

Exercices

Exercices 1 à 21 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

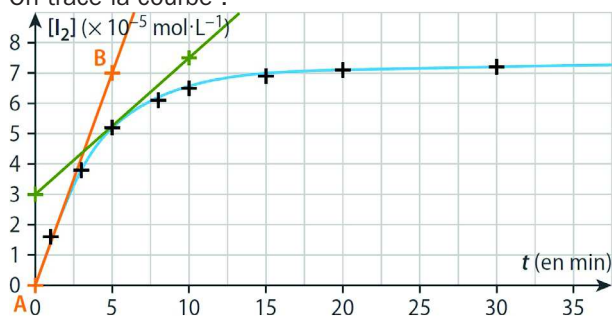
Exercices 22 à 24 corrigés dans le manuel de l'élève.

25 a. $[I_2]_{\max} = \frac{A_{\max}}{2,5 \times 10^4} = 7,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

b. On calcule les valeurs grâce à la relation.

t (en min)	0	1	3	5	8	10	15	20	30
[I ₂] (en μmol·L ⁻¹)	0	16	38	52	61	65	69	71	72

On trace la courbe :



c. On trace les tangentes et on calcule les coefficients directeurs :

$$v_{A(I_2)}(0) = \frac{7 \times 10^{-5} - 0}{5 - 0} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$v_{A(I_2)}(5 \text{ min}) = \frac{7,5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}}{10 - 0}$$

$$v_{A(I_2)}(5 \text{ min}) = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Exercice 26 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

27 a. La teinte bleutée de la solution est créée par les ions Cu²⁺. La décoloration est expliquée par la consommation de ces ions. La couleur rouge de la paille de fer est expliquée par le dépôt de cuivre.
b. La réaction est lente, on peut la suivre à l'œil.

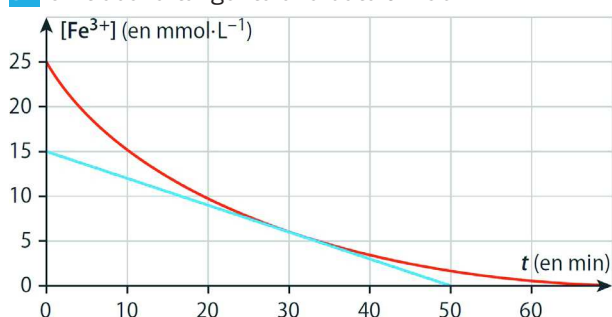
Exercice 28 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

29 a. La température est un facteur cinétique donc la disparition du saccharose est plus rapide dans le système (2) que dans le (1), donc la concentration de saccharose sera plus grande dans le (1) que dans le (2).

b. Dans le (3), la décomposition est catalysée, donc plus rapide, donc la concentration de saccharose sera plus grande dans le (1) que dans le (3).

Exercices 30 et 31 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

32 On trace la tangente à la date t = 30 min :



Et on calcule :

$$v_{D(Fe^{3+})}(30) = -\frac{0 - 15}{50 - 0} = 0,30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Exercice 33 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

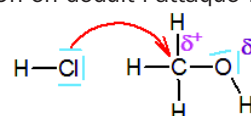
34 C'est la courbe (1), droite de coefficient directeur négatif, égal à -k.

Exercice 35 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

36 La liaison C-O est polarisée car :

$$\chi_O - \chi_C = 3,4 - 2,6 = 1,2 > 0,4$$

Le carbone porte donc une charge partielle positive δ⁺ qui en fait un site accepteur de doublet d'électrons. Un doublet de l'atome de chlore est un site donneur. On en déduit l'attaque :



Exercice 37 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

38 a. C₂H₅OH → CH₂=CH₂ + H₂O

b. C₂H₅OH + O₂ → CH₃CHO

c. Al₂O₃ et Cu jouent le rôle de catalyseur.

39 a. Voici le tableau d'avancement :

Av.	Quantité de matière...	S ₂ O ₈ ²⁻ (aq) + 2 I ⁻ (aq) → 2 SO ₄ ²⁻ (aq) + I ₂ (aq)			
		...de S ₂ O ₈ ²⁻	...de I ⁻	...de SO ₄ ²⁻	...de I ₂
0	...apportée à l'état initial	10 × 10 ⁻³ mol	50 × 10 ⁻³ mol	0	0
x	...en cours de réaction	10 × 10 ⁻³ - x	50 × 10 ⁻³ - 2x	2x	x
x _f = x _{max} = 10 × 10 ⁻³ mol	...présente à l'état final	0	30 × 10 ⁻³ mol	20 × 10 ⁻³ mol	20 × 10 ⁻³ mol

b. On a $[S_2O_8^{2-}] = \frac{10 \times 10^{-3} - x(t)}{V}$

donc $x(t) = 10 \times 10^{-3} - [S_2O_8^{2-}]V$.

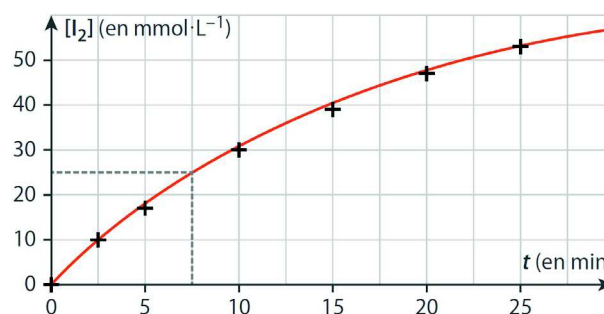
D'autre part, $[I_2] = \frac{x(t)}{V}$

donc $[I_2] = \frac{10 \times 10^{-3}}{V} - [S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}]$.

On en déduit les valeurs :

t (en min)	0	2,5	5,0	10	15	20	25
[I ₂] (en mmol·L ⁻¹)	0	10	17	30	39	47	53

c. Voici l'allure de la courbe :



On lit sur le graphique $[I_2](7,5 \text{ min}) = 25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit $\frac{x}{V} = 25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

d'où $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2x}{V} = 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 100 \times 10^{-3} - [\text{I}_2] = 75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

et $[\text{I}^-] = 500 \times 10^{-3} - 2[\text{I}_2] = 450 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

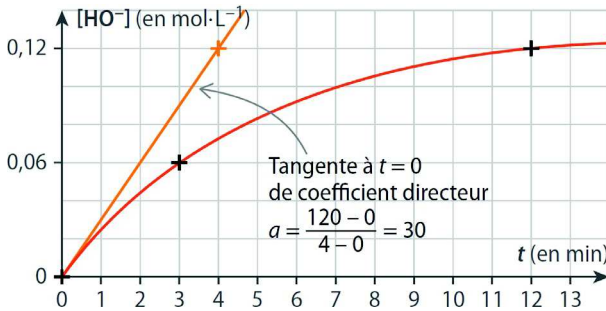
40 a. (1) est la courbe d'une fonction croissante, or A est un réactif, donc sa concentration décroît au cours du temps.

b. $v_{D(A)}$ est la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe : elle croît puis elle décroît. C'est incompatible avec la définition d'une réaction d'ordre 1 car $v_{D(A)} = k[A]$ et $[A]$ décroît au cours du temps.

c. Il faudrait tracer la courbe d'évolution de $\ln([A](t))$ en fonction de t .

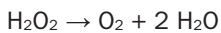
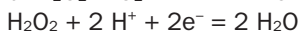
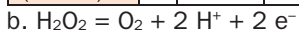
41 L'asymptote horizontale, est atteinte à $t = 12 \text{ min}$, elle a pour ordonnée $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au temps de demi-réaction $t_{1/2} = 3 \text{ min}$, $[\text{HO}^-] = \frac{0,12}{2} = 0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La vitesse d'apparition à l'instant initial permet de tracer la tangente à la courbe en ce point.



42 a.

t (en min)	0	5	10	15	20	30
n_{O_2} (en mol)	0	$0,65 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$



c.

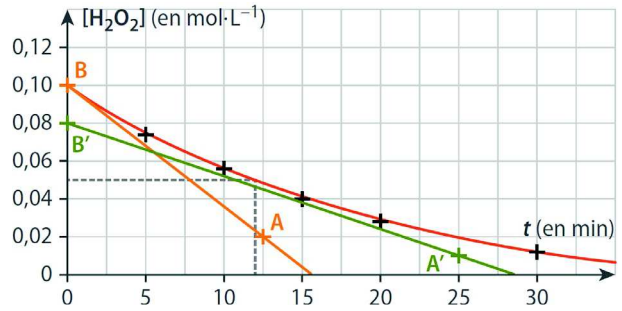
		$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
Av.	Quantité de matière...	...de H_2O_2	...de O_2	...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$	0	excès
x	...en cours de réaction	$5,0 \times 10^{-3} - 2x$	x	excès
$x_f = x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3}$...présente à l'état final	0	$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$	excès

d. et e. On a $x = n_{\text{O}_2}$

et $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5,0 \times 10^{-3} - 2x}{V_S} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{2x}{V_S}$.

t (en min)	0	5	10	15	20	30
x (en mol)	0	$0,65 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,10	0,074	0,056	0,040	0,028	0,012

f.



La date à laquelle $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 12 \text{ min}$.

g. On trace les tangentes, on repère des points particuliers et on calcule :

$v_{D(\text{H}_2\text{O}_2)}(0) = -\frac{0,10 - 0,02}{0 - 12,5} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

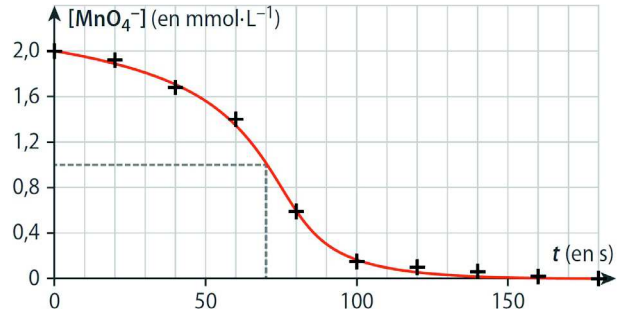
$v_{D(\text{H}_2\text{O}_2)}(10 \text{ min}) = -\frac{0,08 - 0,01}{0 - 25}$

$v_{D(\text{H}_2\text{O}_2)}(10 \text{ min}) = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

La vitesse volumique de disparition diminue au cours du temps car les concentrations de réactifs diminuent.

43 a. Les ions MnO_4^- donnent une couleur violette à la solution, on peut donc faire un suivi cinétique par spectrophotométrie.

b.



c. Sa concentration tend vers 0, c'est donc bien un réactif limitant.

d. La date à laquelle $[\text{MnO}_4^-] = \frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 70 \text{ s}$.

44 a.

		$\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de HNO_2	...de NO	...de H^+	...de NO_3^-
0	...apportée à l'état initial	$6,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$	0	0	0
x	...en cours de réaction	$6,25 \times 10^{-2} - 2x$	x	2x	x
$x_f = x_{\text{max}} = 3,125 \times 10^{-2} \text{ mol}$...présente à l'état final	0	$3,125 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$3,125 \times 10^{-2} \text{ mol}$

b. $v_{D(\text{HNO}_2)} = -\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}$ et $v_{A(\text{NO}_3^-)} = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}$

On trace les tangentes à la courbe et on calcule leurs coefficients directeurs :

$v_{D(\text{HNO}_2)}(0) = -\frac{0,625 - 0}{0 - 31} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

$v_{A(\text{NO}_3^-)}(0) = \frac{0,40 - 0}{40 - 0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

c. Les deux courbes se coupent à la date $t_1 = 25 \text{ min}$. À cette date, $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donc $[\text{H}^+] = 2[\text{NO}_3^-] = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et il y a eu dégagement de $n_{\text{NO}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de NO .

Chapitre 4 • Cinétique chimique

d. On trace les tangentes et on calcule les coefficients directeurs :

$$v_{D(\text{HNO}_2)}(25) = -\frac{0,40-0}{0-50} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$v_{A(\text{NO}_3^-)}(25) = \frac{0,50-0,10}{100-0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

Exercice 45 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

46 Par définition, $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ et $[A](t_{3/4}) = \frac{[A]_0}{4}$. (Attention au piège : la réaction étant aux 3/4 de son avancement, il ne reste plus que 1/4 du réactif présent initial.) On en déduit :

$$[A]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{donc } e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

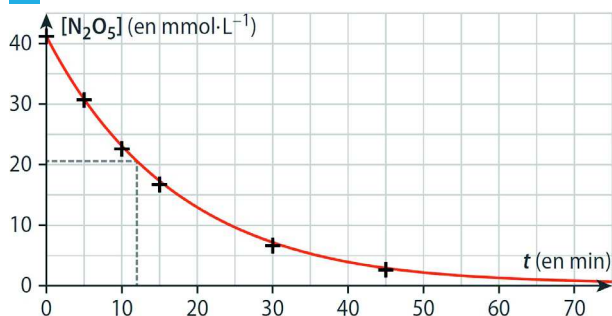
$$\text{donc } -kt_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2)$$

$$[A]_0 e^{-kt_{3/4}} = \frac{[A]_0}{4} \quad \text{donc } e^{-kt_{3/4}} = \frac{1}{4}$$

$$\text{donc } -kt_{3/4} = \ln\left(\frac{1}{4}\right) = -\ln(4) = -2\ln(2)$$

et en divisant ces deux égalités, on obtient $t_{3/4} = 2t_{1/2}$.

47 1.



La date à laquelle $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 12$ min.

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

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}(t) = k[\text{N}_2\text{O}_5](t)$$

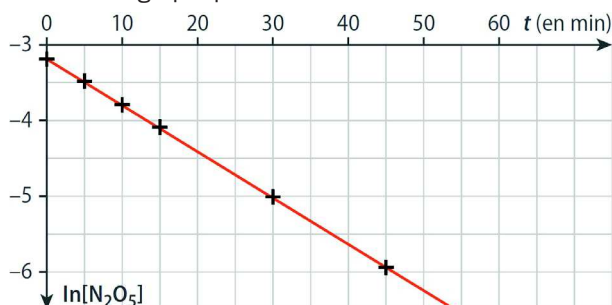
d'où l'équation différentielle $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} + k[\text{N}_2\text{O}_5] = 0$.

b. À $t = 0$, $Ae^0 = [\text{N}_2\text{O}_5](0)$ soit $A = 41,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 :



L'alignement des points permet de valider l'hypothèse d'ordre 1 car $\ln([\text{N}_2\text{O}_5]) = \ln(A) - kt$ qui est l'équation d'une droite affine de coefficient directeur $-k$.

On calcule ce coefficient à partir du graphique :

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

d. Par définition, $[\text{N}_2\text{O}_5](t_{1/2}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$
donc $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ donc $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$

$$\text{donc } -kt_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2)$$

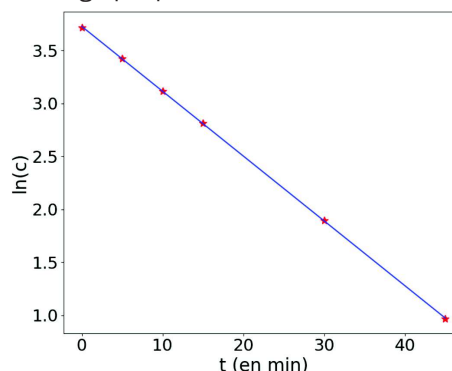
donc $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,061} = 11,4 \text{ h}$ qui est bien cohérent avec la valeur trouvée à la question 1.

48 a. Bien penser à entrer les valeurs décimales avec un point comme séparateur (41.2, ...).

b. Le programme donne :

```
ln(c) = -0.06116171677153437 t +
3.727239261581113 coef. de corr. = -
0.999986548446035
```

et affiche le graphique :



L'alignement des points est bien confirmé par la valeur du coefficient de corrélation très proche de -1 .

L'hypothèse d'ordre 1 est donc validée. Le coefficient directeur de la droite est égal à $-k$ car $\ln([\text{N}_2\text{O}_5]) = \ln(A) - kt$ donc $-k = -0,06116176$ et $k = 0,061 \text{ h}^{-1}$.

c. On insère les deux lignes suivantes :

```
tdemireaction=-log(2)/a
print("temps de demi-réaction : ",
tdemireaction, "h")
```

49 a. On introduit un peu d'eau dans une fiole jaugée de 250 mL, puis 25,0 mL d'eau de Javel prélevées à la pipette. On complète avec de l'eau après agitation.

		$2 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_2(\text{g})$		
Av.	Quantité de matière...	...de ClO^-	...de Cl^-	...de O_2
0	...apportée à l'état initial	n_1	0	n_3
x	...en cours de réaction	$n_1 - 2x$	$2x$	$n_3 + x$
$x_f = x_{\text{max}} = \frac{n_1}{2}$...présente à l'état final	0	n_1	$n_3 + \frac{n_1}{2}$

c. La loi des gaz parfaits s'écrit $P(t)V_{\text{gaz}} = (n_3 + x(t))RT$ et à l'instant initial $P(0)V_{\text{gaz}} = n_3RT$. En faisant la différence entre ces deux égalités, on obtient :

$$(P(t) - P(0))V_{\text{gaz}} = x(t)RT \quad \text{donc } x(t) = \frac{(P(t) - P(0))V_{\text{gaz}}}{RT}$$

d. Par application du résultat de la question c :

$$x(1\,000 \text{ min}) = \frac{(1\,112 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$$

$$x(1\,000 \text{ min}) = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On a donc : $n_1 = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

• $[\text{HClO}^-] = \frac{n_1}{V} = 4,12 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la solution S_0 ;

• $[\text{HClO}^-] = 4,12 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la solution S_1 .

$$e. x(4 \text{ min}) = \frac{(1\,064 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$$

$$x(4 \text{ min}) = 4,91 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{et } x(5 \text{ min}) = \frac{(1\,070 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$$

$$x(5 \text{ min}) = 5,59 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Le temps de demi-réaction est la date à laquelle

$$x = \frac{x_f}{2} = 5,15 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{ qui est proche de la}$$

moyenne des deux valeurs précédentes. On peut donc estimer que $t_{1/2} \approx 4,5 \text{ min}$.

50 a. Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'absorbance est égale à $\frac{A_0}{2} = \frac{1,78}{2} = 0,89$.

On lit graphiquement $t_{1/2} = 220 \text{ s}$.

$$b. v_{D(\text{MnO}_4^-)} = -\frac{d([\text{MnO}_4^-])}{dt} = -\frac{1}{2\,200} \frac{dA}{dt}$$

c. On trace les tangentes à la courbe aux trois points et on calcule leurs coefficients directeurs :

$$v_{D(\text{MnO}_4^-)}(0) = -\frac{1}{2\,200} \times \frac{1,6 - 1,78}{350 - 0} = 2,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{D(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = -\frac{1}{2\,200} \times \frac{0 - 2,0}{275 - 150}$$

$$v_{D(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = 7,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{D(\text{MnO}_4^-)}(300 \text{ s}) \approx 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

d. La vitesse augmente jusqu'à la date 230 s, puis diminue et tend vers 0.

e. Le catalyseur est produit par la réaction elle-même.

f. L'autre est la concentration des réactifs.

g. À l'instant initial, il n'y a pas de Mn^{2+} produit, il n'y a donc pas de catalyseur et la réaction a une vitesse volumique de disparition du permanganate très petite, jusqu'à environ 100 s. Entre 100 s et 230 s, il y a encore des concentrations fortes en réactif, et la concentration en catalyseur devient importante, la réaction s'accélère, la vitesse volumique de disparition du permanganate augmente fortement. Après 230 s, la quantité de réactifs devient très petite, et la vitesse volumique de disparition du permanganate diminue jusqu'à devenir nulle lorsqu'il y a disparition complète des réactifs.

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

52 1. a. $\text{K}_{(s)}$ est présent à l'instant initial et régénéré à l'instant final. C'est le catalyseur.

b. Les réactifs et produits A, B et AB sont à l'état aqueux, en solution liquide et K à l'état solide, donc dans un état différent.

$$2. a. V = \pi \times 0,015^2 \times 0,015 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ et}$$

$$10V' = 10 \times \frac{4}{3} \pi (6,325 \times 10^{-3})^3 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3.$$

$$b. S = 2\pi \times 0,015 \times 0,015 = 1,41 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ et}$$

$$10S' = 10 \times 4 \times \pi \times (6,325 \times 10^{-3})^2 = 5,03 \times 10^3 \text{ m}^2.$$

La surface de contact entre la solution et le catalyseur est donc plus grande avec les billes qu'avec le cylindre, la réaction est donc plus rapide, le temps de demi-réaction est donc plus petit.

3. On peut estimer que le cylindre est de rayon $r = 1,5 \text{ cm}$, de hauteur $H = 10 \text{ cm}$, et qu'il est constitué d'environ 150 petits tubes de rayon $r' = 1,5 \text{ mm}$ et de hauteur $H = 10 \text{ cm}$. La surface d'un cylindre unique vaudrait $S = 2\pi rH \approx 10^{-3} \text{ m}^2$, alors que celle des 150 petits tubes vaut :

$$S' = 150 \times 2\pi r'H = 0,14 \text{ m}^2. \text{ On a donc } \frac{S'}{S} = 140, \text{ la}$$

réaction est donc plus rapide, à dimensions extérieures identiques. On peut donc espérer avoir une réaction presque totale au bout du conduit présenté. La **division** du catalyseur est un facteur cinétique.

53 a. En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient : $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

Le produit $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ est un alcool.

b. Le composé $(\text{CH}_3)_3^+$ est créé à l'étape 1 et détruit à l'étape 2 : c'est un intermédiaire réactionnel (c'est un carbocation).

54 a. Un catalyseur est présent en début et en fin de réaction, c'est le cas de H^+ qui réagit à l'étape 1 et est régénéré à l'étape 3.

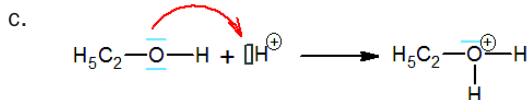
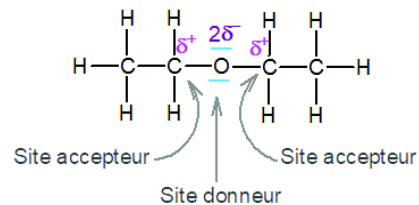
Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}_2$ et de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$.

En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient : $2 \text{ C}_2\text{H}_5-\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

b. La différence des électronégativités est :

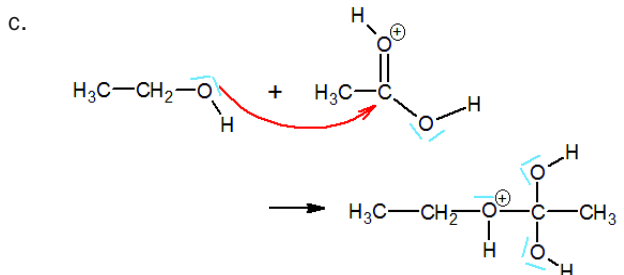
$$\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{C}} = 3,4 - 2,6 = 0,8 > 0,4$$

donc l'atome d'oxygène porte une charge partielle négative et les deux atomes de carbone qui l'entourent, des charges partielles positives.

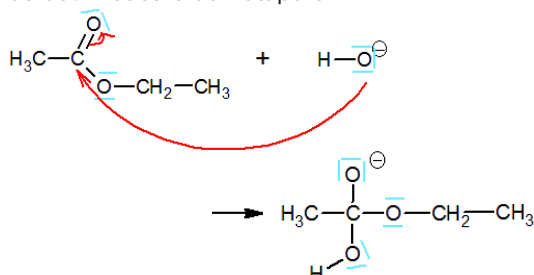


55 a. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle négative, ou un de ses doublets non liants.

b. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle positive et l'atome de carbone.



56 a. Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas du produit de l'étape 1 qui est aussi le réactif de l'étape 2 et des deux produits de l'étape 2 qui sont aussi les deux réactifs de l'étape 3.

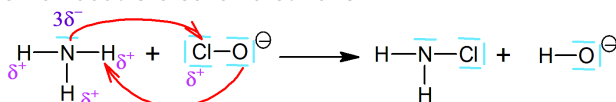


c. Quand la concentration de l'ester diminue, les rencontres avec les ions hydroxydes sont plus rares dans une durée donnée, donc le nombre de « chocs efficaces » diminue, et la vitesse volumique de disparition de l'ester diminue.

57 Au sein de la molécule d'ammoniac, la différence d'électronégativité vaut $\chi_N - \chi_H = 3,0 - 2,2 = 0,8 > 0,4$ donc l'atome d'azote porte une charge partielle négative : c'est un site donneur de doublet d'électrons. Et les atomes d'hydrogène portent des charges partielles positives : ce sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

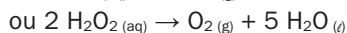
Dans l'ion ClO^- , la charge électrique est portée par l'atome d'oxygène : c'est donc un site donneur de doublet d'électrons. La différence d'électronégativité entre les deux atomes vaut $\chi_O - \chi_{\text{Cl}} = 3,4 - 3,2 = 0,2$. Cette valeur est inférieure à 0,4, on peut toutefois considérer, exceptionnellement, que la liaison est faiblement polarisée et que l'atome de chlore porte une charge partielle positive, c'est donc un site accepteur de doublet d'électrons.

On en déduit le schéma suivant :



Exercice 58 corrigé à l'adresse hatier-clic.fr/pct140

59 1. La réaction a pour équation :



2. Les quantités initiales de réactifs valent :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_1 V_1 = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{HIO}_3} = \frac{0,70}{1,0 + 126,9 + 3 \times 16,0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

On construit le tableau d'avancement pour la réaction (1) qui est celle qui forme le diiode :

Av.	Quantité de matière...	$5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{HIO}_3(\text{aq}) \rightarrow 5 \text{O}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}$				
		...de H_2O_2	...de HIO_3	...de O_2	...de I_2	...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	$9,0 \times 10^{-2}$ mol	$4,0 \times 10^{-3}$ mol	0	0	excès
x	...en cours de réaction	$9,0 \times 10^{-2} - 5x$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x$	5x	x	excès
$x_f = x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol	...présente à l'état final	$9,0 \times 10^{-2} - 5x_{\text{max}}$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max}}$	$5x_{\text{max}}$	x_{max}	excès

L'avancement maximal est déterminé en résolvant les deux équations.

$$9,0 \times 10^{-2} - 5x = 0 \text{ si } x = \frac{9,0 \times 10^{-2}}{5} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$4,0 \times 10^{-3} - 2x = 0 \text{ si } x = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On prend la valeur minimale soit :

$$x_f = x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit la concentration maximale de diiode :

$$[\text{I}_2]_{\text{max}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3.1. On compte 10 oscillations sur une durée égale à

$$250 \text{ s donc } T = \frac{250}{10} = 25,0 \text{ s.}$$

3.2. On lit sur le graphique $A_{\text{max}} = 1,8$

$$\text{donc } [\text{I}_2]_{\text{max}} = 1,8 \times \frac{2,5}{1,03} = 4,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.3. On remarque que cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue à la question 2. La réaction (2) débute donc bien avant que la (1) ne soit achevée, et elle détruit le diiode qui a été formé, en formant du HIO_3 , qui réagit à son tour avec l'eau oxygénée, et ainsi de suite.

3.4. L'eau oxygénée se décompose en eau et en dioxygène d'après le résultat de la question 1, donc les oscillations cesseront lorsque toute l'eau oxygénée aura réagi.

60 1. On construit le tableau d'avancement :

Av.	Quantité de matière...	$\text{R-Cl}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{R-OH}(\text{l}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$				
		...de R-Cl	...de H_2O	...de R-OH	...de H^+	...de Cl^-
0	...apportée à l'état initial	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	excès	0	0	0
x	...en cours de réaction	$1,8 \times 10^{-3} - x$	excès	x	x	x
$x_f = x_{\text{max}} = 1,8 \times 10^{-3}$ mol	...présente à l'état final	0	excès	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	$1,8 \times 10^{-3}$ mol

$$2. \text{ On a } \sigma = \lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = \frac{x}{V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).$$

$$3. \text{ En fin de réaction, } \sigma_{\infty} = \frac{n_0}{V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}). \text{ En divisant}$$

$$\text{ces deux expressions, } \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{x}{n_0} \text{ donc } x = n_0 \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}}.$$

4. D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{RCl}] = \frac{n_0 - x}{V} = \frac{n_0}{V} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \right)$$

5. On relève les valeurs de σ à différentes dates à partir du graphique fourni et on calcule la valeur de $[\text{RCl}]$:

t (en min)	0	5	10	15	20	25
σ (en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0	4	6	7	8	8,4
$[\text{RCl}]$ (en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	18	9,4	5,1	3	0,9	0

6. On trace la courbe et on cherche la date à laquelle

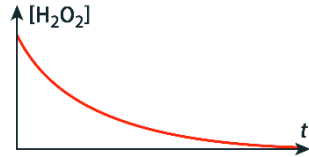
$$[\text{RCl}] = \frac{[\text{RCl}]_0}{2} = 9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On lit graphiquement $t_{1/2} = 5,5$ min.

61 1.1. L'hypothèse $n_1 < 5n_2$ donne que l'eau oxygénée est le réactif limitant.

Av.	Quantité de matière...	$5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 10 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{CO}_2(\text{g})$				
		...de H_2O_2	...de H^+	...de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$...de H_2O	...de CO_2
0	...apportée à l'état initial	n_1	excès	n_2	excès	0
x	...en cours de réaction	$n_1 - 5x$	excès	$n_2 - x$	excès	4x
$x_f = \frac{x_{\text{max}}}{5} = \frac{n_1}{5}$...présente à l'état final	0	excès	$n_2 - \frac{n_1}{5}$	excès	$\frac{4n_1}{5}$

1.2. C'est une courbe décroissante, et qui tend vers zéro quand t tend vers l'infini car c'est le réactif limitant.



$$1.3. v_{D(H_2O_2)} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Elle décroît au cours du temps car la concentration des réactifs (facteur cinétique) décroît au cours du temps.

2.1. Les ions Co^{3+} donnant une coloration verte à la solution, distincte de celle (rose) des ions Co^{2+} , on peut faire un suivi spectrophotométrique pour la couleur d'onde correspondant au vert.

2.2. Dans la zone 1, les ions Co^{2+} donnent une couleur rose, ils ont disparu au profit des ions Co^{3+} dans la zone 2 et la solution est verte, et elle redevient rose dans la zone 5.

2.3. Zone 2. Augmentation de Co^{3+} : réaction R_1

Zone 3. Légère diminution de Co^{3+} : réaction R_2

Zone 4. Diminution de Co^{3+} : réaction R_2

2.4. On trace la tangente à la courbe, on calcule son coefficient directeur, la vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de ce coefficient directeur.

2.5. En ajoutant R_1 et R_2 , on peut éliminer les ions Co^{2+} : il réagit dans R_1 et est régénéré par R_2 , c'est donc bien un catalyseur. La quantité initiale et la quantité finale de Co^{3+} sont nulles, donc Co^{2+} est régénéré.

2.6. Elle est inchangée : une catalyse ne change pas les quantités finales.

2.7. Le catalyseur est en solution aqueuse, comme les réactifs et produits.

2.8. On doit convertir les mmol en mol (d'où le facteur 1 000) et les minutes en secondes (d'où le facteur 60).

$$v_{Co}[i] = (C_{Co}[i+1] - C_{Co}[i]) / 1000 / 60$$

On remarque que la présence du $i+1$ dans cette formule justifie que la boucle pour la vitesse est faite sur l'intervalle $(0, 150)$, alors que C_{Co} est défini sur l'intervalle $(0, 151)$.