

Suivi cinétique d'une réaction par mesure de volume gazeux

1. D'après la formule donnant la densité : $d_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{29}$ A.N. : $d_{CO_2} = \frac{44}{29} = 1,5$
Le dioxyde de carbone s'accumule en bas de la grotte.

2. Quantités de matière initiale de chacun des réactifs.

$$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} \quad \text{A.N.} \quad n(CaCO_3) = \frac{2,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(H_3O^+) = C \cdot V_s \quad \text{A.N.} \quad n(H_3O^+) = 0,1 \times 100 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur x_{\max} de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant ?

Tableau d'avancement :

	CaCO _{3(s)}	+	2 H ₃ O ^{+(aq)}	=	Ca ^{2+(aq)}	+	CO _{2(g)}	+	3H ₂ O _(l)
X=0	2,0 · 10 ⁻²		1 · 10 ⁻²		0		0		
X	2,0 · 10 ⁻² - X		1 · 10 ⁻² - 2X		X		X		
X _{max}			0		X _{max}		X _{max}		

Détermination de X_{\max}

Soit $2,0 \cdot 10^{-2} - X_1 = 0$ d'où $X_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Soit $1 \cdot 10^{-2} - 2X_2 = 0$ d'où $X_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On en déduit donc que $X_{\max} = X_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le réactif limitant est l'ion oxonium, H₃O⁺.

4. **a)** Avancement x de la réaction à une date t en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20 \text{ s}$.

D'après le tableau établi précédemment, on peut exprimer la quantité de CO₂ formée pour un avancement X quelconque :

$$n(CO_2) = X$$

Or, en utilisant la loi des gaz parfaits, on peut exprimer cette quantité de façon suivante :

$$n(CO_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

On déduit donc la relation suivante : $X = \frac{P \cdot V(CO_2)}{R \cdot T}$

A $t=20\text{s}$, on a $V(CO_2)=29\text{mL}$ soit $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$.

On a par ailleurs $P=1,20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $R=8,31 \text{ S.I.}$, et $T=298 \text{ K}$

$$\text{Dans ces conditions :} \quad X = \frac{1,020 \cdot 10^5 \times 2,9 \cdot 10^{-5}}{8,31 \times 298} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Après avoir calculer les valeurs de X pour chaque mesure de $V(CO_2)$ relevées, on peut tracer le graphe représentant l'évolution de x en fonction du temps :

- b)** Volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience :

D'après la formule établie précédemment : $V(CO_2) = \frac{X \cdot R \cdot T}{P}$

$$\text{Pour } X=X_{\max} : \quad V(CO_2)_{\max} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 298}{1,020 \cdot 10^5} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ soit } 120 \text{ mL environ}$$

Cette valeur correspond bien au volume mesuré expérimentalement pour $t > 400$ s.

La transformation est bien totale : tous les H_3O^+ sont consommés puisqu'on atteint bien la valeur $X_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.

5. Temps de demi réaction $t_{1/2}$:

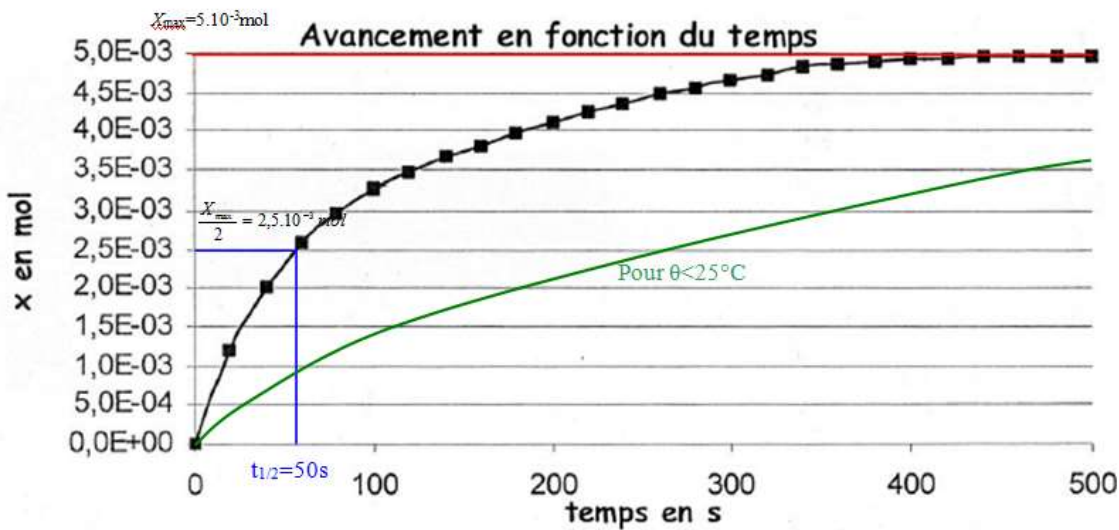
Le temps de demi réaction est le temps au bout duquel on a atteint la moitié de l'avancement maximal.

$$X(t_{1/2}) = \frac{X_{\text{max}}}{2}$$

Graphiquement, on trouve : $t_{1/2} = 50$ s

6. La température de la grotte qui doit être explorée par les élèves est inférieure à 25°C.

a) La température est un facteur cinétique : lorsqu'elle diminue, la vitesse de la réaction diminue.



ETUDE CINETIQUE par suivi chimique

1. Calcul des quantités initialement présentes :

$$n_i(\text{I}^-) = C_1 \cdot V_1 \quad \text{A.N. : } n_i(\text{I}^-) = 10 \cdot 10^{-3} \times 2,0 \cdot 10^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_2 \cdot V_2 \quad \text{A.N. : } n_i(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 10 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il y a 2 fois plus de I^- que de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au départ de la réaction, ce qui correspond aux proportions indiquées par l'équation de la réaction. Les réactifs sont donc mis en présence dans des proportions stoechiométriques.

2. L'eau distillée glacée permet de stopper la réaction à une date précise, la température étant un facteur cinétique ; on réalise une « trempe »

3. L'équivalence est repéré grâce à la décoloration de la solution : l'échantillon dosé contenant initialement du diiode, la solution paraîtra bleu foncé (couleur de l'empois d'amidon en présence de diiode) ; lorsque le diiode aura réagi avec les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (à l'équivalence), la solution deviendra incolore.

a. Quantité $n(\text{I}_2)$ dosée dans le tube n°4.

Il s'agit d'exploiter ici l'équivalence du dosage en utilisant un tableau d'avancement, dans lequel les quantités initiales sont les quantités de réactif introduites à l'équivalence :

$2S_2O_3^{2-}$	+	I_2	\longrightarrow	$S_4O_6^{2-}$	+	$2I^-$
$C_3 \cdot V_{eq}$		$n(I_2)$				
2		1				

Les réactifs étant introduites en proportion stoechiométriques à l'équivalence, il ne reste aucun excès

d'où :

$$n(I_2) = \frac{C_3 \cdot V_{eq}}{2}$$

A.N.

$$n(I_2) = \frac{1,25 \times 10^{-2} \times 15,2 \times 10^{-3}}{2} = 9,50 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

b. Quantité de diiode formée $n'(I_2)$ à ce moment : $n'(I_2) = 10 \times n(I_2) = 9,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$

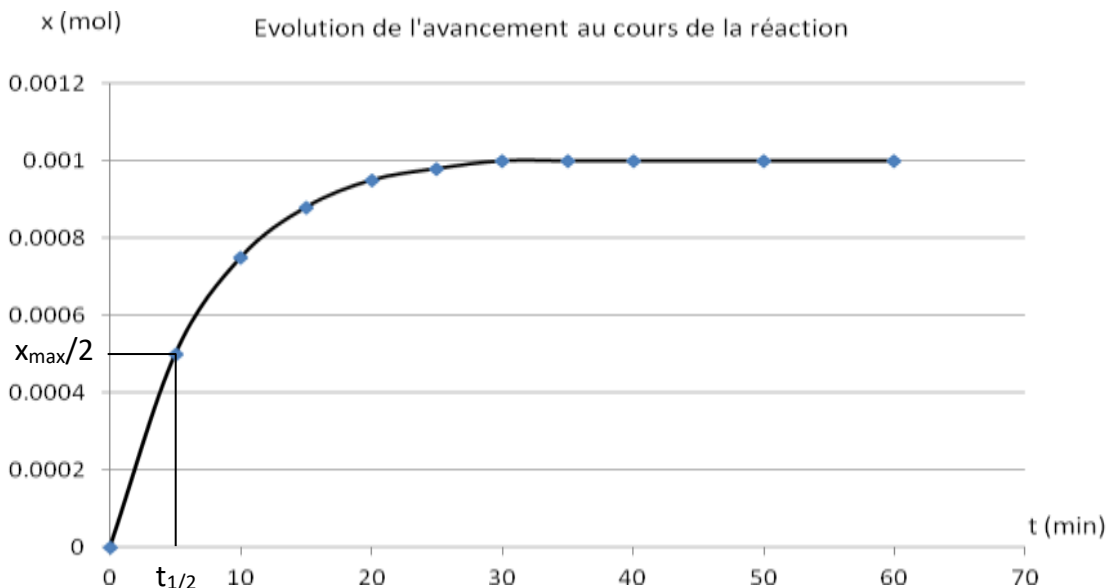
c. Relation entre $n'(I_2)$ et l'avancement x de la réaction (1)

Tableau d'avancement de la réaction 1 :

	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	\longrightarrow	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
$x=0$	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$2,0 \cdot 10^{-3}$		0		0
x	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$		$2,0 \cdot 10^{-3} - 2x$		$2x$		x
x_{max}	0		0				

D'après le tableau d'avancement établi pour la réaction (1) dans la question (1) : $n'(I_2) = x$

4. La vitesse volumique diminue au cours du temps : ceci s'explique par le fait que de moins en moins de réactifs réagissent au fur et à mesure qu'ils disparaissent.



$t_{1/2} = 5 \text{ min}$

Suivi cinétique d'une réaction par mesure de conductivité

1. Expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de x et du volume V de la solution.

Tableau d'avancement de la réaction :

	$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$			
$x=0$	n_1^0	n_2^0	0	0
x	$n_1 = n_1^0 - x$	$n_2 = n_2^0 - 2x$	$2x$	x
x_{\max}				

Concentrations des ions dans le mélange

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{n_1^0 - x}{V} \quad [I^-] = \frac{n_2^0 - 2x}{V} \quad [SO_4^{2-}] = \frac{2x}{V} \quad [K^+] = \frac{2n_1^0 + n_2^0}{V}$$

2. Relation entre la conductance G et l'avancement :

$$\sigma = \lambda_1 [S_2O_8^{2-}] + \lambda_2 [I^-] + \lambda_3 [SO_4^{2-}] + \lambda_4 [K^+]$$

$$\sigma = \lambda_1 \frac{n_1^0 - x}{V} + \lambda_2 \frac{n_2^0 - 2x}{V} + \lambda_3 \frac{2x}{V} + \lambda_4 \frac{2n_1^0 + n_2^0}{V}$$

$$\sigma = \frac{1}{V} \left((n_1^0 \cdot \lambda_1 + n_2^0 \cdot \lambda_2 + (2n_1^0 + n_2^0) \lambda_4) + x \cdot (2\lambda_3 - \lambda_1 - 2\lambda_2) \right)$$

D'où $A = n_1^0 \cdot \lambda_1 + n_2^0 \cdot \lambda_2 + (2n_1^0 + n_2^0) \lambda_4$ et $B = 2\lambda_3 - \lambda_1 - 2\lambda_2$

3. Expression de x en fonction de σ en fonction de A et B .

$$\sigma = \frac{1}{V} (A + Bx) \quad \text{d'où} \quad x = \frac{\sigma \cdot V - A}{B}$$

4. Graphe x en fonction de t