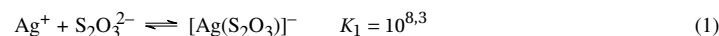


Exercice 1 : Complexes de l'argent

Le cation argent I Ag^+ forme avec les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ un complexe selon la réaction :

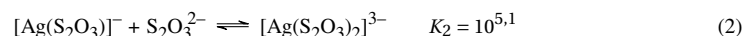


Données : concentration en ions argent $c_{\text{Ag}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

1. On mélange un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'argent à la concentration $c_{\text{Ag}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un même volume V_0 de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à une concentration notée $c_{1/2}$.

- (a) Quelle doit être la valeur de $c_{1/2}$ pour transformer la moitié des ions Ag^+ en complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$?
 (b) Quelle sera alors la valeur de $\log\left([\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}\right)$ à l'équilibre ?
 (c) À l'issue de cette réaction on fait disparaître (par précipitation et filtration) la moitié des ions Ag^+ qui restaient présents à l'équilibre précédent. Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre.

2. En présence d'un excès d'ions thiosulfates, on peut envisager la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ selon la réaction :



- (a) On a une solution d'ions $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ à la concentration c_{Ag} . Déterminer la concentration en ions Ag^+ à l'équilibre.
 (b) On souhaite dissocier le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ en ions argent en utilisant la réaction :



Déterminer par le calcul (on utilisera une approximation dont on vérifiera la validité) le taux d'avancement de la réaction entre $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et en déduire son taux d'avancement à l'équilibre pour un mélange stoechiométrique avec $c_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

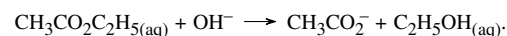
3. (a) Vérifier la pertinence de cette approximation en utilisant le code python présenté dans l'activité

(code 6fb6-178358) sur capytale.

- (b) Calculer également l'avancement quand les concentrations initiales en I^- et $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ sont égales à $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

**Exercice 2 : Saponification d'un ester**

On cherche à déterminer les ordres partiels, par rapport à chacun de ses réactifs, de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle (de formule brute $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), d'équation bilan :



La réaction s'effectue en phase aqueuse. On mélange une solution de soude (Na^+, OH^-) et d'acétate d'éthyle (noté E par la suite), et on désigne par $[\text{OH}^-]$ et $[\text{E}]$ les concentrations en ions hydroxydes (OH^-) et en acétate d'éthyle.

1. Le suivi de la réaction par spectrophotométrie permet d'obtenir l'évolution de la concentration $[\text{E}]$. Dans une première expérience, où les concentrations initiales des réactifs sont respectivement $[\text{E}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-]_0 = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient les résultats suivants :

$t(\text{s})$	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$[\text{E}](1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	5,00	4,58	4,19	3,84	3,51	3,21	2,94	2,69	2,47	2,26	2,07

On cherche à vérifier que la concentration $[\text{E}]$ suit dans ces conditions une cinétique d'ordre 1, *ie* que sa vitesse volumique de disparition, notée $v_d(\text{E})$ se met sous la forme $v_d(\text{E}) = -\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_1[\text{E}]$, avec k_1 une constante.

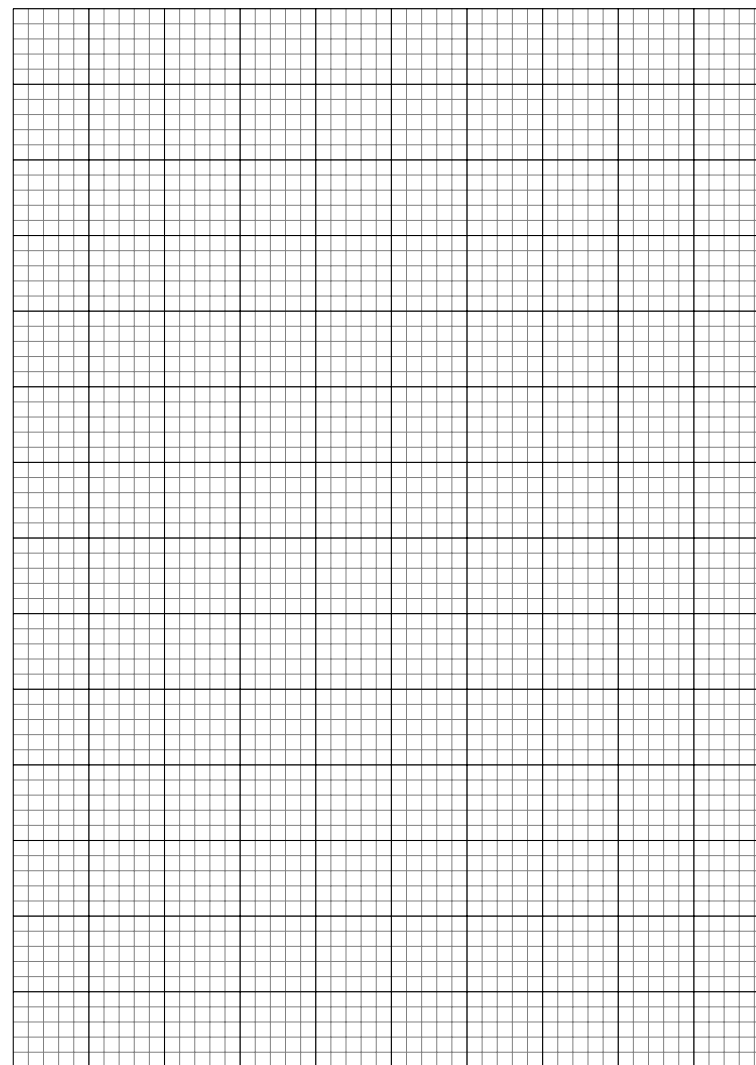
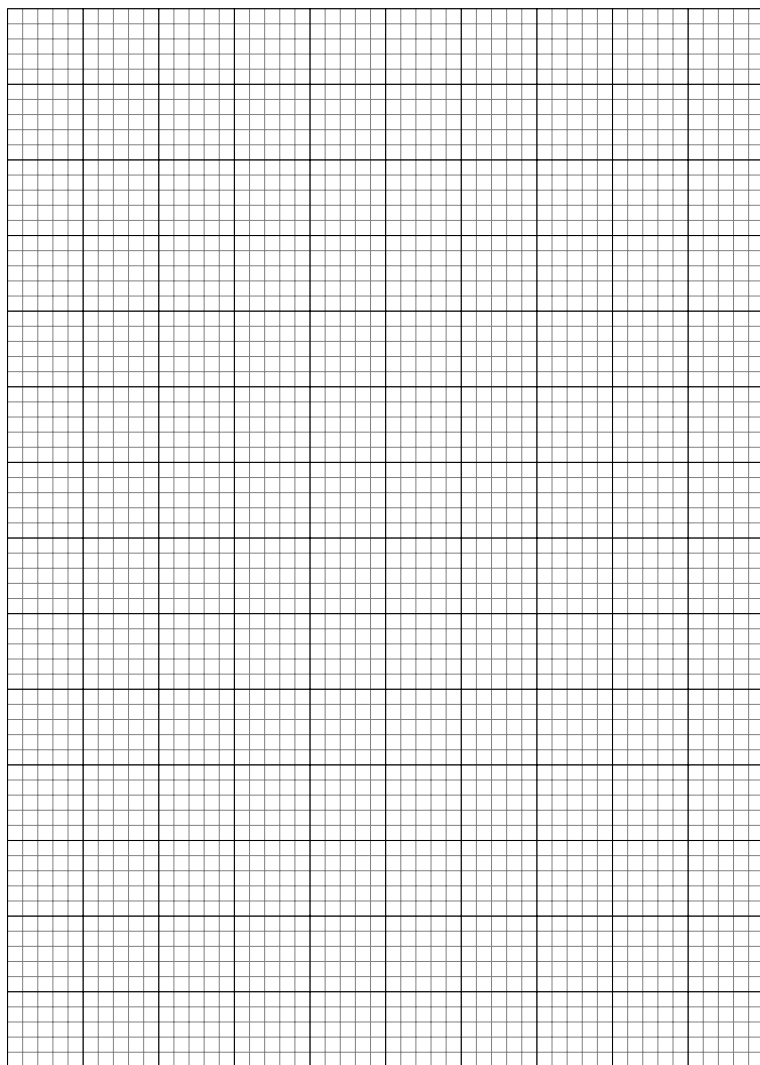
- (a) Établir, dans ces conditions, l'expression de $[\text{E}](t)$. En déduire une fonction de $[\text{E}](t)$ qui varie linéairement avec le temps.
 (b) Tracer les valeurs de cette fonction pour les données du tableau. Vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1 et donner la valeur de k_1 .

2. Dans une deuxième expérience, les concentrations initiales des réactifs sont identiques : $[\text{E}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À partir des mesures de $[\text{E}](t)$, on détermine cette fois la vitesse volumique de disparition de $[\text{E}]$, notée $v_d(\text{E})$, en fonction de la concentration $[\text{E}](t)$. On obtient les valeurs suivantes :

$[\text{E}](1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,20	1,72	1,40	1,18	1,03	0,91	0,81
$v_d(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2,99	1,84	1,32	0,87	0,69	0,52	0,45

Utiliser ces données pour déterminer graphiquement (sur le deuxième graphe de la dernière page) l'ordre de la loi de vitesse régissant l'évolution de $[\text{E}]$ dans ces conditions.

3. En supposant que la réaction de saponification admet des ordres par rapport à chacun des réactifs, notés respectivement α_{E} et α_{OH^-} , déduire des résultats précédents les valeurs de α_{E} et α_{OH^-} , ainsi que la valeur de la constante de vitesse, notée k .



Correction de l'exercice 1

1. (a) La constante K_1 est très élevée, on suppose la réaction totale et il faudra donc introduire les ions thiosulfates à $c_{1/2} = c_{\text{Ag}}/2$ pour transformer la moitié des ions Ag^+ .

- (b) Les ions thiosulfates seront quasi-totalement consommés, on doit utiliser la valeur de la constante K_1 pour déterminer précisément leur valeur. Le tableau d'avancement est donc :

$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	
$c_{\text{Ag}} \quad c_{\text{Ag}} \quad 0$	
$c_{\text{Ag}}/2 \quad x \ll c_{\text{Ag}} \quad c_{\text{Ag}}/2$	

À l'équilibre, on aura :

$$K_1 = \frac{c_{\text{Ag}}/2}{x c_{\text{Ag}}/2} \rightarrow x = \frac{1}{K_1} \rightarrow \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = -8,3.$$

- (c) On doit reprendre le tableau d'avancement avec de nouvelles valeurs initiales. On peut repartir de l'état d'équilibre précédent ou considérer de manière équivalente qu'on repart « du début » mais en n'ayant intro-

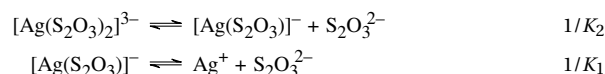
duit que $3c_{\text{Ag}}/4$:

$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	
$3c_{\text{Ag}}/4 \quad c_{\text{Ag}}/2 \quad 0$	
$c_{\text{Ag}}/4 \quad x' \ll c_{\text{Ag}} \quad c_{\text{Ag}}/2$	

À l'équilibre, on aura :

$$K_1 = \frac{c_{\text{Ag}}/4}{x c_{\text{Ag}}/2} \rightarrow x = 2 \frac{1}{K_1} = 2 \times 10^{-8,3} = 6 \cdot 10^{-9}.$$

2. (a) Une double dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ peut conduire à la formation de Ag^+ selon les deux réactions :

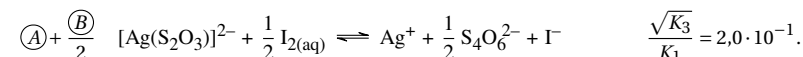
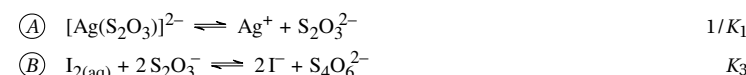


Comme toutes ces constantes sont faibles, on peut supposer les réactions peu avancées et donc : $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \gg [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ d'une part et $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \gg [\text{Ag}^+]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ d'autre part. On aura donc $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \approx c_{\text{Ag}}$. De plus, le faible avancement de la réaction de constante $1/K_2$ assurera que $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \approx [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$. On a alors :

$$\frac{1}{K_1} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-} \approx \frac{1}{K_1} = [\text{Ag}^+] = 10^{-8,3}.$$

On vérifie alors que les hypothèses précédentes sont valables. Le premier équilibre donne $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-/c_{\text{Ag}} = 1/K_2$, soit $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \sqrt{c_{\text{Ag}}/K_2} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est bien à la fois petit devant c_{Ag} et grand devant la concentration $[\text{Ag}^+]$ calculée.

- (b) On a :



On suppose cette fois-ci que tous les $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ produits par la première seront consommés par la seconde, soit $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \ll [\text{Ag}^+]$. Il suffit alors de ne considérer que la réaction somme.

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \frac{1}{2} \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{I}^-$	
$c \quad c/2 \quad 0 \quad 0 \quad 0$	
$c(1-\tau) \quad c(1-\tau)/2 \quad c\tau \quad c\tau/2 \quad c\tau$	

On aura à l'équilibre :

$$\frac{\sqrt{K_3}}{K_1} = \frac{c^2 \tau^2 \sqrt{c\tau/2}}{c(1-\tau) \sqrt{c(1-\tau)/2}} \rightarrow \frac{\tau^{5/2}}{(1-\tau)^{3/2}} = \frac{\sqrt{K_3}}{K_1 c} = 2,0 \cdot 10^1$$

On suppose $\tau \approx 1$, on calcule alors :

$$1-\tau = \left(\frac{\sqrt{K_3}}{K_1 c} \right)^{2/3} = 13\% \quad \text{soit : } \tau = 87\%.$$

L'hypothèse n'est donc pas très légitime. On utilise une résolution numérique.

3. (a) et (b) On adapte le code proposé (voir le notebook d51d-187663 sur capytale)

```
1 def equation3(x):
2     return x**5 - np.sqrt(K3) / (c*K1) * (1-x)**(3/2)
3
4 root = fsolve(equation3, .87)
5 print(f'Pour c = {c}, la solution est du 3a est: tau={root}')
6
7 c = 1e-1 # en mol.L
8 root = fsolve(equation3, .87)
9 print(f'Pour c = {c}, la solution est du 3a est: tau={root}')
```

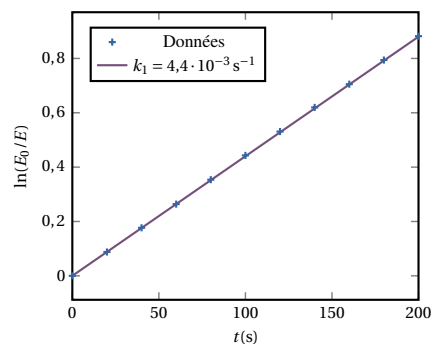
On obtient $\tau = 0,90$ pour $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\tau = 0,75$ pour $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Correction de l'exercice 2

1. On a dans ce cas un grand excès de OH^- . On se trouve en dégénérescence d'ordre et seul l'ordre partiel par rapport à E intervient.

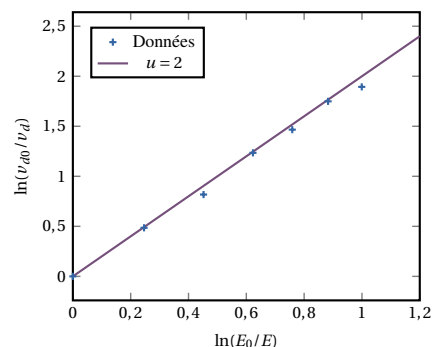
(a) Si la cinétique est bien d'ordre 1, la concentration vérifie l'équation différentielle : $-\frac{d[E]}{dt} = k_1[E]$, dont la solution vérifiant $[E](t=0) = [E]_0$ est $[E] = [E]_0 e^{-k_1 t}$. La courbe représentative de $\ln \frac{[E]_0}{[E]}$ en fonction du temps sera donc une droite de pente k_1 .

(b) On obtient bien une droite, de pente $k_1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



2. On utilise cette fois-ci la méthode différentielle.

Comme on est en proportions stœchiométriques, on a $v_d = -\frac{d[E]}{dt} = k[\text{OH}^-]^{u_1}[E]^{u_2} = [E]^u$, avec $u = u_1 + u_2$ l'ordre global de la réaction. En traçant $\ln \frac{v_d}{v_{d0}}$ en fonction de $\ln \frac{[E]}{[E]_0}$, on doit obtenir une droite de pente u . Les données expérimentales donnent ici une pente de $u = 2$.



3. Les conditions expérimentales de la première expérience ($[\text{OH}^-] \gg [E]$) assurent qu'il y a dégénérescence d'ordre : l'ordre apparent mesuré, 1 est donc celui de E. La deuxième expérience, en proportions stœchiométriques, montre quant à elle que l'ordre global, somme des ordres partiels par rapport à E et OH^- , est 2. On en déduit que l'ordre partiel par rapport à OH^- est lui aussi 1. Finalement $\alpha_{\text{OH}^-} = \alpha_E = 1$.

En dégénérescence d'ordre, on a $-\frac{d[E]}{dt} = -k[E][\text{OH}^-]_0$. La constante apparente k' précédemment déterminée est donc $k' = k[\text{OH}^-]_0$. On obtient finalement $k = k'/[\text{OH}^-]_0 = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,87 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.