pour chacun.

CORRIGÉ

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

État	$\mathrm{MnO_4^-}$	$\mathrm{H_2C_2O_4}$	$\mathrm{CO_2}$
initial	$0{,}600$	$4{,}50$	0
à x	$0{,}600 - 2x$	$4{,}50 - 5x$	$10x$
final	0	$3{,}00$	$3{,}00$

Avancement maximal. $0{,}600 - 2x = 0$ donne $0{,}300\,\mathrm{mmol}$; $4{,}50 - 5x = 0$ donne $0{,}900\,\mathrm{mmol}$.

Conclusion. $x_{\max} = 0{,}300\,\mathrm{mmol}$: les ions permanganate sont limitants.

A.3. 0,75 pts

Montrer que $[\mathrm{MnO_4^-}] = [\mathrm{MnO_4^-}]_0 - \dfrac{2x}{V}$, où $V = V_1 + V_2$, et calculer $[\mathrm{MnO_4^-}]_0$.

INDICE

Outil : la ligne « à x » du tableau, divisée par le volume constant du mélange.

CORRIGÉ

Relation. $n(\mathrm{MnO_4^-}) = n_0(\mathrm{MnO_4^-}) - 2x$. Le volume V est constant :

$$\begin{aligned}[\mathrm{MnO_4^-}] &= \frac{n_0}{V} - \frac{2x}{V} \\ &= [\mathrm{MnO_4^-}]_0 - \frac{2x}{V}\end{aligned}$$

Concentration initiale. $V = 60{,}0\,\mathrm{mL}$, donc $[\mathrm{MnO_4^-}]_0 = \dfrac{0{,}600\,\mathrm{mmol}}{0{,}0600\,\mathrm{L}} = 10{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$.

Conclusion. La relation est établie, et $[\mathrm{MnO_4^-}]_0 = 10{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, la première valeur du document.

A.4. 0,75 pts

Calculer la concentration de l'acide oxalique à la fin de la transformation.

INDICE

Outil : la ligne « final » du tableau, puis division par V.

CORRIGÉ

Quantité finale. $n_f(\mathrm{H_2C_2O_4}) = 4{,}50 - 5 \times 0{,}300 = 3{,}00\,\mathrm{mmol}$.

Concentration. $[\mathrm{H_2C_2O_4}]_f = \dfrac{3{,}00\,\mathrm{mmol}}{0{,}0600\,\mathrm{L}} = 50{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$.

Conclusion. En fin de transformation, l'acide oxalique, en excès, reste à $5{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

B.1. `0,75 pts`

Partie B : exploitation des mesures. On admet que $[\mathrm{MnO_4^-}] = [\mathrm{MnO_4^-}]_0 - \dfrac{2x}{V}$, avec $[\mathrm{MnO_4^-}]_0 = 10{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, et que la transformation est totale.

Montrer qu'à $t_{1/2}$ la concentration en ions permanganate vaut la moitié de sa valeur initiale, puis encadrer $t_{1/2}$.

INDICE

Début : à la fin, $[\mathrm{MnO_4^-}]_f = 0$, donc $\dfrac{2x_f}{V} = [\mathrm{MnO_4^-}]_0$. **Ensuite :** remplace x par $\dfrac{x_f}{2}$.

CORRIGÉ

État final. Les ions permanganate sont limitants : $0 = [\mathrm{MnO_4^-}]_0 - \dfrac{2x_f}{V}$.

À $t_{1/2}$. Avec $x = \dfrac{x_f}{2}$:

$$[\mathrm{MnO_4^-}] = [\mathrm{MnO_4^-}]_0 - \frac{x_f}{V}$$

$$[\mathrm{MnO_4^-}] = \frac{[\mathrm{MnO_4^-}]_0}{2}$$

Encadrement. La valeur $5{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ est atteinte entre $2\,\mathrm{min}$, où l'on mesure $6{,}70$, et $4\,\mathrm{min}$, où l'on mesure $4{,}49$.

Conclusion. À $t_{1/2}$, la concentration est divisée par deux, et $2\,\mathrm{min} < t_{1/2} < 4\,\mathrm{min}$.

B.2. 1 pts

On admet que la vitesse volumique moyenne sur un intervalle s'écrit $v_m = -\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\Delta[\mathrm{MnO_4^-}]}{\Delta t}$. La calculer sur $[0;2\,\mathrm{min}]$ et sur $[8;12\,\mathrm{min}]$.

INDICE

Outil : lis les deux concentrations aux bornes de chaque intervalle ; garde l'unité $\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$.

CORRIGÉ

Premier intervalle.

$$\begin{aligned} v_{m1} &= -\frac{1}{2} \\ &\quad \times \frac{6{,}70 - 10{,}0}{2} \\ v_{m1} &\approx 0{,}83 \end{aligned}$$

Second intervalle.

$$\begin{aligned} v_{m2} &= -\frac{1}{2} \\ &\quad \times \frac{0{,}91 - 2{,}02}{4} \\ v_{m2} &\approx 0{,}14 \end{aligned}$$

Ces deux vitesses s'expriment en $\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$.

Conclusion. La vitesse moyenne vaut environ $0{,}83\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$ au début, et $0{,}14\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$ entre 8 et $12\,\mathrm{min}$.

B.3. 0,25 pts

Interpréter l'évolution de la vitesse obtenue à la question B.2.

INDICE

Outil : relie la concentration des réactifs au nombre de chocs efficaces.

CORRIGÉ

Interprétation. Les ions permanganate se consomment : de moins en moins nombreux dans le mélange, ils rencontrent plus rarement les molécules d'acide oxalique.

Conclusion. Les chocs efficaces se raréfient, et la vitesse volumique diminue au cours du temps.

B.4. 1 pts

Comment repérer, à l'œil, la fin de la transformation ? Les ions permanganate sont les seuls ions colorés et le réactif limitant : que devient la teinte du mélange à l'état final, et pourquoi ?

INDICE

Outil : suis la seule espèce colorée ; demande-toi ce qu'il en reste quand le réactif limitant est épuisé.

CORRIGÉ

Observation. Les ions permanganate sont les seuls ions colorés : le mélange, violet au départ, pâlit, puis devient incolore.

Réactif limitant. Les ions permanganate, limitants, sont entièrement consommés : plus aucune espèce colorée ne subsiste, alors que l'acide oxalique reste incolore.

Conclusion. La fin se repère à la décoloration complète du mélange, signe que les ions permanganate, limitants, ont tous réagi.