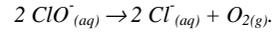


Nom :

Cinétique chimique - Exercice à rendre le 06 novembre 2006

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant des ions hypochlorite ClO^- , chlorure Cl^- et sodium Na^+ .
L'ion hypochlorite appartient au couple ClO^-/Cl^- . Cet ion peut réagir avec l'eau en formant du dioxygène car l'eau appartient au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Cette réaction est à l'origine du vieillissement de l'eau de Javel, c'est une réaction généralement lente qui peut être accélérée par la présence d'autres espèces chimiques (catalyseurs). On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ S.I.}$

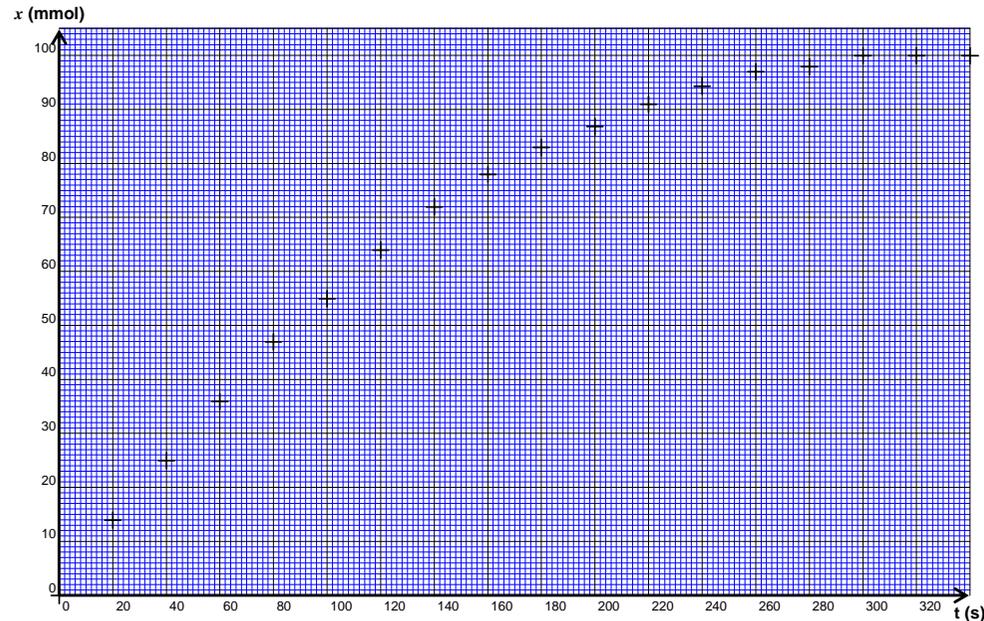
- 1.a. Écrire les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu.
1.b. Montrer que l'équation de la réaction pouvant se produire entre $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est :



2. On dispose d'une solution initiale de volume $V_S = 125 \text{ mL}$ dans laquelle on a $[\text{ClO}^-]_i = 1,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
2.a. Calculer la quantité initiale n_0 d'ions hypochlorites.
2.b. Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système suivant l'équation de la question 1b. Montrer que l'avancement maximal sera $x_{max} = 0,100 \text{ mol}$.

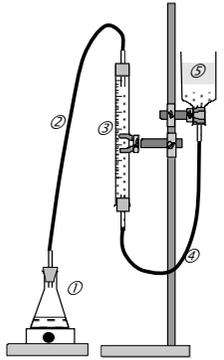
Lors d'un TP des groupes d'élèves étudient la cinétique de cette réaction en présence d'un catalyseur approprié de façon à ce que la durée de la transformation ne soit pas trop longue. Dans tous les cas la date $t = 0$ correspond à l'introduction du catalyseur dans la solution. La concentration initiale et le volume de solution sont toujours ceux indiqués ci-dessus mais les techniques mises en œuvre sont différentes. Le volume de solution est constant au cours de la transformation chimique.

3. Certains élèves utilisent un dispositif non décrit ici qui leur donne l'avancement x en fonction des temps. Ils obtiennent la représentation graphique suivante :



- 3.a. Quel est l'avancement x_{340} atteint à la date $t = 340 \text{ s}$? La transformation est-elle terminée à cette date ?
3.b. Quelle est la valeur du temps de demi-réaction ? Faire apparaître la construction graphique.
3.c. De façon qualitative, que pouvez-vous dire de la vitesse de réaction aux dates $t = 100 \text{ s}$ et $t = 200 \text{ s}$? Faire apparaître les constructions graphiques sur la courbe.
3.d. Calculer la valeur de la vitesse de réaction à la date $t = 100 \text{ s}$.

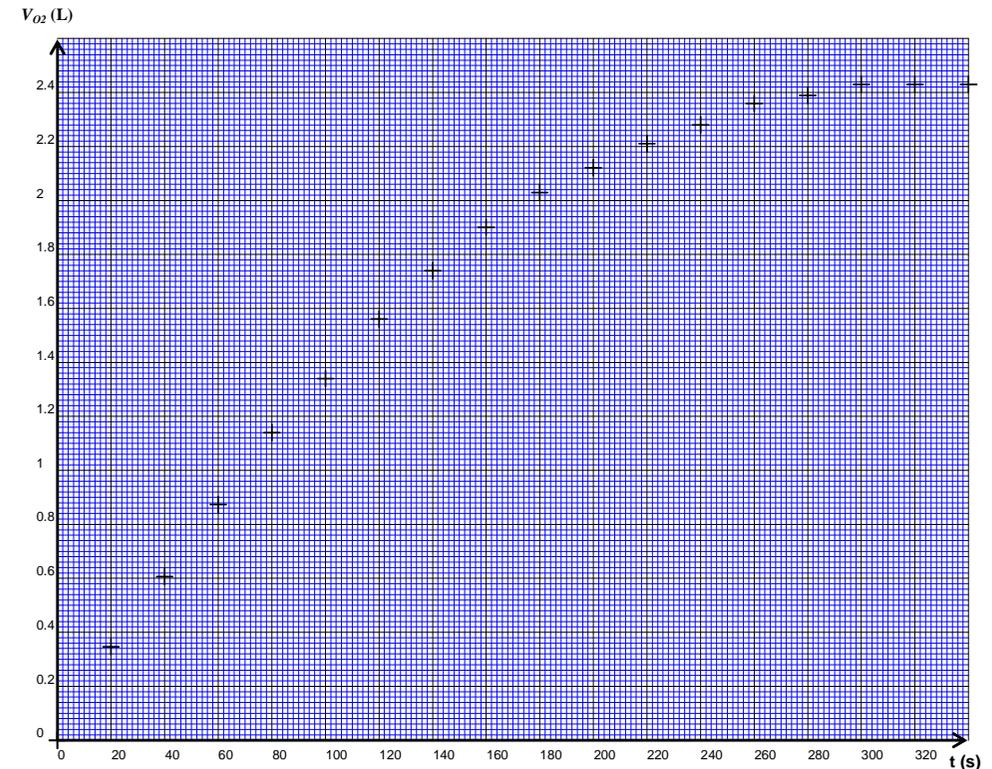
4. D'autres élèves utilisent un dispositif qui leur permet de mesurer le volume V_{O_2} de dioxygène gazeux dégagé en fonction du temps. Ce dispositif est constitué d'un récipient de volume fixe ① relié par un tuyau souple ② au haut d'un tube gradué vertical ③ contenant un liquide dans lequel le dioxygène est insoluble. Le bas de ce tube est relié par un autre tuyau souple ④ à un vase d'expansion ⑤. Lors de la réaction, le dioxygène dégagé est recueilli dans le haut du tube vertical, cela chasse le liquide du tube dans le vase d'expansion. Les élèves déplacent le vase d'expansion au fur et à mesure de la descente du liquide de façon à ce que la pression du dioxygène à l'intérieur du tube soit toujours égale à la pression atmosphérique.



La pression atmosphérique le jour de l'expérience est $P = 1,019 \times 10^5 \text{ Pa}$ et la température est $T = 298 \text{ K}$.
Les gaz seront considérés parfaits.

- 4.a. Montrer que dans les conditions de l'expérience le volume molaire des gaz est $V_m = 24,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4.b. Calculer le volume maximal $V_{\text{O}_2 \text{ max}}$ de dioxygène pouvant être dégagé.

Ces élèves ont obtenu la représentation graphique suivante :



- 4.c. Quel est le volume $V_{\text{O}_2 340}$ de dioxygène dégagé à la date $t = 340 \text{ s}$? La transformation est-elle terminée à cette date ?
4.d. Quelle sera la valeur du volume $V_{\text{O}_2 1/2}$ dégagé au bout du temps de demi-réaction ? Quelle est la valeur du temps de demi-réaction ? Faire apparaître la construction graphique sur la courbe.
4.e. Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de V_{O_2} et V_m .
4.f. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de V_S , V_{O_2} et V_m .
4.g. Calculer la valeur de la vitesse de réaction à la date $t = 100 \text{ s}$. Faire apparaître la construction graphique nécessaire sur la courbe.

5. D'autres élèves étudient cette réaction dans un récipient fermé. Ils utilisent un dispositif qui leur donne la pression P des gaz en fonction du temps. A la date zéro cette pression n'est pas nulle car il y a de l'air dans le récipient. On note n_0 la quantité de matière de gaz (air) à la date $t = 0$ et on note V_{gaz} le volume de ce gaz.

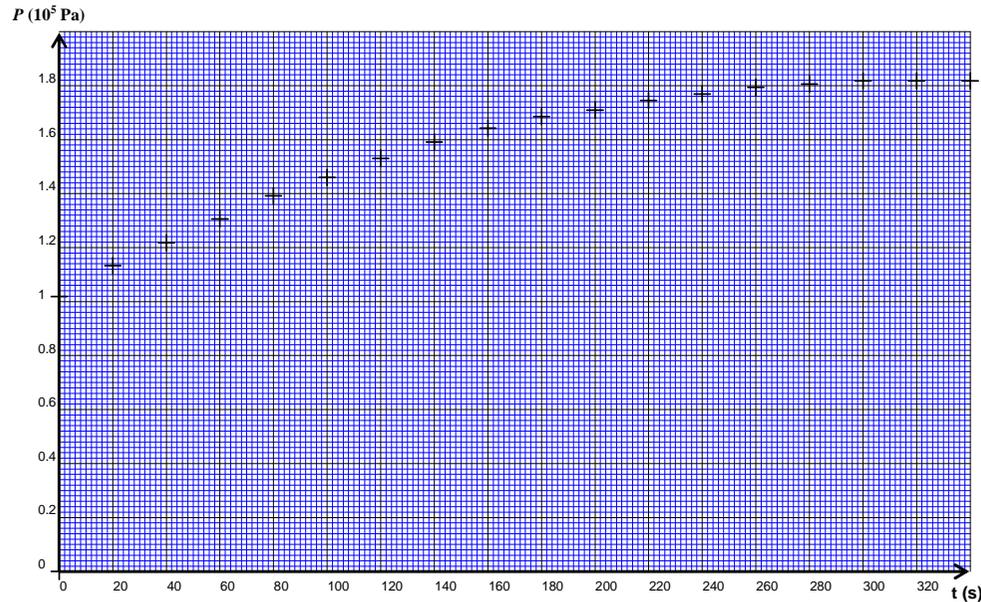
Pour éviter des erreurs, le professeur fait remarquer à ces élèves que :

- Le volume V_{gaz} est constant car le récipient est fermé. Sa valeur est $V_{\text{gaz}} = 3,10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.
- La quantité totale de gaz dans le récipient augmente lorsque le dioxygène est dégagé. Elle est égale à $n_0 + n_{\text{O}_2}$ dégagé.

La pression atmosphérique le jour de l'expérience est $P = 1,019 \times 10^5 \text{ Pa}$ et la température est $T = 298 \text{ K}$. Les gaz seront considérés parfaits.

- 5.a. Établir l'expression de la quantité totale n de gaz contenu dans le récipient en fonction de n_0 et x .
 5.b. Établir l'expression de la pression initiale P_0 en fonction de n_0 , V_{gaz} , R et T .
 5.c. Montrer que la pression P des gaz dans le récipient est $P = P_0 + \frac{x \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$.
 5.d. Calculer la pression maximale P_{max} pouvant être atteinte dans le récipient.

Ces élèves ont obtenu la représentation graphique suivante :

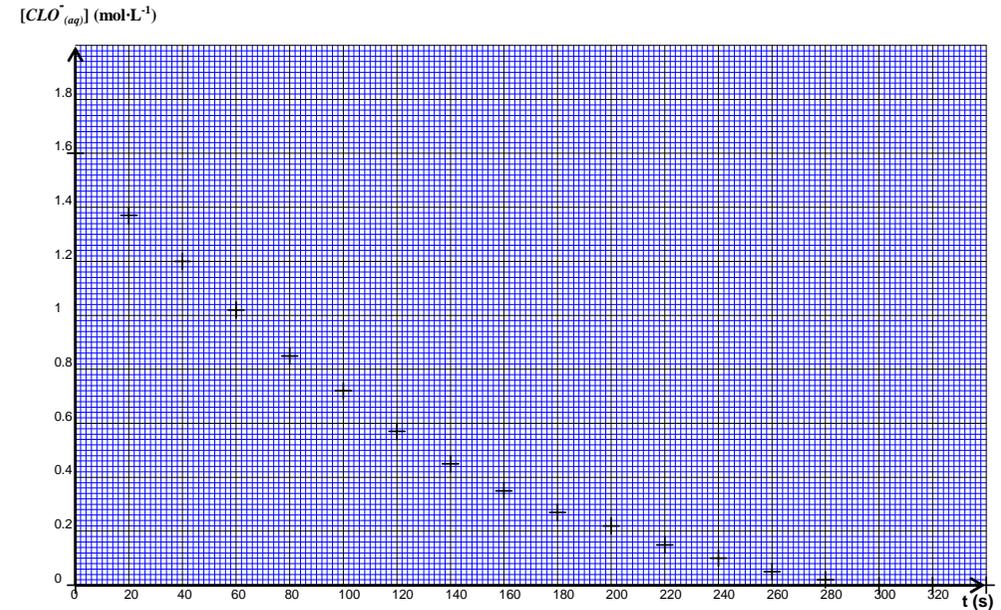


- 5.e. Quelle est la pression P_{340} à la date $t = 340 \text{ s}$? La transformation est-elle terminée à cette date ?
 5.f. Quelle sera la valeur de la pression $P_{t/2}$ au bout du temps de demi-réaction ? Quelle est la valeur du temps de demi réaction ? Faire apparaître la construction graphique sur la courbe.
 5.h. Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de P , P_0 , V_{gaz} , R et T .
 5.i. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de V_S , P , V_{gaz} , R et T .
 5.j. Calculer la valeur de la vitesse de réaction à la date $t = 100 \text{ s}$. Faire apparaître la construction graphique nécessaire sur la courbe.

6. Les derniers élèves utilisent un système non décrit ici qui leur donne la concentration des ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution.

- 6.a. Établir l'expression de $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]$ en fonction de $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]_i$, V_S et x .
 6.b. Calculer la concentration atteinte si $x = x_{\text{max}}$.

Ces élèves ont obtenu la représentation graphique suivante :



- 6.c. Quelle est la concentration $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]_{340}$ en $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ à la date $t = 340 \text{ s}$? La transformation est-elle terminée à cette date ?
 6.d. Quelle sera la valeur de la concentration $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]_{t/2}$ en $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ au bout du temps de demi-réaction ? Quelle est la valeur du temps de demi réaction ? Faire apparaître la construction graphique sur la courbe.
 6.e. Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]$, $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]_i$ et V_S .
 6.f. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de $[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]$.
 6.g. Calculer la valeur de la vitesse de réaction à la date $t = 100 \text{ s}$. Faire apparaître la construction graphique nécessaire sur la courbe.

7. Comparer les valeurs obtenues pour $t_{1/2}$ et pour la vitesse à la date $t = 100 \text{ s}$. Conclure.