

## Exercices du chapitre Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

### Applications directes

#### Suivre, par des titrages, l'évolution temporelle d'un système

(§ 1 du cours)

##### 1. Exploiter un suivi temporel

À 25 °C, une solution contenant des ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  (aq) et des ions iodure  $I^-$  (aq) se transforme lentement. Le tableau ci-après traduit l'évolution d'un système contenant initialement 10,0 mmol de peroxydisulfate d'ammonium et 50,0 mmol d'iodure de potassium.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$n_{S_2O_8^{2-}}$ (mmol)	10,0	9,0	8,3	7,05	6,15	5,4	4,9	4,4

1. Écrire, avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles, l'équation de la réaction, sachant qu'elle fournit du diiode et des ions sulfate  $SO_4^{2-}$  (aq).

Établir le tableau d'avancement correspondant.

2. Par quelle(s) méthode(s) peut-on suivre le déroulement de la réaction ?

3. Exprimer l'avancement  $x(t)$  en fonction de  $n_{S_2O_8^{2-}}$ . Calculer  $x(t = 15 \text{ min})$  et en déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

4. Tracer la courbe  $x = f(t)$  avec l'échelle : 1 cm pour 1 mmol ; 2 cm pour 2,5 min. En déduire la composition du mélange réactionnel pour  $t = 7,5 \text{ min}$ .

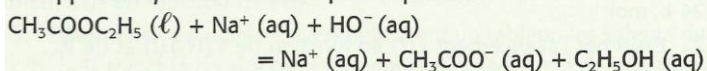
5. Déterminer la composition du mélange réactionnel lorsque l'évolution du système sera achevée.

#### Suivre, par des méthodes physiques, l'évolution temporelle d'un système

(§ 2 du cours)

##### 3. Utiliser la conductimétrie

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'éthanoate (acétate) d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium. Cette réaction, lente, est appelée *saponification* et a pour équation :



À l'instant  $t = 0$ , on introduit de l'éthanoate d'éthyle dans la solution d'hydroxyde de sodium de manière à obtenir un volume  $V$  de mélange où les concentrations des deux espèces sont égales à  $C(0) = 10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ . Soit  $x(t)$  l'avancement de la réaction à un instant  $t$  quelconque.

1. Compléter le tableau d'avancement suivant (où  $Et$  représente le groupe éthyle), en exprimant les différentes quantités de matière en fonction de  $V$ ,  $C(0)$  et  $x(t)$  :

	$CH_3CO_2Et$	$HO^-$	$=$	$CH_3CO_2^-$	$+$	$EtOH$
À $t = 0$	$C(0) \cdot V$	$C(0) \cdot V$		0		0
En cours de réaction						
En fin de réaction						

2. Exprimer la quantité d'ions sodium  $Na^+$  (aq) initialement présent dans le système. Comment varie cette quantité au cours du temps ?

3. Soit  $C(t)$  la concentration en ions  $CH_3CO_2^-$  (aq) à l'instant  $t$ . Exprimer la composition du mélange réactionnel en fonction de  $C(t)$  et  $C(0)$  et  $V$ .

4. On suit cette réaction en relevant, toutes les minutes, la conductivité  $\sigma(t)$  fournie par un conductimètre. Exprimer la conductivité  $\sigma(t)$  de la solution en fonction de la composition de la solution et des conductivités ioniques molaires,  $\lambda_{Na^+}$ ,  $\lambda_{CH_3CO_2^-}$  et  $\lambda_{HO^-}$ .

5. On détermine, à différentes dates  $t$ , la valeur du quotient :

$$y(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0) - \sigma_f} \text{ où } \sigma_f = \sigma(\infty)$$

On trouve :

t (min)	0	5	9	13	20	27	$\infty$
y(t)	1,56	1,315	1,193	1,107	0,994	0,923	0,560

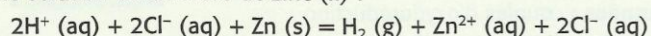
Exprimer la différence  $[\sigma(0) - \sigma_f]$ . Montrer que l'on peut déduire du tableau l'expression de  $x(t)$ . Calculer  $x(t)$  pour les différentes dates du tableau. Tracer la courbe correspondante.

6. Déterminer, à l'aide du graphique, la durée nécessaire pour que la moitié de l'ester initialement présent ait été saponifié.

##### 4. Utiliser la volumétrie

(voir les difficultés du chapitre)

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc en donnant du dihydrogène et une solution de chlorure de zinc (II) :



À l'instant  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 1,0 \text{ g}$  de zinc en poudre dans un ballon contenant  $v = 40 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A = 0,50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on en mesure le volume  $V(H_2)$ . On obtient ainsi le tableau :

t (min)	0	1	2	3	4	5
$V(H_2)$ (mL)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

1. Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates, sachant que, dans ces conditions, le volume molaire des gaz  $V_m$  est de  $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. Exprimer l'avancement  $x(t)$  en fonction de  $V(H_2)(t)$  et de  $V_m$ . Calculer  $x(t)$  pour les différentes dates du tableau. Tracer la représentation graphique de  $x(t)$ .

3. Exprimer les quantités de matière des différents constituants en fonction de  $x(t)$ .

4. Déterminer, à la date  $t = 3 \text{ min}$ , la composition (en quantités de matière) du mélange réactionnel. En déduire la concentration en ions zinc (II) dans la solution.

5. Pour quelle date,  $V(H_2)(t)$  est-il égal à  $8,0 \text{ mL}$  ? En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

##### 5. Utiliser la manométrie

(voir exploiter un énoncé)

La réaction de décomposition de l'oxyde de diazote  $N_2O$  a pour équation :  $N_2O \text{ (g)} = N_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} O_2 \text{ (g)}$

Elle a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales. Sa cinétique a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume  $V$  constant, préalablement vidé, une quantité  $a$  d'oxyde de diazote, et en mesurant, à température constante, la pression totale  $P(t)$  à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps :

t (min)	0	12	25	45	90
P(t) (kPa)	100,0	106,2	112,0	119,5	131,4

1. Établir le tableau d'avancement correspondant. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse  $n_g$  à un instant  $t$  en fonction de  $a$  et de l'avancement  $x(t)$ .

2. En appliquant l'équation des gaz parfaits à l'instant initial ( $t = 0, P = P(0)$ ) et à l'instant  $t$ , exprimer  $x(t)$  en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental, le volume  $V$  et la température  $T$ , et des pressions  $P(t)$  et de  $P(0)$ .

3. Sachant que  $V = 3,00 \text{ L}$  et que  $\theta = 600 \text{ °C}$ , exprimer numériquement  $x(t)$  en fonction de  $P(t)$ .

4. Utiliser éventuellement un tableur pour obtenir  $x(t)$  puis tracer la courbe correspondante. En déduire la composition du mélange réactionnel pour  $t = 60 \text{ min}$ .

5. Pourquoi faut-il maintenir constante la température ?

Donnée :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



## Exercices du chapitre Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

### Utiliser la spectrophotométrie

(§ 3 du cours)

#### 6. Tracer un spectre d'absorption

On a mesuré l'absorbance  $A$  d'une solution acide de dichromate de potassium,  $2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$ , de concentration  $C = 4 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$  à différentes longueurs d'onde. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

$\lambda$ (nm)	390	400	410	420	430	440	450	460	470
$A$	1,67	1,10	0,885	0,95	1,08	1,18	1,19	1,14	1,00

$\lambda$ (nm)	480	490	500	510	520	530	540	560	570
$A$	0,83	0,704	0,47	0,31	0,107	0,107	0,053	0,011	0

- Tracer la courbe  $A = f(\lambda)$ .
- Quelles sont les radiations les plus absorbées par la solution ? Quelles sont les couleurs correspondantes ?
- Ces résultats expérimentaux permettent-ils d'expliquer la couleur orangée de la solution ? À quel ion est due cette couleur ?
- Tracer, sur le même graphique, l'aspect du spectre d'une solution acide de dichromate de potassium, de concentration  $C' = 2 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ .

### Utilisation des acquis

#### 9. Oxydation de l'acide oxalique

Les ions permanganate  $MnO_4^-(aq)$  en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique  $H_2C_2O_4(aq)$  en dioxyde de carbone. Les couples mis en jeu sont :  $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$  et  $CO_2(aq) / H_2C_2O_4(aq)$ .

- Établir l'équation de cette réaction.

On prépare 20 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , acidifié avec de l'acide sulfurique en excès et 20 mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique à  $0,50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On mélange rapidement ces deux solutions et l'on détermine la concentration  $C(t)$  des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps :

$t$ (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$C$ (mol . L <sup>-1</sup> )	$C_0$	96	93	60	30	12	5	3	2

- Établir le tableau d'avancement de ce système. Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présents dans le mélange et leur concentration  $C_0$ . Reste-t-il de l'acide oxalique lorsque le système cesse d'évoluer ?
- Exprimer l'avancement  $x(t)$  en fonction de  $C(t)$ ,  $C(0)$  et de  $V$ , volume total du mélange.
- Utiliser éventuellement un tableur pour obtenir les valeurs de  $x(t)$ . En déduire la composition du mélange réactionnel pour  $t = 4 \text{ min}$ .
- Tracer la courbe  $x = f(t)$ .
- En déduire, pour  $t = 2,5 \text{ min}$ , la composition du mélange réactionnel.
- Décrire deux méthodes, l'une chimique, l'autre physique permettant de suivre le déroulement de la réaction.

#### 10. Suivi manométrique d'une réaction

(voir exploiter un énoncé)

Chauffé à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , l'azométhane gazeux  $H_3C-N=N-CH_3$  se décompose lentement en diazote et éthane, tous deux gazeux. Le déroulement de cette réaction a été étudié en introduisant dans un récipient de volume  $V$  constant, préalablement vidé, une quantité  $a$  d'azométhane, et en mesurant, à température constante, la pression totale  $P(t)$  à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps :

$t$ (min)	0	10	20	33	46	65
$P$ (kPa)	57,3	65,3	73,2	81,3	87,4	94,2

- Écrire l'équation de cette réaction de décomposition. Établir le tableau d'avancement correspondant.
- Exprimer la quantité totale de matière gazeuse  $n_g$  à un instant  $t$  en fonction de  $a$  et de l'avancement  $x(t)$ .

3. En appliquant l'équation du gaz parfait à l'instant initial [ $t = 0, P = P(0)$ ] et à l'instant  $t$  [ $P = P(t)$ ], exprimer  $x(t)$  en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental, du volume  $V$ , de la température  $T$  et des pressions  $P(t)$  et de  $P(0)$ .

4. Sachant que  $V = 400 \text{ mL}$  et que  $\theta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , exprimer numériquement  $x(t)$  en fonction de  $P(t)$ .

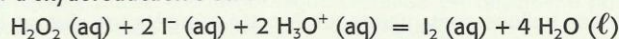
5. Déterminer, en utilisant éventuellement un tableur, les valeurs de  $x(t)$ , puis tracer la courbe correspondante. En déduire la composition du mélange réactionnel pour  $t = 40 \text{ min}$ .

6. Pourquoi est-il nécessaire de maintenir constante la température ?

Donnée :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 11. Étude cinétique par suivi spectrophotométrique

On se propose d'étudier la réaction lente de l'eau oxygénée avec les ions iodure en présence d'acide sulfurique, réaction 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 spectrophotométrie.

##### 1. Étude théorique de la réaction

- Donner la définition d'un oxydant et celle d'un réducteur.
- Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations.

##### 2. Suivi de la réaction

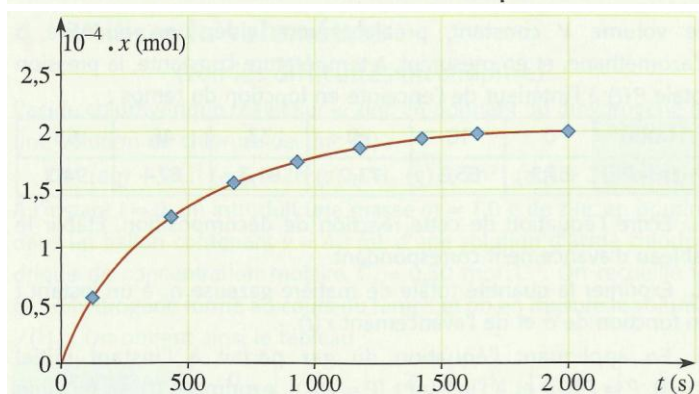
À la date  $t = 0 \text{ s}$ , on mélange un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,0 mL d'eau et un volume  $V_2 = 2,0 \text{ mL}$  d'eau oxygénée à la concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On remplit une cuve spectrophotométrique, et on relève les valeurs de l'absorbance au cours du temps. On détermine alors, grâce à la loi de BEER-LAMBERT, la concentration  $[I_2]$  du diiode formé :

$t$ (s)	0	126	434	682	930	1 178	1 420	$\infty$
$[I_2]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

- Le mélange initial est-il stœchiométrique ?
- Établir le tableau d'avancement de la réaction.
- Établir la relation entre  $[I_2]$  et l'avancement  $x$  de la réaction.
- Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de  $[I_2]$  lorsque la transformation est terminée.

##### 3. Exploitation des résultats

La courbe de la page suivante représente les variations de l'avancement  $x$  de la transformation en fonction du temps.



- Donner la composition du mélange réactionnel pour  $t = 500 \text{ s}$ .
- Déterminer la durée au bout de laquelle la quantité initiale d'eau oxygénée a été divisée par 2.

Bac, Polynésie, 2003