

## Série 5 : Suivi temporel d'une transformation chimique

### -Vitesse de réaction

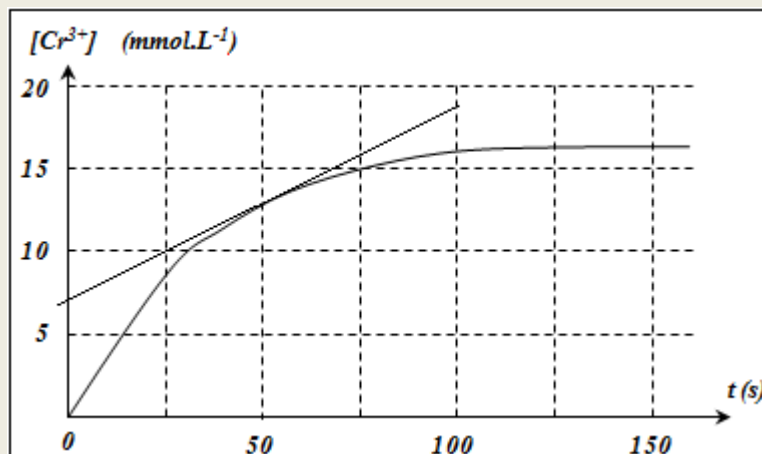


#### EXERCICE 1 :

On étudie l'évolution en fonction du temps d'un mélange obtenu à partir de 100mL d'une solution d'acide éthanedioïque à  $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et 100mL d'une solution acidifiée de dichromate de potassium à  $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient la courbe suivante :

La réaction d'oxydoréduction qui se produit met en jeu les couples  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- 1) Citer deux facteurs pouvant modifier la vitesse d'une réaction chimique.
- 2) Ecrire les deux demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan de la réaction qui se produit entre l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et l'acide éthanedioïque  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- 3) Etablir la quantité initiale de chacun des réactifs et en déduire le réactif limitant.
- 4) Dresser le tableau d'avancement de la réaction faisant apparaître l'avancement temporel  $x(t)$ .



- 5) Définir mathématiquement la vitesse volume  $v(t)$  de cette réaction.
  - 6) Exprimer cette vitesse de réaction  $v(t)$  en fonction de la vitesse de formation des ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Détailler le calcul de cette démonstration.
  - 7) Déterminer la valeur de la vitesse de formation des ions  $\text{Cr}^{3+}$  à la date  $t = 50 \text{ s}$ .
  - 8) En déduire la vitesse volumique de la réaction à cette même date.
  - 9) Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de cette réaction.
  - 10) Déterminer graphiquement la quantité d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  présente lorsque la réaction est considérée comme étant terminée.
  - 11) En déduire le volume de gaz carbonique dégagé par cette réaction dans les C.N.T.P.
- (On donne  $R = 8,31 \text{ S.I.}$ )

#### EXERCICE 2:

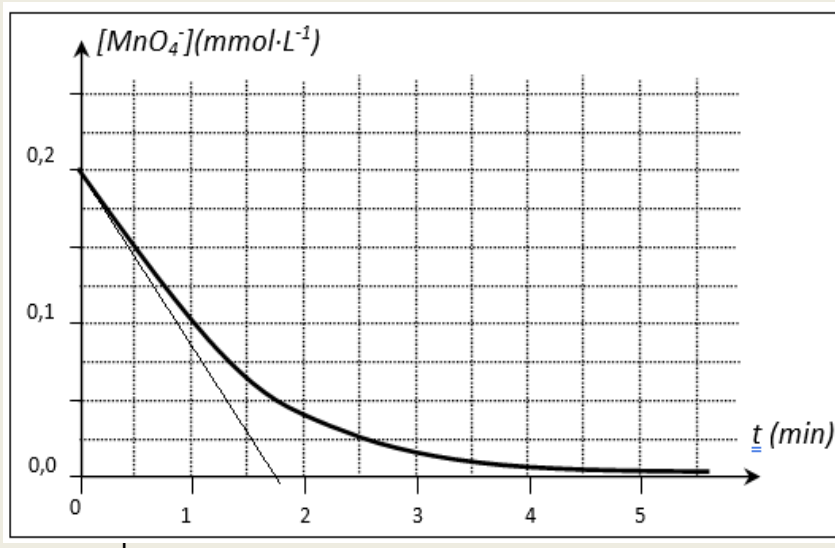
Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  en dioxyde de carbone. Les couples mis en jeu sont :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

On place dans une cuve de spectrophotomètre un volume  $V_1 = 1,00 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  avec un volume  $V' = 1,00 \text{ mL}$  d'une solution d'acide oxalique à  $C' = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le mélange est rapidement homogénéisé, et on mesure à l'aide du spectrophotomètre l'évolution de la concentration de l'ion permanganate en fonction du temps.

On obtient alors la courbe  $C_1 = f(t)$  ci-contre :

- 1) 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.

2) Ce graphique permet-il de déterminer le réactif limitant ? Justifier.

3) A l'aide des grandeurs  $C_1$ ,  $C'$ ,  $V$ ,  $V_1$  et de l'avancement  $x$ , dresser le tableau d'avancement.

4) Exprimer la vitesse de la réaction notée  $v$  en fonction de  $[\text{MnO}_4^-]$  concentration des ions permanganate.

5) Déterminer la vitesse initiale  $v(0)$  de la réaction.

6) Exprimer la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en fonction de  $x$ ,  $V_1$  et  $V'$ . Calculer cette concentration en fin de réaction Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

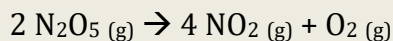
### EXERCICE 3:

Les oxydes d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2\ldots$ ) sont émis dans l'atmosphère par les installations de chauffage, les automobiles, les centrales thermiques, les volcans ou les orages.

Ils participent à 3 phénomènes différents de pollution atmosphérique :

- formation de pluies acides,
- pollution photochimique : création de composés oxydants tels que l'ozone,
- augmentation de l'effet de serre.

À température élevée, le pentaoxyde de diazote, de formule  $\text{N}_2\text{O}_5$  se décompose selon la réaction lente suivante :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction lente et totale.

#### Protocole expérimental

On place du pentaoxyde de diazote dans une enceinte fermée de volume  $V = 0,50 \text{ L}$  à température constante  $T = 318 \text{ K}$ .

Un baromètre mesure l'évolution de la pression  $P$  de l'enceinte en fonction du temps.

À  $t = 0$ , on mesure une pression  $P_0 = 463,8 \text{ hPa} = 4,638 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

Les mesures du rapport  $P/P_0$  en fonction du temps sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Dates $t$ en s	0	10	20	40	60	80	100
$P/P_0$	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

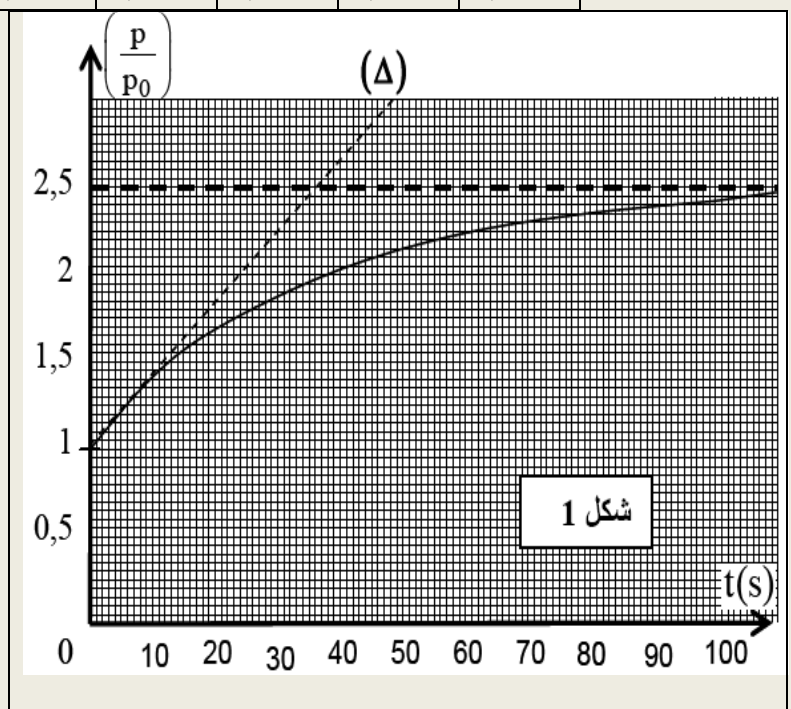
À partir de ces mesures, on représente le graphique de la quantité  $P/P_0$  en fonction du temps (**figure ci- contre**).

#### Données :

Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Équation d'état des gaz parfaits :  $PV = n_g RT$ ,  $n_g$  correspondant à la quantité de matière totale de gaz du système chimique. On rappelle que dans cette expression  $P$  est en Pascal (Pa),  $V$  en mètres cubes ( $\text{m}^3$ ),  $n_g$  en nombre de moles (mol) et  $T$  en Kelvin (K).

On considère que tous les gaz se comportent, au cours de l'expérience, comme des gaz parfaits



1. Soit  $n_0$  la quantité de matière initiale du pentaoxyde de diazote.
  - 1.1. Montrer que  $n_0 = 8,8 \cdot 10^{-3}$  mol.
  - 1.2. Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.
  - 1.3. Montrer que l'avancement maximal  $x_{\max}$  de la réaction a pour valeur 4,4 mmol.
2. Pour réaliser ce suivi temporel de la réaction, il a fallu trouver la relation entre  $\frac{P}{P_0}$  et  $x$ .
  - 2.1. En utilisant le tableau d'avancement, exprimer la quantité de matière totale de gaz  $n_G$  en fonction de  $n_0$  et de  $x$  avancement de la réaction.
  - 2.2. En déduire, en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation suivante :  $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$
  - 2.3. En utilisant le résultat du 1.3, calculer le rapport  $\frac{P_{\max}}{P_0}$  où  $P_{\max}$  est la valeur de la pression de l'enceinte lorsque l'avancement maximal est atteint.
  - 2.4. Justifier à l'aide du tableau de mesures que la réaction n'est pas terminée à  $t=100$  s.
3. Étude de la cinétique de la réaction.
  - 3.1. Trouver l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de  $n_0, V$  et la dérivée par rapport au temps de la fonction  $\frac{P}{P_0}$ . Calculer sa valeur à  $t=0$
  - 3.1. Comment varie la vitesse volumique de réaction au cours du temps ? Justifier à l'aide de la courbe.
  - 3.2 Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et déterminer sa valeur à l'aide du graphe.