

Correction des exercices ex n°9-14-17-23-24-25 p244-254

Exercice n°9

- a. Le facteur cinétique mis en évidence est la température.
b. La recommandation « À conserver au frais » est justifiée, car la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée.
- Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel à 12 °C, car, comme l'indique la courbe verte, la réaction est alors très lente pour cette solution diluée.
Le facteur cinétique mis en évidence est donc la concentration du réactif, ici, l'ion hypochlorite.
- a. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques, car la réaction est accélérée en présence de radiations UV (réaction photochimique).
b. Le facteur cinétique mis en évidence est l'éclairement.
c. La recommandation « À conserver à l'abri de la lumière » est en accord avec cette observation.

Exercice n°14

- Sur le graphe, on constate que $[Ag^+] \approx 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour $t_f \approx 70 \text{ min}$. (détermination très approximative)
- Afin de déterminer le temps de demi-réaction, nous devons déterminer l'expression de $[Ag^+]_{t/2}$
On dresse le tableau d'avancement suivant :

Equation					
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0$				
Intermédiaire	x				
A l'état final	x_f				

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice n°24

1. $n(\text{CaCO}_3)_i = m/M = 20 \text{ mmol}$; $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \times V_S = 10 \text{ mmol}$.

Equation		$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)				
Initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	0	beaucoup
Intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	beaucoup
A l'état final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	x_f	x_f	beaucoup

2.

Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles :

Ainsi : $n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3)_i - x \geq 0$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x \geq 0$

Soit : $x \leq n(\text{CaCO}_3)_i = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $x \leq n(\text{H}_3\text{O}^+)_i / 2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ces deux inéquations sont simultanément vérifiées lorsque : $x \leq 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, donc $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 CaCO_3 est donc réactif limitant car il conduit à l'avancement maximal le plus faible, $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3a. A tout instant : $n(\text{CO}_2) = x$

Or, d'après la relation : $P_{\text{atm}} \times V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times R \times T$

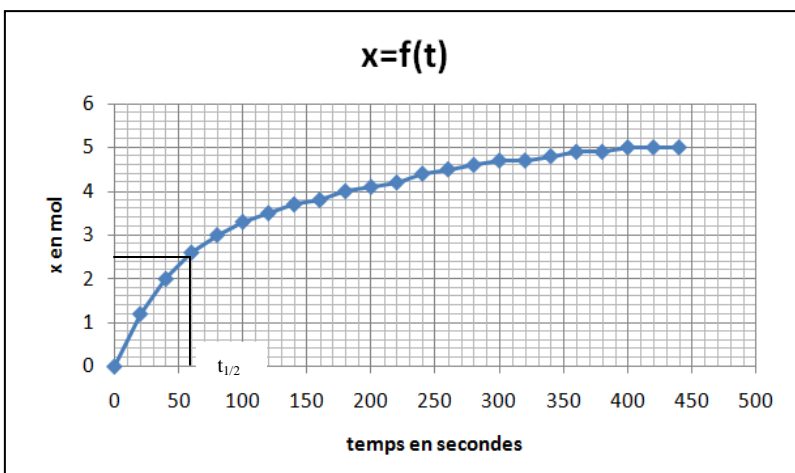
D'où : $n(\text{CO}_2) = x = (P_{\text{atm}} \times V(\text{CO}_2)) / (R \times T)$

b. exemple de calcul : pour $t = 20 \text{ min}$

$x = (1013 \cdot 10^2 \times 29 \cdot 10^{-6}) / (8,314 \times (273 + 25,0)) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

avec $P_a = 1013 \text{ hPa}$

t(s)	0	20	40	60	80	100
V _{CO₂} (mL)	0	29	49	63	72	79
x(t)(mmol)	0	1,2	2,0	2,6	3,0	3,3
t(s)	120	140	160	180	200	220
V _{CO₂} (mL)	84	89	93	97	100	103
x(t)(mmol)	3,5	3,7	3,8	4,0	4,1	4,2
t(s)	240	260	280	300	320	340
V _{CO₂} (mL)	106	109	111	113	115	117
x(t)(mmol)	4,4	4,5	4,6	4,7	4,7	4,8
t(s)	360	380	400	420	440	
V _{CO₂} (mL)	118	119	121	121	121	
x(t)(mmol)	4,9	4,9	5,0	5,0	5,0	



3c.

$V(\text{CO}_2)_{\text{max}} = x_{\text{max}} \cdot \frac{R \cdot T}{P_{\text{atm}}} = 121 \text{ mL}$, d'où $t_f = 400 \text{ s}$.

d. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 2,5 \text{ mmol}$. On reporte cette valeur sur le graphique, l'abscisse correspondante est $t_{1/2} = 60 \text{ s}$.

4. a. Si la température diminue, le système évolue moins rapidement et $t_{1/2}$ augmente.

b. Le graphe $x(t) = f(t)$ pour une température inférieure à 25°C se situe en dessous du graphe tracé en 3b.

Exercice n°25

1a. La solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert, car l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée.

b. D'après la relation de Beer-Lambert : $A = k \times [I_2]$ (le diiode étant la seule espèce colorée)

$$\text{Donc } k = A / [I_2] = \frac{1,60}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c. D'après la relation précédente :

$$[I_2] = \frac{A}{k} \Leftrightarrow \frac{n(I_2)}{V_1 + V_2} = \frac{A}{k} \text{ donc : } n(I_2) = \frac{A \times (V_1 + V_2)}{k}$$

d. exemple de calcul pour $t = 1 \text{ min}$

$$n(I_2)_{1 \text{ min}} = \frac{0,08 \times (20,0 \cdot 10^{-3})}{320} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 5 \mu\text{mol}.$$

$$\text{Car } 1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$$

2a. On dresse un tableau d'avancement :

t (min)	1	2	4	6	8	10
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45
n(I ₂)(t) (μmol)	5	8	14	19	24	28
t (min)	12	14	16	18	20	30
A(t)	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74
n(I ₂)(t) (μmol)	31	34	37	39	41	46
t (min)	40	50	60	90		
A(t)	0,77	0,79	0,80	0,80		
n(I ₂)(t) (μmol)	48	49	50	50		

Equation		$2 I^- (aq) + S_2O_8^{2-} (aq) \rightarrow I_2 (aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$			
Instant	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0$	n_0	n_1	0	0
Intermédiaire	x	$n_0 - 2x$	$n_1 - 2x$	x	$2x$

D'après le tableau d'avancement, à tout instant : $n(I_2) = x$

b.

c. le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

(Autre définition : Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé.)

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

D'après le graphique et le tableau de valeur,

$$x_f = 50 \mu\text{mol}$$

$$\text{Donc : } x(t_{1/2}) = 25 \mu\text{mol}$$

On reporte cette valeur sur le graphique, l'abscisse correspondante est $t_{1/2} = 7 \text{ min}$.

Par lecture graphique : $t_f \approx 60 \text{ min}$.

$$\text{Soit } t_f \approx 8,6 \times t_{1/2}.$$

