

## Série 3 : Suivi temporel d'une transformation chimique -Vitesse de réaction



### EXERCICE 1 :

La réaction entre l'aluminium et l'acide chlorhydrique, lente et totale. A la température de 20°C On met dans un bécher  $m = 27\text{g}$  d'aluminium  $\text{Al}(s)$  et un volume  $V = 20\text{mL}$  d'acide chlorhydrique

$(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)})$  de concentration  $C = 14,6 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe représente la variation de la conductivité  $\sigma$  en fonction du temps.

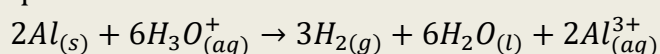
Conductivité molaire ionique ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

:  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \cdot 10^{-3}$  ;

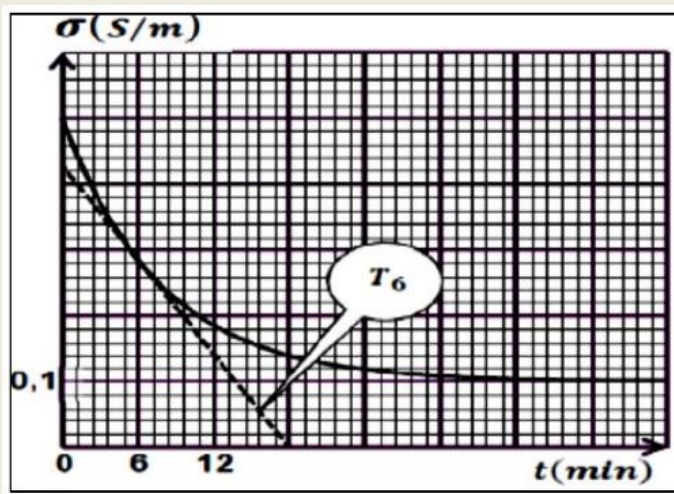
$\lambda_{\text{Al}^{3+}} = 18,3 \cdot 10^{-3}$  ;  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,631 \cdot 10^{-3}$

Masse molaire  $M(\text{Al}) = 27 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'équation de réaction est :



1. Calculer la quantité de matière initiale des réactifs.
2. Dresser le tableau d'avancement.
3. Montrer que la conductivité d'écrit sous la forme :  
 $\sigma(t) = -8,67 \cdot 10^3 \cdot x + 0,511$
4. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :  $v = K \cdot d\sigma/dt$ , et donner la valeur de la constante  $K$ . Préciser son unité.
5. Calculer la valeur de la vitesse à l'instant  $t = 6 \text{ min}$ .
6. Calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .



### EXERCICE 2 : Suivi cinétique par mesure de volume de gaz :

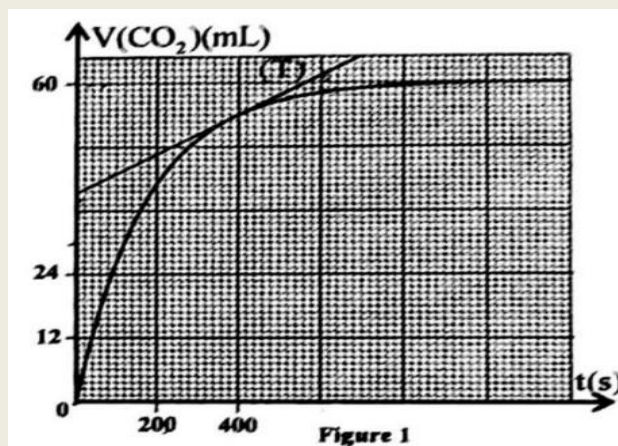
Le calcaire, principalement constitué de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$ , réagit avec une solution d'acide chlorhydrique selon l'équation :  $\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \cdot \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + 3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

On se propose d'étudier dans cette première partie de l'exercice la cinétique de cette réaction. Pour cela on réalise dans un ballon, à la date  $t = 0$ , le mélange d'une quantité de matière  $n_0$  de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  avec un excès d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ . On obtient ainsi un mélange de volume  $V_S = 100 \text{ mL}$ . Le dioxyde de carbone formé est recueilli dans une éprouvette graduée. Le graphe de la figure 1 représente la variation du volume  $V(\text{CO}_2)$  de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps.

Au cours de l'expérience on maintient la température et la pression du gaz recueilli constantes :  $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$  et  $P = 1,02 \times 10^5 \text{ Pa}$ . On considère que le volume du mélange réactionnel reste constant.

On suppose que le dioxyde de carbone recueilli est un gaz parfait et on rappelle que l'équation d'état des gaz parfaits est :  $PV = nRT$ . On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. En utilisant le tableau d'avancement de la réaction et l'équation d'état des gaz parfaits, montrer, dans le système d'unités international, que l'expression de l'avancement  $x$  de la réaction à une date  $t$  s'écrit :  $x = 41,2 \cdot V(\text{CO}_2)$



- Déterminer graphiquement  $t_{1/2}$  le temps de demi-réaction.
- Déterminer, dans le système d'unités international, la vitesse volumique de la réaction à l'instant de date  $t_1 = 390$  s. La droite (T) représente la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t_1$ .

### EXERCICE 3 :

Dans cet exercice, on s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  et les ions iodure  $I^-$  en solution aqueuse. **Donnée** : couples oxydant/réducteur :  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$ .

Dans un bécher, on introduit un volume  $V_1 = 40$  mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium

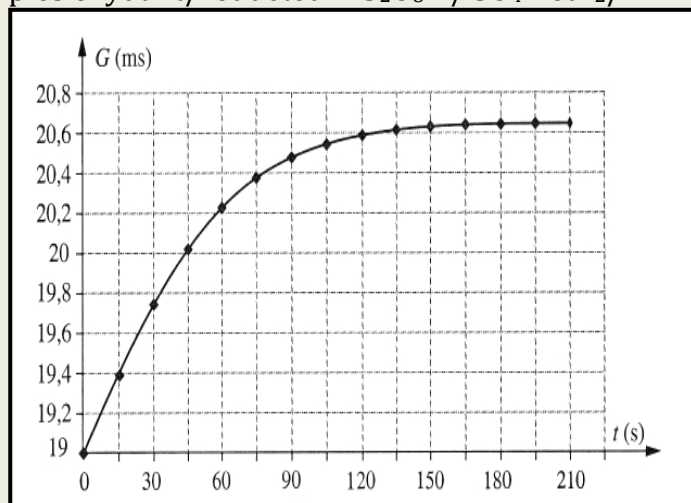
( $2K^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A l'instant  $t = 0$  s, on ajoute un volume  $V_2 = 60$  mL

d'une solution aqueuse d'iodure de potassium

( $K^+ + I^-$ ) de concentration  $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Un conductimètre, relié à un système d'acquisition de données, permet de suivre l'évolution de la conductance de la solution au cours du temps. La courbe obtenue est reproduite ci-contre.



- Écrire les demi-équations électroniques pour chacun des deux couples qui interviennent dans cette réaction.
- En déduire l'équation de la réaction entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure.
- En notant  $x$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ , donner les expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de  $x$  et du volume  $V$  de la solution. On négligera les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  très minoritaires devant les autres ions.
- On rappelle que la conductance  $G$  d'une telle solution a pour expression :

$$G = k (\lambda_1 [S_2O_8^{2-}] + \lambda_2 [I^-] + \lambda_3 [SO_4^{2-}] + \lambda_4 [K^+])$$

où les  $\lambda_i$  sont les conductivités molaires ioniques (qui ne dépendent que de l'ion et de la température) et  $k$  la constante de cellule. Montrer que la relation entre la conductance  $G$  et

l'avancement  $x$  de la réaction est de la forme :  $G = \frac{1}{V}(A + Bx)$  où  $V$  est le volume total de la solution, constant pendant toute la durée de l'expérience.

- Pour la suite de l'étude, on donne les valeurs des constantes (dans les conditions de l'expérience) :

$A = 1,9 \text{ mS.L}$  et  $B = 42 \text{ mS.L.mol}^{-1}$ .

Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement déduire son expression en fonction de  $G$ .

- Déterminer la valeur  $x_{\max}$  de l'avancement maximum de cette réaction.
- En utilisant le résultat de la question précédente, déterminer graphiquement l'instant à partir duquel on peut considérer la réaction est finie ?