

Suivi temporel d'une transformation chimique vitesse de réaction Exercices corrigés

Exercice 1 :

Pour étudier la cinétique d'une réaction produisant des gaz, on peut suivre l'évolution de la pression des gaz produits en fonction du temps.

L'expérience suivante a pour but de déterminer le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction de réaction entre le zinc métallique et l'acide chlorhydrique dont l'équation est :



La transformation sera supposée totale.

Dans un ballon, on verse un volume $V = 7,0 \text{ m}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 0,8 \text{ m/L}$.

A l'instant initial, on introduit une masse de $m = 0,6 \text{ g}$ de zinc en poudre. Très rapidement, on ferme ce ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre.

On note, régulièrement, la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données : La masse molaire du zinc : $M(Z) = 65,4 \text{ g/mol}$

L'équation du gaz parfait : $P.V = n.R.T$ avec $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$

Le volume du ballon vide : $V = 1 \text{ L}$ (on néglige le volume du tube connecteur devant celui du ballon).

1- Soit $n_i(H_3O^+)$ la quantité de matière des ions oxonium et $n_i(Z)$ la quantité de matière initiale de zinc. Calculer $n_i(H_3O^+)$ et $n_i(Z)$.

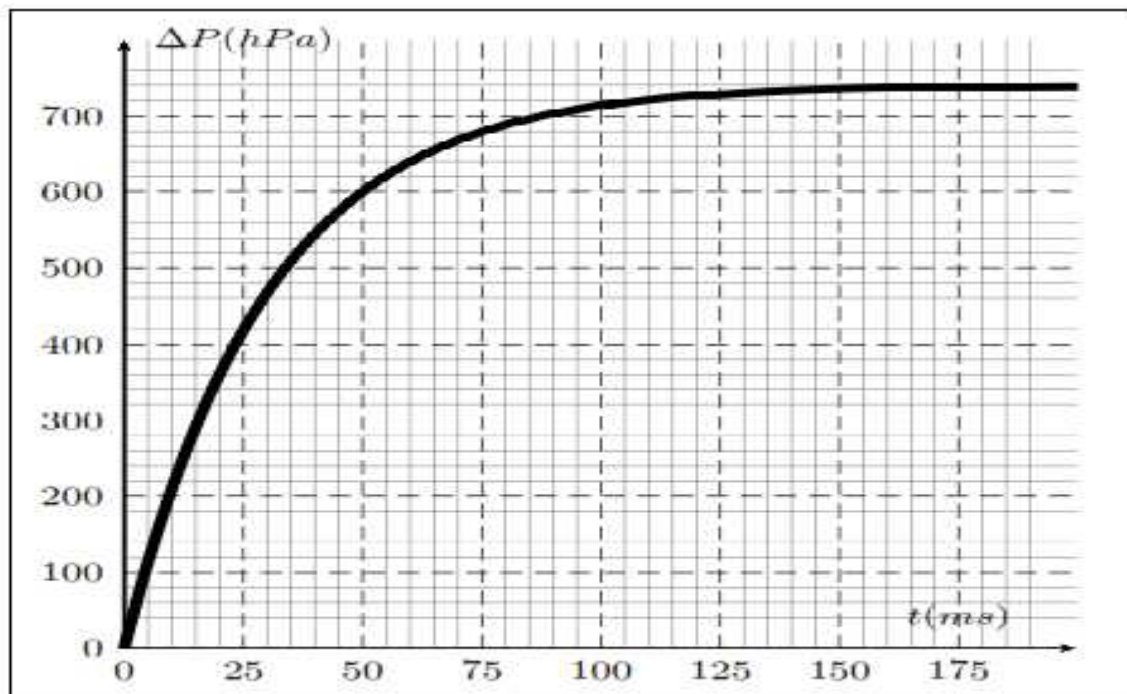
2- Dresser le tableau d'avancement de cette transformation. Quelle est le réactif limitant et calculer x_m l'avancement maximal.

3- En appliquant l'équation d'état d'un gaz parfait et en utilisant le tableau d'avancement, trouver l'expression de l'avancement x à l'instant t en fonction de R , T , V et $\Delta P = P - P_0$ tel que P_0 est la pression mesuré à l'instant $t = 0$ et P la pression à l'instant t .

4- Soit $\Delta P_m = P_m - P_0$ la pression maximale et x_m l'avancement maximal, montrer que :

$$x(t) = \frac{\Delta P}{\Delta P_m} \cdot x_m$$

- 5- Cette expérience nous permet de tracer la courbe dans la figure ci-contre qui représente la variation de ΔP en fonction du temps t . Déterminer graphiquement la valeur de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 6- Déterminer la composition du mélange à $t = 50 \text{ m}$.



Exercice 2 :

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par dosage de diiode formée.

1- Etude théorique de la réaction :

1-1- Donner de la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur.

1-2- Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations correspondantes.

2- Suivi de la réaction

2-1- A la date $t = 0$, on mélange 20,0 ml d'une solution d'iodure de potassium de concentration 0,10 mol . L⁻¹ acidifiée avec l'acide sulfurique en excès, 8,0 ml d'eau oxygéné à 0,10 mol . L⁻¹.

On détermine la concentration $[I_2]$ du diiode formée :

t(s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_2](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	Type equation here.

2-1- Le mélange initial est-il stœchiométrique ?

2-2-Etablir le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).

2-3- Etablir la relation entre $[I_2]$ et l'avancement x de la transformation.

2-4- Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.

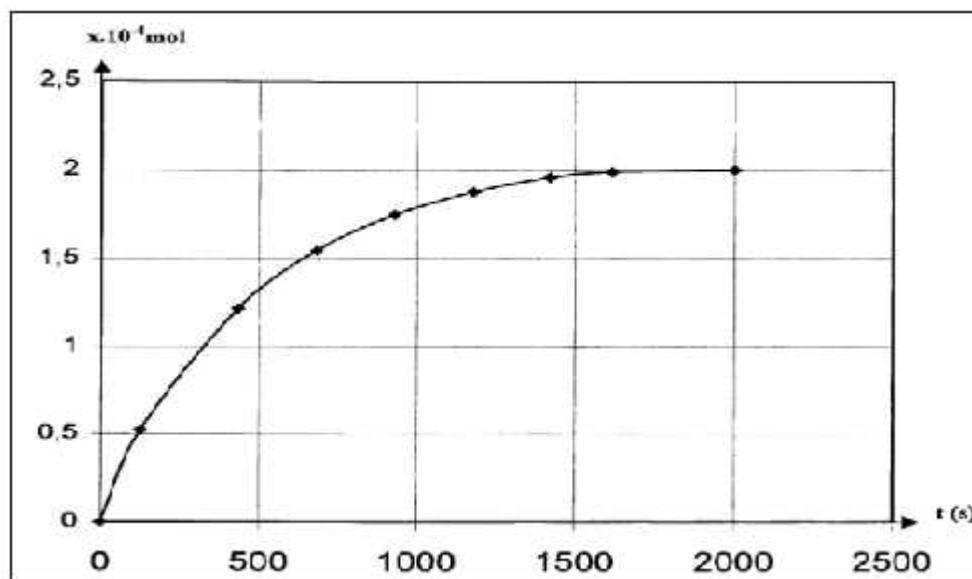
3- Exploitation des résultats

La courbe ci-dessous représente les variations de l'avancement x de la transformation en fonction du temps.

3-1- Donner la composition du mélange réactionnel pour $t = 300$ s.

3-2 Commentez l'évolution temporelle de la réaction ? Justifier. Quel facteur cinétique peut-être responsable de cette variation ?

3-3- Donner la définition du temps de la demi-réaction, puis le déterminer.



Exercice 3 :

Dans un ballon, on réalise une réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

Le dioxyde de carbone formé est recueilli par un déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

La réaction chimique étudiée est modélisée par l'équation suivante :



On verse dans un ballon, un volume $V_{\text{a}} = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à la concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$.

A la date $t = 0$, on introduit rapidement dans le ballon 2 g de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, au même temps on déclenche le chronomètre.

On relève les valeurs du volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps.

On obtient les résultats suivants :

t(s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V_{\text{CO}_2}(\text{mL})$	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t(s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
$V_{\text{CO}_2}(\text{mL})$	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100

La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{at}}$.

Données :

-Température au moment de l'expérience : $\theta = 20^{\circ}\text{C}$

-Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ (S.I)}$

-Masses molaires :

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

-Densité d'un gaz par rapport à l'air: $d = \frac{M}{M_{\text{air}}}$ où M est la masse molaire du gaz.

-La pression atmosphérique : $P_{\text{at}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

1- Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone.

2- Déterminer les quantités de matière initiales de chacun des réactifs.

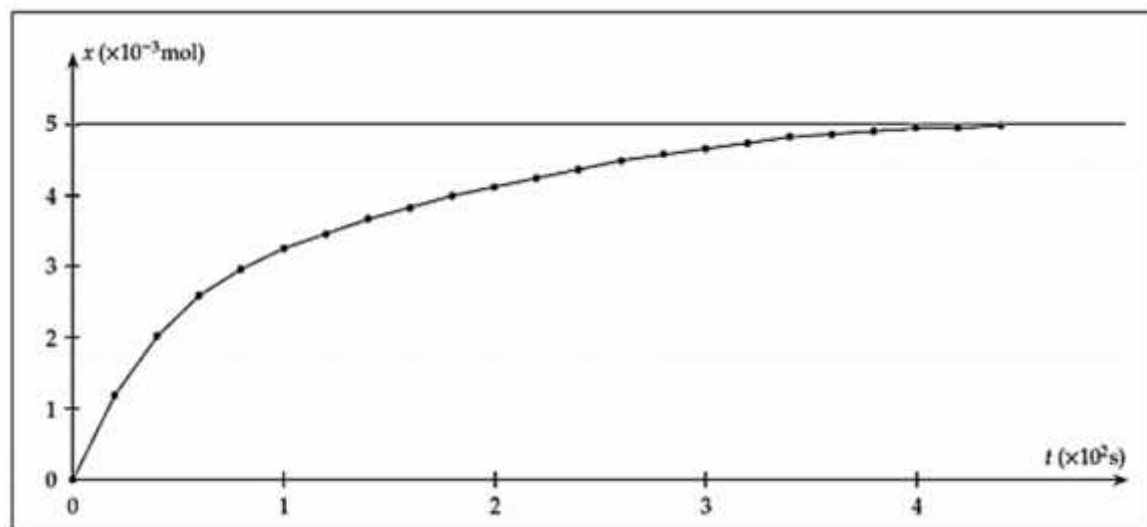
3- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système chimique. Quel est le réactif limitant ? En déduire la valeur x_m de l'avancement maximum.

4-

4-1- Exprimer l'avancement x de la réaction à la date t en fonction de V_{C_2} , T , P_{at} et R . Calculer sa valeur à la date $t = 20 \text{ s}$.

4-2- Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience.

5- On calcul la valeur de l'avancement x et on reporte les résultats sur le graphe :



5-1- Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction.

Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier à l'aide de la courbe.

5-2- Montrer que l'expression de la vitesse volumique s'écrit de la forme :

$$v = \frac{P_{at}}{V_s \cdot R \cdot T} \times \frac{dV_{CO_2}}{dt}$$

5-3- définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer graphiquement sa valeur.

6- On répète la même expérience précédente mais à une température inférieure à 25 °C. Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de la réaction à la date $t = 0$.

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

7-1- Faire l'inventaire des ions présents dans la solution. Quel est l'ion spectateur dont la concentration ne varie pas ?

7-2- On observe expérimentalement une diminution de la conductivité.

Justifier sans calcul ce résultat connaissant les valeurs de la conductivité molaires des ions à 25°C :

$$\lambda_{Cl^-} = 7,5 \text{ m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-1} ; \lambda_{Ca^{2+}} = 1 \text{ m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-1} ; \lambda_{H_3O^+} = 3,0 \text{ m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-1}$$

7-3- Calculer la conductivité de la solution à l'instant de date $t = 0$, notée $\sigma(0)$.

7-4- Montrer que la conductivité est reliée à l'avancement x par la relation : $\sigma = 4,2 - 5 \cdot x \text{ (S.I)}$

7-5- Calculer σ_m la conductivité de la solution pour la valeur maximale de l'avancement.

7-6- Donner l'expression de la vitesse volumique en fonction la conductivité σ et le volume V_s .