

Corrigés des exercices

Tableau des capacités exigibles par exercice

Capacités exigibles	5 minutes chrono	Exercices résolus	Exercices rapides	Appliquer	S'entraîner	Exercices Bac et Vers le Supérieur
Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.			9	12, 22	36	
Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.	2, 7	23			30, 32, 33	
Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.	1		10, 11		31, 32, 33	
<i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i>		23		13, 14, 24	30, 32	
À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.	3, 4	8, 25	17, 18	20, 21, 26	27, 30, 34, 36, 39	
<i>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i>					35	
Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.	5, 6	25	16	19, 26	28, 30, 36, 37, 38	
VNUMÉRIQUE À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.					29, 38	

Exercices 1 à 7

Corrigés dans le manuel.

1 Le catalyseur ne figure pas dans l'équation de réaction, donc ne figure pas dans le quotient réactionnel ; ainsi il ne peut pas modifier la composition finale du système. Éventuellement, si l'expérimentateur arrête la transformation avant que l'état final soit atteint, la présence d'un catalyseur peut modifier la composition du système.

2 Une erreur courante est de penser qu'un facteur cinétique accélère toujours une transformation. Un facteur cinétique peut parfois inhiber la transformation.

3 Ce n'est pas l'unité du système international, qui serait $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; l'unité $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ n'est pas une unité de vitesse volumique de formation ou de consommation.

4 Une erreur courante est de penser que la durée totale de la transformation est deux fois $t_{1/2}$; il n'y a pas proportionnalité entre la variation de l'avancement et le temps, la vitesse de formation n'est pas constante.

5 Cet exercice a pour objectif de travailler les spécificités de la relation de proportionnalité pour permettre aux élèves de les repérer rapidement, sans nécessairement avoir recours au tracé d'une représentation graphique.

6 Cette question permet de travailler la compréhension d'un énoncé ; les élèves doivent être attentifs à chacun de ses termes.

7 La température est un facteur cinétique ; dans la plupart des situations, elle tend à accélérer les transformations chimiques, c'est-à-dire qu'à une même date, davantage de réactif aura été consommé, il en restera donc moins.

8 Calculer une vitesse de formation

APPLICATION

La tangente à la courbe à la date $t = 0$ passe par les points A_0 et B_0 de coordonnées (40 ; 180) et (0 ; 0). Sa pente est :

$$p = \frac{y_A - y_B}{x_A - x_B} = \frac{40}{180} = 0,222 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 222 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Il semble raisonnable de donner le résultat avec deux chiffres significatifs seulement, compte-tenu de la précision de la lecture des abscisses et des ordonnées.

On pourra exiger des élèves d'utiliser d'un double décimètre et d'une règle de trois pour déterminer précisément les

coordonnées des points A_0 et B_0 . On remarque que la vitesse de formation de l'espèce diminue au cours du temps.

La conversion en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ se fait facilement en écrivant $0,222 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{0,222 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ s}} = \frac{60 \times 0,222 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{60 \text{ s}}$
 $= 13,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, mais il semble préférable d'utiliser la seconde comme unité de temps en cinétique chimique.

9 **GRAND ORAL** Vérifier que les points suivants sont cités :

- temps de réponse inférieur à la durée d'évolution de la transformation ;
- variation de la grandeur mesurée liée à la quantité de matière (ou concentration) d'un réactif ou d'un produit ;
- variation détectable de la grandeur mesurée.

10 On peut citer la cuisson des aliments (bain-marie, four, autocuiseur) et leur conservation (réfrigérateur, congélateur) ; la conservation du matériel biologique dans l'azote liquide (-196°C), le montage à reflux et la trempe.

11 Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction, il n'est ni produit ni consommé par la transformation chimique. Un catalyseur diminue la durée d'évolution d'un système siège d'une transformation chimique.

Il est donc possible de raccourcir la durée de fabrication d'une espèce chimique sans avoir recours à une élévation de température, source de consommation d'énergie.

Il est également possible, en utilisant des catalyseurs adaptés, d'utiliser l'eau comme solvant. Ces deux caractéristiques montrent que les catalyseurs peuvent être utiles dans le cadre de la chimie « verte ».

12 Choisir un capteur

Corrigé dans le manuel.

a. Le diiode est une espèce chimique colorée et la seule présente dans le milieu réactionnel ; donc on peut suivre l'évolution de la concentration en I_2 par spectrophotométrie. La transformation chimique forme des ions, mais il faudrait comparer les conductivités molaires ioniques pour s'assurer que la variation de la conductivité de la solution est observable.

b. Il y a un dégagement de O_2 gazeux au cours de la transformation. L'augmentation de pression dans une enceinte fermée peut être mesurée.

c. Les espèces sont toutes gazeuses, l'évolution de la pression peut être mesurée :

$$P = n_{\text{tot}} \times \frac{RT}{V} = (n_0 + 3x) \times \frac{RT}{V}.$$

Cela conduit à l'évolution de x au cours du temps.

d. La transformation s'accompagne d'un dégagement de CO_2 , donc il est possible de suivre son évolution par mesure de la pression au cours du temps. Il y a consommation d'ion hydrogène H^+ , donc le pH augmente au cours de la transformation. Enfin, la conductivité de la solution diminue par consommation des ions H^+ ($\lambda_{\text{H}^+} = 34,965 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11,894 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

13 Analyser une expérience

Corrigé dans le manuel.

La présence de l'ion cobalt Co^{2+} est mise en évidence par la coloration rose qu'il donne à la solution. Il est régénéré en fin de réaction.

Par ailleurs, la même expérience réalisée sans ion Co^{2+} est beaucoup plus lente.

La catalyse homogène est illustrée ici ; des expériences similaires permettant d'illustrer la catalyse hétérogène sont proposées dans l'Activité 1.

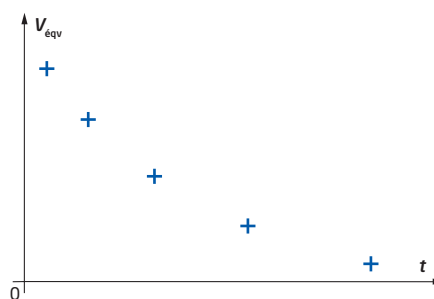
14 Prévoir l'évolution d'une grandeur

a. Puisque la température est un facteur cinétique, refroidir le milieu réactionnel permet de ralentir l'évolution du système chimique. Le faire brutalement permet donc de figer celui-ci dans un état particulier, les quantités de matière des espèces chimiques sont celles du système à une date donnée, d'autant plus précise que le refroidissement est brutal.

b. Au cours de la transformation, la quantité d'ion hydroxyde diminue ; chaque prélèvement contient donc une quantité d'ion hydroxyde plus petite que celle du précédent prélèvement.

Le volume à l'équivalence est le volume nécessaire pour que tous les ions hydroxyde du prélèvement aient été titrés : le volume à l'équivalence diminue donc d'un prélèvement à l'autre.

L'allure attendue est la suivante.



La quantité d'ion hydroxyde consommée par unité de temps décroît également au cours de la transformation (vitesse de consommation), donc la variation du volume à l'équivalence par unité de temps est aussi de plus en plus faible.

15 Identifier un facteur cinétique

a. C'est le diiode qui colore les solutions ; plus celles-ci sont colorées, plus la concentration de diiode dans les béchers est élevée, d'après la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times \ell \times [\text{I}_2]$.

La coloration est de plus en plus foncée, ce qui signifie que l'absorbance est plus grande, donc que la concentration en diiode est plus élevée dans le bécher 3 que dans le bécher 2 et que dans le bécher 1 au même instant.

b. Calculons les quantités de matière initiales.

Mélange	n° 1	n° 2	n° 3
$n_1(\text{I}^-)$ (en mmol)	2,0	4,0	6,0
$n_1(\text{H}_2\text{O}_2)$ (en mmol)	0,5	0,5	0,5

$\frac{n_1(\text{I}^-)}{2} > n(\text{H}_2\text{O}_2)$ quel que soit le mélange : l'ion iodure est en excès dans les trois mélanges et le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant.

c. La quantité de matière de réactif limitant introduit est la même dans les trois mélanges, donc la quantité de diiode formé à l'état

final est la même ; d'après l'équation de la réaction, $n_f(I_2) = n_f(H_2O_2) = 0,50 \text{ mmol}$.

Le volume total des solutions est lui aussi identique :

$$V_{\text{TOT}} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 100 \text{ mL}$$

Donc la concentration finale est la même dans tous les béchers :

$$[I_2]_f = \frac{n_f(I_2)}{V_{\text{TOT}}} = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d. La coloration finale sera donc identique dans les trois béchers. L'exercice peut être l'occasion d'insister avec les élèves, sur les conditions à respecter pour que la comparaison soit pertinente : ici le volume de solution doit être le même, ainsi que les béchers utilisés afin que l'intensité de la couleur ne soit due qu'à la concentration en diiode et pas à l'épaisseur de solution traversée.

16

GRAND ORAL

Vérifier que les points suivants sont cités, pour un réactif A :

– représentation de $v_c(A)$ en fonction de $[A]$: cette représentation doit être modélisable par une droite de pente positive passant par l'origine ;

– représentation de $\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)$ en fonction du temps : cette représentation doit être modélisable par une droite de pente négative passant par l'origine ;

– représentation de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$: cette représentation doit être modélisable par une droite de pente nulle.

17



Vérifier que les points suivants sont cités :

– un graphe est tracé avec des axes légendés, une origine et une échelle ;

– les points sont représentés et nommés ;

– la droite est tracée et sa pente précisée ;

– le calcul est exprimé de manière littérale avant d'être effectué numériquement.

La droite passe par les points A et B respectivement de coordonnées (24 s ; 14,5 mol · L⁻¹) et (29 s ; 12,7 mol · L⁻¹).

$$\text{Sa pente est } p = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{12,7 - 14,5}{29 - 24} = -0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

18

Considérons deux étapes lors de la transformation.

• Première étape, de $t = 0$ à la date $t = t_{1/2}$, la concentration du réactif passe de c_0 (concentration initiale) à $\frac{c_0}{2}$.

• Seconde étape, de la date $t = t_{1/2}$ jusqu'à la fin de la transformation, la concentration du réactif passe de $\frac{c_0}{2}$ à 0.

Pour la seconde étape, la concentration initiale du réactif a été divisée par deux. Or la concentration est un facteur cinétique, et la transformation se fait donc moins vite dans la seconde étape que dans la première. La première étape a une durée égale à $t_{1/2}$, la seconde étape est plus longue ; la durée totale est donc supérieure à $2 \times t_{1/2}$.

Pour les réactions d'ordre un, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, donc les deux étapes ont la même durée.

Vérifier que les points suivants sont cités :

– définition de $t_{1/2}$;

– la concentration du réactif diminue au cours du temps ;

– la concentration est un facteur cinétique.

L'utilisation d'un graphe est également à encourager.

19 Apprendre à rédiger

a. La représentation graphique de $\ln \left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \right)$ en fonction du

temps est une droite passant par l'origine et de coefficient directeur négatif. Or d'après le cours, il s'agit d'une condition suffisante pour que l'évolution de la concentration $[H_2O_2]$ suive une loi de vitesse d'ordre un.

b. D'après le cours, le coefficient directeur de la droite est $-k$, où k est la constante volumique de vitesse.

Or la modélisation donne l'équation de droite suivante :

$$y = -0,0347x, \text{ avec } y = \ln \left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \right), \text{ sans unité, et } x = t, \text{ en}$$

minutes. Donc $k = 0,0347 \text{ min}^{-1} = 5,78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

L'exercice permet d'insister sur la distinction entre le nuage de points expérimentaux et sa modélisation, une droite, à laquelle un coefficient directeur est attribué, qui s'identifie avec la constante volumique de vitesse si le modèle est correct.

20 Déterminer un temps de demi-réaction

Corrigé dans le manuel et corrigé en vidéo.

L'exercice permet de montrer qu'il ne faut pas déterminer $t_{1/2}$ sur un graphe de façon trop précipitée. En effet, la dernière valeur de n_{DAM} ne correspond pas à la valeur finale. Il serait donc faux de déterminer $t_{1/2}$ comme la date à laquelle $n_{\text{DAM}} = \frac{9+1,5}{2} \text{ mmol}$.

21 Comparer des temps de demi-réaction

Conformément à la phrase introductive des exercices (p. 84 du manuel), sans information contraire, la transformation est supposée totale.

Les réactifs sont introduits dans les proportions telles que :

$$\frac{n(S_2O_8^{2-})}{1} < \frac{n(I_2)}{2}, \text{ donc l'ion peroxodisulfate } S_2O_8^{2-} \text{ est le réactif}$$

limitant.

$$\text{À l'état final, } x_f = x_{\text{max}} = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{1} = 3,6 \text{ mmol.}$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est tel que $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 1,8 \text{ mmol}$.

Pour la première expérience, à $t = 4 \text{ min}$ $x_{4 \text{ min}} < x(t_{1/2})$, donc le temps de demi-réaction n'est pas atteint : $t_{1/2} > 4 \text{ min}$.

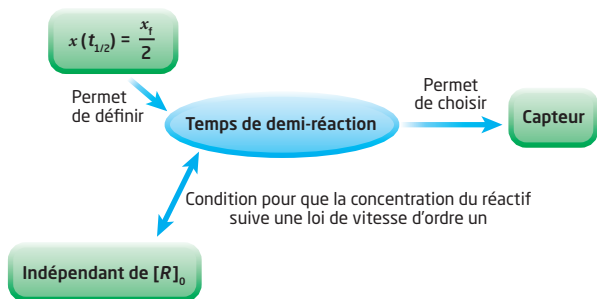
Pour la seconde expérience, à plus haute température, $x_{4 \text{ min}} = x(t_{1/2})$, donc $t_{1/2} = 4 \text{ min}$.

Une élévation de température accélère la transformation, la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent diminue.

Les notions abordées dans l'exercice sont simples, mais l'énoncé n'est pas évident ; il invite l'élève à bien analyser chacun des termes et à traduire mathématiquement les informations qu'il contient : c'est la compétence Analyser qui est travaillée.

22 Construire une carte mentale

Les éléments choisis pour la carte mentale amènent l'élève à s'interroger sur le lien entre choix du capteur et temps de demi-réaction, alors que ces notions seront abordées à des moments différents de la Synthèse des activités. Cela permet de tisser des liens entre ses apprentissages afin de mieux assimiler leurs contenus.

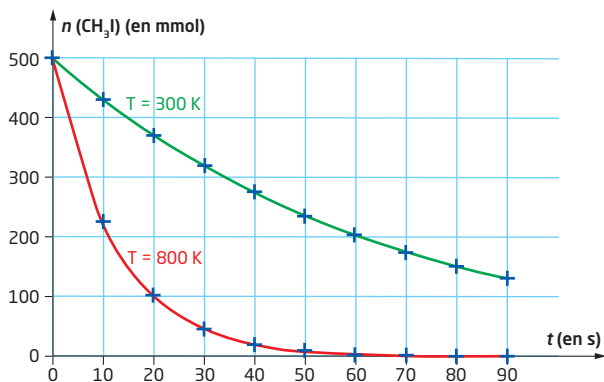


23 Stabilité de l'eau de Javel

Corrigé dans le manuel.

24 Stabilité de l'iodométhane APPLICATION

a. Le nuage de points expérimentaux obtenu est représenté ci-dessous, pour les deux températures. L'évolution dépend de la température, c'est donc un facteur cinétique.



b. À température élevée, la quantité de matière s'annule plus rapidement qu'à basse température : la température accélère la transformation chimique.

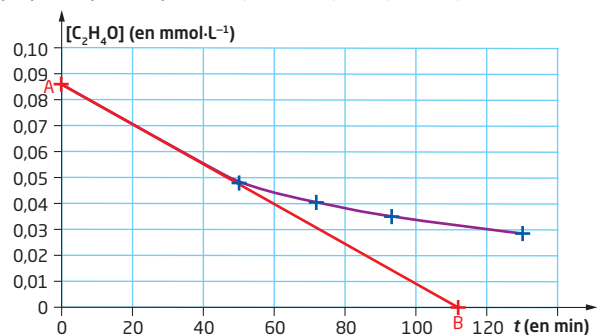
Cet exercice est complémentaire du précédent, chacun traitant de l'un des deux principaux facteurs cinétiques.

25 Transformation des gaz

Corrigé dans le manuel.

26 Dismutation de l'éthanal APPLICATION

a. La vitesse volumique initiale est l'opposé de la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentative de l'évolution temporelle de $[C_2H_4O]$. Le nuage de points est donné ci-dessous, ainsi que la courbe modèle et la tangente à l'origine (en orange), qui passe par les points A(0 ; 0,086) et B(112 ; 0).

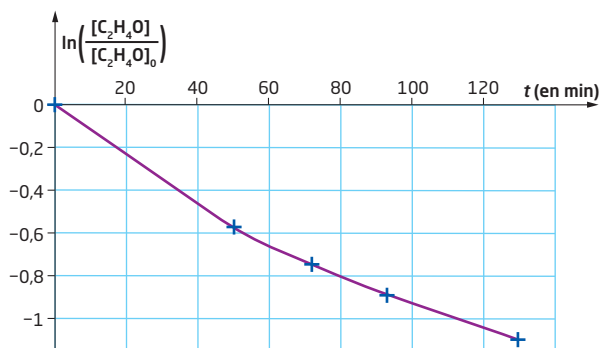


$$\text{Donc } p = \frac{0 - 0,086}{112 - 0} = -7,7 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{Il vient } v(t=0) = -p = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Ici, le faible nombre de mesures expérimentales en début d'expérience nous oblige à choisir la droite reliant les deux premiers points comme tangente à l'origine ; cette approximation a pour conséquence une sous-estimation probable de la vitesse initiale.

b. Pour vérifier que l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, la représentation graphique de $\ln\left(\frac{[C_2H_5O]}{[C_2H_5O]_0}\right)$ en fonction du temps est réalisée.



Cette représentation graphique n'est pas modélisable par une droite, donc l'évolution de la concentration ne suit pas une loi de vitesse d'ordre un.

L'exercice est très proche de l'exercice résolu qui précède, ce qui permet à l'élève de vérifier sa compréhension de la méthode mise en œuvre.

Il est aussi possible de travailler à l'aide d'une calculatrice, en utilisant le menu statistiques (voir le Point maths 8, p. 536 du manuel).

27 Calculer une vitesse volumique S'AUTOÉVALUER

Corrigé dans le manuel.

L'exercice permet de vérifier que l'élève :

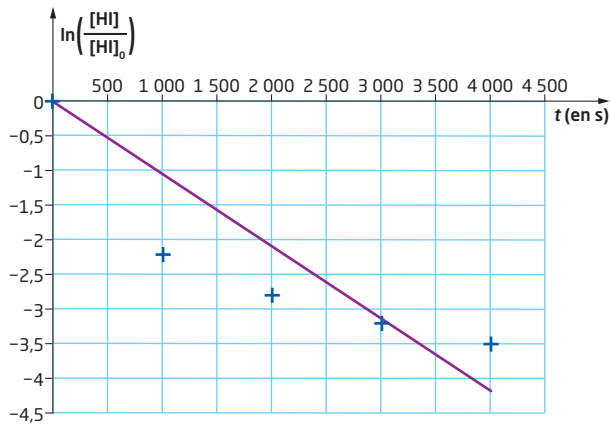
- définit correctement les grandeurs qu'il introduit, ici le taux d'accroissement ou la pente de la tangente à la courbe selon ce qu'il choisit d'utiliser pour estimer la vitesse volumique de formation ;
- sait utiliser une échelle pour déterminer précisément les coordonnées des points qu'il utilise ;
- contrôle le nombre de chiffres significatifs de son résultat.

28 Modéliser un nuage de points

a.

Temps (en s)	0	1 000	2 000	3 000	4 000
$[HI]$ (en mol · L ⁻¹)	1,000	0,110	0,061	0,041	0,031
$\ln\left(\frac{[HI]}{[HI]_0}\right)$	0	-2,2	-2,8	-3,2	-3,5

b. La concentration en iodure d'hydrogène suit une loi de vitesse d'ordre un si la représentation graphique de $\ln\left(\frac{[HI]}{[HI]_0}\right)$ en fonction du temps est une droite de pente négative passant par l'origine.



Cela n'est pas le cas, le nuage de points ne peut pas être modélisé par une droite passant par l'origine, donc la loi de vitesse n'est pas d'ordre un.

Dans cet exercice, les élèves rencontrent une situation où la loi de vitesse n'est pas d'ordre un.

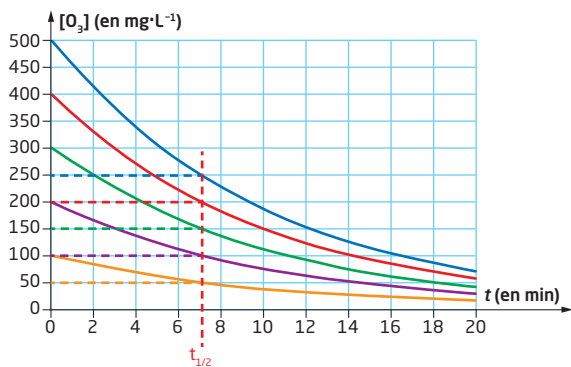
D'autre part, ils peuvent s'entraîner à utiliser le menu « statistiques » de leur calculatrice (voir Point maths 8, p. 536 du manuel).

29 Compléter un code Python

Corrigé dans le manuel.

30 Purification de l'eau

a. La transformation étant totale, le temps de demi-réaction correspond à la date à laquelle la moitié de la quantité initiale de réactif a été consommée. On cherche donc sur le graphique, pour chaque concentration initiale notée c_0 , l'abscisse du point pour lequel la concentration vaut $\frac{c_0}{2}$: on constate que quelle que soit la concentration initiale, le temps de demi-réaction est le même, $t_{1/2} = 7,0$ min.



b. Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, ce qui est une caractéristique d'une loi d'évolution d'ordre un.

c. En l'absence de charbon actif, le temps de demi-réaction augmente : il est de 13,1 min au lieu de 7,0 min en sa présence. De plus, le charbon actif ne figure pas dans l'équation de la réaction : c'est donc un catalyseur.

Cet exercice illustre la propriété du temps de demi-réaction qui ici s'identifie avec le temps de demi-vie des cinétiques d'ordre un. Il est alors à rapprocher de la demi-vie des noyaux radioactifs (voir Chapitre 5 du manuel).

31 In English please

a. Le catalyseur est à base de nickel (*Ni-based catalysts*) : ce sont des atomes de nickel dispersés, stabilisés par de l'hydroxyapatite dopée au cérium.

b. Il est actif pour catalyser le reformage à sec du méthane.

c. Les réactifs sont le méthane et le dioxyde de carbone, il se forme un gaz qui est un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone. L'équation de cette réaction pourrait être :



d. La transformation permet de consommer deux gaz à effet de serre pour produire un gaz d'intérêt, car le mélange (CO , H_2) peut servir de combustible, mais aussi, comme son nom l'indique, de gaz de synthèse pour l'industrie chimique.

e.

Avantages	Inconvénient
Transformer deux gaz à effet de serre en un réactif chimiquement intéressant	Il est plus cher que les catalyseurs ne contenant que du nickel
Le catalyseur est fabriqué à partir d'éléments abondants	
Il est résistant aux résidus carbonés solides	

La source de cet exercice est très récente et permet de familiariser les élèves avec l'actualité de la recherche. Il permet de les initier à l'une des plus importantes revues généralistes scientifiques mondiales, *Nature*. Enfin, il illustre le lien entre les catalyseurs et la chimie écoresponsable, et permet d'échanger avec eux sur les enjeux environnementaux actuels et à venir.

32 Marcellin Berthelot

HISTOIRE DES SCIENCES

Dans la continuité de l'exercice précédent, celui-ci évoque l'histoire des sciences.

a. Berthelot a réalisé ses expériences avec diverses proportions entre les réactifs de l'estérification : cela correspond au facteur cinétique concentration.

Sur les courbes, « HO » désigne l'eau, et pas HO^- , qui ne catalyse pas cette réaction. Il y avait à cette époque de grandes discussions sur la théorie atomique (Berthelot était anti-atomiste), qui étaient liées aux formules pondérales et à des discussions sur les « masses équivalentes ». Berthelot écrivait l'eau « HO » (avec implicitement une masse de H double de celle utilisée aujourd'hui, ou une masse de O moitié celle utilisée aujourd'hui, ce qui revient au même).

b. Lorsque la proportion d'acide acétique augmente, la vitesse initiale augmente (si l'on admet que la pente de la tangente à la courbe tracée correspond à une vitesse de formation du produit par exemple).

c. Il semble au contraire que la présence d'un excès d'alcool ralentisse l'évolution de la transformation.

33 Rechercher des conditions optimales

Corrigé dans le manuel.

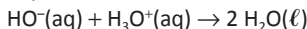
Cet exercice peut être décliné en activité introductive du cours ; on peut aussi demander aux élèves de remplir les cases du tableau de données pour retrouver les expériences pertinentes à réaliser pour comparer efficacement les conditions.

34 • La saponification

HISTOIRE
DES SCIENCES

a. La température est un facteur cinétique : lorsque l'échantillon est refroidi, la transformation est ralentie jusqu'à l'arrêt. Cela permet de déterminer la quantité de matière d'hydroxyde à un instant précis de la transformation. Le refroidissement doit être brutal pour que le système soit figé à une date précise.

b. L'espèce chimique titrée est l'ion hydroxyde restant dans le ménage, il est titré par la solution d'acide chlorhydrique.



À l'équivalence, les réactifs ont été apportés en proportion

$$\text{stœchiométrique} : \frac{n_{\text{HO}^-, \text{début}}}{1} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{éqv}}}{1}$$

c. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale. Déterminons l'avancement final.

La transformation est totale d'après l'énoncé.

Le mélange initial est équimolaire, ce qui ici correspond aux proportions stœchiométriques.

La quantité de matière initiale de réactif est :

$$n_{\text{ester, initiale}} = 200 \text{ mmol, soit } x_{\text{max}} = 200 \text{ mmol,}$$

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 100 \text{ mmol.}$$

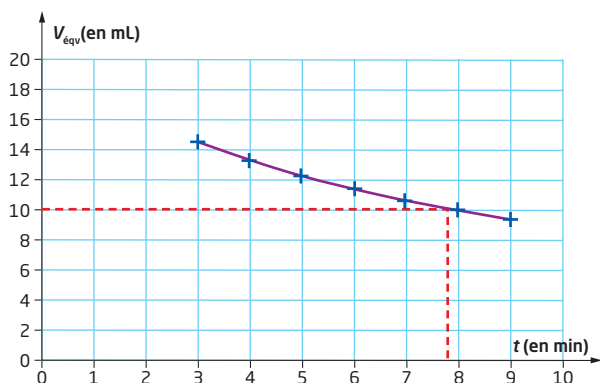
Donc, à $t_{1/2}$, il reste 100 mmol d'ion hydroxyde dans le milieu réactionnel.

Un échantillon prélevé contient une quantité d'ion hydroxyde dix fois plus faible, donc $n_{1/2}(\text{HO}^-) = 10 \text{ mmol}$.

D'après la relation entre les quantités de matière écrite à la réponse b., $V_{\text{éqv}}(t_{1/2}) \times c_a = n_{1/2}(\text{HO}^-)$.

$$\text{D'où } V_{\text{éqv}}(t_{1/2}) = \frac{n_{1/2}(\text{HO}^-)}{c_a} = \frac{10 \times 10^{-3}}{1} = 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 10 \text{ mL.}$$

Le nuage de points expérimentaux est tracé en plaçant $V_{\text{éqv}}$ en ordonnée et le temps en abscisse.



L'antécédent de $V_{\text{éqv}} = 10 \text{ mL}$ est $t_{1/2} = 7,8 \text{ min}$.

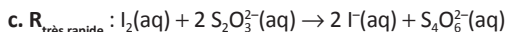
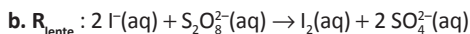
d. Lorsque la transformation est terminée, les ions hydroxyde, introduits en proportions stœchiométriques, ont été intégralement consommés donc $n_{\infty}(\text{HO}^-) = 0$:

$$V_{\text{éqv}}(t_{\infty}) = \frac{n_{\infty}(\text{HO}^-)}{c_a} = 0.$$

L'exercice permet de réviser les notions de titrage vues dans le Chapitre 1.

Les élèves les plus avancés pourraient demander pourquoi l'ion benzoate n'est pas titré par l'acide chlorhydrique. On pourra alors évoquer la force des bases, qui sera étudiée dans le Chapitre 7.

35 • Retour sur la vidéo-débat



$$\text{d. } [\text{I}^-]_0 = \frac{n(\text{I}^-)_0}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_1 \times V_1}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_1 \times V_1}{V_1 + V_A + V_E + V_T + V_P} = \frac{0,15 \times 30}{67} \\ = 0,067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_0}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_p \times V_p}{V_{\text{TOT}}} = \frac{c_p \times V_p}{V_1 + V_A + V_E + V_T + V_P} \\ = [\text{I}^-]_0 = 67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

e. La coloration bleue apparaît lorsque le diiode formé par $\mathbf{R}_{\text{lente}}$ devient en excès par rapport à la quantité d'ion thiosulfate

$$\text{présente dans l'erlenmeyer} : \frac{n_{\text{formé par } \mathbf{R}_{\text{lente}}}(\text{I}_2)}{1} > \frac{n_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

Les quantités d'ion thiosulfate, $n_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c_T \times V_T$, sont données dans le tableau ci-dessous.

Mélange	1	2	3	4	5
$n_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ (en mmol)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

Plus la quantité d'ion thiosulfate est grande, plus il faut de temps pour que la quantité de diiode formé vérifie la condition

$$\frac{n_{\text{formé par } \mathbf{R}_{\text{lente}}}(\text{I}_2)}{1} > \frac{n_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}; \text{ c'est pour cela que la coloration bleue}$$

apparaît successivement dans les erlenmeyers, de 1 jusqu'à 5.

L'intérêt de cet exercice réside dans le fait qu'il permet d'interpréter quantitativement la vidéo-débat.

On peut enrichir l'exercice de deux manières :

1) dans le contexte, en demandant aux élèves comment, à partir d'une expérience de ce type, déterminer le temps de demi-réaction de $\mathbf{R}_{\text{lente}}$;

2) en lien avec la notion d'étalonnage : demander aux élèves de créer des horloges permettant de mesurer une durée précise, par exemple 1 min ; il faudrait alors tracer le nuage de points expérimentaux, avec en ordonnée la durée d d'apparition de la coloration bleue et en abscisse V_T . On pourrait alors déterminer l'antécédent de $d = 1 \text{ min}$ et en déduire le volume de solution de thiosulfate à introduire, puis V_E tel que $V_T + V_E = 6 \text{ mL}$.

36 • Comparaison des vitesses

a. Les réactifs et les produits sont tous en phase gazeuse, la pression totale peut être exprimée à tout instant. Notons n_0 la quantité initiale de pentoxyde de diazote. Le tableau d'avancement s'écrit :

Équation de réaction	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	$+$	$\frac{1}{2} \text{O}_2$
État	Quantités de matière				
initial	n_0		0		0
final	$n_0 - x_f$		$2 \cdot x_f$		$\frac{1}{2} \cdot x_f$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P_{\text{TOT}} = n_{\text{TOT}} \times \frac{RT}{V} = (n_0 + 1,5x_f) \times \frac{RT}{V}.$$

La mesure de la pression au cours du temps permet de connaître l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps.

b. Supposons que la transformation soit totale :

$$n_0 - x_f = 0, \text{ soit } x_f = 1,24 \text{ mmol.}$$

Graphiquement : $n_f(\text{NO}_2) = 2,5 \text{ mmol}$. Or $n_f(\text{NO}_2) = 2 x_f$.

$$\text{Il vient } 2 x_{f,\text{exp}} = \frac{n_f(\text{NO}_2)}{2} = 1,25 \text{ mmol.}$$

On a donc $x_{f,\text{th}} \approx x_{f,\text{exp}}$ donc la transformation est totale.

c. Le nuage de points représente la quantité de matière des réactifs et des produits en fonction du temps. Avec $V = 1,0 \text{ L}$, les valeurs numériques en ordonnée correspondent aussi aux concentrations en quantité de ces gaz dans l'enceinte, exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La tangente à la courbe en $t = 0$ passe par l'origine et le point (30 ; 2) pour la tangente à $n(\text{NO}_2) = f(t)$ et par le point (60 ; 1) pour la tangente à $n(\text{O}_2) = f(t)$.

$$p = \frac{2}{30} = 6,7 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$p' = \frac{1}{60} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$p = 4 \times p'$: les pentes sont dans le même rapport que celui des nombres stœchiométriques.

d. $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale ; alors $x_{1/2} = \frac{n_0}{2}$.

$$\text{On a } n_{1/2}(\text{N}_2\text{O}_5) = n_0 - x_{1/2} = \frac{n_0}{2}.$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5](t_{1/2}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}.$$

Variation de $[\text{N}_2\text{O}_5]$	1,24 → 0,62	0,92 → 0,46	0,68 → 0,34	0,50 → 0,25
$t_{1/2}$ (en min)	23	23	23	23

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale, donc l'évolution de la concentration en N_2O_5 suit une loi de vitesse d'ordre un.

e. La concentration en N_2O_5 est divisée par 2 au terme d'une durée $t_{1/2}$.

Temps	Concentration
0	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = \frac{n_0}{V}$
$t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$
$2 t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{4}$
$3 t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{8}$
$4 t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{16}$
$5 t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{32}$
$6 t_{1/2}$	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{64}$

$$\text{Donc } [\text{N}_2\text{O}_5](t = 6 t_{1/2}) = \frac{n_0}{64 \times V} = 1,94 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La définition de la concentration d'une espèce gazeuse est donnée dans l'exercice 37.

L'exercice permet d'illustrer que pour les réactions d'ordre un, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif. Il n'est pas nécessaire de multiplier les expériences, une seule série de résultats permet de vérifier ou infirmer cette propriété en choisissant différentes origines des dates. Pour les élèves les plus avancés, cette propriété du temps de demi-réaction des réactions d'ordre un peut être reliée aux propriétés de la fonction exponentielle.

C'est également l'occasion de travailler en phase gazeuse.

37 *** Un initiateur de polymère

1. Analyse des résultats expérimentaux

a.

Équation de réaction	$\text{A(g)} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$		
État	Quantités de matière		
initial	n_0	0	0
final	$n_0 - x_f$	$2 x_f$	x_f

La transformation étant supposée totale, $n_0 - x_f = 0$, soit $x_f = n_0$.

$$P_\infty = n_{\text{TOT},f} \times \frac{RT}{V} = 3n_0 \times \frac{RT}{V}.$$

$$P_0 = n_0 \times \frac{RT}{V} = \frac{P_\infty}{3}.$$

$$\text{b. } [\text{A}](t) = \frac{n_0 - x(t)}{V}.$$

$$\begin{aligned} \text{D'autre part, } P(t) &= n_{\text{TOT}}(t) \times \frac{RT}{V} = \frac{[n_0 + 2x(t)] \times RT}{V} \\ &= \frac{n_0 \times RT}{V} + \frac{2x(t) \times RT}{V} \\ &= P_0 + \frac{2x(t) \times RT}{V}. \end{aligned}$$

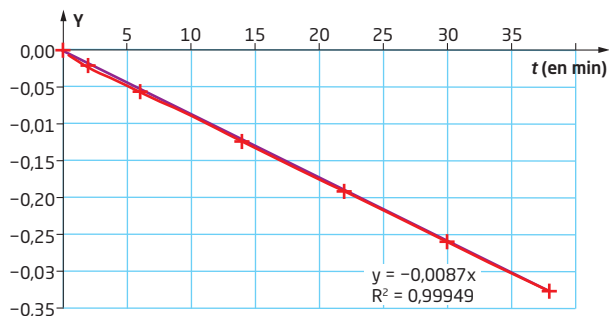
$$\text{D'où } \frac{x(t) \times RT}{V} = \frac{1}{2} \times (P(t) - P_0).$$

$$[\text{A}](t) = \frac{n_0}{V} - \frac{x(t)}{V} = \frac{P_0}{RT} - \frac{1}{2} \times \frac{P(t) - P_0}{RT} = \frac{3P_0 - P(t)}{2RT}.$$

$$\text{c. } [\text{A}]_0 = \frac{3P_0 - P_0}{2RT} = \frac{P_0}{RT}, \text{ d'où } \frac{[\text{A}](t)}{[\text{A}]_0} = \frac{3P_0 - P(t)}{2P_0}.$$

t (en min)	0	2	6	14
P (en Pa)	$\frac{71\,800}{3}$ = 23 933	25 000	26 500	29 500
$\ln \left(\frac{[\text{A}](t)}{[\text{A}]_0} \right)$	0	-0,0226	-0,0551	-0,1240

t (en min)	22	30	38
P (en Pa)	32 300	34 900	37 300
$\ln \left(\frac{[\text{A}](t)}{[\text{A}]_0} \right)$	-0,1920	-0,2600	-0,3270



2. Utilisation du modèle des réactions d'ordre un

a. Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, avec, par définition de la vitesse volumique de consommation du réactif $v_{c,A} = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$, soit : $-\frac{d[A]}{dt} + k \times [A] = 0$.

Il s'agit d'une équation différentielle linéaire de la fonction $[A](t)$, du premier ordre à coefficients constants, sans second membre.

b. Ces équations admettent des solutions de la forme $y(t) = a \exp(-kt)$ avec a un réel quelconque.

Or $[A](t)$ doit vérifier l'équation différentielle et aussi vérifier à $t = 0$, $[A](t = 0) = [A]_0$.

Donc $[A](t) = [A]_0 \times \exp(-kt)$.

c. Il vient $\frac{[A](t)}{[A]_0} = \exp(-kt)$

soit $\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt$.

Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre

un, alors la représentation graphique de $\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right)$ en fonction

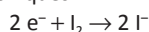
du temps est une droite passant par l'origine de pente $-k$.

La modélisation du nuage de points expérimentaux en 1.c. montre que l'hypothèse est vérifiée : l'évolution de la concentration de **A** suit une loi de vitesse d'ordre un.

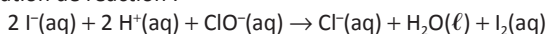
Par identification avec la modélisation du nuage de points de la réponse 1.c., il vient $k = 0,0087 \text{ min}^{-1} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

38 Un bactéricide puissant

1. Demi-équations électroniques :

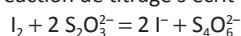


Équation de réaction :



2. **DIFFÉRENCIATION** Les programmes Python sont proposés à deux niveaux de difficultés, standard et confirmé. Quel que soit le niveau, l'élève est amené à compléter les lignes de code selon les consignes portées en commentaires. Les consignes sont identiques pour les deux niveaux pour la question a et différent pour la question b.

a. L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



$$n_{I_2, \text{début}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}, \text{éqv}}}{2} = \frac{c \times V_{\text{éqv}}}{2}$$

$n_{I_2, \text{début}}$ est la quantité de matière de I_2 à la date t du prélèvement dans un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ de mélange réactionnel.

Donc, à la date de prélèvement t , la quantité de matière totale de I_2 dans le mélange réactionnel de volume $V_{\text{TOT}} = 2 \times V_1$ est :

$$n_{I_2, \text{total}}(t) = \frac{2V_1}{V_2} \times n_{I_2, \text{début}}(t)$$

$$n_{I_2, \text{total}}(t) = \frac{2 \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times \frac{cV_{\text{éqv}}}{2}$$

$$\text{soit } n_{I_2, \text{total}}(t) = 5 \times c \times V_{\text{éqv}}(t)$$

Équation de réaction	$2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) + ClO^-(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + H_2O(\ell) + I_2(aq)$					
État	Quantités de matière					
initial	n_0		n_0'	0	-	0
final	$n_0 - 2x_f$	-	$n_0' - x_f$	x_f	-	x_f

$$n_{I_2, \text{total}}(t) = n_0 - 2x_f = n_0 - 2n_{I_2, \text{total}}(t) = n_0 - 10cV_{\text{éqv}}(t)$$

$$[I^-]_{\text{total}}(t) = \frac{n_{I_2, \text{total}}(t)}{V_{\text{TOT}}} = \frac{n_0 - 10 \times c \times V_{\text{éqv}}(t)}{2V_1}$$

$$\text{Or, } [I^-]_{\text{total}}(0) = \frac{n_0}{2V_1} = \frac{[I^-]_0}{2}$$

$$\text{Donc : } [I^-]_{\text{total}}(t) = \frac{[I^-]_0}{2} - \frac{5 \times c \times V_{\text{éqv}}(t)}{V_1}$$

Dans l'extrait de code suivant, les lignes 25 et 33 sont complétées selon les expressions précédentes et les lignes 39 à 42 permettent l'affichage des résultats demandés.

```

20 #
21 # Calcul de la quantité de diiode titrée aux dates ti
22 #
23 n_I2=[]
24 for i in range(N) :
25     n_I2i=5*c*t*V_eq[i]*1e-3 # qté de matière de I2 titrée (en mol)
26     n_I2.append(n_I2i)
27
28 #
29 # Calcul de la concentration en quantité des ions iodure aux dates ti
30 #
31 c_I=[]
32 for i in range(N) :
33     c_Ii=c_1/2-5*c*t*V_eq[i]*1e-3/V_1 # [I-] aux dates ti (en mol/L)
34     c_I.append(c_Ii)
35
36 #
37 # Affichage des résultats
38 #
39 print('\nDate t \t\t n(I2) titré \t\t [I-]')
40 print(' (en min) \t (en mol) \t\t (en mol/L)')
41 for i in range(N):
42     print(t[i], '\t\t', '%.2e'%n_I2[i], '\t\t', '%.2e'%c_I[i])

```

L'exécution du programme conduit au résultat ci-dessous.

Date t (en min)	n(I2) titré (en mol)	[I-] (en mol/L)
1.0	4.40e-04	9.12e-02
3.0	9.60e-04	8.08e-02
4.5	1.26e-03	7.48e-02
6.0	1.46e-03	7.08e-02
8.5	1.80e-03	6.40e-02
12.0	2.16e-03	5.68e-02
15.0	2.34e-03	5.32e-02
18.0	2.54e-03	4.92e-02
24.0	2.74e-03	4.52e-02

b. Le programme propose de tester une loi de vitesse d'ordre un pour l'évolution de la concentration en ion iodure selon deux méthodes différentes. Selon la maîtrise du langage de programmation Python, il est possible de ne faire travailler les élèves que sur l'une des deux méthodes au choix.

Les extraits présentés ici correspondent au niveau standard. Pour le niveau confirmé, la trame du programme est identique et les aides et consignes laissent plus de liberté à l'élève.

• Méthode 1

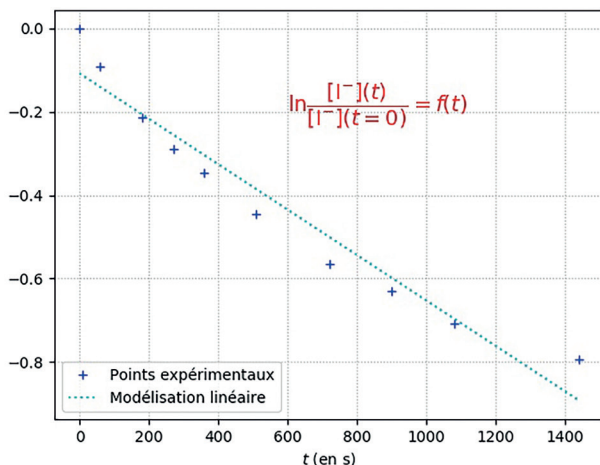
Extrait niveau standard

```
52 Méthode 1 :
53 L'évolution de la concentration en ion iodure suit une loi de vitesse
54 d'ordre 1 si  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0))$  est une fonction linéaire du temps.
55 """
56 plt.subplot(1,2,1)
57
58 # Liste des dates en seconde de t=0s à tmax
59 date=[...A compléter... for i in range(N)] # conversion des dates ti
60 date.insert(...A compléter...) # insère 0 au début de la liste 'date'
61
62 # Liste des valeurs de  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0))$  de t=0s à tmax
63 Y=[np.log(...A compléter...) for i in range(N)] # Calcul du ln aux dates
64 Y.insert(...A compléter...) # insère 0 au début de la liste 'Y'
65
66 # Tracé de  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0)) = f(t)$  de t=0s à tmax
67 plt.plot(...A compléter..., 'b+', label='Points expérimentaux')
68
69 # Modélisation linéaire à l'aide de la fonction np.polyfit()
70 a,b=...A compléter...
71 modele=[...A compléter... for i in range(N+1)] # Calcul des ordonnées
72
73 # Tracé de la modélisation : modele = f(date)
74 plt.plot(...A compléter..., 'c:', label='Modélisation linéaire')
75
76 # Mise en forme de la fenêtre graphique
77 plt.text(600,-0.2, "\n\ndfrac{\mathrm{I}^-}{\mathrm{I}^-}(t)}{\mathrm{I}^-}(t=0)} = f(t)", fontweight='bold', color='r')
78 ...A compléter... # Label de l'axe des abscisses
79 ...A compléter... # Affichage d'une grille en ':'
80 ...A compléter... # Affichage de la légende en bas à gauche
```

Une solution

```
52 Méthode 1 :
53 L'évolution de la concentration en ion iodure suit une loi de vitesse
54 d'ordre 1 si  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0))$  est une fonction linéaire du temps.
55 """
56 plt.subplot(1,2,1)
57
58 # Liste des dates en seconde de t=0s à tmax
59 date=[t[i]*60 for i in range(N)] # conversion des dates ti en s
60 date.insert(0,0) # insère 0 au début de la liste 'date'
61
62 # Liste des valeurs de  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0))$  de t=0s à tmax
63 Y=[np.log(c_I[i]/c_I[0]) for i in range(N)] # Calcul du ln aux dates ti
64 Y.insert(0,0) # insère 0 au début de la liste 'Y'
65
66 # Tracé de  $\ln([I^-](t)/[I^-](t=0)) = f(t)$  de t=0s à tmax
67 plt.plot(date, Y, 'b+', label='Points expérimentaux')
68
69 # Modélisation de la forme y = a*x + b
70 a,b=np.polyfit(date, Y, 1)
71 modele=[a*date[i]+b for i in range(N+1)]
72
73 # Tracé de la modélisation
74 plt.plot(date, modele, 'c:', label='Modélisation linéaire')
75
76 # Mise en forme de la fenêtre graphique
77 plt.text(600,-0.2, "\n\ndfrac{\mathrm{I}^-}{\mathrm{I}^-}(t)}{\mathrm{I}^-}(t=0)} = f(t)", fontweight='bold', color='r')
78 plt.xlabel("$t$ (en s)")
79 plt.grid(linestyle=':')
80 plt.legend(loc=3)
```

L'exécution du programme donne la figure suivante.



Selon le résultat de la modélisation, la fonction $\ln\left(\frac{[I^-](t)}{[I^-](t_0)}\right)$ n'est pas une fonction linéaire du temps donc l'évolution de la concentration en ion iodure $[I^-]$ ne suit pas une loi de vitesse d'ordre un.

• Méthode 2

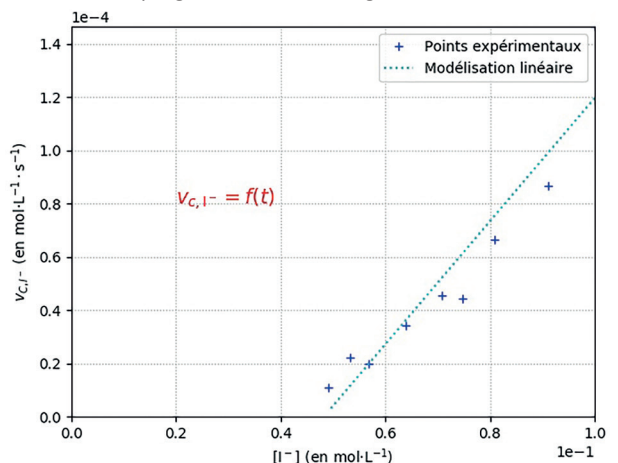
Extrait niveau standard

```
82 """
83 Méthode 2 :
84 L'évolution de la concentration en ion iodure suit une loi de vitesse
85 d'ordre 1 si la vitesse de consommation des ions iodures v_I est
86 proportionnelle à [I-].
87 """
88 plt.subplot(1,2,2)
89
90 # Liste des vitesses de consommation en ion iodure en mol/L/s de t=0s
91 c_I.insert(...A compléter...) # insère [I-](t=0)=c_I/2 en début de liste
92 v_I=[...A compléter... for i in range(N)]
93
94 del c_I[-1] # Retire la dernière valeur de la liste c_I
95
96 # Tracé de v_I = f(c_I)
97 plt.plot(...A compléter..., 'b+', label='Points expérimentaux')
98
99 # Modélisation linéaire à l'aide de la fonction np.polyfit()
100 m,p=...A compléter...
101 mod=[...A compléter... for i in range(N)] # Calcul des ordonnées du mo
102
103 # Tracé de la modélisation mod = f(c_I)
104 plt.plot(...A compléter..., 'c:', label='Modélisation linéaire')
105
106 # Mise en forme de la fenêtre graphique
107 plt.text(0.02,8e-5, "\n\ndfrac{v_{c_I}}{\mathrm{I}^-} = f(c_I)", fontweight='bold', color='r')
108 plt.ticklabel_format(axis='both', style='sci', scilimits=(0,0))
109 ...A compléter... # Label de l'axe des abscisses
110 ...A compléter... # Label de l'axe des ordonnées
111 ...A compléter... # Limite de l'axe des abscisses
112 ...A compléter... # Limite de l'axe des ordonnées
113 ...A compléter... # Affichage d'une grille en ':'
114 ...A compléter... # Affichage de la légende en haut à droite
115
116 plt.show()
```

Une solution

```
82 """
83 Méthode 2 :
84 L'évolution de la concentration en ion iodure suit une loi de vitesse
85 d'ordre 1 si la vitesse de consommation des ions iodures v_I est
86 proportionnelle à [I-].
87 """
88 plt.subplot(1,2,2)
89
90 # Liste des vitesses de consommation en ion iodure en mol/L/s
91 c_I.insert(0,c_I[0]/2) # insère [I-](t=0)=c_I/2 en début de liste c_I
92 v_I=[(c_I[i+1]-c_I[i])/(date[i+1]-date[i]) for i in range(N)]
93
94 del c_I[-1] # Retire la dernière valeur de la liste c_I
95
96 # Tracé de v_I = f(c_I)
97 plt.plot(c_I, v_I, 'b+', label='Points expérimentaux')
98
99 # Modélisation de la forme y = a*x + b
100 m,p=np.polyfit(c_I, v_I, 1)
101 mod=[m*c_I[i]+p for i in range(N)]
102
103 # Tracé de la modélisation
104 plt.plot(c_I, mod, 'c:', label='Modélisation linéaire')
105
106 # Mise en forme de la fenêtre graphique
107 plt.text(0.02,8e-5, "\n\ndfrac{v_{c_I}}{\mathrm{I}^-} = f(c_I)", fontweight='bold', color='r')
108 plt.ticklabel_format(axis='both', style='sci', scilimits=(0,0))
109 plt.xlabel("$[I^-]$ (en mol/L)")
110 plt.ylabel("$v_{c_I}$ (en mol/L.s)")
111 plt.xlim(0, max(c_I))
112 plt.ylim(0, max(v_I))
113 plt.grid(linestyle=':')
114 plt.legend(loc=1)
115
116 plt.show()
```

L'exécution du programme donne la figure suivante.



Selon le résultat de la modélisation, la vitesse de consommation de l'ion iodure n'est pas proportionnelle à la concentration en ion iodure, donc l'évolution de la concentration en ion iodure $[I^-]$ ne suit pas une loi de vitesse d'ordre un.

39 Comprendre la notion de vitesse

1. **A** n'est pas formé au cours de la transformation chimique, mais est consommé, donc $[A](t + \Delta t) < [A](t)$ donc $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0$: la vitesse de formation de **A** est négative.

Cette question permet de faire réfléchir les élèves sur la notion de grandeur algébrique qui impose qu'un sens ait préalablement été défini.

Dans le cas de la vitesse de formation, ce sens est implicitement défini comme étant celui de la formation de **A** ; si **A** est effectivement formé, alors sa vitesse de formation est positive, sinon elle est négative.

Il en est de même avec la vitesse de consommation, pour laquelle le sens est implicitement défini comme étant celui de la consommation de **A**. Ici, on aurait donc $v_{c,A} > 0$.

2.

	Grandeur qui évolue et notation	Unité usuelle de cette grandeur	Intervalle de temps	Expression de la vitesse	Unité de la vitesse
En physique	Altitude z	m	$\Delta t = \tau = 500 \text{ ms}$	$v = \frac{ \Delta z }{\Delta t}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
En chimie	Concentration $[A]$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta t = \tau = 100 \text{ min}$	$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
En physiologie	Hauteur h	cm	$\Delta t = \tau = 100 \text{ jours}$	$v = \frac{\Delta h}{\Delta t}$	$\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$

Le travail ici porte aussi sur le sens de l'unité associée à la vitesse. Pour comparer la rapidité d'évolution de différents systèmes, il faut se ramener à des intervalles de temps identiques, l'unité de temps est choisie.

Cette description est à mettre en parallèle et à distinguer de la notion de passage à la limite, qui permet d'obtenir la dérivée en mathématiques.

40 Suivi temporel par spectrophotométrie

1. Procéder aux réglages du spectrophotomètre : réaliser le blanc à l'aide d'un mélange identique à l'échantillon n° 1, choisir $\lambda = 525 \text{ nm}$ comme longueur d'onde de travail.

Une fois l'équilibre thermique atteint, mélanger les échantillons n° 1 et n° 2 et déclencher simultanément le chronomètre.

Agiter pour homogénéiser, puis prélever de ce mélange pour remplir une cuve de spectrophotomètre.

Relever la valeur de l'absorbance toutes les 30 s.

Remplir un tableur avec les résultats expérimentaux, en relevant les dates de mesure t_i et l'absorbance A_i pour chaque date.

D'après la loi de Beer-Lambert, sachant que l'ion permanganate est la seule espèce colorée : $A(t_i) = \varepsilon \times \ell \times [\text{MnO}_4^-](t_i)$.

$$n(\text{MnO}_4^-)(t=0) = 20 \text{ mL} \times 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 20 \times 10^{-3} \text{ mmol} = 20 \text{ } \mu\text{mol}.$$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)(t=0) = 20 \text{ mL} \times 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mmol}.$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)(t=0) = 10 \text{ mL} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ mmol}.$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)(t=0)}{2} < \min \left\{ \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)(t=0)}{5}; \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)(t=0)}{6} \right\},$$

donc d'après l'équation de réaction, l'ion permanganate est le réactif limitant.

$$n(\text{MnO}_4^-)(t_{1/2}) = n(\text{MnO}_4^-)_0 - 2x(t_{1/2}), \quad n(\text{MnO}_4^-)(t_f) = n(\text{MnO}_4^-)_0 - 2x_f$$

et $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

$$D'où \quad n(\text{MnO}_4^-)(t_{1/2}) = n(\text{MnO}_4^-)_0 - x_f = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_0 + n(\text{MnO}_4^-)(t_f)}{2}.$$

$$[\text{MnO}_4^-](t_{1/2}) = \frac{[\text{MnO}_4^-]_0 + [\text{MnO}_4^-](t_f)}{2}.$$

$$A(t_{1/2}) = \frac{A_0 + A(t_f)}{2}.$$

Sur la représentation graphique de A en fonction du temps, l'antécédent du point d'ordonnée $\frac{A_0 + A(t_f)}{2}$ est $t_{1/2}$.

2. Le protocole ne présente aucune difficulté de réalisation.

3. La concentration des réactifs peut être modifiée. Pour cela, il faut modifier la concentration des espèces chimiques en excès, par exemple l'acide oxalique. Ainsi, les quantités de matière des réactifs ne sont pas modifiées, donc l'avancement final est inchangé.

Il est également plus difficile de modifier la température, il faudrait alors un bain thermostaté pour s'assurer que la température reste constante tout au long de la transformation et la liste de matériel n'en prévoit pas.

4. Préparer un échantillon n° 3 : 20,0 mL de solution aqueuse d'acide oxalique de concentration en quantité d'acide oxalique $c_4 = 150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Mélanger les échantillons n° 3 et n° 2, et déclencher simultanément le chronomètre.

Agiter pour homogénéiser, puis procéder de la même manière qu'à la question 1.

6. La concentration est un facteur cinétique, sa modification influence l'évolution temporelle de la transformation.

Ici, sous l'effet de la dilution, un nouveau temps de demi-réaction est mesuré, inférieur au précédent.

Pour les professeurs qui voudraient se lancer dans cette manipulation, intéressante mais dont certains résultats peuvent être surprenants, la référence ci-après pourra être consultée. Elle indique que l'expérience est autocatalytique, et donne donc une allure inhabituelle pour l'absorbance en fonction du temps : V. Pimenta *et al.*, *Le Bun*, novembre 1994, n° 768, p. 1625-1643.

41 Danger en spéléologie

1.

Équation de réaction	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$				
État	Quantités de matière				
initial	n_0	n_s	0	0	–
final	$n_0 - x_{\text{max}}$	$n_s - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	–

2. D'après la loi des gaz parfaits rappelée dans les données :

$$P_{\text{atm}} \times V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} RT = x_{\text{max}} RT, \text{ soit } x = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{CO}_2}}{RT}.$$

3. À l'état final : $P_{\text{atm}} \times V_{\text{max}} = x_{\text{max}} RT$, d'où $V_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}} RT}{P_{\text{atm}}}$.

D'après le tableau d'avancement ci-dessus, $x_{\max} = \min \left\{ n_0; \frac{n_s}{2} \right\}$.

D'après l'énoncé, $n_0 = 20,0$ mmol et $n_s = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \times V_s = 100 \times 0,1 = 10,0$ mmol.

Donc $n_0 > \frac{n_s}{2}$, d'où $x_{\max} = \frac{n_s}{2}$.

$$V_{\max} = \frac{n_s RT}{2P_{\text{atm}}} = \frac{10 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (25 + 273)}{2 \times 1,013 \times 10^5} = 1,22 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,122 \text{ L} = 122 \text{ mL}.$$

On note dans le tableau de valeurs expérimentales $V_{\text{CO}_2}(t_f) = 121 \text{ mL} \approx V_{\max}$; donc l'état final correspond à l'état d'avancement maximal, la transformation peut être considérée comme totale.

4.

t (en s)	0	20	40	60	80	100	120	140
V_{CO_2} (en mL)	0	29	49	63	72	79	84	89
x (en mmol)	0,00	1,19	2,00	2,58	2,94	3,23	3,43	3,64

t (en s)	160	180	200	220	240	260	280	300
V_{CO_2} (en mL)	93	97	100	103	106	109	111	113
x (en mmol)	3,80	3,97	4,09	4,21	4,33	4,46	4,54	4,62

t (en s)	320	340	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (en mL)	115	117	118	119	120	120	121
x (en mmol)	4,70	4,78	4,82	4,87	4,91	4,91	4,95

Voir la représentation graphique (en violet) ci-dessous.

5. La pente de la courbe diminue au cours du temps. Or $n_{\text{CO}_2}(t) = x(t)$, donc la pente de la courbe représentant l'évolution de n_{CO_2} diminue au cours du temps. Pendant des intervalles de temps égaux, la quantité de CO_2 produite par unité de volume de la solution est de plus en plus faible. On peut en déduire que la vitesse volumique de formation de CO_2 $v_{f,\text{CO}_2} = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \times \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt}$ diminue au cours du temps.

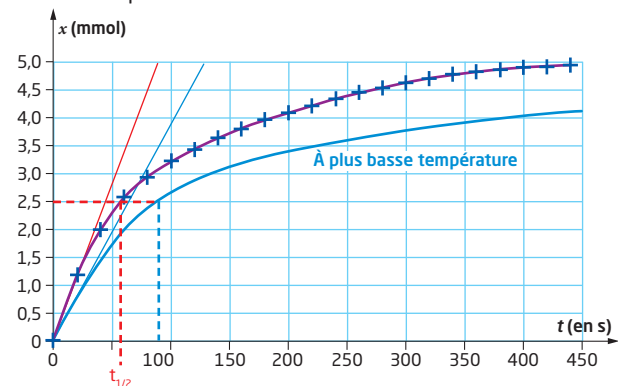
6. $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = 2,5$ mmol.

Par lecture graphique (courbe ci-dessous), l'antécédent du point d'ordonnée 2,5 mmol est $t_{1/2} = 57$ s.

7. La température est un facteur cinétique : une diminution de la température a pour effet de ralentir l'évolution temporelle de la transformation, la vitesse volumique initiale de formation de CO_2 diminue.

8. D'après la réponse précédente, la pente à l'origine de la courbe diminue. Par ailleurs, $t_{1/2}$ augmente.

L'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas est représentée en bleu ci-dessous.



4.2 Un colorant pour traiter des infections

1. Étude de l'expérience 1

a. $[M^+]_i = c_{M^+} \times \frac{20}{100} = 15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{OH}^-]_i = c_b \times \frac{5}{100} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. La transformation est supposée totale d'après l'énoncé.

Équation de réaction	$M^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	\rightarrow	$\text{MOH}(\text{aq})$
État	Quantités de matière				
initial	$n(M^+)_i$		$n(\text{HO}^-)_i$		0
final	$n(M^+)_i - x_f = 0$		$n(\text{HO}^-)_i - x_f$		x_f

$x_f = x_{\max} = \min\{n(M^+)_i; n(\text{OH}^-)_i\} = \min\{1,5 \mu\text{mol}; 500 \mu\text{mol}\}$, donc l'ion carbénium M^+ est le réactif limitant et $x_{\max} = 1,5 \mu\text{mol}$.

À l'état final, $[\text{OH}^-]_f = \frac{n(\text{HO}^-)_i - x_f}{V_{\text{TOT}}} = [\text{OH}^-]_i - [M^+]_i$.

Donc $\frac{[\text{HO}^-]_f}{[\text{HO}^-]_i} = 1 - \frac{[M^+]_i}{[\text{HO}^-]_i} = 1 - 3 \times 10^{-3} \approx 1$.

Donc $\frac{[\text{HO}^-]_f}{[\text{HO}^-]_i} \approx 1$.

La concentration en ion hydroxyde est constante au cours de la transformation.

k est la constante de vitesse, elle est constante tout au long de l'expérience, si la température ne varie pas.

α est l'ordre, constant au cours de la réaction.

Donc $k \times [\text{OH}^-]^\alpha$ est constante au cours de la transformation.

c. D'après l'énoncé : $v_{c,M^+} = k[\text{OH}^-]^\alpha [M^+]^\beta = k_{\text{app}} [M^+]^\beta$.

d. D'après la loi de Beer-Lambert, pour une solution contenant une unique espèce colorée, l'ion M^+ : $A = \varepsilon \times \ell \times [M^+]$.

D'autre part, $v_{c,M^+} = -\frac{d[M^+]}{dt}$.

Avec l'expression obtenue en 1.c., il vient :

$$-\frac{d[M^+]}{dt} = k_{\text{app}} [M^+]^\beta$$

$$\text{et } \ln \left(-\frac{d[M^+]}{dt} \right) = \ln(k_{\text{app}}) + \beta \times \ln([M^+]).$$

$$\text{Or } \frac{dA}{dt} = \varepsilon \times \ell \times \frac{d[M^+]}{dt}.$$

$$\text{Il vient } \ln \left(-\frac{1}{\varepsilon \times \ell} \times \frac{dA}{dt} \right) = \ln(k_{\text{app}}) + \beta \times \ln \left(\frac{A}{\varepsilon \times \ell} \right)$$

$$\text{soit } \ln \left(-\frac{dA}{dt} \right) = \ln(k_{\text{app}}) + \beta \times \ln(A) - \beta \times \ln(\varepsilon \times \ell) + \ln(\varepsilon \times \ell) = \ln \left[k_{\text{app}} \times (\varepsilon \times \ell)^{1-\beta} \right] + \beta \times \ln(A).$$

e. On effectue une régression linéaire de $\ln \left(-\frac{dA}{dt} \right)$ en fonction de $\ln(A)$.

On obtient $\ln \left(-\frac{dA}{dt} \right) = \alpha + \beta \times \ln(A)$.

Avec $\beta = 1,006 \pm 0,003$ et $r^2 = 0,99997$.

2. Étude de l'expérience 2

$[\text{HO}^-]_i = c_b \times \frac{5}{100}$.

On obtient le tableau de valeurs suivant.

c_b (en mmol · L ⁻¹)	200	300	400
$[\text{HO}^-]_i$ (en mmol · L ⁻¹)	10	15	20
$[\text{HO}^-]_i$ (en mol · L ⁻¹)	0,010	0,015	0,020
$\ln([\text{HO}^-]_i)$	-4,6	-4,2	-3,9
$k \times [\text{HO}^-]^\alpha$ (en min ⁻¹)	0,067	0,103	0,136
$\ln(k \times [\text{HO}^-]^\alpha)$	-2,7	-2,3	-2,0

Une régression linéaire de $\ln(k \times [\text{HO}^-]^\alpha)$ en fonction de $\ln([\text{HO}^-]_i)$ conduit à $\alpha = 1,02 \pm 0,03$, $\ln(k) = 2,1 \pm 0,1$ avec $r^2 = 0,9994$ et $k = \exp(2,1) = 8,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0,14 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.