

Correction TD R6. Chimie4. Cinétique chimique.

exo 23

a) On calcule les quantités de matière initiales :

- $n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0} = c_1 \times V_1 = 1,0 \times 10^{-1} \times 60 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
- $n_{\text{I}^-,0} = c_2 \times V_2 = 1,0 \times 10^{-1} \times 40 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b) On construit le tableau d'avancement.



* Av : avancement

		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$			
Av.*	Quantité de matière...	...de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	...de I^-	...de SO_4^{2-}	...de I_2
0	...apportée	$6,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	0	0
x	...en cours	$6,0 \times 10^{-3} - x$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x$	$2x$	x
x_f	...finale	$6,0 \times 10^{-3} - x_f$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

Si $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est le réactif limitant, $6,0 \times 10^{-3} - x_f = 0$ donc $x_f = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Si c'est I^- alors $4,0 \times 10^{-3} - 2x_f = 0$ donc $x_f = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On en déduit que $x_f = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La concentration finale en diiode vaut

$$\text{donc } [\text{I}_2]_f = \frac{x_f}{V_1 + V_2} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

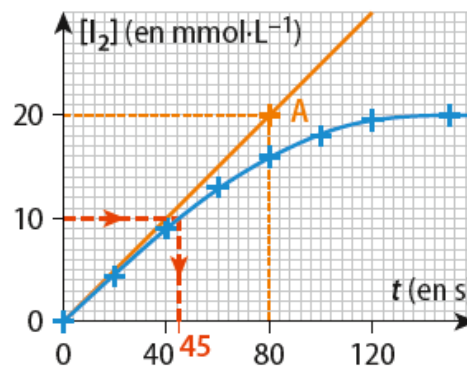


c) La courbe d'évolution $[\text{I}_2] = f(t)$ est tracée ci-contre.

d) La vitesse volumique d'apparition de I_2 est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe en $t = 0$:

$$v_{\text{A}(\text{I}_2)(0)} = \frac{20 \times 10^{-3} - 0}{80 - 0}$$

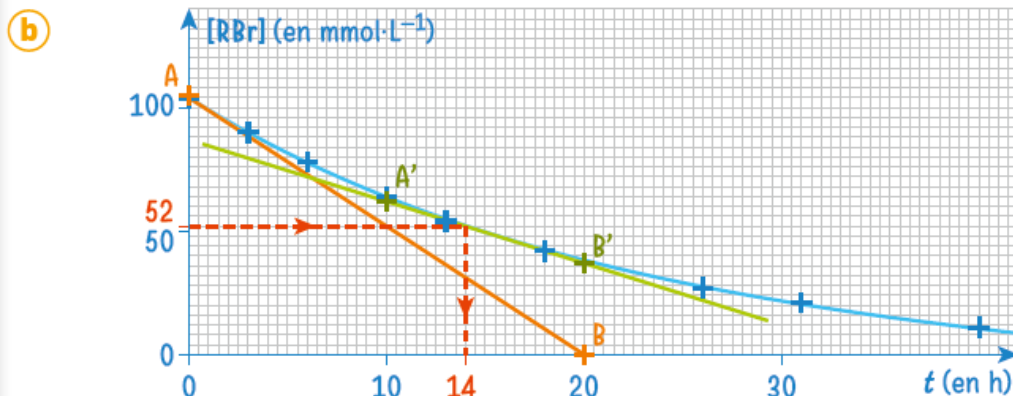
$$\text{donc } v_{\text{A}(\text{I}_2)(0)} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



e) Le temps de demi-réaction est la date à laquelle

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_f}{2} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ on lit sur le graphique } t_{1/2} = 45 \text{ s}.$$

- a) La mesure de la conductivité σ permet de déterminer $[H^+]$ et $[Br^-]$, on en déduit $[RBr]$ grâce à un tableau d'avancement.



- c) On trace les tangentes à la courbe aux deux dates données. On calcule leurs coefficients directeurs en identifiant deux points sur chaque droite.

• À $t = 0$, on repère les points A (0 h, 105 mmol·L⁻¹) et B (20 h, 0 mmol·L⁻¹). On calcule le coefficient directeur

$$\frac{0 - 105}{20 - 0} = -5,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \text{ donc } v_{D(RBr)}(0) = 5,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

• À $t = 15$ h, on repère les points A' (10 h, 62 mmol·L⁻¹) et B' (20 h, 37 mmol·L⁻¹). On calcule le coefficient directeur

$$\frac{37 - 62}{20 - 10} = -2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \text{ donc } v_{D(RBr)}(15 \text{ h}) = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}.$$

On remarque que $v_{D(RBr)}(15 \text{ h}) < v_{D(RBr)}(0)$. On met ainsi en évidence le facteur cinétique « concentration des réactifs » : la vitesse volumique de disparition de RBr diminue au cours du temps car la concentration en RBr diminue au cours de la transformation.

- d) RBr étant le réactif limitant, le temps de demi-réaction est la date à laquelle

$$[RBr] = \frac{[RBr](0)}{2} = 52 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}. \text{ On lit sur le graphique } t_{1/2} = 14 \text{ h}.$$

- a) Par définition, la vitesse volumique d'apparition est égale à :

$$v_{A(RBr)} = -\frac{d[RBr]}{dt}$$

On en déduit que $-\frac{d[RBr]}{dt} = k[RBr]$

donc $\frac{d[RBr]}{dt} + k[RBr] = 0$

C'est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants, dont la solution s'écrit : $[RBr](t) = Ae^{-kt}$

En utilisant la condition initiale à $t = 0$:

$$[RBr]_0 = Ae^0 = A$$

donc $[RBr](t) = [RBr]_0 e^{-kt}$

- b) Les points sont alignés, ce qui confirme que la réaction est d'ordre 1 par rapport à RBr.

La droite passe par A (13 h ; -3,0) et B (29 h ; -4,0) donc son coefficient directeur vaut :

$$\frac{-4,0 - (-3,0)}{29 - 13} = -0,062 \text{ h}^{-1}$$

En prenant le logarithme de la relation de la question b, on a :

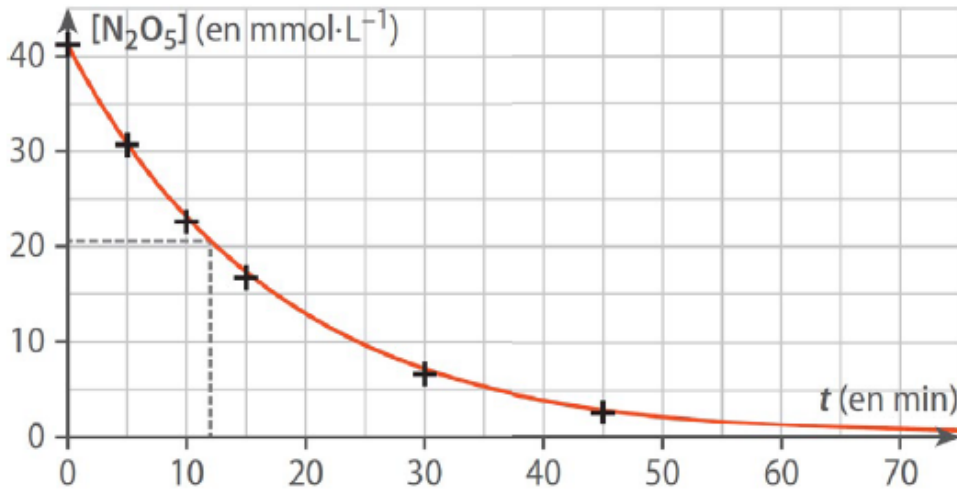
$$\ln([RBr](t)) = \ln([RBr]_0) - kt$$

Le coefficient directeur de la droite vaut donc $-k$

soit $k = 0,062 \text{ h}^{-1} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

51 Il suffit de tracer $\frac{1}{c}$ en fonction de t et de vérifier que c'est une droite.

47 1.



La date à laquelle $[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 12$ min.

2. a. Par définition de la vitesse de disparition :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt}(t) = k[N_2O_5](t)$$

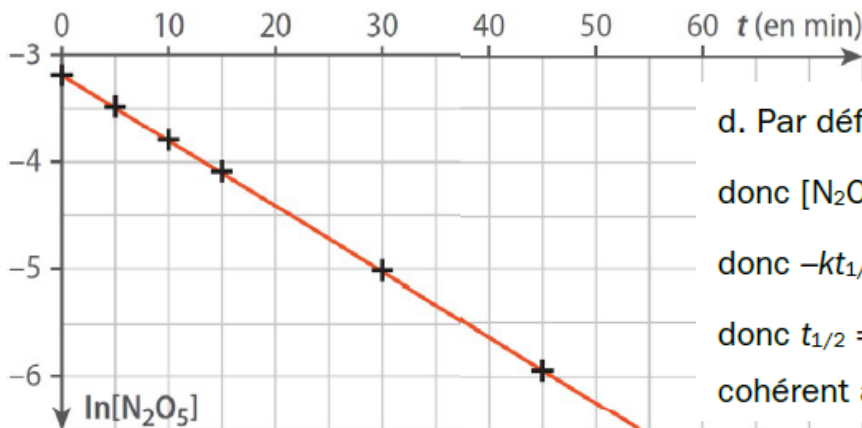
d'où l'équation différentielle $\frac{d[N_2O_5]}{dt} + k[N_2O_5] = 0$.

b. À $t = 0$, $Ae^0 = [N_2O_5](0)$ soit $A = 41,2$ mmol·L⁻¹.

c. On dresse le tableau de valeurs :

t (en min)	0	5	10	15	30	45
ln([N ₂ O ₅])	-3,19	-3,48	-3,79	-4,09	-5,01	-5,94

On trace le graphique :



d. Par définition, $[N_2O_5](t_{1/2}) = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$
 donc $[N_2O_5]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$ donc $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$
 donc $-kt_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2)$
 donc $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,061} = 11,4$ h qui est bien cohérent avec la valeur trouvée à la question 1.

L'alignement des points permet de valider l'hypothèse d'ordre 1 car $\ln([N_2O_5]) = \ln(A) - kt$ qui est l'équation d'une droite affine de coefficient directeur $-k$.

On calcule ce coefficient à partir du graphique :

$$-k = \frac{-5,94 + 3,19}{45 - 0} = -0,061 \text{ h}^{-1} \text{ donc } k = 0,061 \text{ h}^{-1}.$$