



## Corrigé des exercices du livre – Chapitre 3

### Suivi temporel et modélisation macroscopique

#### Exercice 15 : Identifier un facteur cinétique

- a. Le facteur étudié est la concentration initiale en ions iodure dans le mélange. La concentration en ions iodure augmente du mélange n°1 au mélange n°3, ce qui a pour effet une vitesse de réaction plus importante du mélange n°1 au mélange n°3, d'où une formation de diiode de plus en plus rapide du mélange n°1 au mélange n°3, et donc une coloration de plus en plus foncée.
- b.  $n_{H_2O_2} = c_4 V_4 = 10.10^{-3} \times 50.10^{-3} = 5,0.10^{-4} \text{ mol}$ .  
 $n_{I^-}{}_{min} = c_1 V_{11} = 0,20 \times 10.10^{-3} = 2,0.10^{-3} \text{ mol}$ .  
 $n_{I^-}{}_{min} > n_{H_2O_2} \Rightarrow$  D'après l'équation de la réaction, le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant quel que soit le mélange.
- c. D'après l'équation de la réaction,  $n_{I_2 f} = n_{H_2O_2} = 5,0.10^{-4} \text{ mol}$   
 $\Rightarrow [I_2]_f = \frac{n_{I_2 f}}{V_T} = \frac{5,0.10^{-4}}{100.10^{-3}} = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- d. L'intensité de la coloration est liée à la concentration en diiode dans la solution. La concentration finale en diiode est la même dans tous les mélanges. L'intensité finale de la coloration est donc la même dans tous les mélanges.

#### Exercice 19 : Apprendre à rédiger

- a. Le graphe de  $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right)$  en fonction du temps donne une droite de coefficient directeur négatif et passant par l'origine. Ce graphe est caractéristique d'une loi de vitesse d'ordre 1.
- b. La constante volumique de vitesse  $k$  est la valeur absolue du coefficient directeur de la droite :
- $$k = \left| \frac{-1,75-0}{50-0} \right| = \frac{1,75}{50} = 3,5.10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

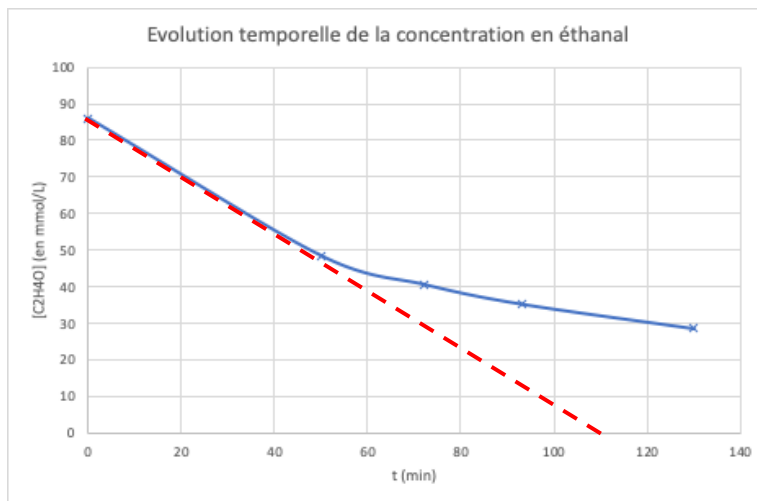
#### Exercice 20 : Déterminer un temps de demi-réaction

- a. D'après l'équation de la réaction et par lecture graphique,  $x_f = n_{DAMI} = 9 \text{ mmol}$ .
- b.  $t_{\frac{1}{2}} = t\left(\frac{n_{DAMI}}{2}\right)$ . Par lecture graphique,  $t_{\frac{1}{2}} = 70 \text{ min}$ .



## Exercice 26 : Dismutation de l'éthanal

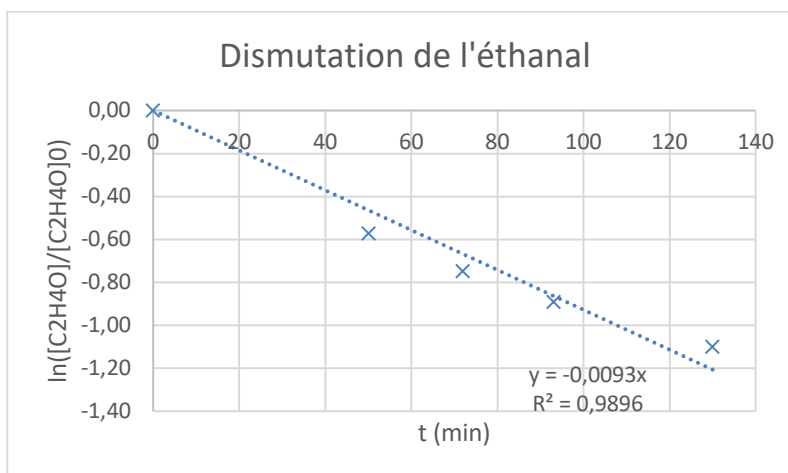
- a. La vitesse volumique initiale de consommation de l'éthanal est obtenue graphiquement.



$$v_{\text{éthanal}} = \left| \frac{0-90}{110-0} \right| = 0,82 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

- b. On peut vérifier graphiquement si l'évolution de la concentration en éthanal suit une loi de vitesse d'ordre 1.

t (en min)	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] (en mmol/L)	ln([C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O]/[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>0</sub> )
0	86	0,00
50	48,5	-0,57
72	40,7	-0,75
93	35,3	-0,89
130	28,6	-1,10



La courbe ne peut pas être modélisée par une droite passant par l'origine. L'évolution de la concentration en éthanal ne suit donc pas une loi de vitesse d'ordre 1.

## Exercice 29 : Compléter un code

- 8 """"  
 9 Les données expérimentales sont stockées dans les variables :  
 10 - t : liste des dates ti (en s)  
 11 - V\_gaz : liste du volume total de gaz formé aux dates ti (en m<sup>3</sup>)



```
12 ""
13 n_0=0.01 # Quantité initiale de chlorure de sulfuryle (en mol)
14 V_0=0.1 # Volume du mélange réactionnel (en L)
15 p=float(input("Pression ambiante (en Pa) : p = "))
16 T=float(input("Température ambiante (en K) : T = "))
17 V_m=8.314*T/p # Volume molaire (en m^3)
18
19 N=len(t)
20 # Liste de la concentration en réactif aux dates ti
21 c_r=[(n_0/V_0)-V_gaz[i]/(2*V_m*V_0) for i in range(N)]
22
23 # Liste de la vitesse de consommation du réactif aux dates ti
24 v_r=[-(c_r[i+1]-c_r[i])/(t[i+1]-t[i]) for i in range(N-1)]
25
26 del t[-1]
27 plt.plot(t,v_r,'+') # Représentation graphique v_r=f(t)
28 plt.xlabel("$t$ (en s)")
29 plt.ylabel("$v$ (en mol$\cdot$L$^{-1}$ $\cdot$s$^{-1}$)")
30 plt.show()
```

### Exercice 32 : Marcellin Berthelot

- Figure 1 : Influence de la nature des réactifs.  
Figure 2 : Influence de la température.  
Figure 3 : Influence de la concentration des réactifs.  
Figure 4 : Influence de la proportion d'acide et d'alcool.
- D'après la figure 4, plus la proportion d'acide acétique par rapport à l'éthanol est importante, plus la réaction est rapide et mène vers un avancement final élevé.
- D'après la figure 3, le changement de réactif limitant a une influence sur la vitesse de réaction. Lorsque l'éthanol est le réactif limitant, la réaction est plus rapide que lorsque c'est l'acide acétique (cf. 2 équivalents alcool pour 1 équivalent acide par rapport à 1 équivalent alcool pour 2 équivalents acide).

### Exercice 33 : Recherche des conditions optimales

- Les expériences 1 et 2 d'une part, et 3 et 4 d'autre part étudient l'influence de la concentration des réactifs : les concentrations des réactifs sont 2x plus élevées pour les expériences 2 et 4 que pour respectivement les expériences 1 et 3.  
Au bout de 20 minutes, on constate que la concentration en diiode est plus élevée pour les expériences 2 et 4 que pour respectivement les expériences 1 et 3 (3,5 vs 1,0 et 8,0 vs 2,2).  
Une concentration des réactifs plus élevée augmente la vitesse d'une réaction.
- Les expériences 1 et 3 d'une part, et 2 et 4 d'autre part étudient l'influence de la température : La température est plus élevée pour les expériences 3 et 4 que pour respectivement les expériences 1 et 2.  
Au bout de 20 minutes, on constate que la concentration en diiode est plus élevée pour les expériences 3 et 4 que pour respectivement les expériences 1 et 2 (2,2 vs 1,0 et 8,0 vs 3,5).  
Une température plus élevée augmente la vitesse d'une réaction.
- L'expérience pour laquelle la transformation est la plus rapide est la transformation n°4. C'est celle pour laquelle la concentration en diiode au bout de 20 minutes est la plus élevée (8,0 vs 1,0, 3,5 et 2,2). C'est cohérent avec les conditions de l'expérience, car c'est celle qui combine une concentration des réactifs la plus élevée et une température la plus élevée.



### Exercice 34 : La saponification

- a. La température est un facteur cinétique. Plus la température à laquelle a lieu une réaction est basse, plus celle-ci est lente. En refroidissant l'échantillon tout de suite après son prélèvement, on y ralentit suffisamment la réaction pour pouvoir négliger toute variation des concentrations.
- b. Réaction support du titrage :  $HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$
- c. D'après l'équation de la réaction,  $n_{HO^-_{éch}} = n_{H_3O^+_{E}} = c_a V_{éqv}$

Il faut ensuite multiplier cette valeur par 10 pour avoir la quantité d'ions hydroxyde restant.

t (min)	V <sub>éqv</sub> (mL)	n(HO <sup>-</sup> ) <sub>restant</sub> (mol)
0		0,200
3	14,5	0,145
4	13,3	0,133
5	12,2	0,122
6	11,3	0,113
7	10,6	0,106

$n(HO^-)_{restant}(7 \text{ min}) > \frac{n(HO^-)_i}{2}$ . Les données ne permettent donc pas de déterminer le temps de demi-réaction. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que ce temps de demi-réaction est supérieur à 7 minutes.

- d. Le mélange initial est stoechiométrique. Par conséquent, lorsque la saponification est terminée, les ions hydroxyde sont entièrement consommés et le volume équivalent sera égal à 0.

### Exercice 37 : Un initiateur de polymère

#### 1. Analyse des résultats expérimentaux

- a. D'après l'équation de la réaction, 1 mole de gaz de réactif produit 3 moles de gaz de produits. A l'état initial, seul le réactif est présent. A l'état final, seuls les produits sont présents.

On peut donc écrire  $n_{g_f} = 3n_{g_i} \Rightarrow \frac{P_\infty V}{RT} = 3 \frac{P_0 V}{RT} \Rightarrow P_0 = \frac{P_\infty}{3}$ .

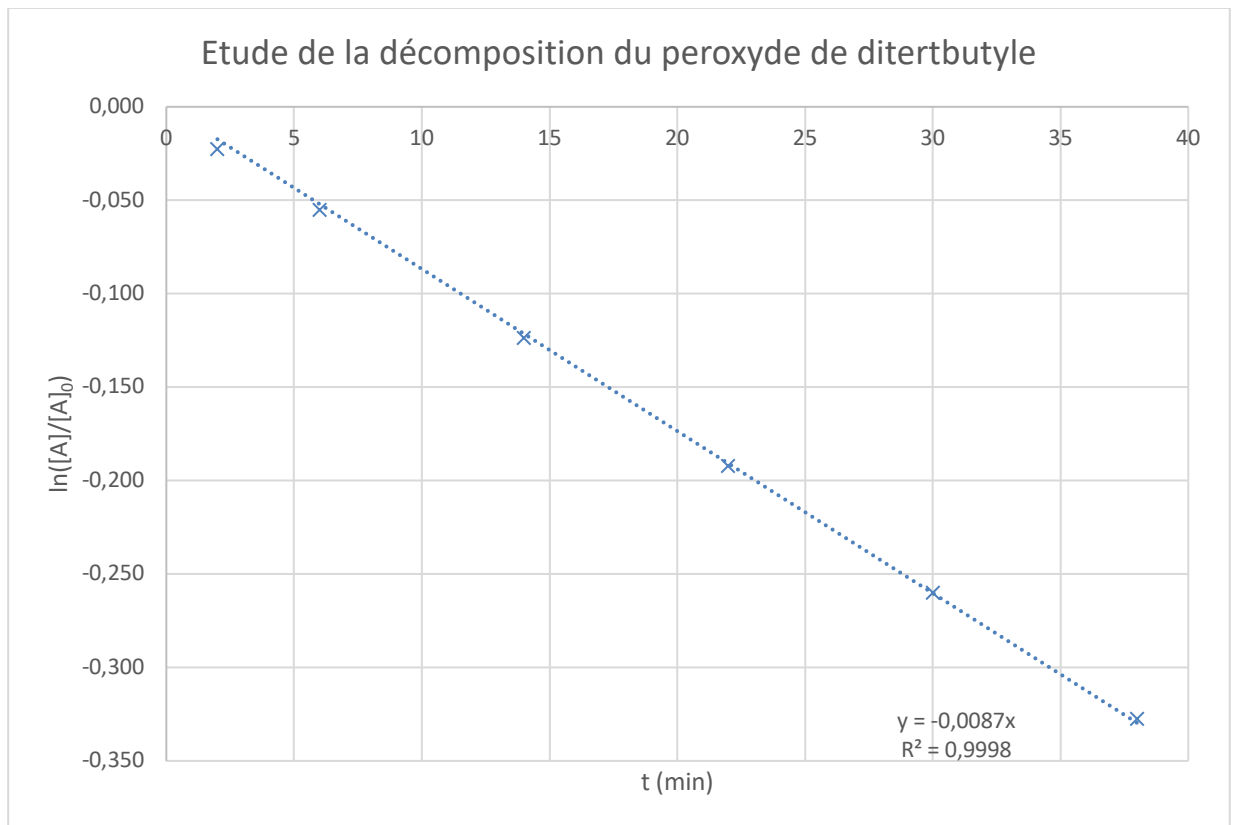
- b.  $[A](t) = \frac{n_A(t)}{V} = \frac{n_0 - x(t)}{V}$

D'après l'équation de la réaction,  $n_g(t) = n_0 - x(t) + 2x(t) + x(t) = n_0 + 2x(t)$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{n_g(t) - n_0}{2} \Rightarrow [A](t) = \frac{3n_0 - n_g(t)}{2V} = \frac{3 \frac{P_0 V}{RT} - \frac{P(t) V}{RT}}{2V} = \frac{3P_0 - P(t)}{2RT} = \frac{P_\infty - P(t)}{2RT}$$

- c.  $[A]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT} \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = \ln\left(\frac{\frac{P_\infty - P(t)}{2RT}}{\frac{P_0}{RT}}\right) = \ln\left(\frac{P_\infty - P(t)}{2P_0}\right) = \ln\left(\frac{3P_0 - P(t)}{2P_0}\right)$

t (min)	P (kPa)	$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$
2	25,0	-0,023
6	26,5	-0,055
14	29,5	-0,124
22	32,3	-0,192
30	34,9	-0,260
38	37,3	-0,327



**2. Utilisation du modèle des réactions d'ordre un**

a.  $v_{c,A}(t) = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0.$

b.  $\frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0 \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$   
 $\Rightarrow \ln(A) = -kt + cst \Rightarrow [A] = Ke^{-kt}$

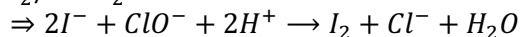
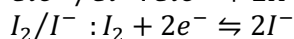
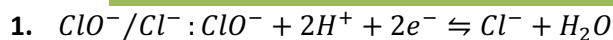
A t = 0,  $[A](0) = [A]_0 = Ke^{-k \times 0} = K \Rightarrow K = [A]_0 \Rightarrow [A](t) = [A]_0 e^{-kt}$

c.  $[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$

Cette expression correspond à la droite passant par l'origine et de coefficient directeur négatif tracée précédemment. Les résultats expérimentaux sont donc bien en accord avec le modèle de la réaction d'ordre un.

D'après le graphe,  $k = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$

**Exercice 38 : Un bactéricide puissant**



2.

8 c\_t=0.040 #conc. en quantité de la solution titrante (en mol/L)

9 c\_1=0.20 #conc. en quantité de la solution d'ion iodure (en mol/L)

10 V\_1=0.050 #volume de la solution d'ion iodure (en L)

11 V\_tot=0.100 #volume total du mélange réactionnel (en L)

12 V\_2=0.010 #volume du prélèvement (en L)

13

14 # =====

15 # Saisie des données expérimentales

16 # =====

17 t=[1.0,3.0,4.5,6.0,8.5,12.0,15.0,18.0,24.0] # t (en min)

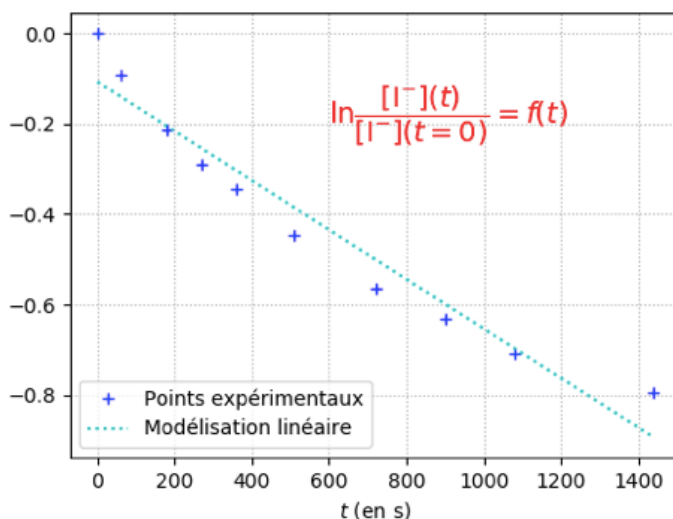
18 V\_eq=[2.2,4.8,6.3,7.3,9,10.8,11.7,12.7,13.7] # Végv (en mL)

19 N=len(t)



```
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_li=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_li)
Suite du programme, pour l'affichage des courbes.
# =====
# Affichage des résultats
# =====
print("\nDate t \t\t n(I2) titré \t\t [I-]")
print('(en min) \t (en mol) \t\t (en mol/L)')
for i in range(N):
    print(t[i],'\t\t',%.2e%n_I2[i],'\t\t',%.2e%c_I[i])
# =====
# Test d'une loi de vitesse d'ordre 1 pour l'évolution de [I-]
# =====
plt.figure(figsize=(16,4))
plt.suptitle("Test d'une loi d'ordre 1 pour l'évolution de [I-]")
"""
L'évolution de la concentration en ion iodure suit une loi de vitesse
d'ordre 1 si ln([I-](t)/[I-](t=0)) est une fonction linéaire du temps.
"""
plt.subplot(1,2,1)
# Liste des dates en seconde de t=0s à tmax
date=[t[i]*60 for i in range(N)] # conversion des dates ti en s
date.insert(0,0) # insère 0 au début de la liste 'date'
# Liste des valeurs de ln([I-](t)/[I-](t=0)) de t=0s à tmax
Y=[np.log(c_I[i]/(c_1/2)) for i in range(N)]#Calcul du ln aux dates ti
Y.insert(0,0) # insère 0 au début de la liste 'Y'
# Tracé de ln([I-](t)/[I-](t=0)) = f(t) de t=0s à tmax
plt.plot(date,Y,'b+',label='Points expérimentaux')
# Modélisation de la forme y=a*x+b à l'aide de la fonction np.polyfit()
a,b=np.polyfit(date,Y,1)
modele=[a*date[i]+b for i in range(N+1)]

# Tracé de la modélisation
plt.plot(date,modele,'c:',label='Modélisation linéaire')
# Mise en forme de la fenêtre graphique
plt.text(600,-0.2,"$\ln\frac{[\mathrm{I}^-](t)}{[\mathrm{I}^-]
}}(t=0)}=f(t)$",fontsize=14,color='r')
plt.xlabel("$t$ (en s)")
plt.grid(ls=':')
plt.legend(loc=3)
```

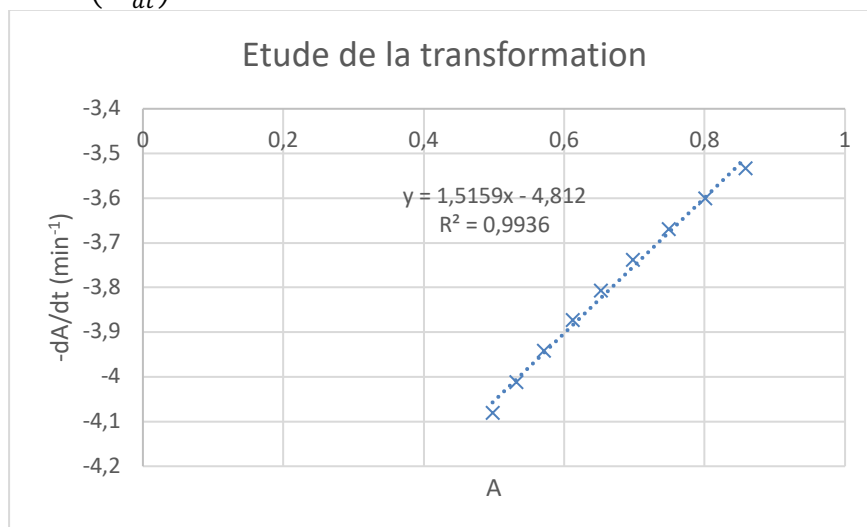


Lorsqu'on lance le programme, il affiche une courbe qui n'est pas linéaire. L'évolution de la concentration en ions iodure ne suit donc pas une loi de vitesse d'ordre 1.

### Exercice 42 : Un colorant pour traiter des infections

1.

- a.  $[M^+]_0 = \frac{n_{M^+0}}{V_T} = \frac{c_{M^+}V_{M^+}}{V_{M^+}+V_{eau}+V} = \frac{75,0 \cdot 10^{-6} \times 20,0}{20,0+75,0+5,00} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$   
 $[HO^-]_0 = \frac{n_{HO^-0}}{V_T} = \frac{c_B V}{V_{M^+} + V_{eau} + V} = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 5,00}{20,0 + 75,0 + 5,00} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$
- b.  $[HO^-]_0 \gg [M^+]_0$ . Les variations de la concentration en ions hydroxyde au cours de la réaction peuvent donc être négligées :  $[HO^-]_t = [HO^-]_0 \Rightarrow k \times [HO^-]^\alpha = cste = k_{app}$ .
- c.  $v_{c,M^+} = k[HO^-]^\alpha [M^+]^\beta = k_{app}[M^+]^\beta$ .
- d.  $M^+$  est la seule espèce colorée  $\Rightarrow [M^+] = \frac{A}{\epsilon l} \Rightarrow v_{c,M^+} = -\frac{d[M^+]}{dt} = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$   
 $\Rightarrow -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt} = k_{app} \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^\beta \Rightarrow -\frac{dA}{dt} = \epsilon l k_{app} \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^\beta = \frac{k_{app}}{(\epsilon l)^{\beta-1}} A^\beta \Rightarrow \ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$   
 $= \beta \ln(A) + \ln\frac{k_{app}}{(\epsilon l)^{\beta-1}}$
- e. La valeur de  $\beta$  peut être obtenue graphiquement, à partir du coefficient directeur de la courbe donnant  $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(A)$ .

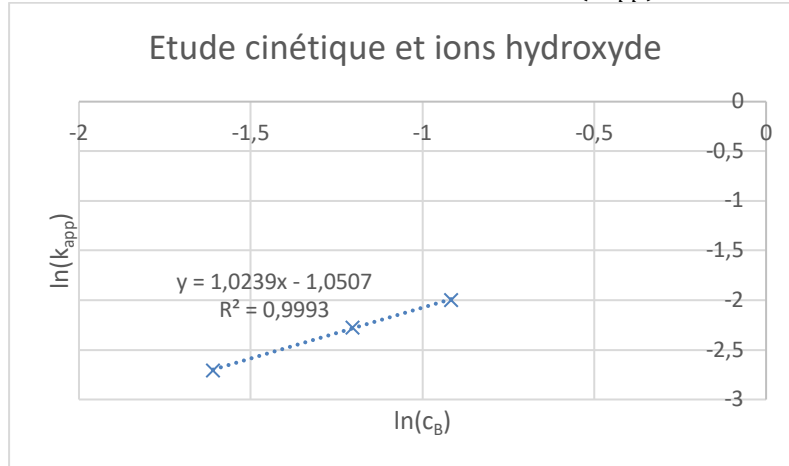


D'après le graphe,  $\beta = 1,52$ .

2. On néglige les variations de la concentration en ions hydroxyde  $\Rightarrow [HO^-] = c_B$   
 $\Rightarrow k_{app} = k \times [HO^-]^\alpha = k \times c_B^\alpha \Rightarrow \ln(k_{app}) = \alpha \ln(c_B) + \ln(k)$



On peut donc déterminer les valeurs de  $\alpha$  et de  $k$  graphiquement, à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la courbe donnant  $\ln(k_{app})$  en fonction de  $\ln(c_B)$ .



D'après le graphe,  $\alpha = 1,02$  et  $\ln(k) = -1,05 \Rightarrow k = e^{-1,05} = 0,350$