

## Correction DS cinétique

### Partie 1 :

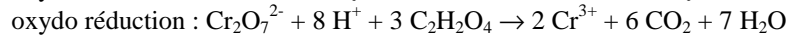
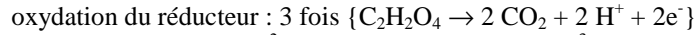
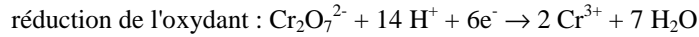
1. Masse d'acide oxalique :

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$m = M \cdot n = M \cdot C \cdot V = 126 \cdot 60 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,76 \text{ g}}$$

Mode opératoire : fiole jaugée de 100 mL – on verse la masse m dans la fiole – on ajoute un peu d'eau distillée – on mélange jusqu'à dissolution du solide – on complète jusqu'au trait de jauge.

2. Demi équations électroniques :



3. La trempe permet de stopper la réaction aux instant considérés (car la température est un facteur cinétique).

4. Tableau d'avancement

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$				
état initial	$n_2$		$n_1$		
état intermédiaire	$n_2 - x$		$n_1 - 3x$	$2x$	$6x$
état final	$n_2 - x_{\text{max}}$		$n_1 - 3x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	$6x_{\text{max}}$

5. Relation entre vitesse volumique et  $[\text{Cr}^{3+}]$

$$v = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \frac{dx}{dt} \text{ et } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2x}{V_{\text{tot}}} \text{ donc : } x = \frac{1}{2} [\text{Cr}^{3+}] \cdot V_{\text{tot}}, \text{ avec } V_{\text{tot}} = 2V_0 : \text{ volume total du mélange, d'où :}$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

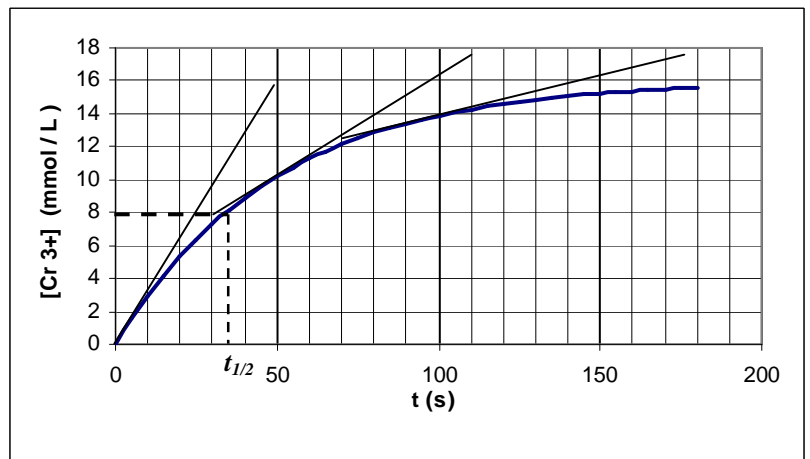
6. Détermination graphique de la vitesse :

$\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$  correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point considéré. D'où :

$$v(0) = \frac{1}{2} \cdot \frac{16}{50} = 0,16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v(50) = \frac{1}{2} \cdot \frac{8}{60} = 0,067 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v(100) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{40} = 0,025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



7. Plus la réaction avance plus la quantité de réactifs diminue, or la concentration des réactifs est un facteur cinétique, donc la vitesse diminue.

8. Quantités de matière des réactifs

$$n_1 = C_1 V_0 = 60 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$n_2 = C_2 V_0 = 16 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

9. Réactif limitant

si  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est le RL alors :  $x_{\max} = n_2 = 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

si  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  est le RL alors :  $x_{\max} = n_1 / 3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La plus petite valeur est la première, donc : **RL =  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$**  et  $x_{\max} = 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

10. Concentration finale en ion  $\text{Cr}^{3+}$  :

$$[\text{Cr}^{3+}]_f = \frac{2x_{\max}}{V_{\text{tot}}} = \frac{2x_{\max}}{2V_0} = \frac{x_{\max}}{V_0} = \frac{0,80 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Cette valeur est en accord avec la courbe puisque l'asymptote semble être  $16 \text{ mmol.L}^{-1}$

11. Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal (dans le cas d'une réaction totale). Cela correspond donc à la moitié de la concentration finale en  $\text{Cr}^{3+}$ , soit  $[\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = 8,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

Graphiquement on lit :  $t_{1/2} \approx 32 \text{ s}$

12. Si la température du milieu réactionnel augmente, la vitesse sera plus élevée. Donc le temps de demi-réaction sera plus faible mais la limite atteinte par la courbe sera la même car les réactifs ont été mélangés dans les mêmes proportions.

**Partie 2 :**

1. L'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  étant la seule espèce colorée dans le mélange, on peut suivre l'évolution de la vitesse de réaction en mesurant l'absorbance des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  pour en déduire leur concentration afin de déterminer la vitesse volumique de réaction.
2. D'après la courbe 1, on constate que le maximum d'absorption se situe à  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , Donc les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ont la couleur complémentaire de celle correspondant à cette longueur d'onde, soit **jaune-orangé**.
3. L'étude spectrophotométrique doit se faire au maximum d'absorption donc pour  $\lambda = 450 \text{ nm}$
4. La courbe n°2 montre qu'il y a proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration des ions dichromate en solution. Elle permet de connaître la concentration en ions dichromate d'une solution connaissant l'absorbance. C'est la loi de Beer-Lambert.
5. La courbe n°2 nous permet d'en déduire que  $A = 0,8/6 \cdot 10^{-3} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2/15 \cdot 10^{-3} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx 133 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

6. D'après le tableau d'avancement, on a :  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{n_2 - x}{2V_0}$

7. D'où la relation avec la vitesse volumique :

On a :  $x = n_2 - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * 2V_0$

D'où :  $v = \frac{1}{2V_0} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2V_0} \frac{d}{dt} (n_2 - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * 2V_0) = - \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt}$

8. Relation avec l'absorbance :

D'après la relation de la question 5), on a :  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-3} A$ , donc :  $v = -7,5 \cdot 10^{-3} \times \frac{dA}{dt}$

9. Vitesses de réactions :

$$v(0) = -7,5 \cdot 10^{-3} * (-1/45) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(50) = -7,5 \cdot 10^{-3} * (-0,8/100) = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(100) = -7,5 \cdot 10^{-3} * (-0,4/130) = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les résultats sont quasi identiques à ceux trouvés à la partie 1