Suivi cinétique par conductimétrie

Bac S 2012 Métropole (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Dire si chaque affirmation du tableau A2 sur le taux d'avancement final et l'équilibre chimique est vraie ou fausse, en justifiant brièvement.

Affirmation 1 : **FAUX**. L'équilibre chimique est dynamique : au niveau microscopique, la réaction se fait dans le sens direct et dans le sens inverse à la même vitesse, si bien que les quantités de matière ne varient plus à l'échelle macroscopique.

Affirmation 2 : **VRAI**. À l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} = K$. Ajouter un réactif diminue Q_r : $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct jusqu'à un nouvel état d'équilibre, avec un taux d'avancement final différent.

Affirmation 3 : **FAUX**. Un état d'équilibre correspond à une transformation limitée : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} < 1$, le réactif limitant n'est pas totalement consommé. $\tau = 1$ caractérise une transformation totale.

Faux ; Vrai ; Faux (tableau A2 complété ci-dessous)

PIÈGE
Répondre seulement « vrai » ou « faux » : sans justification, la réponse ne rapporte pas de point.

COMPRENDRE
Le taux d'avancement final $\tau = x_f / x_{\max}$ compare l'avancement réellement atteint à celui qu'on obtiendrait si le réactif limitant disparaissait entièrement.

	Vrai ou faux	Brève justification
À l'équilibre chimique, les espèces arrêtent de réagir entre elles au niveau microscopique.	FAUX	L'équilibre est dynamique : les réactions directe et inverse continuent, à la même vitesse, donc les quantités ne varient plus.
Pour un équilibre chimique, le taux d'avancement final change si on augmente la quantité de l'un des réactifs.	VRAI	Ajouter un réactif rend Qr < K : le système évolue dans le sens direct jusqu'à un nouvel état d'équilibre, de taux d'avancement différent.
À l'équilibre chimique, le taux d'avancement final est toujours égal à 1.	FAUX	À l'équilibre, la réaction est limitée : τ < 1. Le réactif limitant n'est pas entièrement consommé ; τ = 1 correspond à une réaction totale.

1.1 · Tableau A2 complété

1.2 Compléter le tableau d'avancement A3 avec des expressions littérales, en respectant les notations de l'énoncé.

Données utiles $n_i(\text{RCl}) = 9{,}1 \times 10^{-3}$ mol ; eau en très large excès ; ions H_3O^+ initiaux négligés

Au départ, aucun produit n'est présent. Les produits ont tous un coefficient stœchiométrique égal à 1 : quand x mol de RCl disparaissent, il se forme x mol de chaque produit. L'eau, en excès, n'a pas à figurer.

- RCl : $n_i(\text{RCl})$; $n_i(\text{RCl}) - x$; $n_i(\text{RCl}) - x_f$; $n_i(\text{RCl}) - x_{\max}$
- ROH, H_3O^+ et Cl^- (chacun) : 0 ; x ; x_f ; $x_{\max}$

Tableau complet ci-dessous. L'eau étant en excès, RCl est le réactif limitant : $n_i(\text{RCl}) - x_{\max} = 0$.

$x_{\max} = n_i(\text{RCl}) = 9{,}1 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Mettre un coefficient 2 devant les produits : le 2 ne concerne que l'eau, notée « en excès ».

Équation chimique de la réaction		RCℓ(ℓ)	+ 2 H_2O(ℓ)	= ROH(aq)	+ H_3O^+	+ Cl^-(aq)
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière en mol				
État initial	x = 0	$n_i(RC\ell)$	En excès	0	0	0
En cours	x	$n_i(RC\ell) - x$		x	x	x
État final	x_f	$n_i(RC\ell) - x_f$		x_f	x_f	x_f
État final si totale	x_{max}	$n_i(RC\ell) - x_{max} = 0$		x_{max}	x_{max}	x_{max}

1.2 · Tableau A3 complété

2.1 Pourquoi peut-on suivre cette transformation par conductimétrie ?

Les espèces présentes au départ (RCl, eau, acétone) sont moléculaires : la solution ne contient pratiquement pas d'ions (autoprotolyse de l'eau négligée).

La réaction forme des ions H_3O^+ et Cl^-, en quantité égale à x.

La conductivité σ de la solution augmente au cours de la transformation : sa mesure renseigne sur l'avancement.

MÉTHODE
Un suivi conductimétrique est possible dès que la quantité d'ions en solution varie au cours de la réaction (ions formés, consommés ou remplacés par des ions de conductivités molaires différentes).

2.2.1 Exprimer la conductivité σ de la solution en ne tenant compte que des ions oxonium et chlorure produits.

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$$

COMPRENDRE
Concentrations en $mol \cdot m^{-3}$ si λ est en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et σ en $S \cdot m^{-1}$.

2.2.2 En déduire l'expression de σ à la date t en fonction de x, V, $\lambda_{H_3O^+}$ et λ_{Cl^-}.

Données utiles tableau d'avancement (Q1.2) ; expression de σ (Q2.2.1)

D'après le tableau d'avancement, à la date t : $n(H_3O^+) = n(Cl^-) = x$, d'où

$$[H_3O^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$$

En reportant dans l'expression de la question 2.2.1 :

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})\frac{x}{V}$$

COMPRENDRE
σ est proportionnelle à x : on calcule l'avancement à chaque date par $x = \dfrac{\sigma V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$, ce qui donne la figure A4.

2.3.1 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

$t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée de la transformation.

2.3.2 Déterminer graphiquement $t_{1/2}$ sur la figure A4 en faisant apparaître la construction.

Données utiles figure A4 ; état final atteint à partir de $t = 60$ min

Sur le palier ($t \geq 60$ min), on lit $x_f = 9{,}1$ mmol.

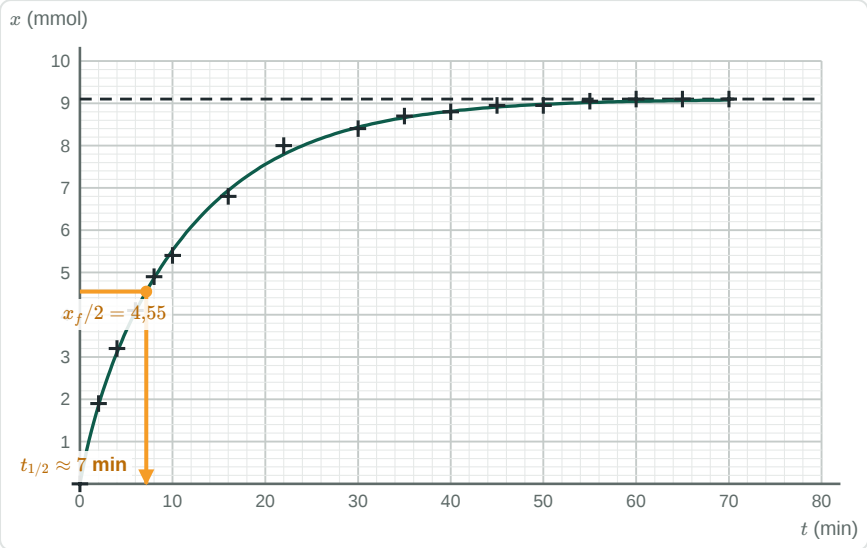
$$\frac{x_f}{2} = \frac{9{,}1}{2} = 4{,}55 \text{ mmol}$$

On trace l'horizontale d'ordonnée $4{,}55$ mmol jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point obtenu.

$t_{1/2} \approx 7$ min

COMPRENDRE
$x_f = n_i(RCl) = x_{max}$: la transformation est totale. La précision du graphique ne permet qu'un chiffre significatif pour $t_{1/2}$.

MÉTHODE
Tracer d'abord la courbe passant au mieux par les points, puis lire x_f sur le palier avant de diviser par deux.



À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{9.1}{2} \approx 4.55$

2.3.2 · Figure A4 complétée : construction de $t_{1/2}$

2.3.3 Comparer les vitesses volumiques v_0, v_{20} et v_{65} aux dates 0, 20 min et 65 min, en justifiant par un tracé sur la figure A4.

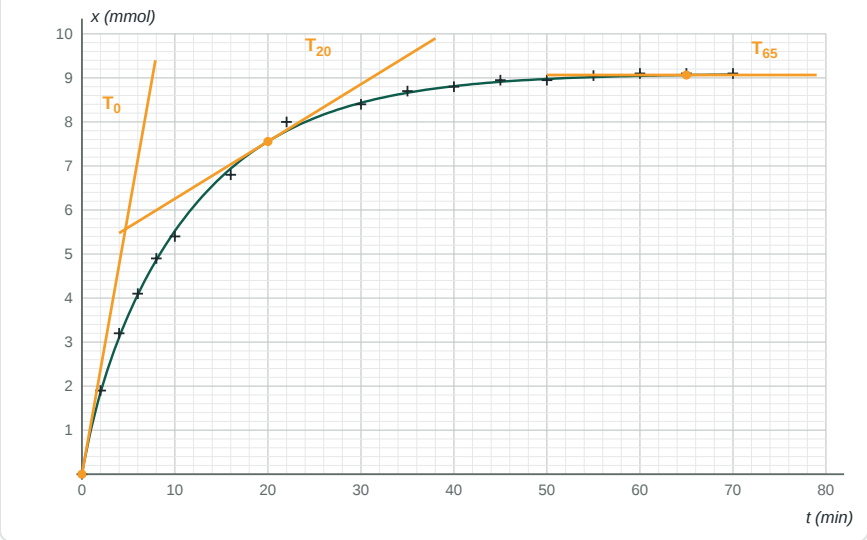
$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ avec V constant : v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à la date considérée.

On trace les tangentes T_0, T_{20} et T_{65}. Leur pente diminue : T_0 est la plus raide, T_{65} est horizontale car l'état final est atteint.

$$v_0 > v_{20} > v_{65} \approx 0$$

PIÈGE

Comparer les valeurs de x aux trois dates au lieu des pentes : x augmente alors que la vitesse diminue.



2.3.3 · Figure A4 complétée : tangentes aux dates 0, 20 min et 65 min

2.3.4 Quel facteur cinétique est responsable de la variation de la vitesse volumique ? Expliquer.

La température est maintenue à 40 °C (enceinte thermostatée) : ce n'est pas elle qui varie.

Le facteur responsable est la **concentration du réactif** RCl : elle diminue au cours de la transformation, car RCl est consommé.

Les molécules de RCl étant de moins en moins nombreuses par unité de volume, les chocs efficaces entre RCl et l'eau sont de moins en moins fréquents.

La diminution de la concentration en RCl fait diminuer la vitesse volumique.

COMPRENDRE
L'eau, en très large excès, garde une concentration pratiquement constante : seule celle de RCl compte ici.

2.3.5 Tracer sur la figure A4 l'allure de la courbe pour une température supérieure à 40 °C, et justifier.

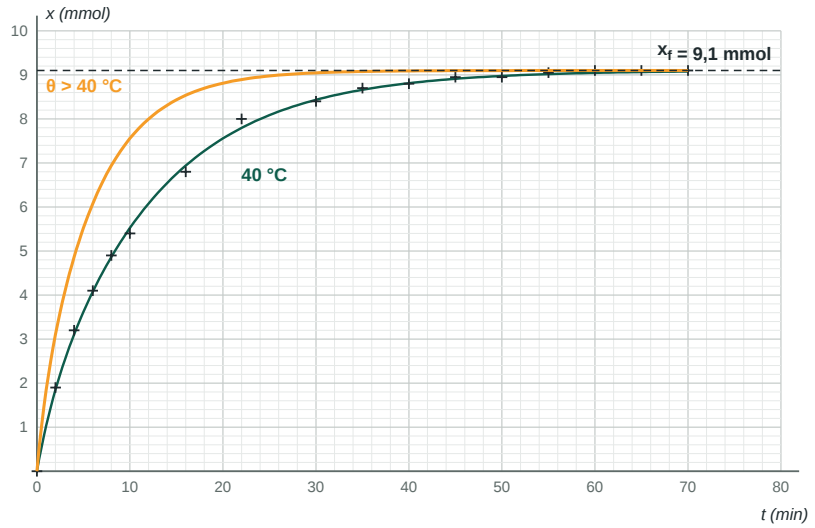
La température est un facteur cinétique : à une température plus élevée, l'agitation thermique augmente, les chocs efficaces sont plus fréquents et la réaction est plus rapide.

La courbe monte donc plus vite et atteint le palier plus tôt ; $t_{1/2}$ est plus petit.

La quantité initiale de RCl est la même et la transformation reste totale : l'avancement final ne change pas.

Courbe au-dessus de la précédente, de même palier $x_f = 9{,}1$ mmol, atteint plus tôt.

PIÈGE
Tracer un palier plus haut : la température modifie la durée de la transformation, pas l'avancement final, fixé ici par $n_i(\mathrm{RCl})$.



2.3.5 · Figure A4 complétée : allure de la courbe à une température supérieure à 40 °C