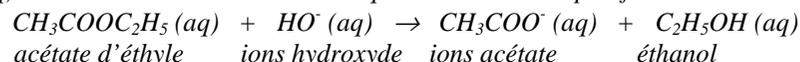


D.M N°1

Exercice 1 : Suivi cinétique par conductimétrie

L'acétate d'éthyle a pour formule $CH_3COOC_2H_5$, il peut réagir avec les ions hydroxydes HO^- (aq) de la soude selon la réaction d'équation dite « de saponification » :



Cette réaction est lente et l'on désire l'étudier par conductimétrie (suivi de la conductivité de la solution).

Dans un bécher, placer 25,0 mL de solution d'acétate d'éthyle à $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et y plonger une cellule de conductimétrie (reliée à un conductimètre). A $t = 0$, rajouter 25,0 mL de solution de soude (hydroxyde de sodium (Na^+ (aq), HO^- (aq))) à $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ tout en déclenchant le chronomètre.

σ (S.cm ⁻¹)	t(s)
$\sigma_0 = 0,00533$	0
0,00492	60
0,00468	120
0,00441	180
0,00420	240
0,00401	300
0,00383	370
0,00372	420
0,00356	500
0,00350	560
0,00336	630
0,00330	675
0,00325	720
0,00313	840
0,00308	900
0,00303	960
0,00296	1050
0,00294	1080
0,00290	1140
0,00285	1220
0,00269	1530
0,00258	1800
0,00248	2240
0,00243	2490
0,00234	3200
0,00233	3400
0,00231	3660
$\sigma_\infty = 0,00198$	∞

1.- Déterminer les quantités initiales n_1 d'acétate d'éthyle et n_2 d'ions hydroxyde. Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer le réactif limitant. Dans quel cas particulier se trouve-t-on ici ?

2.- Quelles sont les espèces chimiques responsables des propriétés de conduction de la solution ?

3.- Rappeler les relations reliant conductance G et conductivité σ avec les unités correspondantes. Qu'appelle-t-on constante de cellule ? On suppose ici que la constante de cellule a été ajustée de manière à ce que G et σ soient égales.

4.- Rappeler également la relation entre la conductivité σ et la concentration molaire effective en chaque espèce en faisant intervenir la conductivité molaire λ (avec les unités correspondantes).

En déduire l'expression de la conductivité de la solution à un instant t quelconque de la transformation en fonction des concentrations molaires ioniques [i] et des conductivités molaires ioniques λ_i (attention, **tous** les ions participent à la conductivité, même les ions spectateurs).

5.- Les valeurs relevées sont regroupées dans le tableau ci-contre. Etablir la relation entre σ , x (avancement de la réaction), n_2 et V à un instant t quelconque.

6.- Expliquer pourquoi σ diminue au cours du temps.

On a : $\lambda_{CH_3COO^-} \approx \lambda_{Na^+} \ll \lambda_{HO^-}$.

7.- Donner les expressions simplifiées de σ à un instant quelconque et de σ_∞ en fin de réaction (« $t = \infty$ »). Montrer qu'on a alors :

$$\sigma - \sigma_\infty = \frac{n_2 - x}{V} \lambda_{HO^-} \quad (1)$$

8.- Donner l'expression simplifiée de σ_0 à $t = 0$ s. Montrer qu'on a alors :

$$\sigma_0 - \sigma_\infty = \frac{n_2}{V} \lambda_{HO^-} \quad (2)$$

9.- Déduire de (1) et (2) que : $x = n_2 \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$

10.- Tracer la courbe $x = f(t)$ sur Regressi ou sur papier millimétré. Comment varie l'avancement

11.- Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (en s).

12.- Comment mesure-t-on expérimentalement σ_0 et σ_∞ ?

Exercice 2 : Suivi cinétique par pressiométrie

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs. Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données :

Masse molaire atomique du zinc : $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Couples acide / base :

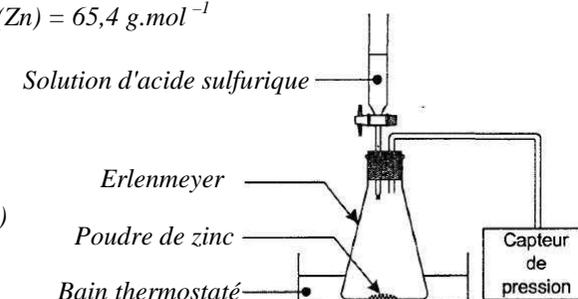
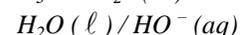
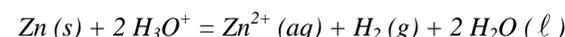


Figure 1

Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté sur la figure 1.

À l'instant de date $t = 0$ s, on verse rapidement, sur 0,50 g de poudre de zinc, 75,0 mL de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium H_3O^+ égale à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1020 \text{ hPa}$.

La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.

Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression, sont reportées dans le tableau page suivante :

t (min)	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
p (hPa)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335

t (min)	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
p (hPa)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

1.1. Dresser le tableau d'avancement de ce système chimique

1.2. En déduire la valeur de l'avancement maximal x_{\max} . Quel est le réactif limitant ?

1.3. On considère que le dihydrogène libéré par la réaction est un gaz parfait. À chaque instant la surpression $(P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité $n(H_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer : $(P - P_i)V_{\text{gaz}} = n(H_2)RT$, où P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$ s, P la pression mesurée par le capteur et T la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience).

1.3.1. Quelle est la relation donnant l'avancement x de la réaction en fonction de $(P - P_i)$, V_{gaz} , R et T ?

1.3.2. On note P_{\max} la pression mesurée à l'état final.

Écrire la relation donnant l'avancement x_{\max} en fonction de P_{\max} , P_i , V_{gaz} , R et T .

En déduire la relation donnant l'avancement x : $x = x_{\max} \left(\frac{P - P_i}{P_{\max} - P_i} \right)$

1.4. Tracer la courbe donnant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps.

1.4.3. Vérifier à l'aide de la courbe la valeur de x_{\max} trouvée au 1.2.

1.4.4. À l'aide du tableau des résultats, déterminer la valeur de l'avancement à la date $t = 50,0$ min. Vérifier cette valeur sur la courbe.