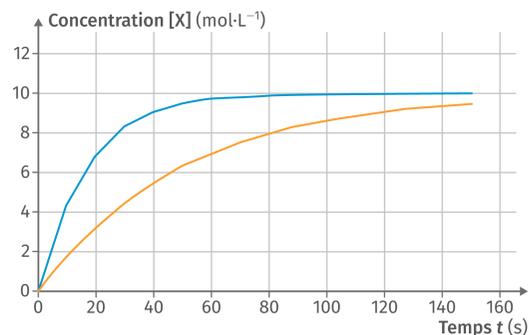


Exercices: CINÉTIQUE CHIMIQUE

CORRECTION

EXERCICE 8 p.94: TEMPS DE DEMI-REACTION

- On utilise la courbe bleue du graphique de l'exercice 7. Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final. Ici, l'avancement final est de $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donc on cherche le temps tel que $[X] = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On lit sur le graphique que $t_{1/2} = 13 \text{ s}$.



EXERCICE 9 p.94: SUIVI DE REACTION

- Au cours de la réaction, des ions hydrogène H^+ sont produits dans le milieu réactionnel, ce qui entraîne une variation de pH. On peut donc suivre l'évolution temporelle de cette réaction à l'aide d'un pH-mètre.

On sait aussi que le diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ est jaune en solution aqueuse et que l'ion iodure $\text{I}^-(\text{aq})$ est incolore dans les mêmes conditions. Ainsi, la réaction va s'accompagner d'une décoloration du milieu réactionnel. On peut donc suivre l'évolution temporelle de cette réaction à l'aide d'un spectrophotomètre.

Enfin, comme la réaction a pour produit des ions, on peut envisager un suivi conductimétrique.

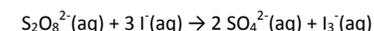
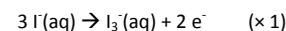
- Pour le suivi au pH-mètre, on suit la valeur du pH (relié à la concentration en ion hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$). La concentration en ion hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ augmentant (H^+ est un produit), le pH diminue pendant la réaction.

Pour le suivi au spectrophotomètre, on suit la valeur de l'absorbance A de la solution qui est proportionnelle à la concentration des espèces colorées présentes (ici, le diiode $\text{I}_2(\text{aq})$). Le diiode étant un réactif, sa concentration et l'absorbance vont diminuer pendant la réaction.

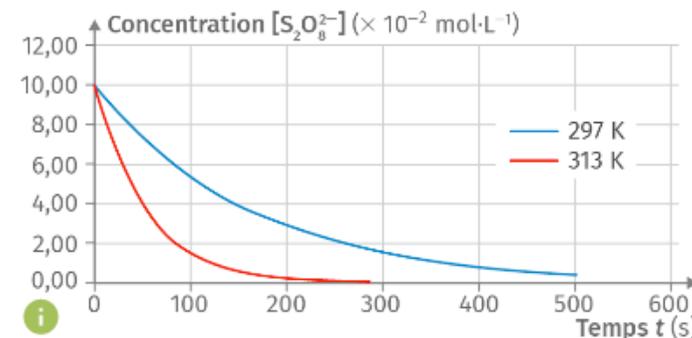
Lors d'un suivi conductimétrique, comme des ions sont formés et qu'il n'y en avait pas avant la réaction, la conductivité va augmenter.

EXERCICE 10 p.94: TEMPERATURE COMME FACTEUR CINÉTIQUE

- Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. On écrit les deux demi équations associées à chacun des couples.



- On constate que l'évolution temporelle de la concentration en ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ varie en fonction de la température. Donc, cette dernière est bien un facteur cinétique.

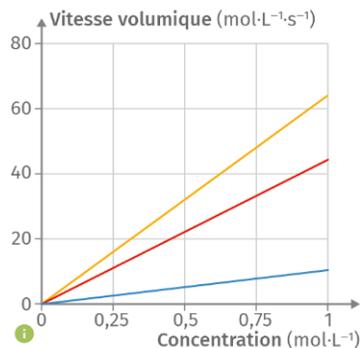


À 313 K, l'état final est atteint plus rapidement qu'à 297 K. Ainsi, plus la température augmente, plus la vitesse de cette réaction augmente aussi.

- Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement maximal. Ici, on suit la disparition d'un réactif initialement présent avec une

concentration de $10,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et totalement disparu en fin de réaction. Il faut donc trouver le temps auquel la concentration est de $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On lit sur le graphique bleu que $t_{1/2} = 100 \text{ s}$.

EXERCICE 11 p.94: ORDRE ET TEMPERATURE



1. Les trois courbes représentant l'évolution de la vitesse volumique en fonction de la concentration sont des droites. On peut donc écrire pour les trois situations :

$$v = k \cdot [X]$$

Ainsi, la réaction étudiée à différentes températures est bien une réaction d'ordre 1.

2. On détermine le coefficient directeur de la droite bleue avec les points de coordonnées (1 ; 11) et (0 ; 0) :

$$\text{AN : } k_{\text{bleu}} = \frac{11}{1,00} = 11 \text{ s}^{-1}$$

On détermine le coefficient directeur de la droite rouge avec les points de coordonnées (1 ; 43) et (0 ; 0) :

$$\text{AN : } k_{\text{rouge}} = \frac{43}{1,00} = 43 \text{ s}^{-1}$$

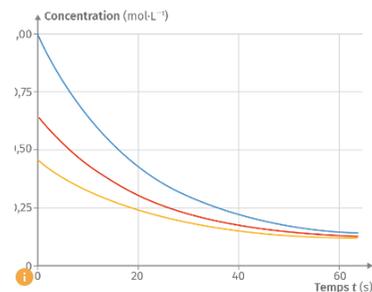
On détermine le coefficient directeur de la droite orange avec les points de coordonnées (1 ; 64) et (0 ; 0) :

$$\text{AN : } k_{\text{orange}} = \frac{64}{1,00} = 64 \text{ s}^{-1}$$

EXERCICE 21 p.99: DECOMPOSITION DE L'IODURE D'HYDROGENE

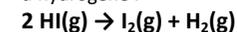
1. L'énoncé nous indique que le diiode I₂(g) est de couleur violette. Ainsi, on peut suivre l'évolution temporelle de sa concentration à l'aide d'un spectrophotomètre. En effet, en mesurant

l'absorbance au cours de la réaction, on peut, par la loi de Beer-Lambert, obtenir la valeur de la concentration en diiode [I₂] telle qu'elle est définie dans l'énoncé. Il est à noter qu'il faut que le diiode soit la seule espèce colorée.



2. Par lecture graphique, la concentration finale en diiode I₂(g) est égale à [I₂]_f = 1,00 mol·L⁻¹.

3. Pour cela, on commence par écrire l'équation bilan de la réaction de décomposition de l'iodure d'hydrogène :



$$\text{D'après l'équation de la réaction: } n(\text{I}_2)_f = \frac{n_0(\text{HI})}{2}$$

$$\text{On a donc: } n_0(\text{HI}) = 2 \times n(\text{I}_2)_f$$

Les différents gaz occupent le même volume V, on peut donc écrire la même relation avec les concentrations:

$$[\text{HI}]_0 = 2 \times [\text{I}_2]_f$$

$$\text{AN : } [\text{HI}]_0 = 2 \times 1,00 = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

4. Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ correspond à la date à laquelle la concentration de diiode I₂(g) a augmenté jusqu'à la moitié de sa valeur finale.

$$\text{Ici, cela correspond au temps pour obtenir } [\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_f}{2} = 5,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On lit sur le graphique que $t_{1/2} = 0,4 \text{ s}$.

EXERCICE 28 p.101: ORDRE DE REACTION

1. Les espèces chimiques responsables de la conductivité de la solution sont toutes les espèces chargées présentes : les ions hydroxyde HO⁻(aq), les ions chlorure Cl⁻(aq) et les ions sodium Na⁺(aq).

2. On applique la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]$$

3. D'après l'équation bilan de la réaction, initialement, on a une concentration c_0 pour les ions hydroxyde HO⁻(aq) et 0 mol·L⁻¹ pour les ions chlorure Cl⁻(aq). Pour un avancement quelconque, [HO⁻] = $c_0 - x$ et [Cl⁻] = x . Ainsi, on peut écrire : [Cl⁻] = $c_0 - [\text{HO}^-]$.

4. On remplace [Cl⁻] et [Na⁺] dans l'expression de la conductivité :

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]$$

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot (c_0 - [\text{HO}^-]) + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]$$

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot (c_0 - [\text{HO}^-]) + \lambda(\text{Na}^+) \cdot c_0$$

$$\sigma = (\lambda(\text{HO}^-) - \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot [\text{HO}^-] + (\lambda(\text{Cl}^-) + \lambda(\text{Na}^+)) \cdot c_0$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{\sigma - (\lambda(\text{Cl}^-) + \lambda(\text{Na}^+)) \times c_0}{\lambda(\text{HO}^-) - \lambda(\text{Cl}^-)}$$

5. Si la réaction présente un ordre 1 concernant les ions hydroxyde HO⁻(aq), alors on peut écrire, en introduisant k , la constante de vitesse relative aux ions HO⁻(aq) :

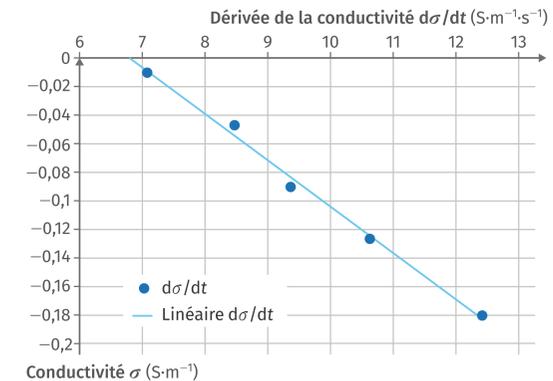
$$v = \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k \times [\text{HO}^-] \text{ Or l'expression précédente nous montre que } [\text{HO}^-] \text{ est proportionnelle à } \sigma.$$

On peut donc valider un ordre 1 selon les ions hydroxyde HO⁻(aq) si l'évolution de la dérivée de la conductivité suit un modèle affine selon la conductivité. On effectue les calculs suivants :

Pour calculer la dérivée, on peut entrer les valeurs dans un tableur ou utiliser la relation:

$$\frac{d\sigma}{dt}(t_1) = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{t_2 - t_1}$$

t (min)	σ (S·m ⁻¹)	$\frac{d\sigma}{dt}$ (S·m ⁻¹ ·s ⁻¹)
0	12,44	-0,180
10	10,64	-0,126
20	9,38	-0,090
30	8,48	-0,047
60	7,08	-0,011
120	6,42	



$$f(x) = -0,032180260058539x + 0,218325884268871$$

$$R^2 = 0,993479019060572$$

Les points semblent suivre un modèle affine : on valide donc l'hypothèse qu'il s'agit bien d'une réaction d'ordre 1.

EXERCICE 27 p.101: VITESSE VOLUMIQUE ET ABSORBANCE

1. La loi de Beer-Lambert stipule qu'il y a proportionnalité entre l'absorbance A d'une solution due à une espèce chimie et la concentration de cette espèce $X(aq)$. Cela se traduit par la formule :
 $A = k \cdot [X]$

Si plusieurs espèces chimiques présentes dans la solution sont colorées, la loi de Beer-Lambert est additive et on peut écrire :

$$A = \sum_{i=1}^n k_i \cdot [X_i]$$

On applique cela à la situation décrite par l'énoncé : $A = k_1 \cdot [Cr^{3+}] + k_2 \cdot [Cr-EDTA^{3+}]$

Or, les ions chrome $Cr^{3+}(aq)$ initialement introduits dans le milieu réactionnel ont soit réagi avec l'EDTA pour former $Cr-EDTA^{3+}$, soit n'ont pas réagi et sont toujours présents sous forme ionique. On peut donc écrire : $c = [Cr^{3+}] + [Cr-EDTA^{3+}]$

En remplaçant $[Cr-EDTA^{3+}]$ dans l'équation de l'absorbance, on arrive à :

$$A = k_1 [Cr^{3+}] + k_2 (c - [Cr^{3+}])$$

2. On en déduit que :

$$A = (k_1 - k_2) [Cr^{3+}] + k_2 \times c$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{A - k_2 \times c}{k_1 - k_2}$$

3. On constate, d'après la relation précédente, que la concentration en ion chrome $Cr^{3+}(aq)$ s'exprime selon une fonction affine en fonction de l'absorbance A . Or, la vitesse volumique de disparition des ions $Cr^{3+}(aq)$ est égale à :

$$v = \left| \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \right| \text{ donc: } v = \left| \frac{d}{dt} \left(\frac{A - k_2 \cdot c}{k_1 - k_2} \right) \right|$$

$$v = \left| \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{k_1 - k_2} - \frac{k_2 \cdot c}{k_1 - k_2} \right) \right| \text{ donc: } v = \left| \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{k_1 - k_2} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{k_2 \cdot c}{k_1 - k_2} \right) \right|$$

Le deuxième terme est nul (dérivée d'une constante)

$$v = \left| \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{k_1 - k_2} \right) \right| \text{ et enfin: } v = \frac{1}{k_1 - k_2} \left| \frac{dA}{dt} \right|$$

t	A	$\frac{dA}{dt}$
0	0,058	0,0044
5	0,080	0,0042
10	0,101	0,0038
15	0,120	0,0038
20	0,139	0,0038
25	0,158	0,0036
30	0,176	0,0034
35	0,193	0,0034
40	0,210	0,0032
45	0,226	0,0032
50	0,242	0,0028
55	0,256	0,0030
60	0,271	

Si la réaction est bien d'ordre 1, la vitesse volumique v de disparition des ions $Cr^{3+}(aq)$ doit être proportionnelle à la concentration $[Cr^{3+}]$. Compte tenu de ce que l'on a dit, la vitesse volumique v , et par conséquent la dérivée de l'absorbance, doivent donc suivre également une fonction affine en fonction de l'absorbance A . À partir des mesures, on peut calculer la dérivée de l'absorbance A_i à chaque instant t_i

Le tracé de la dérivée de l'absorbance en fonction de l'absorbance donne :

