Etude cinétique d'une réaction

Bac S 2007 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Montrer que la quantité initiale de 2-chloro-2-méthylpropane introduite dans le dernier mélange est $n_0 = 1{,}8 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $M = 92{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 0{,}85\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $V_1 = 1{,}0$ mL de liquide pur dans $25{,}0$ mL de solution S ; prélèvement $V_0 = 5{,}0$ mL de S

Quantité de 2-chloro-2-méthylpropane dans la fiole de solution S : $n_1 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V_1}{M}$.

On verse dans le bécher $5{,}0$ mL des $25{,}0$ mL de S, soit un cinquième de cette quantité :

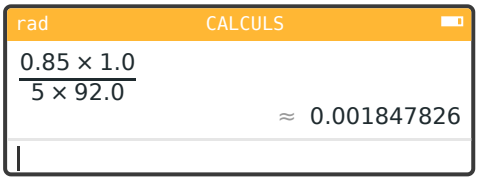
$$n_0 = \frac{V_0}{V_S} n_1 = \frac{\rho V_1}{5\,M} = \frac{0{,}85 \times 1{,}0}{5 \times 92{,}0} = 1{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$n_0 = 1{,}8 \times 10^{-3}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Oublier le prélèvement : $\rho V_1 / M = 9{,}2 \times 10^{-3}$ mol est la quantité contenue dans toute la fiole, pas celle versée dans le bécher.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme ρ et V_1, les données les moins précises. La calculatrice affiche $1{,}85 \times 10^{-3}$: on garde $1{,}8 \times 10^{-3}$ mol, la valeur de l'énoncé, pour la suite.

À LA CALCULATRICE



1.2 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe 5. Quelle relation lie $[H_3O^+]$ et $[Cl^-]$ à chaque instant ?

Tableau complété : voir l'annexe ci-dessous. La réaction est totale et l'eau est en excès : le réactif limitant est entièrement consommé, donc $x_{max} = n_0$.

Les deux ions sont formés en même quantité x dans le même volume V : $[H_3O^+] = [Cl^-] = \dfrac{x}{V}$.

À chaque instant, $[H_3O^+] = [Cl^-]$.

COMPRENDRE
Dans l'eau distillée, les ions H_3O^+ déjà présents sont en quantité négligeable : on écrit 0 à l'état initial pour les trois produits.

Équation chimique		$(CH_3)_3C\text{–}Cl$ + $2\,H_2O$ = $(CH_3)_3C\text{–}OH$ + H_3O^+ + Cl^-				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)				
État initial	0	n_0	excès	0	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x	x	x
État final	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	excès	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$

1.2 · Annexe 5 complétée (en orange : ce que l'élève écrit)

1.3 Donner l'expression de la conductivité σ du mélange en fonction de $[H_3O^+]$ et des conductivités molaires ioniques.

Les seuls ions présents sont H_3O^+ et Cl^- : $\sigma = \lambda^0(H_3O^+)\,[H_3O^+] + \lambda^0(Cl^-)\,[Cl^-]$.

Comme $[Cl^-] = [H_3O^+]$ (1.2) :

$\sigma = \left(\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)\right)[H_3O^+]$

PIÈGE
Les espèces moléculaires (réactif, alcool, acétone, eau) ne conduisent pas le courant : elles n'apparaissent pas dans σ.

1.4 Donner l'expression de σ en fonction de l'avancement x, du volume V du mélange réactionnel et des conductivités molaires ioniques.

D'après le tableau, $n(H_3O^+) = x$, donc $[H_3O^+] = \dfrac{x}{V}$.

$$\sigma = \left(\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)\right)\frac{x}{V}$$

COMPRENDRE
σ est proportionnelle à x : mesurer la conductivité revient à suivre l'avancement, sans rien prélever dans le mélange.

1.5 Sachant que la conductivité finale vaut $\sigma_\infty = 0{,}374\ S \cdot m^{-1}$, vérifier que la transformation est bien totale.

Données utiles $\lambda^0(H_3O^+) = 349{,}8 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda^0(Cl^-) = 76{,}3 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $V = 200{,}0 + 5{,}0 = 205{,}0$ mL ; $n_0 = 1{,}8 \times 10^{-3}$ mol (1.1)

D'après 1.4, l'avancement final est $x_\infty = \dfrac{\sigma_\infty V}{\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)}$, avec $V = 205{,}0 \times 10^{-6}\ m^3$.

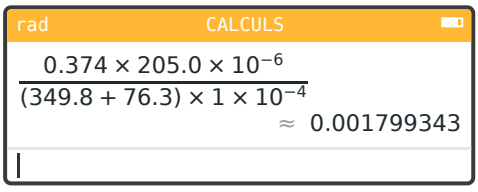
$$x_\infty = \frac{0{,}374 \times 205{,}0 \times 10^{-6}}{(349{,}8 + 76{,}3) \times 10^{-4}} = 1{,}80 \times 10^{-3}\ mol$$

$x_\infty = 1{,}80 \times 10^{-3}\ mol = n_0 = x_{max}$: la transformation est totale.

PIÈGE
Laisser V en litres ou en millilitres. Les λ^0 sont en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$: les concentrations sont en $mol \cdot m^{-3}$ et le volume en m^3 ($1\ mL = 10^{-6}\ m^3$).

MÉTHODE
Transformation totale ou non : comparer l'avancement final mesuré à l'avancement maximal du tableau. S'ils sont égaux, le réactif limitant a disparu.

À LA CALCULATRICE



1.6 Exprimer le rapport $\dfrac{\sigma}{\sigma_\infty}$. En déduire l'expression de x en fonction de σ, σ_∞ et de l'avancement maximal x_{max}.

À un instant quelconque : $\sigma = \left(\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)\right)\dfrac{x}{V}$.

À l'état final, $x = x_{max}$: $\sigma_\infty = \left(\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)\right)\dfrac{x_{max}}{V}$.

En divisant membre à membre, les conductivités molaires et le volume se simplifient : $\dfrac{\sigma}{\sigma_\infty} = \dfrac{x}{x_{max}}$.

$$x = \frac{\sigma}{\sigma_\infty}\,x_{max}$$

1.7 Pour $\sigma = 0{,}200\ S \cdot m^{-1}$, quelle est la valeur de x ?

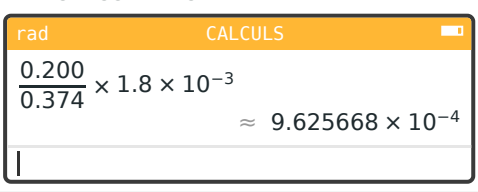
Données utiles $\sigma_\infty = 0{,}374\ S \cdot m^{-1}$; $x_{max} = n_0 = 1{,}8 \times 10^{-3}$ mol (1.1)

$$x = \frac{\sigma}{\sigma_\infty}\,x_{max} = \frac{0{,}200}{0{,}374} \times 1{,}8 \times 10^{-3} = 9{,}6 \times 10^{-4}\ mol$$

$x = 9{,}6 \times 10^{-4}$ mol, soit 0,96 mmol

COMPRENDRE
Le rapport des conductivités est sans unité : inutile de convertir, x prend l'unité de x_{max}. Ici un peu plus de la moitié du réactif a été consommée.

À LA CALCULATRICE



2.1 Expliquer la méthode qui permettrait d'évaluer graphiquement la vitesse volumique $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ à un instant donné.

- On trace la tangente à la courbe $x(t)$ au point d'abscisse t.
- On calcule son coefficient directeur à partir de deux points éloignés de cette tangente : il est égal à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ à cet instant.
- On divise ce coefficient par le volume V de la solution.

$v(t) = \frac{1}{V} \times$ (coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à l'instant t)

COMPRENDRE
Le programme actuel définit plutôt la vitesse volumique d'apparition d'un produit, $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_3O^+}]}{\mathrm{d}t}$. Comme $[\mathrm{H_3O^+}] = x/V$, c'est ici la même grandeur.

2.2 À l'aide de la courbe, indiquer comment évolue cette vitesse au cours du temps.

La tangente à la courbe est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins : son coefficient directeur diminue au cours du temps, et V est constant.

La vitesse volumique est maximale à $t = 0$, puis elle diminue et tend vers zéro.

2.3 Quel facteur cinétique permet de justifier cette évolution ?

Le 2-chloro-2-méthylpropane est consommé : sa concentration diminue au cours du temps, et la réaction ralentit.

Le facteur cinétique est la concentration du réactif, qui diminue.

PIÈGE
Citer la température : elle est un facteur cinétique, mais elle reste constante pendant l'expérience. Elle ne peut pas expliquer un ralentissement.

2.4 Définir le temps de demi-réaction et estimer graphiquement sa valeur.

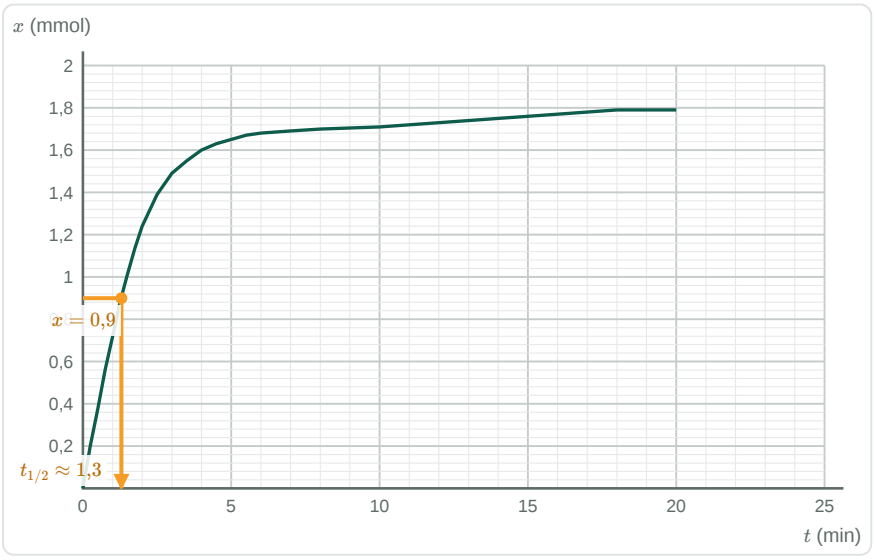
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

La transformation est totale : $x_f = x_{max} = 1{,}8$ mmol, donc $x(t_{1/2}) = 0{,}9$ mmol. On lit sur la courbe l'abscisse du point d'ordonnée $0{,}9$ mmol.

$t_{1/2} \approx 1{,}3$ min

PIÈGE
Lire le temps à mi-parcours de l'axe horizontal (10 min). On part de l'axe vertical, à $x_f/2$, on rejoint la courbe, puis on descend vers l'axe des temps.

COMPRENDRE
La lecture est peu précise près de l'origine, où une graduation vaut 1 min : toute valeur entre 1,2 et 1,4 min convient.



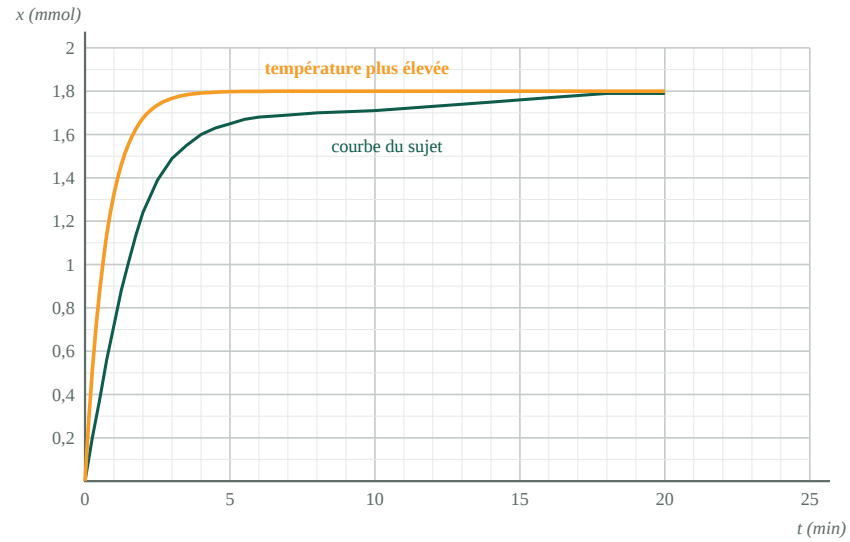
2.4 · Annexe 6 : lecture du temps de demi-réaction

2.5.1 La même expérience est réalisée à une température plus élevée. Dessiner qualitativement sur l'annexe 6 l'allure de la courbe $x(t)$.

La nouvelle courbe part aussi de l'origine, monte plus vite (tangente à l'origine plus inclinée) et reste au-dessus de la première. Les quantités introduites sont les mêmes : elle tend vers le même avancement final, $x_{max} = 1{,}8$ mmol.

Courbe au-dessus de la précédente, même palier à $1{,}8$ mmol, atteint plus tôt.

PIÈGE
Tracer un palier plus haut. La température change la vitesse, pas l'état final d'une transformation totale : x_{max} ne dépend que de n_0 .



2.5.1 · Annexe 6 complétée : en orange, l'allure à température plus élevée

2.5.2 La valeur du temps de demi-réaction est-elle identique, inférieure ou supérieure à la valeur précédente ? Justifier.

La température est un facteur cinétique : quand elle augmente, la vitesse volumique de réaction augmente. L'avancement $\frac{x_{max}}{2} = 0{,}9$ mmol, inchangé, est donc atteint plus tôt.

Le temps de demi-réaction est inférieur à la valeur précédente.