

# EXERCICES

## Chapitre 7 – Modélisation macroscopique de

### l'évolution d'un système chimique

#### Exercice 7.1 Equation différentielle du premier ordre à coefficient constant

On considère la réaction chimique  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ . Cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 pour le dioxygène. NO est en large excès. (C'est l'exercice type du chapitre. A refaire 3 fois au moins).

- (1) Quelle équation différentielle vérifie  $[\text{O}_2]$  (équation 1)? On appellera  $k$  la constante de vitesse de réaction.
- (2) Quelle est la forme équivalente à cette équation avec les notations des mathématiques (équation 2)?
- (3) Vérifier que la fonction  $f(x) = A \times \exp(-kx)$  est solution de l'équation différentielle (2).
- (4) Quelle est la solution à l'équation (1)? Que vaut la constante d'intégration  $A$ ?
- (5) Tracer qualitativement la courbe  $[\text{O}_2] = f(t)$ .

#### Exercice 7.2 Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

On considère la réaction chimique  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ . Cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 pour le dioxygène. Voir le rappel en fin d'exercice.

- (1) Rappeler la définition du temps de demi-réaction.
- (2) Si NO est en large excès, quel est le réactif limitant?
- (3) Trouver une définition équivalente du temps de demi-réaction pour le réactif limitant.
- (4) D'après l'exercice précédent, la solution de l'équation différentielle vérifiée par  $[\text{O}_2]$  est  $[\text{O}_2](t) = [\text{O}_2]_0 \times \exp(-kt)$ . Montrer que  $t_{1/2} = \ln 2/k$ .
- (5) Le temps de demi-réaction dépend-t-il de la concentration initiale en dioxygène  $[\text{O}_2]_0$ ?

**Rappel :** la fonction réciproque de la fonction exponentielle  $\exp(x)$  est la fonction logarithme népérien  $\ln(x)$ . Ainsi  $\ln(\exp(x)) = x$ . Bien sûr, il faut tenir compte des domaines de définition de chaque fonction. De plus,  $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$  et  $\ln(ab) = \ln a + \ln b$ .

#### Exercice 7.3 Suivi de réaction

A  $t = 0$ , on introduit dans un erlenmeyer une solution d'iodure de potassium (volume  $V_1 = 5.0$  mL, concentration  $C_1 = 5.0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, formule  $\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{I}_{(\text{aq})}^-$ ) et une solution d'eau oxygénée, contenant de l'acide sulfurique (volume  $V_2 = 5.0$  mL, concentration  $C_2 = 2.5 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, formule  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ ).

- (1) Quelle réaction chimique se produit-il?
- (2) Cette réaction est lente. Quel paramètre physique permet de la suivre?
- (3) Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ ?
- (4) Un suivi spectrophotométrique permet de déterminer la concentration en diiode au cours du temps. Tracer la courbe  $c = f(t)$ .

t (min)	2	4	6	8	10	12	14
c (mmol.L <sup>-1</sup> )	0.26	0.51	0.81	0.98	1.15	1.22	1.25

- (5) L'état final du système est-il atteint à la date  $t = 14$  min?
- (6) Déterminer le temps de demi-réaction.

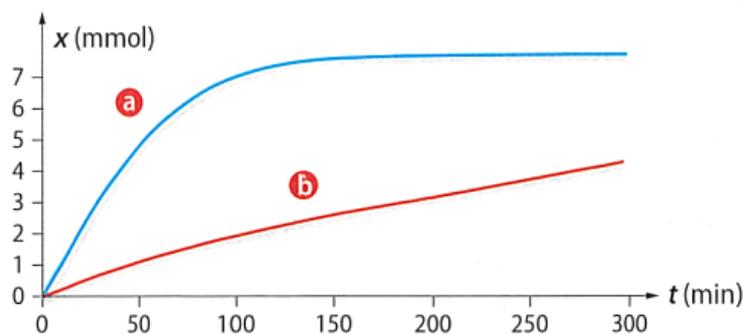
**Données :** Seul le diiode est brun en solution aqueuse. Les couples redox sont :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

#### Exercice 7.4 Corrosion des gouttières

Le zinc des gouttières réagit avec les eaux de pluies acides selon la réaction :



- (1) Quel paramètre physique permet d'en suivre l'évolution temporelle?
- (2) On se propose d'étudier l'état de la division du zinc sur cette cinétique de réaction. On réalise deux expériences : dans la première, le zinc est en poudre et dans la seconde, il est en copeaux. Associer à chaque expérience la courbe représentant son évolution temporelle. Justifier.



### Exercice 7.5 Acide oxalique

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (seule espèce chimique colorée dans cette réaction) réagissent en milieu acide avec l'acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . On mélange une solution acidifiée de permanganate de potassium (volume  $V_1 = 1.00 \text{ mL}$ , concentration  $C_1 = 9.50 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et une solution d'acide oxalique (volume  $V_2 = 1.00 \text{ mL}$ , concentration  $C_2 = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La transformation chimique est lente.

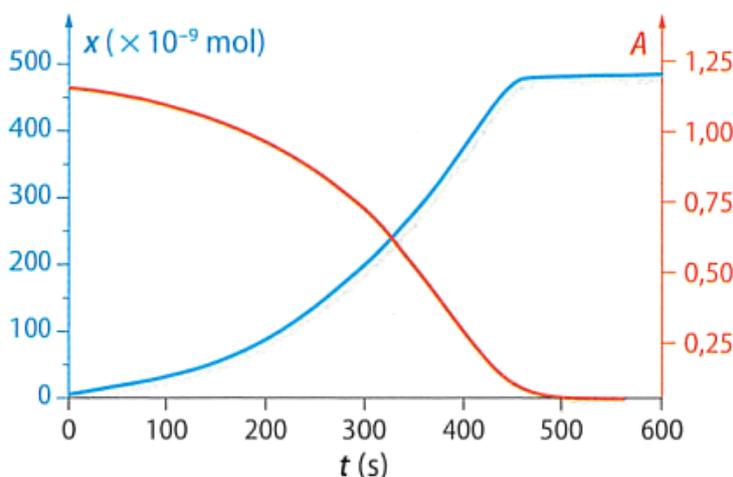
- (1) Ecrire l'équation de la réaction.
- (2) Quel paramètre physique permet de suivre l'évolution de la réaction ?
- (3) Donner la relation entre l'absorbance du milieu  $A$  et une concentration que l'on précisera. Montrer, éventuellement à l'aide d'un tableau d'avancement, comment l'avancement  $x$  de la réaction est reliée à l'absorbance. On donnera la relation littérale (quand on donne une relation littérale, c'est toujours en fonction des données de l'énoncé.).
- (4) En quoi la courbe  $A = f(t)$  permet-elle de déterminer le réactif limitant ?
- (5) Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .
- (6) Déterminer l'état final du système.
- (7) La vitesse de réaction  $v$  (dont les unités sont  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) est donnée par l'expression

$$v(t) = \frac{1}{V_1 + V_2} \frac{dx(t)}{dt}$$

Comment peut-on obtenir qualitativement l'évolution temporelle de la vitesse de réaction. A quel instant, la vitesse de réaction est-elle la plus importante ?

- (8) Justifier l'affirmation suivante : « A température constante, la vitesse volumique de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs. ».
- (9) Est-ce que les conclusions des deux questions précédentes sont compatibles ?
- (10) Quelle pourrait être la raison de la réponse à la question précédente ?

**Données** : les couples rédox sont  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .



### Exercice 7.6 Le luminol au service de la police

L'oxydation du luminol  $C_8H_7N_3O_2$  par l'eau oxygénée conduit à l'émission de lumière bleutée et de diazote  $N_{2(g)}$ . Toutefois cette réaction est très lente. Elle est catalysée par les ions fer III :  $Fe_{(aq)}^{3+}$ .

- (1) Ecrire l'équation de l'oxydation du luminol.
- (2) Quelle grandeur physique permet de suivre l'évolution de la réaction ?

Dans une enceinte fermée, on introduit 1.0 g de luminol et 0.50 mL d'eau oxygénée à  $5.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en présence d'ion fer III. On mesure l'évolution de la pression dans l'enceinte dont le volume est  $V = 2.1 \text{ L}$  et dont la température est de 300 K.

(3) Soit  $n_1$  la quantité d'air initialement présente dans l'enceinte. On note  $P_0$  la pression initiale dans l'enceinte. Relier  $n_1$ ,  $V$ ,  $P_0$  et  $T$ .

(4) Soit  $n_2$  la quantité de diazote  $N_2$  présente dans l'enceinte. Relier la pression  $P$  à  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $V$  et  $T$ .

(5) Quelle est la surpression  $P - P_0$  ?

(6) Déterminer l'avancement maximal  $x_{\max}$  ?

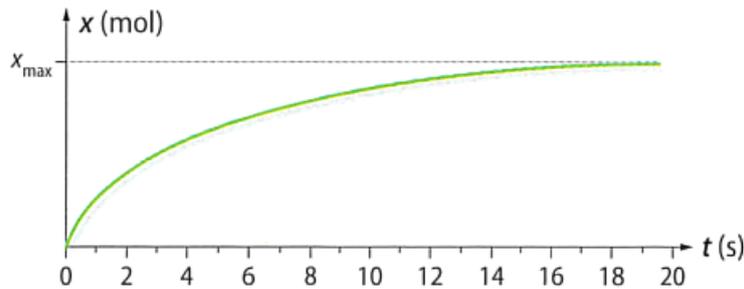
(7) Etablir la relation entre l'avancement  $x$  de la réaction et la surpression.

(8) A l'état final, on mesure une surpression de 1660 Pa. Retrouver la valeur de  $x_{\max}$ .

(9) Déterminer le temps de demi-réaction.

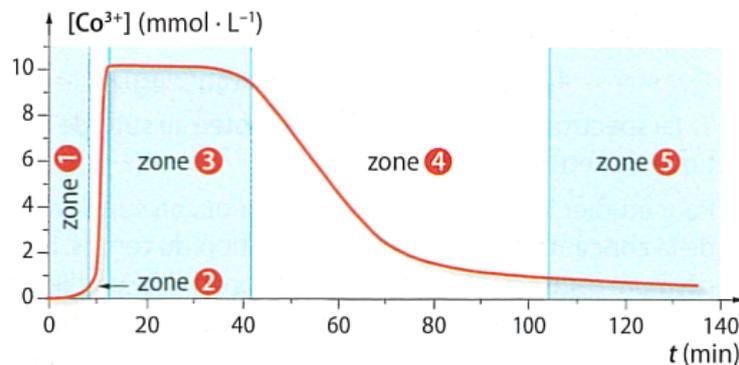
**Données** : les couples redox sont  $H_2O_2/HO^-$  et  $C_8H_7N_3O_2/C_8H_5NO_4^{2-}$ .

Pour un gaz, on peut établir en première approche, la loi des gaz parfaits qui relie sa pression  $P$  (en Pa), le volume occupé  $V$  (en  $m^3$ ), la quantité de gaz  $n$  (en mol) et la température du gaz  $T$  (en degré K) :  $PV = nRT$  où  $R = 8.314 \text{ u.S.I.}$  est la constante des gaz parfaits.



### Exercice 7.7 Oxydation des ions tartrate

L'eau oxygénée  $H_2O_2$  est capable d'oxyder les ions tartare  $C_4H_4O_6^{2-}$  en milieu acide selon une réaction très lente. On peut catalyser cette réaction par les ions cobalt II de formule  $Co^{2+}$ . L'évolution de la concentration en ion cobalt III de formule  $Co^{3+}$  est donnée ci-contre :



(1) Rappeler ce qu'est une réaction très lente.

(2) Quelle est la méthode de suivi temporel la plus adaptée pour suivre l'évolution de  $Co^{3+}$  ?

(3) Dans les zones 2 et 4, la solution a une couleur verdâtre. Quelle est la couleur de la solution dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier et associer à chaque zone son équation chimique.

**Données** : les couples redox sont  $H_2O_2/H_2O$ ,  $CO_2/C_4H_4O_6^{2-}$  et  $Co^{3+}(\text{vert})/Co^{2+}(\text{rose})$ .