Programme de colle semaine 7

Questions d'application directe

La colle comportera une ou plusieurs questions parmis les suivantes :

Q.1 La réaction $2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g)$ est d'ordre 0. Déterminer la loi d'évolution $[NH_3](t)$. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Q.2 La réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$ est d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs. On se place en situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$. Expliquer ce que cela signifie, et établir la loi d'évolution $\left[I^-\right](t)$. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Q.3 La réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$ est d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs. On travaille en proportions stœchiométriques. Déterminer la relation entre les conditions initiales, et établir la loi d'évolution $\left[S_2O_8^{2-}\right](t)$. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Q.4 Considérons une réaction d'un unique réactif A ayant une loi de vitesse $v = k[A]^p$. On dispose de mesures de $[A](t)$. Expliquer comment estimer p par la méthode différentielle : justifier le tracé à réaliser, et comment calculer numériquement les grandeurs utiles à partir des mesures.

Q.5 Énoncer la loi d'Arrhénius.

Q.6 On réunit dans un même bécher une masse m de chlorure de plomb $PbCl_2(s)$, un volume V d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration c et le même volume V d'une seconde solution contenant des ions plomb Pb^{2+} à la même concentration c. On s'intéresse à la dissolution du solide, de constante d'équilibre $K^\circ = 1{,}6 \times 10^{-5}$. Montrer que le solide ne peut se dissoudre (au moins partiellement) que si la concentration c est inférieure à une valeur seuil à déterminer.

Q.7 Considérons la réaction de dissolution de la chaux $Ca(OH)_2(s) = Ca^{2+}(aq) + 2HO^-(aq)$

Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5,2}$. On se place dans un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$.

a) Calculer l'avancement à l'équilibre $\xi_{éq}$.

b) Déterminer l'état final avec $n_0 = 50\,\text{mmol}$ de $Ca(OH)_2$.

c) Déterminer l'état final avec $n_0' = 5\,\text{mmol}$ de $Ca(OH)_2$.

Q.8 Considérons la réaction $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) = CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$

qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement $C_1 = 1{,}5 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer l'état final en faisant une approximation à détailler.

Q.9 Considérons la réaction $NH_4^+(aq) + H_2O(l) = NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-9,2}$. À l'état initial, la concentrations en NH_4^+ est $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer l'état final en faisant une approximation à détailler.

Exercices d'entraînement

La colle comportera un exercice parmi la liste suivante :

Exercice 1 : Utilisation de la dégénérescence de l'ordre

La réduction de Hg^{2+} par Hg^{2+} s'effectue selon la réaction :

$$2Hg^{2+} + 2Fe^{2+} = Hg_2^{2+} + 2Fe^{3+}$$

On supposera la loi de vitesse de la forme : $r = k\left[Fe^{2+}\right]^p\left[Hg^{2+}\right]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $\left[Fe^{2+}\right]_0$ et $\left[Hg^{2+}\right]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées).

Expérience n°1 : $\left[Fe^{2+}\right]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\left[Hg^{2+}\right]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

t en (u.a.)	0	1	2	3	$+\infty$
$\left[Hg^{2+}\right] / \left[Hg^{2+}\right]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $\left[Fe^{2+}\right]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\left[Hg^{2+}\right]_0 = 0{,}001\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

t en (u.a.)	0	1	2	4	$+\infty$
$\left[Hg^{2+}\right] / \left[Hg^{2+}\right]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

Q.1 Expliquer l'intérêt du choix $\left[Fe^{2+}\right]_0 = \left[Hg^{2+}\right]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $\left[Fe^{2+}\right]_0 \gg \left[Hg^{2+}\right]_0$ dans la seconde.

Q.2 Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.

Q.3 Montrer que l'on peut estimer que les ordres partiels vérifient $p = q = 1$.

Exercice 2 : Détermination des ordres globaux et partiels de la synthèse de la bromacétone

On considère la propanone (CH_3COCH_3).

Cette cétone peut réagir sur le dibrome (Br_2) en milieu aqueux basique selon la réaction totale :

$$CH_3COCH_{3(aq)} + Br_{2(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_2BrCOCH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} + Br^-_{(aq)}$$

Soit F le composé organique final.

La réaction est étudiée en milieu de pH constant. On réalise trois expériences :

Expérience 1 : $[\text{propanone}]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Br_2]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\left[HO^-\right]_0 = C^{te} = 0{,}01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	20	40	60	100	140	200
$[Br_2]$ en $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,1	0,08	0,067	0,055	0,037	0,025	0,014
$\ln\dfrac{[Br_2]}{c^\circ}$	−2,3	−2,53	−2,7	−2,9	−3,3	−3,69	−4,27
$\dfrac{1}{[Br_2]}$ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	10	12,5	14,9	18,2	27,0	40	71,4

Expérience 2 : $[\text{propanone}]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Br_2]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\left[HO^-\right]_0 = C^{te} = 0{,}02\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	10	20	30	45	60	80
$[Br_2]$ en $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,1	0,082	0,068	0,056	0,041	0,031	0,02
$\ln\dfrac{[Br_2]}{c^\circ}$	−2,3	−2,5	−2,69	−2,88	−3,19	−3,47	−3,91
$\dfrac{1}{[Br_2]}$ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	10	12,2	14,7	17,9	24,4	32,3	50

Expérience 3 : $[\text{propanone}]_0 = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Br_2]_0 = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\left[HO^-\right]_0 = C^{te} = 0{,}02\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	1	2	3	4	5
$[Br_2]$ en $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,1	0,080	0,061	0,042	0,025	0,0074
$\ln\dfrac{[Br_2]}{c^\circ}$	−2,3	−2,5	−2,80	−3,17	−3,69	−4,91
$\dfrac{1}{[Br_2]}$ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	10	12,2	16,4	23,8	40	135,1

On cherche si elle existe, une loi de vitesse de la forme :

$$r = k\,[CH_3COCH_3]^\alpha\,[Br_2]^\beta\,\left[HO^-\right]^\gamma$$

Q.1 Montrez que l'expérience 1 permet d'étudier les éventuels ordres partiels par rapport à la propanone et au dibrome.

Q.2 Montrez que les expériences 1 et 2 permettent d'étudier l'influence des ions hydroxyde sur la loi de vitesse.

Q.3 Qu'apporte l'expérience 3 ?

Q.4 En justifiant votre démarche déterminez les exposants α, β et γ. Donnez sa constante de vitesse k en précisant bien les unités utilisées.

Exercice 3 : Décomposition de l'ozone

L'ozonation est une méthode de traitement de l'eau potable consistant à dissoudre de l'ozone O_3 dans l'eau. L'ozone est un oxydant puissant qui détruit les matières organiques et tue les bactéries. L'ozone en solution aqueuse est instable. Il se décompose selon un mécanisme complexe, en produisant en particulier des radicaux hydroxyles, dont le pouvoir oxydant permet la dégradation de matières organiques. Pour simplifier, on envisage une dégradation en dioxygène suivant l'équation :

$$O_{3(aq)} \rightarrow \frac{3}{2}O_{2(aq)}$$

Le tableau ci-dessous donne le temps de demi-vie de l'ozone pour différentes températures (à pH = 7). Le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale en ozone. Soit $c(t=0)$ la concentration initiale de O_3 et $c(t)$ sa concentration à un instant t. On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à O_3 et on note k sa constante de vitesse.

T (°C)	15	20	25	30	35
$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	30	20	15	12	8

Données : $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $0\,°\text{C} = 273\,\text{K}$.

Q.1 Dans l'hypothèse $\alpha = 1$, déterminer $c(t)$ et en déduire l'expression du temps de demi-vie.

Q.2 Dans l'hypothèse $\alpha = 2$, déterminer $c(t)$ et en déduire l'expression du temps de demi-vie.

Q.3 Quelle hypothèse faut-il retenir ? En déduire la constante de vitesse k pour les différentes températures.

Q.4 Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Exercice 4 : Expression d'un quotient réactionnel

Exprimer le quotient réactionnel associé aux équations de réactions suivantes :

Q.1 $NH_4^+(aq) + H_2O(l) = NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

Q.2 $Ag_3PO_4(s) = 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

Q.3 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Exercice 5 : Sens d'évolution spontanée

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $C = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution est siège d'une transformation modélisée par la réaction d'équation :

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) = HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K^\circ = 10^{-3{,}8} \text{ à } 25\,^\circ\text{C}$$

Q.1 Quel est le sens spontané d'évolution du système ?

Q.2 Déterminer la composition du système à l'état final en considérant la réaction comme très peu avancée. S'agit-il d'un état d'équilibre ?

Q.3 Calculer le taux d'avancement final. Commenter le résultat.

Exercice 6 : Formation du tétrafluorure d'uranium

On considère la réaction :

$$UO_2(s) + 4\,HF(g) = UF_4(s) + 2\,H_2O(g)$$

On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1,0 bar. La constante d'équilibre à 700 K est égale à $K^\circ = 6{,}8 \times 10^4$.

Q.1 On part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Quelle est la composition finale du système ?

Q.2 On part de 0,10 mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Quelle est la composition finale du système ? Commenter.

Exercice libre

La colle comportera un exercice libre portant sur le chapitre suivant :

Chimie 3 : Cinétique chimique

Les éléments de cours à connaître :

- Connaître les définitions de vitesse de disparition et vitesse de formation ;
- Connaître la définition de la vitesse de réaction ;
- Connaître l'équation empirique des vitesses ;
- Connaître la définition de l'ordre partiel et total d'une réaction ;
- Connaître la définition de temps de demi-réaction ;
- Connaître les hypothèses pour la méthode de dégénérescence de l'ordre ;
- Connaître la conséquence d'une réaction en proportions stœchiométriques ;
- Connaître la loi d'Arrhenius ;

Les méthodes à savoir faire :

- Savoir exprimer la vitesse de réaction en fonction de l'avancement molaire ou de l'avancement volumique ;
- Savoir simplifier la loi de vitesse lors d'une réaction où les réactifs sont en proportions stœchiométriques ;
- Savoir simplifier la loi de vitesse lorsqu'on peut appliquer la dégénérescence de l'ordre ;

- Savoir résoudre les équations différentielles pour l'ordre 0, 1 ou 2 (méthode intégrale) ;
- Savoir analyser des données expérimentales de mesures physique pour appliquer la méthode intégrale ou différentielle en fonction des conditions initiales ;
- Savoir exprimer le temps de demi-réaction pour l'ordre 0, 1 ou 2 (variante de la méthode intégrale) ;
- Savoir utiliser la loi d'Arrhénius pour modéliser la dépendance en température.