Solution

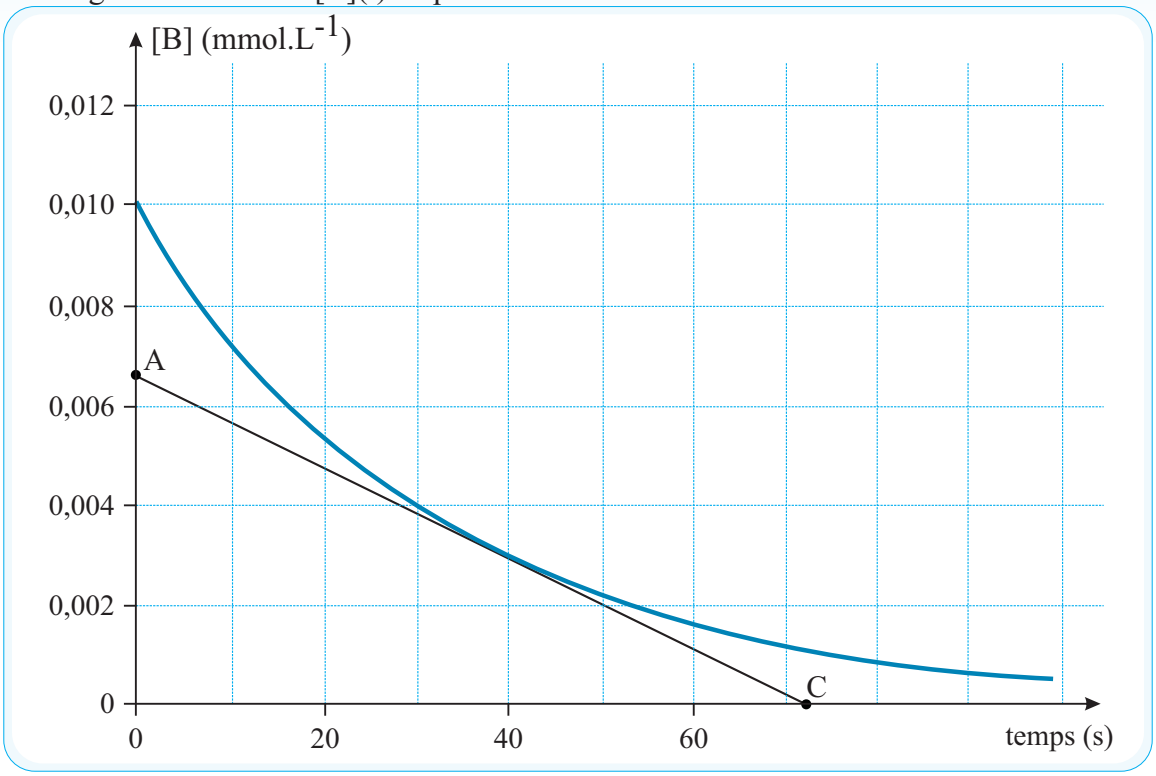
1. A un instant t lors de la transformation chimique, on a la relation : $x(t) = -\frac{\Delta n(B)}{1}$

c'est-à-dire $x(t) = -\frac{n(B) - n_i(B)}{1}$.

Alors, $x(t) = n_i(B) - n(B)$ où $n_i(B)$ La quantité de matère initiale de bleu de méthylène B et x(t) l'avancement la réaction au temps t.

Www.AdrarPhysic.Fr

2. On trace la tangente à la courbe [B](t) au point d 'abscisse t = 40s.



On choisit les deux points : A(0s ; 0.0075mmol.L^{-1}) et C(73s ; 0mmol.L^{-1}).

La pente de la courbe à t = 40s est: $\frac{d[B]}{dt} = \frac{(0-0,0075)mmol.L^{-1}}{(73-0)s}$ donc $\frac{d[B]}{dt} = -1,027.10^{-4} mmol.L^{-1}.s^{-1}$

Le signe (-) indique que la concentration du réactif B diminue avec le temps.

3. D'apès ce qui précède :

$x = n_i(B) - n(B)$ donc, $\frac{x}{V} = \frac{n_i(B)}{V} - \frac{n(B)}{V}$ c'est-à-dire $\frac{x}{V} = [B]_i - [B]$ où V est le volume du mélange réactionnel.

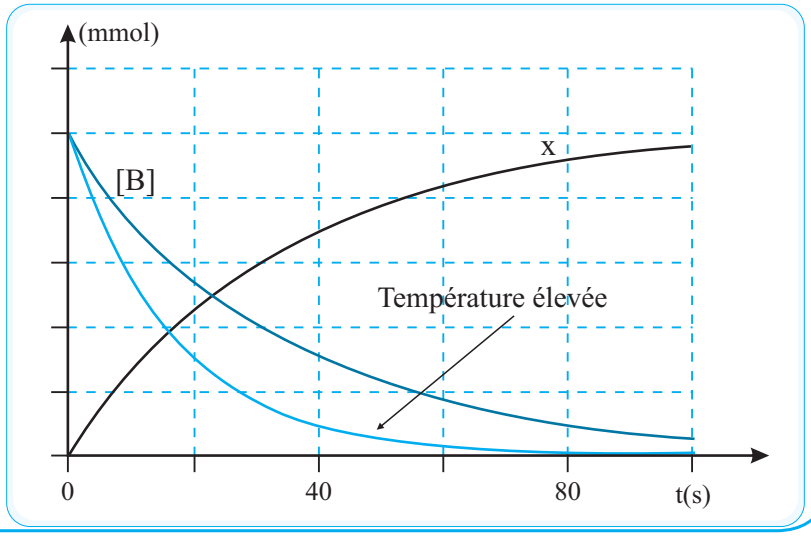
Alors: $\frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{d[B]_i}{dt} - \frac{d[B]}{dt}$ Autrement dit, $v(t) = -\frac{d[B]}{dt}(t)$ où v(t) : la vitesse de la réaction au temps t.

Ainsi, la vitesse de la réaction à t = 40 s est : v = 1 027.10^{-4}mmol.L^{-1}.s^{-1}.

4. On déduit de la courbe [B] = f(t) la courbe x = g(t) ci-contre:

Lorsque [B] diminue, x augmente et la pente de la courbe [B] = f(t) diminue et la vitesse de la réaction diminue. Ainsi, la vitesse de réaction et [B] diminuent ensemble, donc [B] est un facteur cinétique.

5- La vitesse volumique initiale de la réaction augmente, et [B] disparaît en peu de temps. Un graphique peut être construit montrant comment [B] évolue en fonction de t. (voir figure ci-contre).



RENFORCER L'APPRENTISSAGE



19 L'une des étapes de la métallogenèse du zinc est l'alliage, c'est-à-dire la réduction des ions Cu^{2+} dans une abondance de poudre de zinc, selon l'équation

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

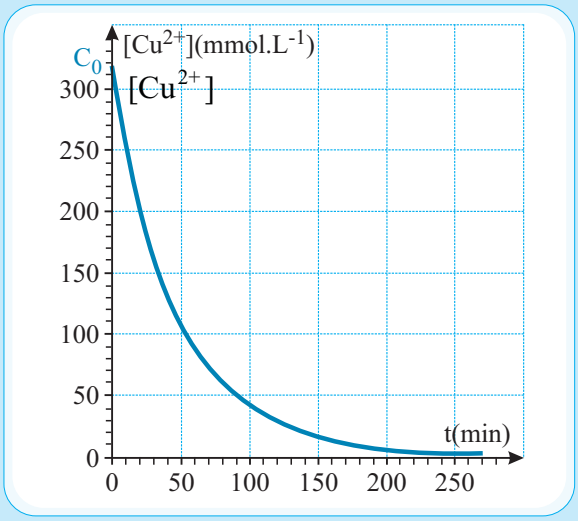
Au cours d'une expérience réalisée à 20°C, la concentration a été déterminée en fonction du temps t et de la ligne de courbe qui lui est adjacente.

1. Déterminer le temps de la demi-réaction $t_{1/2}$.

2. Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de $[Cu^{2+}]$.

3. Déterminer la vitesse volumique de la réaction à l'instant initial, puis à $t_{1/2}$.

4. Quel facteur cinétique a été mis en évidence lors de cette expérience ?



Solution

1. On a d'après l'équation de réaction: $x(t) = -\frac{\Delta n(Cu^{2+})}{1} = -\frac{n_t(Cu^{2+}) - n_i(Cu^{2+})}{1} = n_i(Cu^{2+}) - n_t(Cu^{2+})$

où x(t) est l'avancement de la réaction et $n(Cu^{2+})$ est la quantité de matère de Cu^{2+}.

Ainsi $n_t(Cu^{2+}) = n_i(Cu^{2+}) - x(t)$ donc $\frac{n_t(Cu^{2+})}{V} = \frac{n_i(Cu^{2+})}{V} - \frac{x(t)}{V}$

donc $[Cu^{2+}](t) = [Cu^{2+}]_o - \frac{x(t)}{V}$ et $[Cu^{2+}](t) = C_o - \frac{x(t)}{V}$

A travers le diagramme, $[Cu^{2+}]$ est nulle à l'état final de la transformation chimique, on écrit donc:

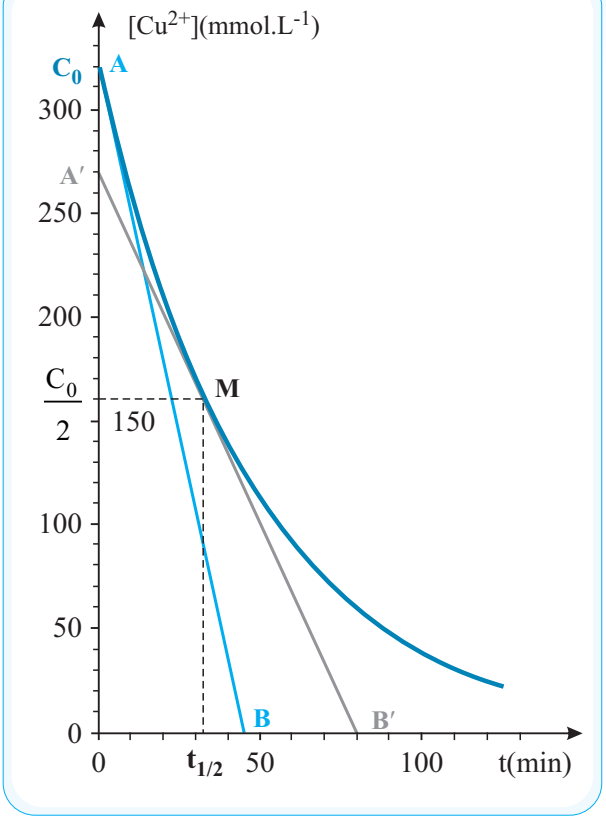
$[Cu^{2+}]_f = C_o - \frac{x_f}{V}$ donc $0 = C_o - \frac{x_f}{V}$ ou $C_o = \frac{x_f}{V}$

a $t = t_{1/2}$ on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

donc $[Cu^{2+}](t_{1/2}) = C_o - \frac{x_f}{2V} = C_o - \frac{C_o}{2}$ c.a.d $[Cu^{2+}](t_{1/2}) = \frac{C_o}{2}$

On lit sur la courbe : C_o=320mmol.L^{-1}.

Ordonnée $\frac{C_o}{2}$ = 160mmol.L^{-1} correspond à l 'abscisse $t_{1/2}$=32min.



2. Selon la définition de la vitesse volumétrique de la réaction:

$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ Et à travers ce qui précède: $\frac{x(t)}{V} = C_o - [Cu^{2+}](t)$

Puisque le volume V de la solution est constant, on conclut que :

$$v = -\frac{d[Cu^{2+}](t)}{dt}$$

3. On trace la tangente au point A de la courbe et on définie sa pente a. On lit sur le graphique

$$a = \frac{\overline{AO}}{\overline{OB}} = \frac{(0 - 320)mmol.L^{-1}}{(44 - 0)min} = -7,3mmol.L^{-1}.min^{-1}$$

Www.AdrarPhysic.Fr

On conclue que: $v(0) = 7,3 mmol.L^{-1}.min^{-1}$

ON trae également la tangente au point M et on définie sa pente comme a′. On lit sur le graphique

$a' = \frac{\overline{A'O}}{\overline{OB'}} = \frac{(0 - 270)mmol.L^{-1}}{(80 - 0)min} = -3,4 mmol.L^{-1}.min^{-1}$ On conclue que: $v(t_{1/2}) = 3,4 mmol.L^{-1}.min^{-1}$

> Pour faciliter le calcul de la pente, tracez un triangle rectangle dont l'hypoténuse est la tangente à la courbe.

4. La vitesse diminue avec la concentration du réactif $Cu^{2+}(aq)$, donc le facteur cinétique mis en évidence par cette expérience est la concentration.

20 A l'instant t = 0, on introduits dans un bécher V=30mL d'une solution aqueuse contenant des ions péroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, de concentration $C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$. et V′ = 40mL d'une solution aqueuse comprenant des ions iodure I^- de même concentration C′ = C. La réaction entre ces ions est lente : il se forme le diiode I_2 et ion sulfate SO_4^{2-} selon l'équation: $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$.

1. Dresser un tableau d'avancement de la réaction.

2. Montrer que les ions iodure forment le réactif limitant. En déduire la quantité de matière maximale de $n_{max}(I_2)$ de diiode en fin de réaction.

3. Le dosage de diiode formée au cours du temps donne les mesures suivantes:

t(s)	0	20	40	60	80	100	120	200
$n(I_2)(10^{-4}mol)$	0	4,4	7,7	10,7	12,6	14,2	15,8	18,2

Représenter l'avancement x de la réaction x en fonction du temps.

4. Déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction.

5. Déterminer le temps de demi-réaction.

Solution

1. Le tableau d'avancement de la réaction:

L'instant	l'avancement	$S_2O_8^{2-}(aq)$ +	$2I^-(aq)$ →	$I_2(aq)$ +	$2SO_4^{2-}(aq)$
t = 0	0	n_o	n'_o	0	0
t	x	$n_o - x$	$n'_o - 2x$	x	2x
t_∞	x_{max}	$n_o - x_{max}$	$n'_o - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

2. La quantité de matière initiale pour les ions $S_2O_8^{2-}$ est: $n_o = C.V = 1.10^{-1} \times 30.10^{-3} mol = 3.10^{-3} mol$

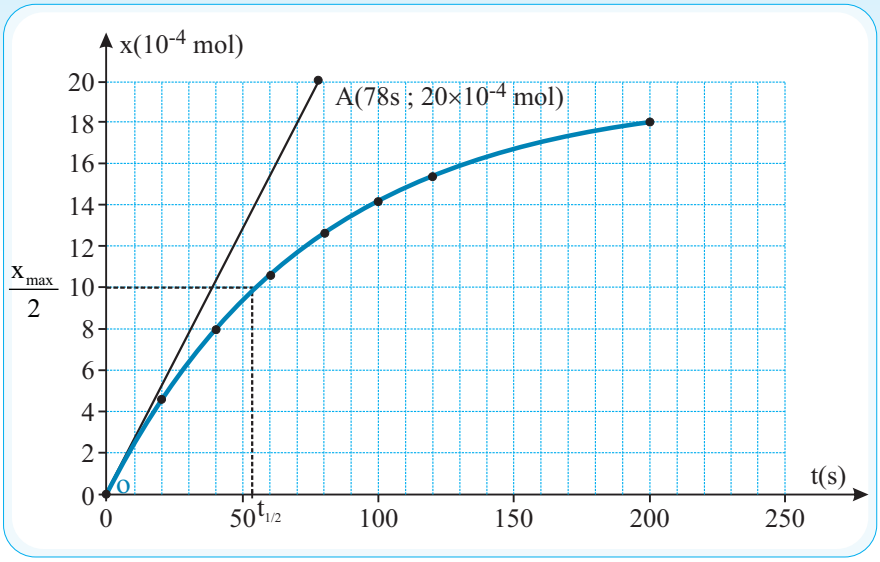
Et la quantité de matière initiale pour les ions I^- est: $n'_o = C'.V' = 1.10^{-1} \times 40.10^{-3} mol = 4.10^{-3} mol$

On remarque que $\frac{n'_o}{2} = 2.10^{-3} mol < \frac{n_o}{1} = 3.10^{-3} mol$ donc les ions iodure I^- sont le réactif limitant.

A la fin de la réaction $n_{max}(I_2) = \frac{n'_o}{2}$, A.N. : $n_{max}(I_2) = 2.10^{-3}$ mol.

Www.AdrarPhysic.Fr

3. la courbe x = f(t)



4. On trace la tangente (OA) de la courbe x=f(t) à l'origine du repère O.

Calcul de l'inclinaison: $a = \frac{(20-0).10^{-4}\,mol}{(78-0)s} = 2,56.10^{-5}\,mol.s^{-1}$

La vitesse volumique initiale de la réaction est : $v_{r_o} = \frac{a}{V}$ où V = V + V′ le volume du mélange réactionnel

alors $v_{r_o} = \frac{a}{V+V'}$

A.N: $v_{r_o} = \frac{2,56.10^{-5}\,mol.s^{-1}}{70.10^{-3}\,L}$ donc $v_{r_o} = 3,66.10^{-4}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$

5. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est l'abscisse du point d 'ordonnée $\frac{x_{max}}{2}$.

$x_{max} = 20.10^{-4}\,mol$ et $\frac{x_{max}}{2} = 10.10^{-4}\,mol$ graphiquement, on trouve : $t_{1/2} = 54s$

21 L'oxydation des ions iodure avec des ions hypochlorite.

- Préparation du mélange réactionnel

Dans un bécher, on ajoute 50mL d'eau de Javel concentrée en ions hypochlorite $[ClO^-] = 56.10^{-2}mol.L^{-1}$, puis 1mL d'acide éthanoïque pour acidifie le mélange. On prépare dans un autre bêcher 50 ml de solution iodure de potassium $\left(K^+(aq)+I^-(aq)\right)$ concentrée en ions iodure $[I^-] = 0,2\ mol.L^{-1}$. Au temps de fonctionnement de la minuterie t = 0s, mélanger les deux solutions, agiter et distribuer le mélange dans neuf béchers à raison de 10 ml pour chaque bécher.

Dosage direct des échantillons : A l'instant t_1 = 60s, on ajoute 40mL d'eau glacée dans un des béchers, puis on le dose avec une solution de thiosulfate de sodium dont la concentration est $C = 4.10^{-2}mol.L^{-1}$.

On répéte les mêmes processus du trompe chimique et le dosage direct pour les autres béchers.

Les valeurs des différents volumes à équivalence sont consignées dans le tableau ci-dessous.

t(s)	60	180	270	360	510	720	900	1080	1440
V_E (mL)	2,2	4,8	6,3	7,3	9	10,8	11,7	12,7	13,7

1. 1.1. Dresser un tableau d'évolution des réactions de titrage.

1.2 - Donner une expression de la quantité de matière $n(I_2)$ dans chaque bécher en fonction de C et V_E.

1.3 - En déduire la quantité de matière n(t) de diiode pour le mélange réactionnel total.

1.4- Compléter le tableau ci-dessus avec une ligne pour n(t).

2-1.2. Dresser un tableau d'évolution de la réaction lente étudiée.

2.2. En déduire une relation entre n(t) et l'avancement x.

3. Tracer le graphique représentant la variation de l'avancement x en fonction du temps.

4. Tracer les tangentes à cette courbe aux instants t = 0 et t = 900s.

1.4. Comment détermine-t-on la valeur de la vitesse volumique d'une réaction ?

2.4. Comment évolue cette vitesse lors d'une réaction ? Expliquez cette évolution.

On donne des couples oxydo-réducteurs: $ClO^-(aq)/Cl^-(aq)$, $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$, $I_2(aq)/I^-(aq)$

Solution

1.1. Équation de la réaction du dosage

$$I_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$$
$$2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^-$$
$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$$

Tableau d'évolution des réactions de titrage:

Equation		$I_2(aq)$ + $2S_2O_3^{2-}(aq)$ → $S_4O_6^{2-}(aq)$ + $2I^-(aq)$			
Etat	Avancement	Quantitée de matière (mol)			
Initial	0	$n_i(I_2)$	$C.V_E$		
Final	x_E	$n_i(I_2) - x_E = 0$	$C.V_E - 2x_E = 0$		

1.2. A l'équivalence, le titrant et le réactif titrant disparaissent complètement. Don $C.V_E - 2x_E = 0$

et $n(I_2) - x_E = 0$

On conclue que : $n(I_2) = \frac{CV_E}{2}$.

1.3. Le volume de l'échantillon titré est de 10mL et le volume total du mélange réactionnel est de 100mL.

Ainsi, dans ce mélange interactif $n(t) = 10n(I_2)$, c'est-à-dire $n(t) = 5CV_E$.

1.4. On déduit de la relation précédente le tableau suivant

t(s)	60	180	270	360	510	720	900	1080	1440
n(t)(mmol)	0,44	0,96	1,26	1,46	1,80	2,16	2,34	2,54	2,74

2.1. Equation de la réaction lente étudiée:

$$2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2e^-$$
$$ClO^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Cl^-(aq) + H_2O(\ell)$$
$$2I^-(aq) + ClO^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(\ell)$$

Tableau d'évolution de la réaction lente étudiée:

Equation		$2I^-(aq)$ + $ClO^-(aq)$ + $2H^+(aq)$ → $I_2(aq)$ + $Cl^-(aq)$ + $H_2O(\ell)$					
Etat	Avancement	Quantitée de matière (mol)					
A t =0	0	$n_i(I^-)$	$n_i(ClO^-)$		0		
A l 'instant t	x	$n_i(I^-) - 2x$	$n_i(ClO^-) - x$		x		

2.2. A l'instant t, l'avancement x est égale à la quantité de diiode formée : n(t) = x.

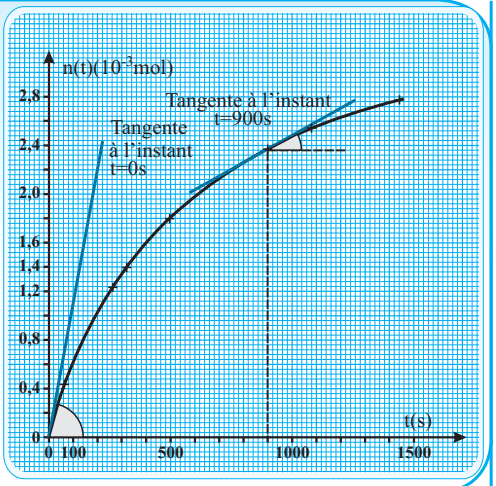
3. On utilise le tableau de la question **1.4** pour tracer la courbe d'évolution de x ou n(t) en fonction du temps.(Voir côté)

4. Les tangentes ont été tracées sur le graphique précédent.

4.1. Le volume du mélange réactionnel étant constant, la vitesse volumique de la réaction est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente:

$$v_r = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dn(t)}{dt}$$

4.2. La valeur du coefficient directeur de la tangente diminue avec le temps, et donc la vitesse de réaction diminue à mesure que la réaction progresse. Au cours de la réaction , les concentrations des réactifs diminuent, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de la réaction.



22 On étudie, à température constante, la cinétique de dissociation de l'eau oxygénée d'équation de réaction :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

Il s'agit d'une transformation totale et lente.

1. A la date t = 0, début de l'expérience, la solution aqueuse contient 0,06 mol de peroxyde d'hydrogène et a un volume de V_s égal à 1L, volume que nous considérons constant tout au long de l'expérience.

1.1. Donner une expression de la quantité de matière de dioxygène, $n(O_2)$, formée à la date t en fonction du volume de dioxygène $V(O_2)$ et du volume molaire V_m (V_m = 24 L.mol^{-1}).

1.2. En déduire, à la même date, la quantité de matière d'eau oxygénée qui a disparu, puis la concentration C de l'eau oxygénée restante.

2. Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau suivant:

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V(O_2)$L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
100C(mol.L^{-1})	6									

Compléter le tableau et tracer, sur du papier millimétré, le graphique représentant les changements de C en fonction du temps.

2.2. Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de C.

2.3. En utilisant la courbe précédente, déterminer comment évolue la vitesse volumique v de la réaction en fonction du temps. Quelle est sa valeur à la date t = 30min ?

3. L'étude complète de cette réaction montre que la vitesse v est liée à la concentration C par la relation v = k.C avec k = 7,9.10^{-4} S.I.

3.1. Cette relation est-elle cohérente avec l'évolution attendue à la question **2.3** ?

3.2. Prédire comment la constante k, appelée constante de vitesse, évoluera en fonction de la température.

Solution

1.1. La quantité de matière de dioxygène formé à la date t s'écrit : $n(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_m}$

2.2. Construisons le tableau descriptif de l'évolution de la réaction:

	$2H_2O_2 \rightarrow$	$2H_2O$ +	$O_2(g)$
t = 0	0,06mol	Excès	0
t	0,06mol-2x(t)	Excès	x(t)
$t \rightarrow \infty$	0	Excès	x_∞

Ainsi la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène qui a disparu à la date t est: $n(H_2O_2)_{disparue} = 2x(t) = 2n(O_2)$

donc: $n(H_2O_2)_{disparue} = \frac{2V(O_2)}{V_m}$

A chaque instant t, la concentration de l'eau oxygénée est: $C(t) = \frac{n(H_2O_2)(t)}{V_S} = \frac{n_i(H_2O_2) - n(H_2O_2)_{disparue}}{V_S}$

donc: $C(t) = \frac{n_i(H_2O_2)}{V_S} - \frac{2V(O_2)}{V_m.V_S}$

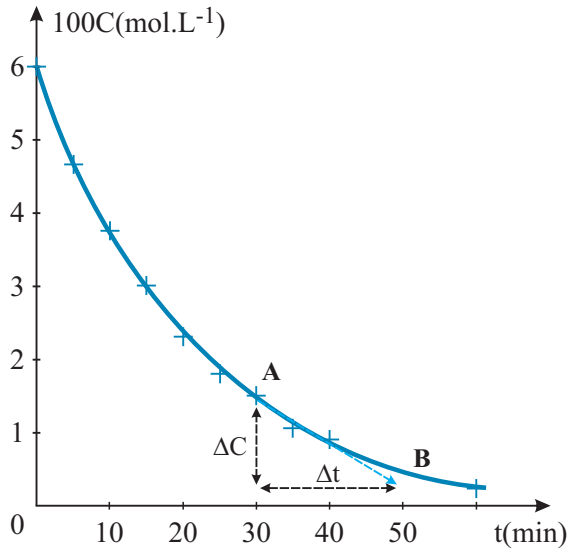
Puisque $V_s = 1L$ et $n_i(H_2O_2) = 0,06mol$, on peut écrire: $mol.L^{-1} \rightarrow \quad C(t) = 0,06 - 2\frac{V(O_2)}{V_m} \leftarrow L$ $\leftarrow L.mol^{-1}$

1.2. Tableau des résultats:

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$100C(mol.L^{-1})$	6	4,67	3,75	3,00	2,33	1,83	1,50	1,08	0,916	0,333

$100C = 4,67mol.L^{-1}$ Equivalant à $C = 4,67.10^{-2}mol.L^{-1}$

Les valeurs C(t) sont représentées en fonction du temps sur le graphique ci-contre:



2.2. La vitesse volumique d'une réaction est définie par sa dérivée $\frac{x(t)}{V_S}$ par rapport au temps:

$$v(t) = \frac{1}{V_S}\frac{dx(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{x(t)}{V_S}\right)$$

D'après la question **1.2:** $C(t) = \frac{n_i(H_2O_2)}{V_S} - 2\frac{x(t)}{V_s}$

donc $\frac{dC(t)}{dt} = -2\frac{d}{dt}\left(\frac{x(t)}{V_S}\right) = -2v(t)$

d'ou $v(t) = -\frac{1}{2}\frac{dC(t)}{dt}$

Www.AdrarPhysic.Fr

2.3. La valeur absolue de la pente de la tangente à la courbe C(t) décroît avec le temps. Ainsi, la vitesse volumique de la réaction diminue et devient nulle lorsque t tend vers l'infini.

Traçons la tangente au point A, elle passe par les deux points : $A(30min ; 1,5.10^{-2}mol.L^{-1})$ et $B(50min ; 2,5.10^{-3}mol.L^{-1})$.

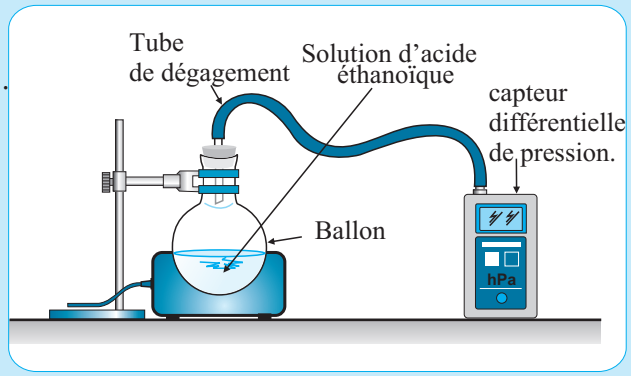
$$v(30\,min) = -\frac{1}{2}\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{(2,5.10^{-3} - 1,5.10^{-2})mol.L^{-1}}{(50-30)\,min}$$

$v(30min) = 3,125.10^{-4}mol.L^{-1}.min^{-1} = 5,208.10^{-6}mol.L^{-1}.s^{-1}$

3.1. Au cours du temps, la concentration d'eau oxygénée diminue et le taux de sa dissociation diminue également. Ceci est cohérent avec la relation proportionnelle qui existe entre la vitesse volumique de réaction et la concentration d'eau oxygénée.

3.2. La constante de vitesse augmente lorsque la température augmente. Il s'agit d'un facteur cinétique qui est la température.

23 Dans un ballon, on verse V = 60mL d'une solution d'acide éthanoïque $CH_3CO_2H(aq)$ de concentration C = 1mol.L^{-1}. On introduit rapidement une masse m = 1,25 g d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3(s)$. On ferme hermétiquement le ballon avec un bouchon muni d'un tube à dégagement relié à un capteur différentiel de pression. Ce capteur mesure l'augmentation de pression due au gaz produit par la réaction. Le tableau ci-dessous donne la surpression ΔP mesurée à différents instants.



t(s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
ΔP(kPa)	0	3,85	8,31	12,3	14,8	16,3	17,8	18,8	20

t(s)	150	180	210	270	300	345	405	450	500
ΔP(kPa)	21,5	22,8	23,8	25,4	26	26,5	27,3	27,3	27,3

L'acide éthanoïque réagit sur les ions hydrogénocarbonate suivant l'équation:

$$CH_3CO_2H(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow CO_2(g) + CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(\ell)$$

1- Le volume du ballon est V_{bal} = 1.35L, θ = 25°C, et la constante des gaz parfaits est R = 8.31SI. En appliquant l'équation des gaz parfaits, calculer la quantité de matière n de dioxyde de carbone formé à chaque instant.

2- Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.

3- Quel est le réactif limitant ? Calculer l'avancement maximal.

4- Montrer qu'à chaque instant t, l'avancement x de la transformation est égal à la quantité de matière n de dioxyde de carbone produit.

5- Tracer le graphique représentant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps.

6- Vers quelle valeur limite tend la surpression ? Est-ce en accord avec la quantité de matière initiale du réactif limitant déterminé à la question **-2**?

7- Tracer les tangentes à la courbe x = f(t) aux instants t = 30s et t = 300s. Comment évolue le coefficient directeur de ces tangentes ?

8- Comment évolue la vitesse de réaction ? Proposer une interprétation.

9- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On donne : M(H) = 1g.mol^{-1} ; M(C) = 12g.mol^{-1} ; M(O) = 16g.mol^{-1} ; M(Na) = 23g.mol^{-1}.

Solution

1. La pression à l'instant t est : $P(t) = P(CO_2) + P(o)$ où P(o) est la pression d'air à l'intérieur du ballon avant le début de la transformation chimique, donc la montée en pression ΔP est : $\Delta P = P(CO_2) = P(t) - P(o)$.

L'équation des gaz parfait s'écrit comme suit : $P(CO_2)V = nRT$ donc $n = \dfrac{P(CO_2).V}{RT}$.

A.N : V = 1.35.10^{-3} m^3 et T = 298 K. Donc $n = 5{,}45.10^{-7} \times P(CO_2)$ avec $P(CO_2)$ en Pa.

On obtient les résultats suivants

t(s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
n(mmol)	0	2,10	4,53	6,70	8,07	8,88	9,70	10,2	10,9

t(s)	150	180	210	270	300	345	405	450	500
n(mmol)	11,7	12,4	13	13,8	14,2	14,4	14,9	14,9	14,9

Pour appliquer l'équation d'état des gaz parfait, on utilise les unités
ΔP : S.I en Pa, V en m^3 et T en K.

2. La quantité de matière initiale pour l'acide éthanoïque est:

$$n_i(CH_3CO_2H) = CV = 1mol.L^{-1} \times 60.10^{-3} L = 6.10^{-2} mol$$

Et la quantité de matière initiale pour les ions hydrogène et le carbonate HCO_3^- est:

$$n_i(HCO_3^-) = \frac{m}{M(NaHCO_3)} = \frac{1,25g}{84g.mol^{-1}} = 1,49.10^{-2} mol$$

3. On a $\frac{n_i(CH_3CO_2H)}{1} > \frac{n_i(HCO_3^-)}{1}$ alors, les ions hydrogène et carbonate sont le réactif limitant.

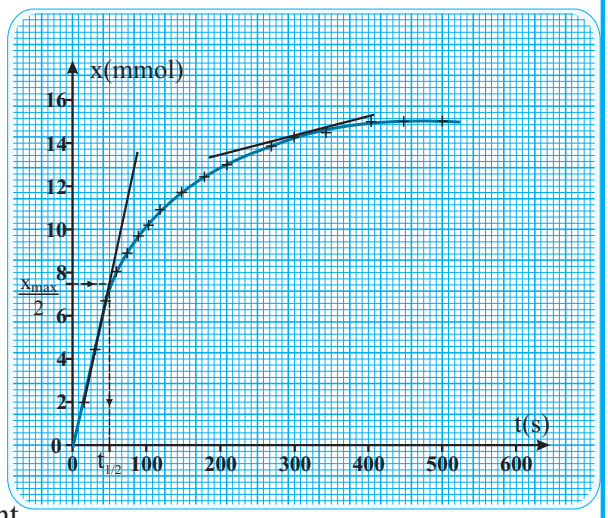
L'avancement maximale est donc $x_{max} = n_i(HCO_3^-) = 1,49.10^{-2} mol$

On crée un tableau d'évolution de la réaction:

Equation		$CH_3CO_2H(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow CO_2(g) + CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(\ell)$				
Etat	Avancement(x)	Quantité de matière (mol)				
Initial (t = 0)	x = 0	6.10^{-2}	$1,49.10^{-2}$	0	0	Solvant
A l'instant t	x	6.10^{-2} - x	$1,49.10^{-2}$ - x	x	x	Solvant

D'après le tableau, la quantité de CO_2 formée à l'instant t est n = x.

5. La courbe d'évolution du l'avancement de la réaction x en fonction du temps t. (Voir côté)



Le schéma doit être dessiné avec soin car il sera utilisé dans les questions suivantes.

6. La montée en pression conduit à la valeur limite ΔP = 27,3 kPa. Cette augmentation de pression correspond à la formation de CO_2, et la relation PV = nRT conduit à une quantité de matière formée de 14,9 mmol.
La valeur d'avancement maximale est de 14,9 mmol. Il y a donc harmonie entre la pression finale mesurée et la quantité de matière initial du réactif limitant.

7. Les deux tangentes sont tracées sur le graphique. Leur coefficient directeur décroît entre les instants 30s et 300s.

8. La vitesse de réaction diminue avec le temps. Lorsque la transformation se développe, les réactifs sont consommés et leur concentration diminue, et donc la vitesse de réaction diminue.

9. L'avancement maximale est de : $x_{max} = 1.5.10^{-2}$ mol. A $t = t_{1/2}$ $x = \frac{x_{max}}{2} = 7,5.10^{-3} mol$. On lit sur le graphique $t_{1/2}$ = environ 52 s.

Www.AdrarPhysic.Fr

Auto-évaluation



24 On étudie l'effet d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ sur une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI).

Lorsque on mélange ces deux solutions, une coloration jaune apparaît progressivement due à la formation de diiode I_2. Les deux couples réducteur/oxydant impliqués dans la réaction sont : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^-.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction. Cette transformation est lente et totale.

Pour étudier sa cinétique, on mélange à la date t = 0, un volume V = 500mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium dont la molarité $C_1 = 0.015mol.L^{-1}$ avec le même volume V d'une solution d'iodure de potassium de molarité C_2.

2. Calculer la concentration C_2 pour que les réactifs soient conformes aux coefficients stœchiométriques.
A différentes dates, on réalise des prèlevements qui sont refroidies dans de la glace fondue.
On titre ensuite le diiode formé, et on détermine ainsi la concentration molaire volumétrique du diiode à la date t de prèlevement.

t(min)	0	2	5	10	20	30	40	50	60
$[I_2]$ ($mmol.L^{-1}$)	0	0,5	1,5	2,4	3,5	4,3	5	5,5	5,9

3. Quel est l'intérêt du trompe chimique ?

4. Tracer le graphique représentant les variations de $[I_2]$ en fonction de t.

5. Déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction à la date t = 30min en $mmol.L^{-1}.min^{-1}$, puis en unités. $mol.L^{-1}.s^{-1}$

6. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution à la date t = 30min.

7. Calculer la concentration de diiode dans la solution à la fin de la réaction. Déduire le temps de lademi-réaction.

Éléments de réponse

1. $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$

2. Il faut que: $\frac{n_i(S_2O_8^{2-})}{1} = \frac{n_i(I^-)}{2}$

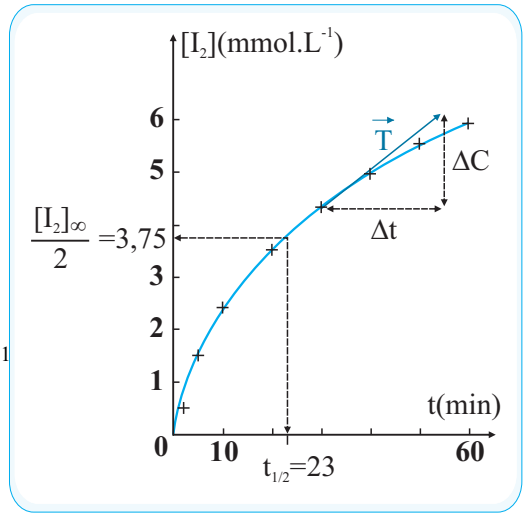
Www.AdrarPhysic.Fr

donc $2C_1.V = C_2.V$ d'ou $C_2 = 2C_1 = 0,03 mol.L^{-1}$.

3. Arrêter l'avancement de la transformation chimique.

4. Voire à coté.

5. La tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$, passe au point
de coordonnées (t = 30min;$[I_2](30)$=4,3$mmol.L^{-1}$),
des deux points (30min;4, 3$mmol.L^{-1}$) Et (55min;6,25$mmol.L^{-1}$).



$$\text{donc } v(30\,\text{min}) = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{(6,25-4,3)\text{mmol.L}^{-1}}{(55-30)\,\text{min}} = 0,078\,\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$.v(30\,\text{min}) = 1,3.10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$1\,\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} = \frac{1}{60}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

6.

	$S_2O_8^{2-}(aq)$ +	$2I^-(aq)$ →	$2SO_4^{2-}(aq)$ +	$I_2(aq)$
t = 0	C_1V	$2C_1V$	0	0
t = 10min	C_1V - x	$2C_1V$ - 2x	2x	x
t → ∞	0	0	$2C_1V$	$x_\infty = C_1V$

A t=10min, $]I_2](10)$=2,4$mmol.L^{-1}$ et puisque le volume total est 1 L donc x=2,4mmol.

$C_1.V$=7,5mmol donc$[SO_4^{2-}]$ =4,8$mmol.L^{-1}$ et $[S_2O_8^{2-}]$ =5,1$mmol.L^{-1}$ et $[I^-]$ =10,2$mmol.L^{-1}$

$[I_2]_\infty$=7,5$mmol.L^{-1}$ donc $[I_2](t_{1/2})$=3,75$mmol.L^{-1}$ce qui correspond $t_{1/2}$= 23min.

25 Lors de l'hydrolyse du saccharose, deux isomères de formule chimique $C_6H_{12}O_6(aq)$ sont produits : le glucose et le fructose. L'équation chimique s 'écrit:

$$\underset{\text{saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(\ell) \rightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

On dispose d'une solution aqueuse de saccharose S, sa concentration initiale $[S]_i = 4.10^{-1} mol^{-1}$.
Au cours de l'hydrolyse, on suit, par titrages successifs, l'évolution de la concentration [S] de saccharose dans le milieu réactionnel. on indique que l'eau est abondante et que le volume total V du mélange ne change pas dans le temps. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant:

t(min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] ($mol.L^{-1}$)	4.10^{-1}	3.10^{-1}	$1,5.10^{-1}$	$7,5.10^{-2}$	$3,7.10^{-2}$	$1,9.10^{-2}$	$9,3.10^{-3}$

1. Dresser un tableau descriptif pour le développement du système.
2. Définir la vitesse de la réaction.
3. Montrer que la vitesse de réaction, dans l'exemple étudié, s'écrit comme suit: $v = \frac{d([S]_i - [S])}{dt}$
Que représente la quantité $[S]_i - [S]$?
4. Remplir un tableau contenant les valeurs de $[S]_i - [S]$ aux instants proposés.
5. Tracer la courbe d'évolution $[S]_i - [S]$ en fonction du temps.
6. En examinant la courbe obtenue, décrire l'évolution de la vitesse de réaction dans le temps : vers quelle valeur tend la vitesse de réaction lorsque t atteint l'infini ?

Éléments de réponse

1. On note n_i la quantité de saccharose initiale dans la solution.

équation chimique		$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$			
état du système	L'avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	n_i	---	0	0
Au cours de la transformation	x	$n_i - x$	---	x	x

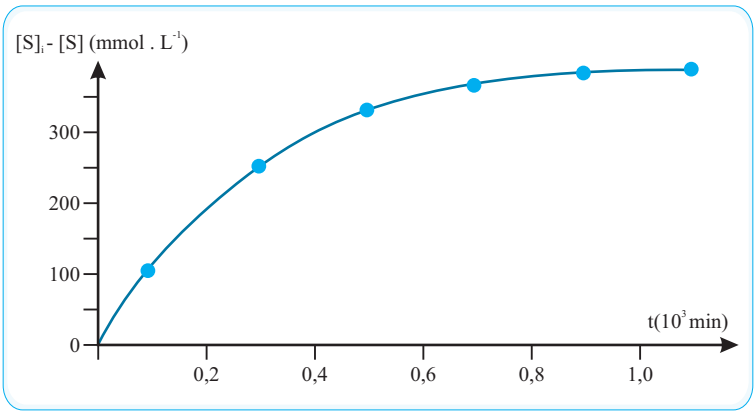
2. $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$

3. La quantité de saccharose présente dans le système à l'instant t est : $n = n_i - x$ alors $v = \frac{1}{V}\frac{d(n_i - n)}{dt}$
avec $[S]_i = \frac{n_i}{V}$ et $[S] = \frac{n}{V}$
Alors on obtient $v = \frac{d([S]_i - [S])}{dt}$. $[S]_i - [S]$ représente la concentration molaire de glucose ou de fructose dans le mélange réactionnel à l'instant t.

4.

t(min)	0	100	300	500	700	900	1100
$[S]_i - [S]$ ($mol.L^{-1}$)	0	1.10^{-1}	$2,5.10^{-1}$	$3,3.10^{-1}$	$3,6.10^{-1}$	$3,8.10^{-1}$	$3,9.10^{-1}$

5.



6. La vitesse de réaction diminue avec le temps et sa valeur devient 0 lorsque t augmente.

La dérivée d'une grandeur par rapport au temps, à un instant t, est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe d'évolution de cette grandeur en fonction du temps, au point d'abscisse t.

Unité 2 Suivi temporel d'une réaction chimique - Vitesse des réactions chimiques

Modèle du devoir surveillé

L'eau oxygénée, l'oxydant du couple H_2O_2/H_2O, réagit avec le réducteur ion iodure du couple I_2/I^-.

1. On mélange dans un bécher à t = 0 : 5 mL d'iodure de potassium, où $[I^-] = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$. 1 mL d'acide sulfurique a une concentration de 0,5 $mol.L^{-1}$. 5 mL d'eau oxygénée, où $[H_2O_2] = 0,2\ mol.L^{-1}$.

1.1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples oxydation-réducteur existantes.
Déduire l'équation de la réaction.

1.2. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.
Déduire le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximale.

2. Le diiode obtenue colore en brun la solution . On mesure directement la concentration de I_2, on obtient donc le tableau de mesures suivant:

t(min)	1	2	3	4	5	6	7
$[I_2]$ ($mmol.L^{-1}$)	0,28	0,51	0,70	0,82	0,93	1	1,05

Tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ sur papier millimétré en choisissant une échelle appropriée.

3. Définir la vitesse de réaction. Exprimer-le en fonction de la concentration en diiode.

4. Donner la valeur de cette vitesse à t = 0 et t = 4min. Déterminer le raisonnement de votre réponse, comment évolue la vitesse ?

5. On considére cette réaction est totale . La réaction s'est-elle terminée à t = 7min ?

Solution

1.1.

Couple	Demi -équation électronique
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O$
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$

Équation de réaction : $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2H_2O$

2.1. La quantité de matière initiale de l'eau oxygénée : $n_{init}(H_2O_2) = 0.2mol.L^{-1} \times 5mL = 1mmol$

Quantité de matière initiale en ions iodure : $n_{init}(I^-) = 1.10^{-2} mol.L^{-1} \times 5mL = 5.10^{-2} mmol$

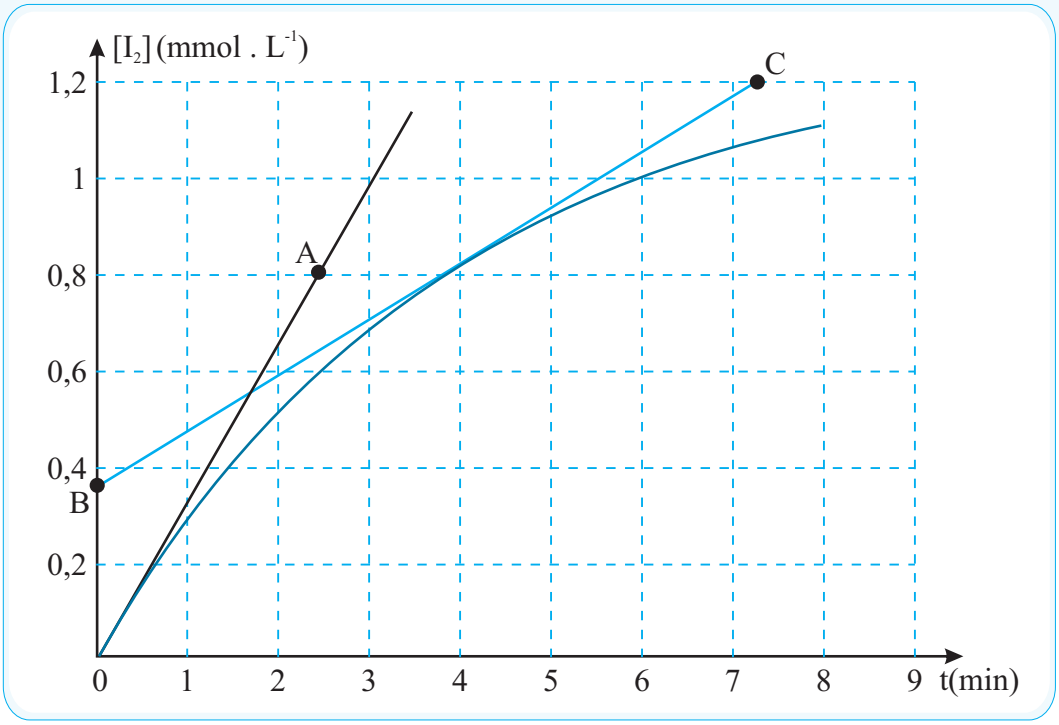
En considérant les coefficients stœchiométriques de la réaction, on note que : $\frac{n_{init}(I^-)}{2} < \frac{n_{init}(H_2O_2)}{1}$.

Ainsi l'ion iodure est le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximale est:

$x_{max} = 2,5.10^{-2}$ mmol .

Www.AdrarPhysic.Fr

2. La courbe $[I_2] = f(t)$



3. La vitesse de réaction est définie par la relation : $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ où V est le volume du mélange réactionnel et x est l'avancement de la réaction à la date t.

A la date t, les quantités de matière consommées des réactifs et formées des produits satisfont à la relation:

$$\frac{n_{cons}(H_2O_2)}{1} = \frac{n_{cons}(I^-)}{1} = \frac{n_{cons}(H^+)}{2} = \frac{n_{form}(I_2)}{1} = x$$

Donc $x = n_{form}(I_2)$ et donc $v = \frac{1}{V}\frac{dn(I_2)}{dt}$ c'est-à-dire $v = \frac{d[I_2]}{dt}$.

On détermine graphiquement la vitesse de réaction, elle est égale à la pente de la tangente à la courbe à la date considérée.

- Pour la vitesse initiale, on choisit les points O(0min;0mmol.L^{-1}) et A(2,45min;0,8mmol.L^{-1})

$$v_o(I_2) = \frac{0,8\text{mmol.L}^{-1}}{2,45\,\text{min}} \quad \text{donc} \quad v_o(I_2) = 0,33\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

- Pour la vitesse à t = 4 min, on choisit les points B(0min;0,38mmol.L^{-1}) et C(7,4min;1,2mmol.L^{-1}.

$$v_4(I_2) = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{(1,2-0,38)\text{mmol.L}^{-1}}{(7,4-0)\,\text{min}} \quad \text{donc} \quad v_4(I_2) = 0,11\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

La vitesse d'une réaction diminue avec le temps car les concentrations des réactifs diminuent également avec le temps.

5. A la date t = 7 min, $[I_2] = 1,05$ mmol.L^{-1}. Donc $n_{form}(I_2) = [I_2]\times V = 1,05$ mmol.L$^{-1}\times 11$mL $= 1,16.10^{-2}$ mmol

avec $x = n_{forme}(I_2)$. On a que $x < x_{max}$ et donc la réaction n'est pas terminée à la date t = 7 min.

Www.AdrarPhysic.Fr

Un modèle d'examen national du baccalauréat

Dans le cadre d'un projet interdisciplinaire sur le thème de découvrir les grottes , les élèves de terminale doivent explorer une grotte où ils seront exposés à un danger dû à la présence de nuages de CO_2. L'inhalation d'une grande quantité de ce gaz entraîne des évanouissements et parfois la mort. Le dioxyde de carbone est formé par l'effet de l'eau courante acidifie sur le carbonate de calcium, $CaCO_3$, qui est présent dans les roches calcaires.
Le professeur de sciences physiques suggère aux étudiants d'étudier cette réaction.

Les données:- La température du laboratoire au moment de la fin de l'expérience : 25°C.
- Pression atmosphérique : $P_{atm} = 1{,}02.10^5$ Pa.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 S.I.

$M(H) = 1$ g.mol^{-1} ; $M(C) = 12$ g.mol^{-1} ; $M(O) = 16$ g.mol^{-1} ; $M(Ca) = 40$ g.mol^{-1}.

Dans un ballon, on réalise la réaction entre $CaCO_3(s)$ et l'acide chlorhydrique $(H_3O^+(aq)+Cl^-(aq))$.
Le dioxyde de carbone formé est recueilli en déplaçant de l'eau dans une éprouvette graduée.

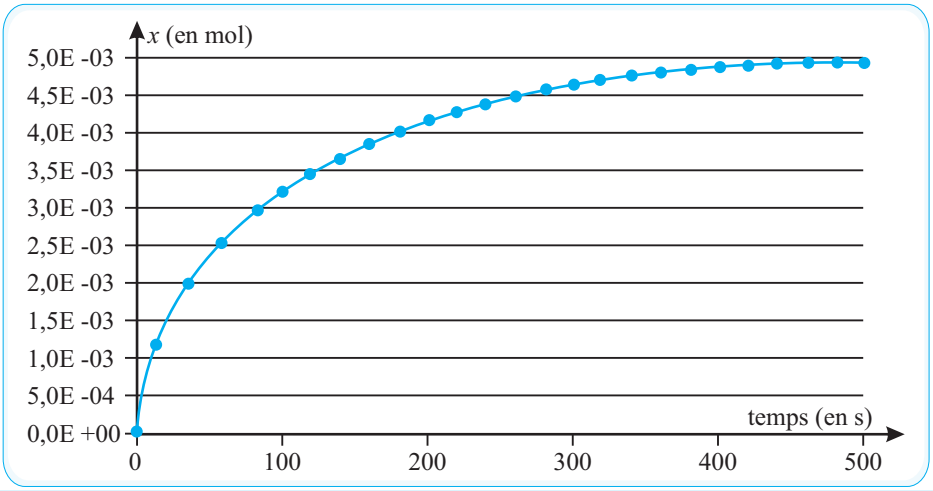
Un élève versse dans le ballon un volume de $V_S = 100$mL d'acide chlorhydrique dont la concentration est $C_o = 0{,}1$mol.L^{-1}. A la date t = 0s, il introduit rapidement dans le ballon de 2g de $CaCO_3(s)$, tandis qu'un de ses camarades fait déclencher le chronomètre. Les élèves enregistrent les valeurs de volume V_{CO2} de dioxyde de carbone libéré en fonction du temps. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

t(s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$V(CO_2)$ (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100

t(s)	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
$V(CO_2)$ (mL)	103	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

La réaction chimique étudiée peut être modélisée par l'équation :
$CaCO_3(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + 3H_2O(l)$

1- Calculer la densité atmosphérique du dioxyde de carbone CO_2 (g). Dans quelles parties de la grotte ce gaz se rassemblera-t-il ?
2- Déterminer les quantités de matière initial pour chacun des réactifs.
3- Dresser un tableau d'avancement de la réaction, en déduire la valeur x_{max} pour l'avancement maximale. Quel est le réactif limitant ?
4- Exprimer l'avancement x de la réaction à la date t en fonction de $V(CO_2)$, T, P_{atm} et R.
Calculer sa valeur numérique à la date t = 20s.
5- Calculer le volume maximum de gaz collecté dans les conditions de l'expérience.
Cette réaction est-elle complète ?
6- Les élèves ont calculé les valeurs de l'avancement x et ont représenté les résultats sur le graphique suivant:



Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement x et du volume V_s de la solution. Comment évolue la vitesse volumique dans le temps ? Justifier la réponse en utilisant le graphe.

7- Définir le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$. Déterminer graphiquement sa valeur.

8- La température de la grotte, qui doit être explorée par les élèves, est inférieure à 25°C.

8.1- Quel est l'effet de cette baisse de température sur la vitesse volumique de la réaction à la date t = 0 s ?

8.2- Tracer, sur le graphique de la question **-6**, la forme de l'avancement x en fonction du temps dans ce cas.

9- La réaction précédente peut être suivie en mesurant la conductivité σ de la solution en fonction du temps.

9.1- Faire l'inventaire des ions présents dans la solution. Qu'est-ce qu'un ion inactif dont la concentration ne change pas ?

9.2- On observe expérimentalement une diminution de la conductivité. Justifier sans calculer cette observation à partir des valeurs des conductivités molaires des ions à 25°C : $\lambda(H_3O^+) = 35\ mS.m^2.mol^{-1}$; $\lambda(Ca^{2+}) = 12\ mS.m^2.mol^{-1}$; $\lambda(Cl^-) = 7,5\ mS.m^2.mol^{-1}$.

9.3- Calculer la conductivité σ de la solution à l'instant de date t = 0s.

9.4- Montrer que la conductivité est liée à l'avancement x de la relation : $\sigma = 4,25 - 580\ x$.

9.5- Calculer la conductivité de la solution par rapport à la valeur maximale de l'avancement x.

Solution

1.

Dans le domaine de validité de l'approximation des gaz parfait, la masse volumique d'un gaz de masse molaire M (en $g.mol^{-1}$) par rapport à l'air est : $d = \frac{M}{28,970}$

donc $d(CO_2) = \frac{M(CO_2)}{29}$

Www.AdrarPhysic.Fr

A.N: $M(CO_2) = M(C) + 2M(O) = (12 + (2\times16))\ g.mol^{-1} = 44\ g.mol^{-1}$.

Donc $d(CO_2) = \frac{44}{29}$ $d(CO_2) = 1,52$.

On a $d(CO_2) > 1$, ce qui signifie que le dioxyde de carbone est plus dense que l'air, et donc que le CO_2 se rassemble près de la surface, c'est-à-dire dans la partie inférieure de la grotte.

2- On a $n_o(H_3O^+) = C_o.V_s$

A.N : $n_o(H_3O^+) = 0,1\ mol.L^{-1}\times0,1L$ soit $n_o(H_3O^+) = 1.10^{-2}$ mol.

et $n_o(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)}$

A.N: $M(CaCO_3) = M(Ca) + M(C) + 3M(O) = 100\ g.mol^{-1}$.

$n_o(CaCO_3) = \frac{2g}{100g.mol^{-1}}$ donc $m(CaCO_3) = 2.10^{-2}$mol.

3. Tableau d'avancement de la réaction

équation chimique		$CaCO_3(s)$ + $2H_3O^+(aq)$ → $Ca^{2+}(aq)$ + $CO_2(g)$ + $3H_2O(\ell)$				
état du système	L'avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	2.10^{-2}	1.10^{-2}	0	0	Exès
Au cours de la transformation	x	$2.10^{-2} - x$	$1.10^{-2} - 2x$	x	x	Exès
Etat final	x_f	$2.10^{-2} - x_f$	$1.10^{-2} - 2x_f$	x_f	x_f	Exès

Première hypothèse : $CaCO_3$ est le réactif limitant, donc $n_f(CaCO_3) = 2.10^{-2}$ mol - $x_{max} = 0$, donc $x_{max} = 2.10^{-2}$ mol.
- Deuxième hypothèse : H_3O^+ est le réactif limitant, donc $n_f(H_3O^+) = 1.10^{-2}$ mol - $2x_{max} = 0$, d'où $x_{max} = 5.10^{-3}$ mol.
On conclue que le réactif limitant est l'ion oxonium H_3O^+ car il conduit à la plus petite valeur de x_{max}, soit $x_{max} = 5.10^{-3}$ mol.

4 - D'après le tableau d'avancement de la réaction, $n(CO_2) = x$. Selon la loi des gaz parfaits, et en considérant le CO_2 comme un gaz parfait, il est possible d'écrire $P(CO_2) \cdot V(CO_2) = n(CO_2).R.T$ avec $P(CO_2) = P_{atm}$

donc $P_{atm} \cdot V(CO_2) = x.R.T$ d'où $x = \dfrac{P_{atm}.V(CO_2)}{R.T}$

> Dans la relation P. V = n.R.T , on utilise les unités suivantes
> P en Pa, V en m^3, n en mol, R en S.I et T en K ,$T(K) = \theta(°C) + 273,15$.

A.N: a l'instant t = 20 s, on a $V(CO_2) = 29$ mL $= 2,9.10^{-5}$ m^3 avec T = 298 K.

donc $x(20s) = \dfrac{1,02.10^5 \times 2,9.10^{-5}}{8,31 \times 298}$ mol c.a.d $x(20s) = 1,2.10^{-3}$mol

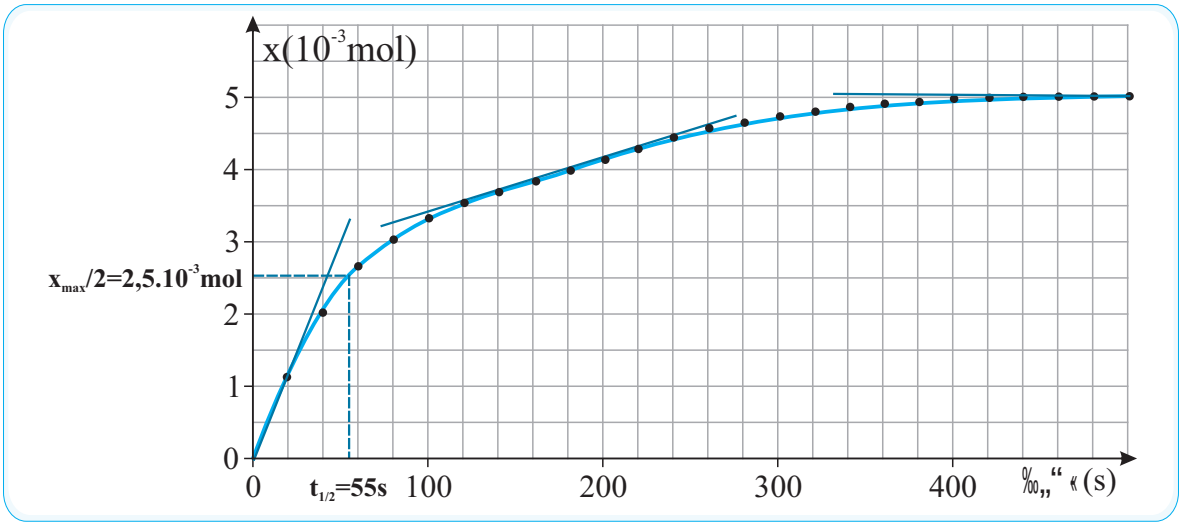
5. On a $V_{max}(CO_2) = \dfrac{n_{max}(CO_2).R.T}{P_{atm}}$ où $n_{max}(CO_2) = x_{max}$ alors $V_{max}(CO_2) = \dfrac{x_{max}.R.T}{P_{atm}}$

A.N: $V_{max}(CO_2) = \dfrac{5.10^{-3} \times 8,31 \times 298}{1,02.10^5}$ m^3 donc $V_{max}(CO_2) = 1,21.10^{-4}m^3 = 121$ mL

On trouve dans le tableau des mesures que : $V_f(CO_2) = 121$ mL. On a $V_f(CO_2) = V_{max}(CO_2)$ ce qui indique que la réaction est totale, mais elle est lente.

6. La vitesse volumique de la réaction s'exprime par la relation : $v = \dfrac{1}{V_S}.\dfrac{dx}{dt}$ où Vs est le volume de la solution et x est l'avancement de la réaction.

Ainsi la vitesse volumique à un instant t est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe x = f(t) au même instant t . D'après le diagramme x = f(t), on remarque au début x croît rapidement : donc $\dfrac{dx}{dt}$ est grande, et la vitesse v est grande. Au cours du temps, la vitesse volumique de la réaction diminue jusqu'à zéro.
Cela peut être vu en traçant les tangentes à la courbe à différents moments, car leur inclinaison par rapport à l'axe des abscisses diminue avec le temps.



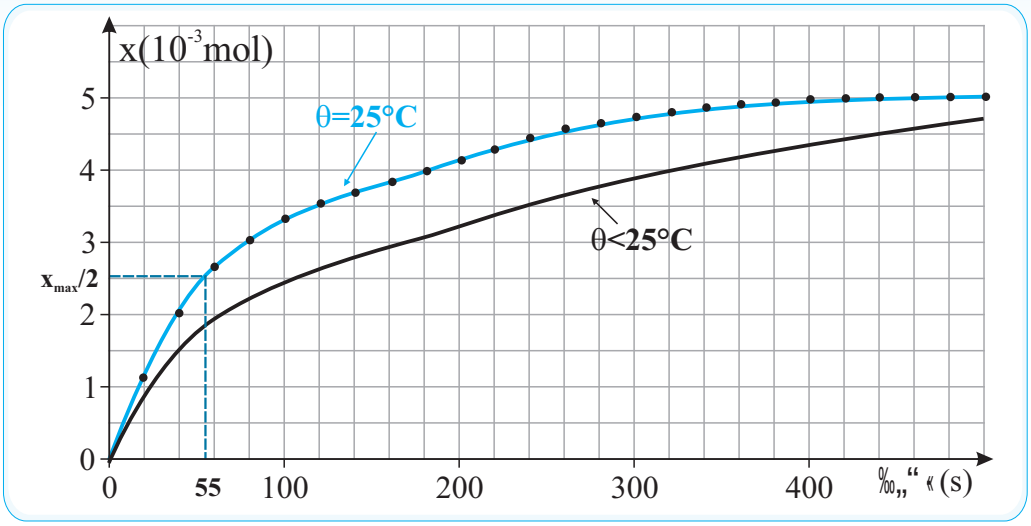
7. Le temps de la demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps à laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement finale x_f : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$

Dans ce cas, la réaction est totale donc $x_f = x_{max}$.

Sur le graphe, pour $x = \dfrac{x_{max}}{2} = 2,5.10^{-3}$ mol, on trouve : $t_{1/2} = 55$ s.

1.8. La température est un facteur cinétique pour une réaction lente. Ainsi, si on baisse la température, la vitesse de réaction diminue mais l'état final ne change pas.

2.8.



1.9. Inventaire des ions présents dans la solution:

Ions oxonium, H_3O^+, ions chlorure, Cl^-, ions calcium, Ca^{2+} et hydroxyde HO^-, en concentration négligeable.

L'ion Cl^- ne réagit pas, car c'est un ion inactif : sa concentration ne change donc pas.

2.9. La conductivité d'une solution s'exprime par la relation: $\sigma = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+] + \lambda(Cl^-).[Cl^-] + \lambda(Ca^{2+}).[Ca^{2+}]$

- $\lambda(Cl^-).[Cl^-]$ constant car $[Cl^-]$ ne change pas.
- $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Ca^{2+})$ Lorsque deux ions H_3O^+ sont consommés, un ion Ca^{2+} se forme.

Pour cela, la conductivité de la solution diminue.

3.9. A l'instant t = 0s, on a la relation $\sigma(O) = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+]_o + \lambda(Cl^-).[Cl^-]_o$, car $[Ca^{2+}]_o = 0$ mol.L^{-1}.

avec $[H_3O^+]_o = [Cl^-]_o = C_o$ donc $\sigma(O) = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)).C_o$

A.N:

> **Attention**, les concentrations doivent être exprimées en mol.m^{-3}. 1mol.L^{-1} = 10^{3}mol.m^{-3}

$\sigma(O) = (35 + 7,5).10^{-3}$ S.m^2.mol^{-1}×0,1.10^3 mol.m^{-3} donc $\sigma(O) = 4,25$ S.m^{-1}.

4.9. A un instant t, on a la relation suivante $\sigma = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+] + \lambda(Cl^-).[Cl^-] + \lambda(Ca^{2+}).[Ca^{2+}]$.

Et d'après le tableau d'avancement, on peut écrire: $\sigma = \lambda(H_3O^+).(C_o - \frac{2x}{V_S}) + \lambda(Cl^-).C_o + \lambda(Ca^{2+}).\frac{x}{V_S}$

donc $\sigma = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)).C_o + \frac{(\lambda(Ca^{2+}) - 2\lambda(H_3O^+))}{V_S}.x$

A.N: $\sigma = 4,25\ S.m^{-1} + \frac{(12.10^{-3} - (2\times 35.10^{-3}))S.m^2.mol^{-1})}{0,1.10^{-3}\ m^3}.x$ où x est en mol.

On trouve $\sigma = 4,25 - 580\ x$. C'est la relation donnée dans le texte du sujet.

5.9. Pour d'avancement maximale : $\sigma(x_{max}) = 4,25 - 580\ x_{max}$, où $x_{max} = 5.10^{-3}$ mol. On trouve $\sigma(x_{max}) = 1,35$ S.m^{-1}.

Www.AdrarPhysic.Fr