

**Savoir et savoir – faire**

- Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système et exploiter les résultats expérimentaux.
- Repérer l'équivalence lors d'un titrage et l'exploiter.
- Exploiter les différentes courbes d'évolution de la quantité de matière d'une espèce chimique, sa concentration, l'avancement de réaction, sa conductivité électrique, sa conductance, la pression ou le volume d'un réactif ou d'un produit.
- Dresser le tableau d'avancement d'une réaction et l'exploiter. Connaître l'expression de la vitesse volumique de réaction.
- Connaître l'influence de la concentration des réactifs et de la température sur la vitesse volumique de réaction.
- Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées.
- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse volumique de réaction.
- Connaître la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- Déterminer le temps de demi-réaction graphiquement ou en exploitant des résultats expérimentaux.
- Interpréter l'influence de la concentration de l'un des réactifs et/ou de la température sur le nombre de chocs efficaces par unité de temps.



**Enveloppe horaire :** cour (3heures) – Exercices ( 2heures).

**Contenus :****I. Introduction****II. Suivi temporel d'une transformation chimique par dosage**

- 1- Étude de la réaction entre l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et l'ion iodure ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ )
- 2- Dosage de diiode  $I_2$
- 3- Vitesse volumique d'une transformation chimique
- 4- Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

**III. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par Conductimétrie**

- 1- Rappel sur le principe de la conductimétrie
- 2- Etude expérimentale de la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane  $RCI$

**IV. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par mesure de pression d'un gaz (La pressiomètre)****Etude expérimentale****V. Exercices de synthèse**

## I. Introduction

Les méthodes de suivi cinétique :

Suivre l'évolution de la transformation chimique c'est connaître l'avancement  $x$  en fonction de temps  $x = f(t)$

Les méthodes qui permettent de suivre l'évolution d'une transformation sont :

**Méthode chimique** : Le dosage, les mesures se font en discontinu

**Méthodes physiques** : Les mesures se font en continu par différents instruments de mesure :

- **La conductimétrie**: (liées à la concentration en ions)
- **pH-métrie** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium  $H_3O^+_{(aq)}$
- **Mesure de la pression** : cas d'espèces gazeuses

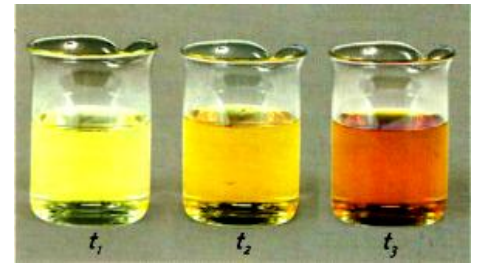
*Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physiques fournissent des mesures rapides et en continues.*

## II. Suivi temporel d'une transformation chimique par dosage

### 1- Étude de la réaction entre l'eau oxygénée $H_2O_2$ et l'ion iodure ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ )

#### a- Etude expérimentale :

A l'instant  $t = 0$  s, on mélange dans un erlenmeyer de 250 mL un volume  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration  $C_1 = 0,053 \text{ mole.L}^{-1}$ , avec un volume  $V_2 = 50,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ ), de concentration  $C_2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  ainsi quelques gouttes d'acide sulfurique

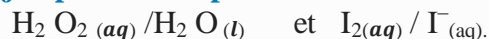


#### b- Observations :

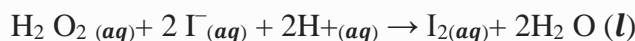
Après agitation on observe que le mélange prend une couleur jaune, puis marron et en fin une couleur brun dût à la formation de  $I_2$ , c'est une réaction lente.

#### c- Interprétations

La réaction met en jeu par les couples:



L'équation de la réaction s'écrit :

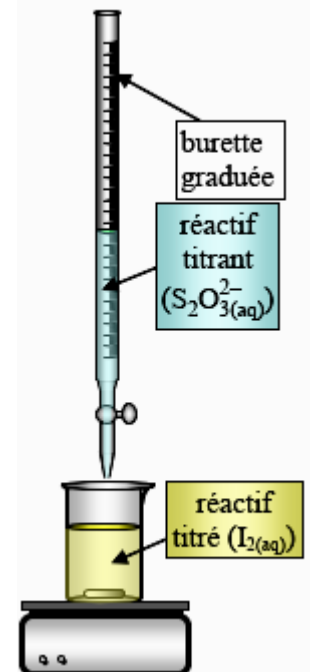


### 2- Dosage de diiode $I_2$

#### a- Etude expérimentale :

Pour savoir la quantité diiode formé à chaque instant, on prélève 10ml du mélange réactionnel et on la trempe dans l'eau glacée  $0^\circ\text{C}$  afin de bloquer la formation de  $I_2$  puis on la dose par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium ( $2Na^+_{(aq)}, S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ), On répète l'opération dix fois successivement de «  $t_1 = 0 \text{ min}$  ;  $t_2 = 2 \text{ min}$  ..... à  $t_{10} = 50 \text{ min}$  »

On dose le diiode formée  $I_2$  par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium ( $2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_3 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  avec quelques gouttes d'empois d'amidon (qui se colore en bleu montrant l'existence de  $I_2$  diiode).



#### b- Exploitation :

L'équation de la réaction de dosage est :



$V_E$  est le volume de la solution titrant versée à l'équivalence.

On repère l'équivalence par la disparition de la couleur bleue de  $I_2$  diiode

Tableau des résultats :

t(min)	0	2	6.0	10	15	20	25	30	40	50
V <sub>E</sub> (mL)	0	5,0	10	14	16	17	17,8	18,4	19	19,4

Tableau d'avancement permet de déterminer la relation, à l'équivalence entre les ions thiosulfate réactif titrant et le diiode I<sub>2</sub> le réactif titré

Equation de réaction		$I_2 + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
Etat	Avancement	Nombre de moles (mol)			
Etat initial	0	$C_1V_1$	$C_2V_2$	$n_0$	0
Etat intermédiaire	x	$n(I_2) - x$	$C_3V_3 - 2x$	$n_0 + 2x$	x
Etat à l'équivalence	$x_{max} = x_E$	$n(I_2) - x_E$	$C_2V_E - 2x_E$	$n_0 + 2x_E$	$x_E$

L'équivalence correspond au changement de **réactif limitant** : à l'équivalence le **réactif titrant** et le **réactif titré** ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

$$\text{on a : } n(I_2) - x_E = 0 \text{ et } n(I_2) = x_E$$

$$C_3 V_E - 2 x_E = 0 \Rightarrow C_3 V_E = 2 x_E \Rightarrow n(I_2) = x_E = \frac{C_3 V_E}{2}$$

Donc :

la quantité de matière  $n(I_2)$  de I<sub>2</sub> de chaque échantillon prélevé.

On a prélevé 10 échantillons alors, la quantité de matière de I<sub>2</sub> formée à un instant donné dans le mélange est 10 fois  $n(I_2)$

$n(I_2)_T$  : la quantité de matière formée total de I<sub>2</sub> dans un erlenmeyer.

$$n(I_2)_T = 10 \cdot n(I_2) \Rightarrow n_T(I_2) = 5 C_3 V_E$$

En fin on a déterminé l'expression de la quantité de matière formée de  $n_T(I_2)$  en fonction du volume  $V_E$  et la concentration molaire  $C_3$  de la solution de thiosulfate de sodium.

**Résultats :**

t(min)	0	2	6.0	10	15	20	25	30	40	50
V <sub>E</sub> (mL)	0	5,0	10	14	16	17	17,8	18,4	19	19,4
n(I <sub>2</sub> ) mmol	0	0,5	1,0	1,40	1,60	1,70	1,78	1,84	1,90	1,94

**Conclusion :** Le dosage nous permet de calculer  $n(I_2)$  formé en fonction du temps

**Le tableau d'avancement de la réaction:**

Equation de réaction		$H_2O_2 + 2I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow 2 H_2O + I_2$				
Etat	Avancement	Nombre de moles (mol)				
Etat initial	0	$C_1V_1$	$C_2V_2$	excès	excès	0
Etat intermédiaire	x	$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - 2x$	excès	excès	x
Etat final	$x_{max}$	$C_1V_1 - x_{max}$	$C_2V_2 - 2x_{max}$	excès	excès	$x_{max}$

Pour une transformation total on a :  $x_f = x_{max}$

Dans notre cas :  $x_{1max} = C_1V_1 = 50.0,053 \text{ mmol} = 2,65 \text{ mmol}$

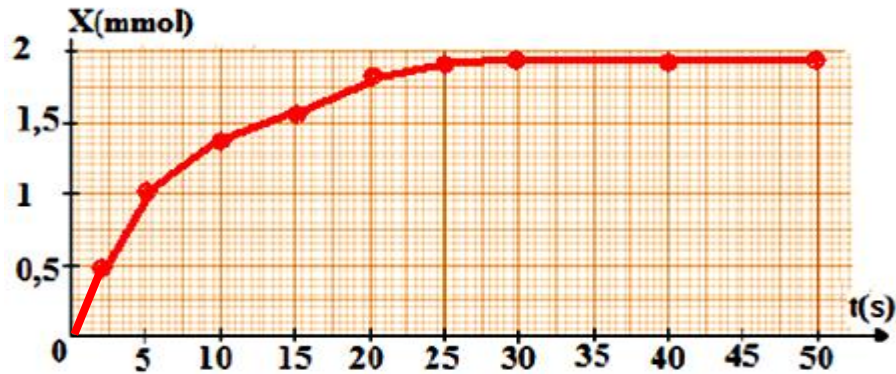
Et  $x_{2max} = C_2V_2 = 50.0,2 \text{ mmol} = 10 \text{ mmol}$

Donc puisque  $x_{1max} < x_{2max}$  alors  $x_{max} = 2,65 \text{ mmol} \Rightarrow$  le reactif limitant c'est le  $H_2O_2$

D'après le tableau d'avancement la quantité du diiode formée à un instant  $t$  est égale à  $x$ .

$$x(t) = n(I_2)$$

On trace la courbe  $x(t) = f(t)$  :



### 3- Vitesse volumique d'une transformation chimique

#### a- Définition :

La vitesse volumique  $v(t)$  d'une réaction calculée à l'instant  $t$  est égale à la dérivée de l'avancement  $x$  par rapport au temps, divisée par le volume de solution  $V_S$ :

$$v(t) = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$$

Dans (SI) la vitesse  $v$  est exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$   
et généralement en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

#### b- Détermination graphique de la vitesse volumique

Pour déterminer  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_1}$  la pente de la tangente au point  $M_1$

On doit :

- Tracer la tangente à la courbe au point  $M_1$ .
- Prendre 2 points  $M_0$  et  $M_2$  très éloignés (pour plus de précision)
- Calculer la pente de la tangente au point  $M_1$  :

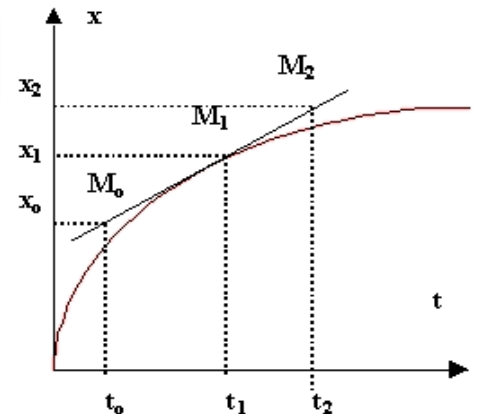
$$a = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_0}{t_2 - t_0}$$

- Diviser la valeur obtenue par le volume de solution  $V_S$  pour obtenir la vitesse volumique à l'instant  $t_1$  :

$$v(t_1) = \frac{1}{V_S} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

#### c- Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps

Au cours d'une transformation, la vitesse volumique de réaction diminue et tend vers 0 quand  $t$  tend vers l'infini.



4- Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

a- Définition :

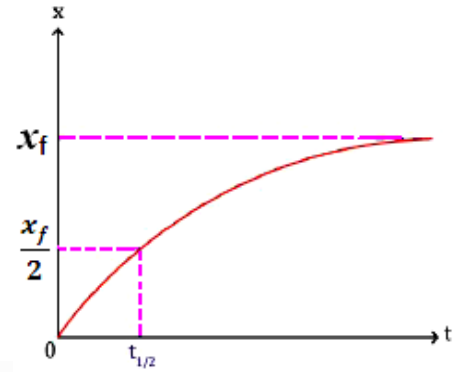
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à l'avancement final divisée par 2 :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2} x_f$$

b- Remarque :

- Dans le cas où la réaction est totale on a :  $x_f = x_{max}$ . Par conséquent le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal :

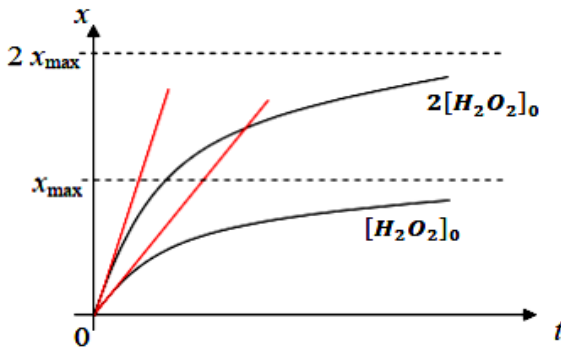
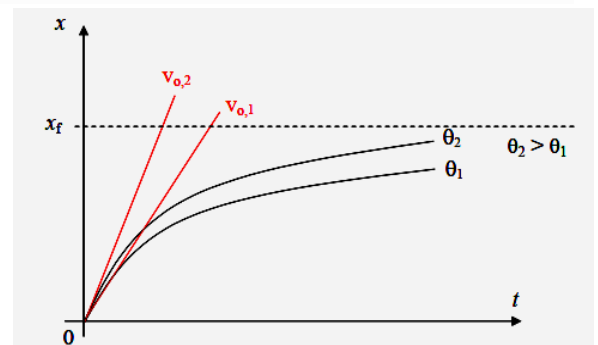
$$t_{1/2} = \frac{1}{2} x_{max}$$



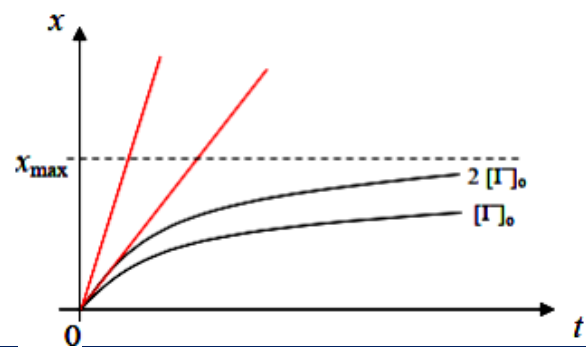
- On admet qu'un système, siège d'une réaction chimique, cesse d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de 4 à 5  $t_{1/2}$ .

5- Facteurs influant sur la vitesse volumique de réaction

- À concentration en réactifs constante, le temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente (la vitesse volumique augmente).
- température constante, le temps de demi-réaction diminue lorsque la concentration initiale des réactifs augmente (la vitesse volumique augmente).



*On multiplie par deux uniquement la concentration initiale des molécules  $H_2O_2$ . La vitesse volumique de réaction augmente, de même que l'avancement final puisqu'il s'agit du réactif limitant.*



*On multiplie par deux uniquement la concentration initiale en ions iodure. La vitesse volumique de réaction augmente, mais l'avancement final ne change pas car ce réactif n'est pas limitant.*

6- Interprétation microscopique

La température

- Plus la température augmente, plus la fréquence des chocs efficaces augmente, donc plus la vitesse volumique de la réaction sera grande.
- Certaines réactions nécessitent l'apport d'énergie thermique pour être amorcées.

La concentration en réactifs

- Plus la concentration en réactifs est grande, plus le nombre d'entités réactives par unité de volume augmentent. Dans ce cas la fréquence des chocs efficaces va augmenter et donc la vitesse volumique de la réaction va augmenter.
- Au cours du temps, la concentration en réactifs diminue donc la fréquence des chocs diminue : la vitesse volumique diminue au cours de l'évolution du système..

### III. Suivi d'une transformation chimique par Conductimétrie

#### 1- Rappel sur le principe de la conductimétrie

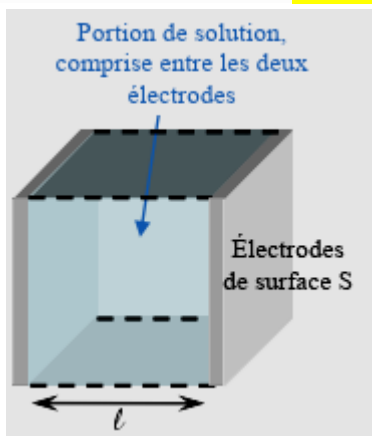
On montre en première S que la conductance est proportionnelle à la surface  $S$  des plaques en regard et inversement proportionnelle à l'écartement  $l$  entre les plaques.

Le coefficient de proportionnalité s'appelle la conductivité et se note  $\sigma$ .

$$\text{Ainsi : } G = \sigma \frac{S}{l} \quad \text{avec } k = \frac{S}{l} \text{ exprimée en m est la constante de la cellule}$$

La conductivité  $\sigma$  est due à la contribution de chaque ion en solution transportant des charges d'une électrode à l'autre. Pour une solution ionique peu concentrée ( $< 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ ), et à une température donnée :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$$



Quelques valeurs de conductivité molaire ionique à 25°C dans l'eau			
Cations	$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	anions	$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	34,9.10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,6.10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	18,3.10 <sup>-3</sup>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	19,8.10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	7,3.10 <sup>-3</sup>	I <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,7.10 <sup>-3</sup>
Li <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	3,9.10 <sup>-3</sup>	Br <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,8.10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	10,6.10 <sup>-3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,1.10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	5,0.10 <sup>-3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>	16,0.10 <sup>-3</sup>

#### 2- Etude expérimentale de la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane RCl

##### a- Etude expérimentale :

On plonge une cellule conductimétrique étalonnée dans le bécher contenant le mélange eau – acétone on ajoute le 2-chloro-2-méthylpropane **RCl** dans le mélange en déclenchant le chronomètre.

- ✚ L'eau présente est en très large excès
- ✚ Le volume total de la solution dans le bécher est  $V = 50,0 \text{ mL}$
- ✚ La quantité de matière initiale est  $n(\text{RCl}) = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

On relève la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution chaque 200s

##### Résultats :

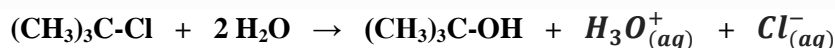
t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\sigma$ (S.m <sup>-1</sup> )	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955

La conductivité s'accroît avec l'augmentation de la concentration des ions.



##### b- Exploitation :

L'équation de la réaction s'écrit:



La réaction entraîne la formation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  et  $\text{Cl}^-_{(aq)}$

Tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation :

équation de la réaction	$RCl_{(l)}$	+ $2 H_2O$	$\rightarrow$	$ROH$	+ $H_3O^+_{(aq)}$	+ $Cl^-_{(aq)}$
Etat initial (t=0)	$n_0$	en excès		0	0	0
Etat intermédiaire (t)	$n_0 - x$	en excès		x	x	x
Etat final (t <sub>f</sub> )	$n_0 - x_{max}$	en excès		$x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

Puisque l'eau est en excès, le réactif limitant de la réaction est  $RCl$

$$\Rightarrow n_0 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n_0 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La conductivité de la solution à l'instant t:

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+} \cdot [H^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$$

D'après le tableau d'avancement, on a :

$$[H^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x_t}{V}$$

Puisque le volume de la solution est constant, alors :

$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} \quad (1)$$

La conductivité à l'état final,

$$\sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V} \quad (2)$$

$$\text{de (1) et (2) on déduit que : } \frac{(1)}{(2)} = \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$$

Finalement l'avancement est exprimé en fonction de la conductivité :

$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} \quad \text{avec } x_{max} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \sigma_{max} = 1,955 \text{ S m}^{-1}$$

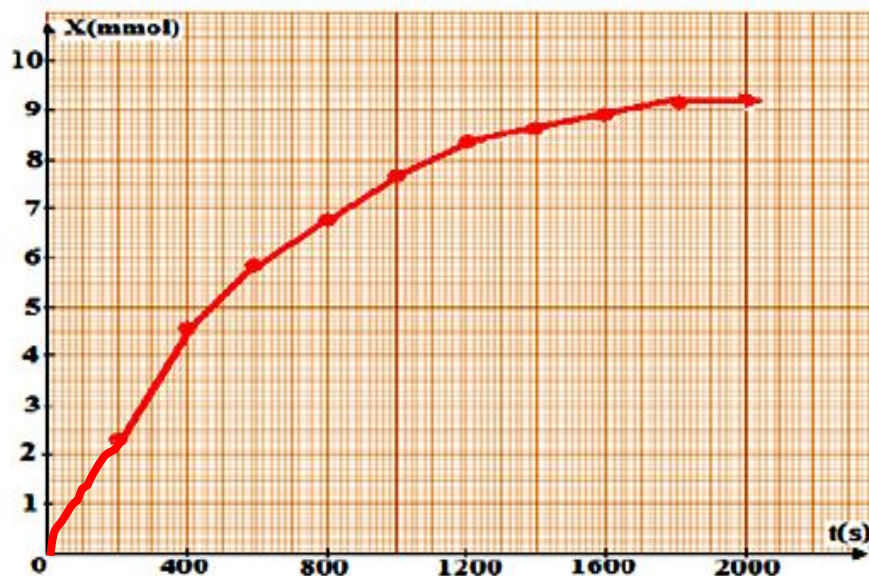
### Résumé :

La mesure de la conductivité  $\sigma$  permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction  $x$  d'une manière continue

On Calcule  $x(t)$  à différents instants puis on remplit le tableau :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
X(mmol)	0	2,40	4,60	5,98	6,90	7,82	8,62	8,73	8,96	9,20	9,20

Tracé de la courbe  $x(t)$  :



#### IV. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par mesure de pression d'un gaz

##### Etude expérimentale :

##### a- Manipulation :

On introduit dans un ballon de 250 mL relié à un pressiomètre (manomètre) :

- $V=50,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 5.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$
- $m = 2.10^{-2} \text{ g}$  de magnésium masse molaire :  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

##### b- Observations et mesures :

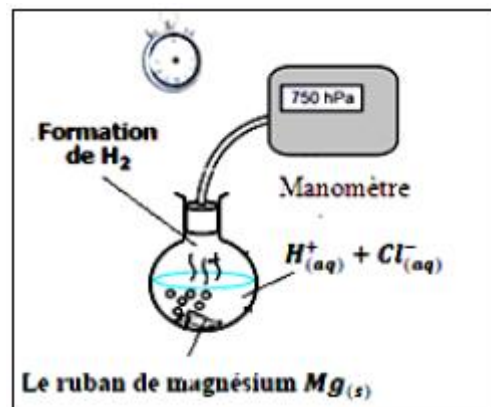
On constate que  $\text{Mg}$  réagit avec  $\text{H}^+_{(aq)}$  avec dégagement du gaz  $\text{H}_2$ , cette réaction dure quelques minutes jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium

Le manomètre nous permet de mesurer la pression  $P_m$  à l'intérieur du ballon :

$$P_m = P(\text{H}_2) + P_{atm}$$

La mesure de la pression  $P_m$  nous permet de suivre l'avancement de la réaction  $x$  d'une manière continue.

On relève la valeur de la pression toutes les 30 secondes durant 5 min.



t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
$P_m \text{ hPa}$	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093	1093

##### c- exploitation :

La réaction met en jeu par les couples:



L'équation de la réaction s'écrit :



Cette réaction donne un gaz de dihydrogène  $\text{H}_{2(g)}$

Calcul des quantités de matières initiales

$$n_i(\text{H}^+_{(aq)}) = C.V = 0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 25 \text{ mmol}$$

$$\text{et } n_i(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{24,3} = 8,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

le tableau d'avancement de cette réaction:

Équation de réaction		$\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(l)}$			
État	avancement	Quantités de matière (mmol)			
État initial	0	0,82	25	0	0
À l'instant t	x	$0,82 - x$	$25 - 2x$	x	x
État finale	$x_{\text{max}}$	$0,82 - x_{\text{max}}$	$25 - 2x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

Détermination de l'avancement  $x_{\text{max}}$ :

calcul de  $x_{\text{max}}(\text{Mg})$  théorique  $0,82 - x_{\text{max}} = 0$  d'où  $x_{\text{max}} = 0,82 \text{ mmol}$

calcul de  $x_{\text{max}}(\text{H}^+_{(aq)})$  théorique  $25 - 2x_{\text{max}} = 0$  d'où  $x_{\text{max}} = 12,5 \text{ mmol}$

Puisque  $x_{\text{max}}(\text{Mg}) = 0,82 \text{ mmol} < x_{\text{max}}(\text{H}^+) = 12,5 \text{ mmol}$  alors  $\text{Mg}$  est le réactif limitant, la réaction continue jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium.



On considère le dihydrogène comme un **gaz parfait** donc d'après l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P(H_2) \cdot V = n(H_2) \cdot RT$$

$P_m = P_{manom\grave{e}tre} = P$  : La pression mesurée par le manomètre

$$P_{max} = P(H_2) + p_{atm} \Rightarrow P(H_2) = P_{max} - P_{atm}$$

À l'instant t :

$$P - P_{atm} = \frac{n(H_2)}{V} RT$$

Fin de la transformation :

$$P_{max} - P_{atm} = \frac{n_{max}(H_2)}{V} R$$

Or

$$n(H_2) = x \Rightarrow n_{max}(H_2) = x_{max}$$

Alors

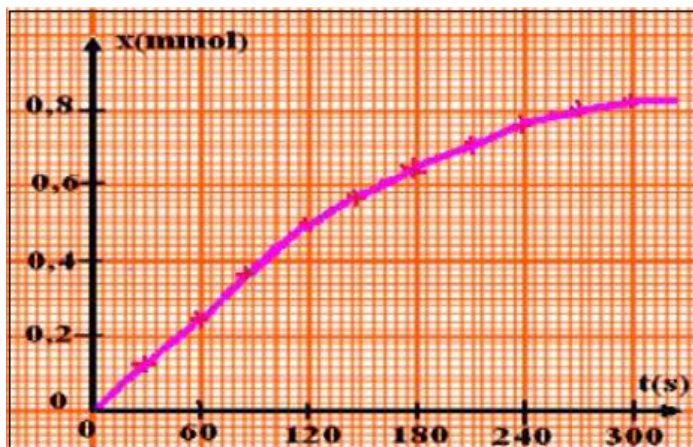
$$\frac{x}{x_{max}} = \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} \Rightarrow x = \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} x_{max} \Rightarrow x = \frac{\Delta x}{\Delta x_{max}} x_{max}$$

D'après les résultats trouvés précédemment  $x_{max} = 0,82 \text{ mmol}$ ,  $P_{max} = 1093 \text{ hPa}$  et  $P_{atm} = 1013 \text{ hPa}$

On calcule les valeurs de  $x(t)$ :

$t(s)$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	300
$P \text{ (hPa)}$	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093	1093
$P_m - P_{atm}$	0	12	20	31	38	55	66	71	75	78	80	80
$\frac{P_m - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}}$	0	0,15	0,25	0,39	0,48	0,69	0,83	0,89	0,94	0,98	1	1
$x(t) \text{ mmol}$	0	0,123	0,205	0,320	0,394	0,566	0,680	0,729	0,771	0,804	0,820	0,820

Tracé de la courbe  $x=f(t)$ .



OO

**Exercice 1 :**

La figure suivante représente la courbe d'évolution temporelle de l'avancement  $x$  d'une réaction chimique. La transformation chimique correspondante a été étudiée à une température constante. Le volume  $V$  de solution est égal à 1,0 L et il est constant au cours de la transformation.

1- Graphiquement, à quoi correspond la vitesse de réaction à un instant  $t$ ?

2- Calculer  $v_0$  la vitesse de réaction à l'instant de date  $t_0 = 0$  min et  $v_1$  celle à l'instant de date  $t_1 = 5$  min. Comparer  $v_1$  et  $v_0$ .

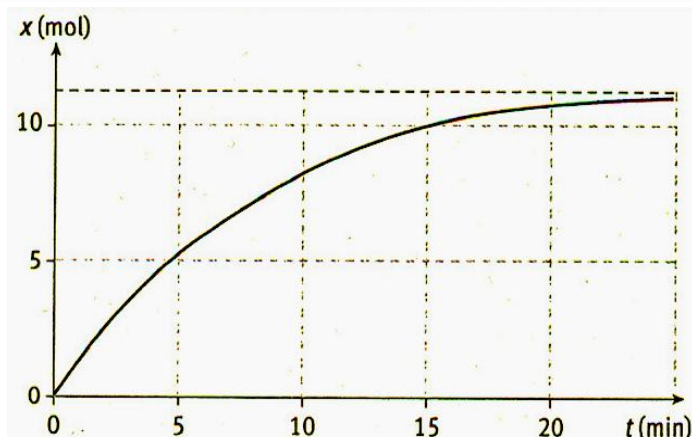
3- Comment évolue la vitesse de réaction au cours du temps? Donner une interprétation de cette variation en envisageant un facteur cinétique.

4- Donner la définition du temps de demi-réaction.

5- Par lecture graphique, déterminer la valeur finale atteinte par l'avancement de la réaction.

6- En déduire la valeur du temps de demi-réaction pour la transformation considérée.

7- Tracer en couleur sur le graphe l'évolution temporelle de l'avancement  $x$  pour la même transformation mais à une température plus élevée.

**Exercice 2:**

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse basique (saponification) d'un ester (E) de formule,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  par suivi conductimétrie. On mélange rapidement dans un bécher une quantité  $n_1 = 0,010$  mol d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) et une quantité  $n_2$  de l'ester en excès, à 25 C. Une réaction lente d'équation :  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$  se déroule dans le bécher. Cette réaction d'hydrolyse de l'ester est considérée comme une transformation chimique totale. On note  $V$  le volume total du mélange réactionnel.

Données : On appelle constante de cellule le rapport de la conductance  $G$  et de la conductivité de la solution  $\sigma$ . On peut donc écrire la relation  $G = k \cdot \sigma$

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions 25°C en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ :  $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-2}$  ;  $\lambda(\text{HO}^-) = 1,99 \cdot 10^{-2}$  ;  $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,09 \cdot 10^{-3}$

1-Étude de la conductance  $G$

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductance  $G$  du mélange réactionnel au cours du temps (Figure ci-contre).

1-1 Expliquer la diminution de la conductance mesurée au cours de la transformation chimique.

1-2 Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique.

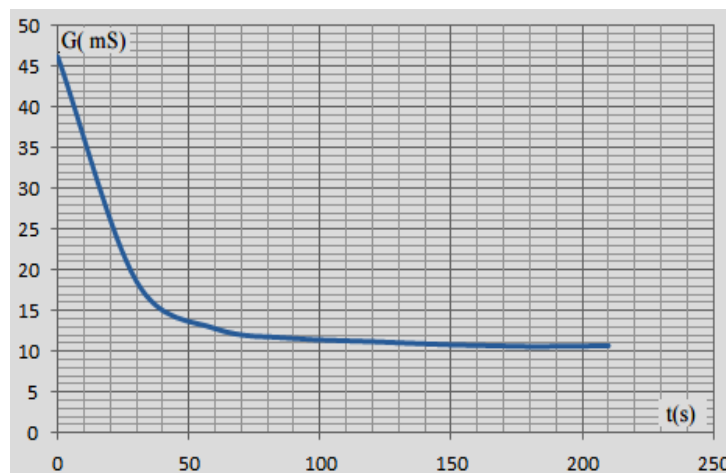
1-3 Donner l'expression de la conductance initiale  $G_0$  (à  $t=0$ ) en fonction de  $k$ ,  $n_1$ ,  $V$  et des conductivités molaires ioniques.

1-4 Donner l'expression de la conductance  $G$ , à chaque date  $t$ , en fonction de  $x$ ,  $k$ ,  $n_1$ ,  $V$  et des conductivités molaires ioniques, où  $x$  est l'avancement de la réaction à la date  $t$ .

1-5 Donner l'expression de la conductance  $G_f$  au bout d'un temps très long.

1-6 Établir la relation suivante :  $x = n_1 \cdot \frac{G_t - G_0}{G_f - G_0}$

3- Déterminer  $t_{1/2}$  le temps demi-réaction.



**Exercice3 :**

Un comprimé d'aspirine effervescent est mis dans un verre d'eau. Entre l'aspirine, principe actif du médicament, et l'ion hydrogencarbonate  $\text{HCO}_3^-$ , se produit une réaction dont l'équation est :



Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.

1- On envisage de reproduire la réaction précédente au laboratoire en mettant en contact un comprimé d'aspirine 500 non effervescent, qui contient donc 500mg de principe actif et une solution d'hydrogencarbonate de sodium.

Le dispositif expérimental d'étude est schématisé ci-contre. Le dioxyde de carbone produit sera considéré comme un gaz parfait.

Le volume total de l'enceinte est :  $V = 310 \text{ mL}$  et la température de l'expérience est :  $\theta = 26,0^\circ\text{C}$ .

La constante des gaz parfaits est :  $R = 8,31 \text{ SI}$ .

La solution d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ) introduite dans le ballon a un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  et une concentration molaire en soluté apporté :  $C_1 = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne  $M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180 \text{ g/mol}$

Vérifier que la solution introduite permet la consommation totale de l'aspirine contenue dans un comprimé.

2- La réaction est suivie par une méthode physique : mesure de la pression à l'intérieur d'une enceinte étanche. Le suivi expérimental de la surpression  $P_{\text{CO}_2}$ , provoquée par l'apparition du dioxyde de carbone dans l'enceinte étanche, donne lieu à la Courbe 1 ci-dessous. Montrer que l'on a sensiblement la relation numérique suivante donnant la quantité de matière de dioxyde de carbone formé :  $n_{\text{CO}_2} = 1,21 \cdot 10^{-7} \cdot P_{\text{CO}_2}$ . Préciser les unités intervenant dans cette formulation.

3- Construire le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.

4- Exprimé la vitesse instantanée de la réaction en :  $\frac{dP(\text{CO}_2)}{dt}$ .

5- Déterminer une valeur numérique de cette vitesse à l'instant  $t = 0 \text{ s}$ .

6- Établir la relation entre la quantité de dioxyde de carbone formée,  $n(\text{CO}_2)$ , et la quantité d'aspirine consommée,  $n_{\text{asp}}$ .

7- Calculer la masse d'aspirine contenue dans le comprimé.

8- Comparer à la valeur indiquée par le fabricant en calculant un pourcentage d'écart. Conclure.

9- On refait la même expérience mais à température  $T = 40^\circ\text{C}$ , tracer, en justifiant, sur la même courbe précédente, l'allure de la courbe obtenue dans ce cas.

