

Correction des exercices du chapitre 3 p 84-95

Exercice 15 p 84

a. C'est le diiode qui colore les solutions ; plus celles-ci sont colorées, plus la concentration de diiode dans les béchers est élevée, d'après la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times l \times [I_2]$. La coloration est de plus en plus foncée, ce qui signifie que l'absorbance est plus grande, donc que la concentration en diiode est plus élevée dans le bécher 3 que dans le bécher 2 et que dans le bécher 1 au même instant.

b. Calculons les quantités de matière initiales :

Mélange	n° 1	n° 2	n° 3
$n_i(I^-)$ (en mmol)	2,0	4,0	6,0
$n_i(H_2O_2)$ (en mmol)	0,5	0,5	0,5

$\frac{n_i(I^-)}{2} > n_i(H_2O_2)$ quel que soit le mélange : l'ion iodure est en excès dans les trois mélanges et le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant.

c. La quantité de matière de réactif limitant introduit est la même dans les trois mélanges, donc la quantité de diiode formé à l'état final est la même :

d'après l'équation de la réaction, $n_f(I_2) = n_i(H_2O_2) = 0,50$ mmol

Le volume total des solutions est lui aussi identique : $V_{TOT} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 100$ mL. Donc la concentration finale est la même dans tous les béchers : $[I_2]_f = \frac{n_f(I_2)}{V_{TOT}} = 5,0$ mmol.L⁻¹.

d. La coloration finale sera donc identique dans les trois béchers.

Exercice 19 p 85

a. La représentation graphique de $\ln \left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \right)$ en fonction du temps est une droite passant par l'origine

et de coefficient directeur négatif. Or d'après le cours, il s'agit d'une condition suffisante pour que l'évolution de la concentration $[H_2O_2]$ suive une loi de vitesse d'ordre un.

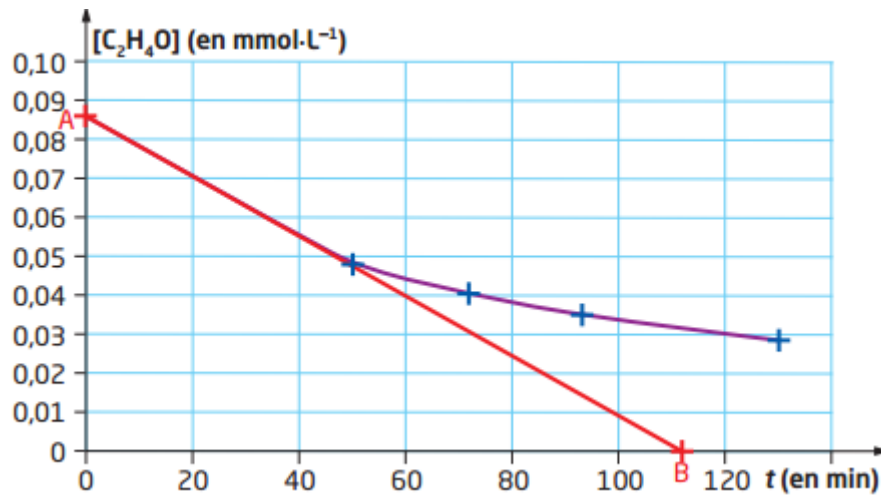
b. D'après le cours, le coefficient directeur de la droite est $-k$, où k est la constante volumique de vitesse. Or la modélisation donne l'équation de droite suivante : $y = -0,0347x$,

avec $y = \ln \left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \right)$, sans unité et $x = t$ en minutes. Donc par identification :

$$k = 0,0347 \text{ min}^{-1} = 5,78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Exercice 26 p 87

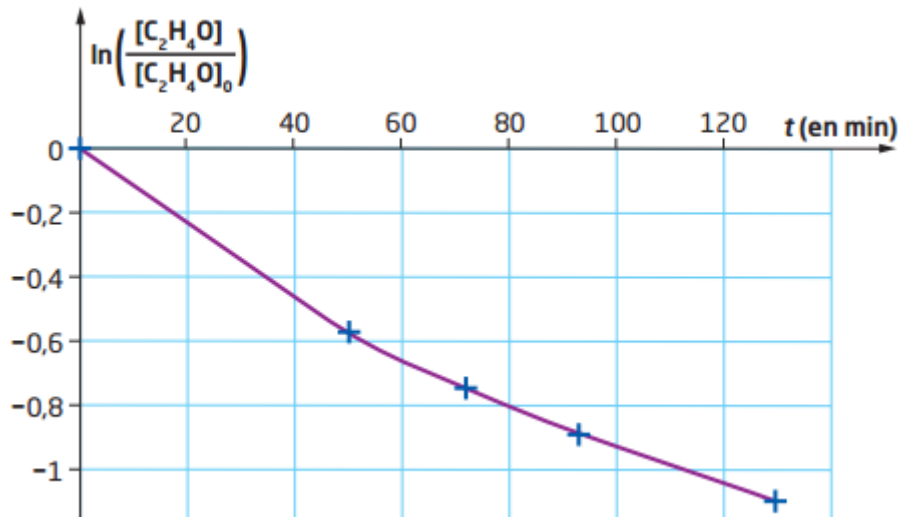
a. La vitesse volumique initiale est l'opposé de la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentative de l'évolution temporelle de $[C_2H_4O]$. Le nuage de points est donné ci-dessous, ainsi que la courbe modèle et la tangente à l'origine (en orange), qui passe par les points A(0 ; 0,086) et B(112 ; 0).



$$\text{Donc } p = \frac{0 - 0,086}{112 - 0} = -7,7 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

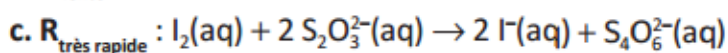
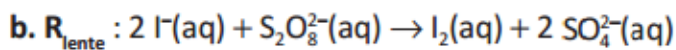
$$\text{Il vient } v(t=0) = -p = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

b. Pour vérifier que l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, la représentation graphique de $\ln\left(\frac{[C_2H_4O]}{[C_2H_4O]_0}\right)$ en fonction du temps est réalisée :



Cette représentation graphique n'est pas modélisable par une droite, donc l'évolution de la concentration ne suit pas une loi de vitesse d'ordre un.

Ex 35p 90



$$\text{d. } [\text{I}^-]_0 = \frac{n(\text{I}^-)_0}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_1 \times V_1}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_1 \times V_1}{V_1 + V_A + V_E + V_T + V_P} = \frac{0,15 \times 30}{67}$$

$$= 0,067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_p \times V_p}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_p \times V_p}{V_1 + V_A + V_E + V_T + V_P}$$

$$= [\text{I}^-]_0 = 67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

e. La coloration bleue apparaît lorsque le diiode formé par R_{lente} devient en excès par rapport à la quantité d'ion thiosulfate présente dans l'erlenmeyer :

$$\frac{n_{\text{formé par } R_{\text{lente}}}(I_2)}{1} > \frac{n_i(S_2O_3^{2-})}{2}$$

Les quantités d'ion thiosulfate, $n_i(S_2O_3^{2-}) = c_T \times V_T$, sont données dans le tableau ci-dessous.

Mélange	1	2	3	4	5
$n_i(S_2O_3^{2-})$ (en mmol)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

Ex 37 p 91

a.

Équation de réaction	$A(g) \rightarrow 2 CH_3COCH_3(g) + C_2H_6(g)$		
État	Quantités de matière		
initial	n_0	0	0
final	$n_0 - x_f$	$2 x_f$	x_f

La transformation étant supposée totale, $n_0 - x_f = 0$, soit $x_f = n_0$.

$$P_{\infty} = n_{\text{TOT},f} \times \frac{RT}{V} = 3n_0 \times \frac{RT}{V}$$

$$P_0 = n_0 \times \frac{RT}{V} = \frac{P_{\infty}}{3}$$

$$b. [A](t) = \frac{n_0 - x(t)}{V}$$

$$\begin{aligned} \text{D'autre part, } P(t) &= n_{\text{TOT}}(t) \times \frac{RT}{V} = \frac{[n_0 + 2x(t)] \times RT}{V} \\ &= \frac{n_0 \times RT}{V} + \frac{2x(t) \times RT}{V} \\ &= P_0 + \frac{2x(t) \times RT}{V} \end{aligned}$$

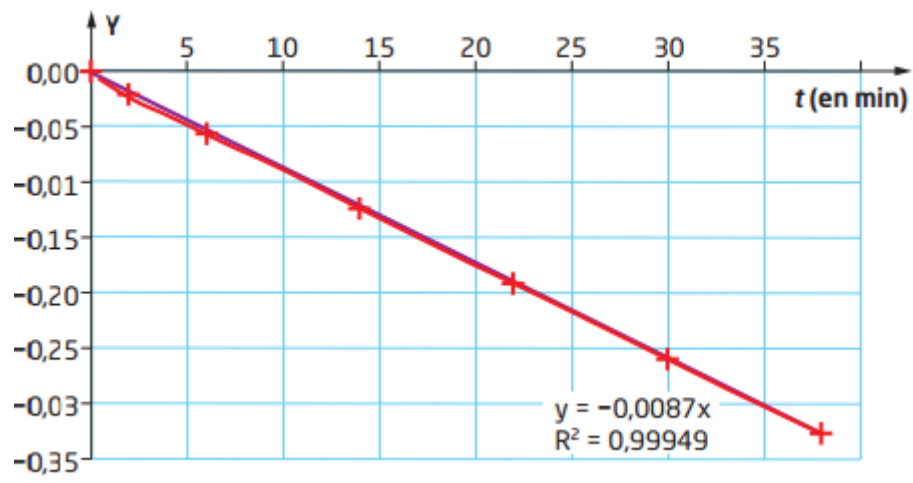
$$\text{D'où } \frac{x(t) \times RT}{V} = \frac{1}{2} \times (P(t) - P_0)$$

$$[A](t) = \frac{n_0}{V} - \frac{x(t)}{V} = \frac{P_0}{RT} - \frac{1}{2} \times \frac{P(t) - P_0}{RT} = \frac{3P_0 - P(t)}{2RT}$$

$$c. [A]_0 = \frac{3P_0 - P_0}{2RT} = \frac{P_0}{RT}, \text{ d'où } \frac{[A](t)}{[A]_0} = \frac{3P_0 - P(t)}{2P_0}$$

t (en min)	0	2	6	14
P (en Pa)	$\frac{71\,800}{3}$ = 23 933	25 000	26 500	29 500
$\ln \left(\frac{[A](t)}{[A]_0} \right)$	0	-0,0226	-0,0551	-0,1240

t (en min)	22	30	38
P (en Pa)	32 300	34 900	37 300
$\ln \left(\frac{[A](t)}{[A]_0} \right)$	-0,1920	-0,2600	-0,3270



2. Utilisation du modèle des réactions d'ordre un

a. Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, avec, par définition de la vitesse volumique de consommation du réactif :

$$v_{c,A} = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A], \text{ soit : } -\frac{d[A]}{dt} + k \times [A] = 0.$$

Il s'agit d'une équation différentielle linéaire de la fonction $[A](t)$, du premier ordre à coefficients constants, sans second membre.

b. Ces équations admettent des solutions de la forme $y(t) = a \exp(-kt)$ avec a un réel quelconque.

Or $[A](t)$ doit vérifier l'équation différentielle et aussi vérifier à $t = 0$, $[A](t = 0) = [A]_0$.

Donc $[A](t) = [A]_0 \times \exp(-kt)$.

c. Il vient :

$$\frac{[A](t)}{[A]_0} = \exp(-kt)$$

soit :

$$\ln \left(\frac{[A](t)}{[A]_0} \right) = -kt.$$

Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, alors la représentation graphique de

$\ln \left(\frac{[A](t)}{[A]_0} \right)$ en fonction du temps est une droite passant par l'origine de pente $-k$.

La modélisation du nuage de points expérimentaux en 1.c. montre que l'hypothèse est vérifiée : l'évolution de la concentration de A suit une loi de vitesse d'ordre un. Par identification avec la modélisation du nuage de points de la réponse 1.c., il vient $k = 0,0087 \text{ min}^{-1} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Exercice 41 p 94

1.

Équation de réaction	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$				
État	Quantités de matière				
initial	n_0	n_S	0	0	–
final	$n_0 - x_{\max}$	$n_S - 2x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	–

2. D'après la loi des gaz parfaits rappelée dans les données :

$$P_{\text{atm}} \times V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} RT = xRT, \text{ soit } x = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{CO}_2}}{RT}.$$

3. À l'état final :

$$P_{\text{atm}} \times V_{\max} = x_{\max} RT, \text{ d'où } V_{\max} = \frac{x_{\max} RT}{P_{\text{atm}}}.$$

D'après le tableau d'avancement ci-dessus, $x_{\max} = \min(n_0; n_S/2)$.

D'après l'énoncé, $n_0 = 20,0 \text{ mmol}$ et $n_S = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \times V_S = 100 \times 0,1 = 10,0 \text{ mmol}$.

Donc $n_0 > \frac{n_S}{2}$, d'où $x_{\max} = n_S/2$.

$$V_{\max} = \frac{n_S RT}{2P_{\text{atm}}} = \frac{10 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (25 + 273)}{2 \times 1,013 \times 10^5} = 1,22 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$= 0,122 \text{ L} = 122 \text{ mL}.$$

On note dans le tableau de valeurs expérimentales $V_{\text{CO}_2}(t_f) = 121 \text{ mL} \approx V_{\max}$; donc l'état final correspond à l'état d'avancement maximal, la transformation peut être considérée comme totale.

4.

t (en s)	0	20	40	60	80	100	120	140
V_{CO₂} (en mL)	0	29	49	63	72	79	84	89
x (en mmol)	0,00	1,19	2,00	2,58	2,94	3,23	3,43	3,64

t (en s)	160	180	200	220	240	260	280	300
V_{CO₂} (en mL)	93	97	100	103	106	109	111	113
x (en mmol)	3,80	3,97	4,09	4,21	4,33	4,46	4,54	4,62

t (en s)	320	340	360	380	400	420	440
V_{CO₂} (en mL)	115	117	118	119	120	120	121
x (en mmol)	4,70	4,78	4,82	4,87	4,91	4,91	4,95

Voir la représentation graphique (en violet) ci-dessous.

5. La pente de la courbe diminue au cours du temps. Or $n(\text{CO}_2) = x(t)$, donc la pente de la courbe représentant l'évolution de $n(\text{CO}_2)$ diminue au cours du temps. Pendant des intervalles de temps égaux, la quantité de CO_2 produite par unité de volume de la solution est de plus en plus faible. On peut en déduire que la vitesse volumique de formation de CO_2 diminue au cours du temps:

$$v_{F,\text{CO}_2} = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \times \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt}$$

6. $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = x_{\text{max}}/2 = 2,5 \text{ mmol.}$$

Par lecture graphique (courbe ci-dessous), l'antécédent du point d'ordonnée 2,5 mmol est $t_{1/2} = 57 \text{ s}$.

7. La température est un facteur cinétique : une diminution de la température a pour effet de ralentir l'évolution temporelle de la transformation, la vitesse volumique initiale de formation de CO_2 diminue.

8. D'après la réponse précédente, la pente à l'origine de la courbe diminue. Par ailleurs, $t_{1/2}$ augmente. L'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas est représentée en bleu ci-dessous.

