

On a donc : $n_1 = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$;

- $[\text{HClO}^-] = \frac{n_1}{V} = 4,12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la solution S_0 ;
- $[\text{HClO}^-] = 4,12 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la solution S_1 .

e. $x(4 \text{ min}) = \frac{(1\,064 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$
 $x(4 \text{ min}) = 4,91 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 et $x(5 \text{ min}) = \frac{(1\,070 \times 10^2 - 1\,020 \times 10^2) \times 275 \times 10^{-6}}{8,314 \times 296}$
 $x(5 \text{ min}) = 5,59 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 Le temps de demi-réaction est la date à laquelle
 $x = \frac{x_f}{2} = 5,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$, qui est proche de la
 moyenne des deux valeurs précédentes. On peut
 donc estimer que $t_{1/2} \approx 4,5 \text{ min}$.

50 a. Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'absorbance est égale à $\frac{A_0}{2} = \frac{1,78}{2} = 0,89$.
 On lit graphiquement $t_{1/2} = 220 \text{ s}$.

b. $v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)} = -\frac{d([\text{MnO}_4^-])}{dt} = -\frac{1}{2\,200} \frac{dA}{dt}$
 c. On trace les tangentes à la courbe aux trois points et on calcule leurs coefficients directeurs :

$v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(0) = -\frac{1}{2\,200} \times \frac{1,6 - 1,78}{350 - 0} = 2,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = -\frac{1}{2\,200} \times \frac{0 - 2,0}{275 - 150}$
 $v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = 7,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(300 \text{ s}) \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 d. La vitesse augmente jusqu'à la date 230 s, puis diminue et tend vers 0.
 e. Le catalyseur est produit par la réaction elle-même.
 f. L'autre est la concentration des réactifs.
 g. À l'instant initial, il n'y a pas de Mn^{2+} produit, il n'y a donc pas de catalyseur et la réaction a une vitesse volumique de disparition du permanganate très petite, jusqu'à environ 100 s. Entre 100 s et 230 s, il y a encore des concentrations fortes en réactif, et la concentration en catalyseur devient importante, la réaction s'accélère, la vitesse volumique de disparition du permanganate augmente fortement. Après 230 s, la quantité de réactifs devient très petite, et la vitesse volumique de disparition du permanganate diminue jusqu'à devenir nulle lorsqu'il y a disparition complète des réactifs.

51 Il suffit de tracer $\frac{1}{c}$ en fonction de t et de vérifier que c'est une droite.

52 1. a. $\text{K}_{(s)}$ est présent à l'instant initial et régénéré à l'instant final. C'est le catalyseur.
 b. Les réactifs et produits A, B et AB sont à l'état aqueux, en solution liquide et K à l'état solide, donc dans un état différent.
 2. a. $V = \pi \times 0,015^2 \times 0,015 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ et
 $10V' = 10 \times \frac{4}{3} \pi (6,325 \times 10^{-3})^3 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3$.
 b. $S = 2\pi \times 0,015 \times 0,015 = 1,41 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ et
 $10S' = 10 \times 4 \times \pi \times (6,325 \times 10^{-3})^2 = 5,03 \times 10^3 \text{ m}^2$.
 La surface de contact entre la solution et le catalyseur est donc plus grande avec les billes qu'avec le cylindre, la réaction est donc plus rapide, le temps de demi-réaction est donc plus petit.

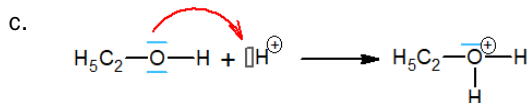
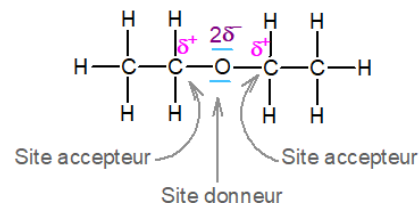
3. On peut estimer que le cylindre est de rayon $r = 1,5 \text{ cm}$, de hauteur $H = 10 \text{ cm}$, et qu'il est constitué d'environ 150 petits tubes de rayon $r' = 1,5 \text{ mm}$ et de hauteur $H = 10 \text{ cm}$. La surface d'un cylindre unique vaudrait $S = 2\pi rH \approx 10^{-3} \text{ m}^2$, alors que celle des 150 petits tubes vaut :

$S' = 150 \times 2\pi r'H = 0,14 \text{ m}^2$. On a donc $\frac{S'}{S} = 140$, la réaction est donc plus rapide, à dimensions extérieures identiques. On peut donc espérer avoir une réaction presque totale au bout du conduit présenté. La **division** du catalyseur est un facteur cinétique.

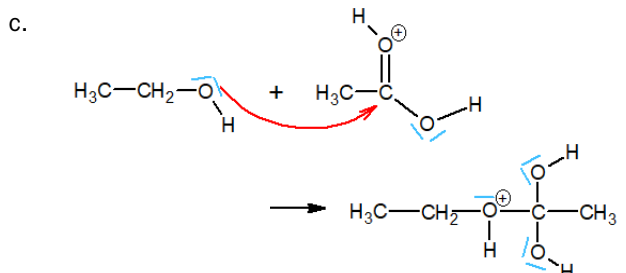
53 a. En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient :
 $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{OH} + \text{Cl}^-$
 Le produit $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ est un alcool.
 b. Le composé $(\text{CH}_3)_3^+$ est créé à l'étape 1 et détruit à l'étape 2 : c'est un intermédiaire réactionnel (c'est un carbocation).

54 a. Un catalyseur est présent en début et en fin de réaction, c'est le cas de H^+ qui réagit à l'étape 1 et est régénéré à l'étape 3.
 Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ et de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$.

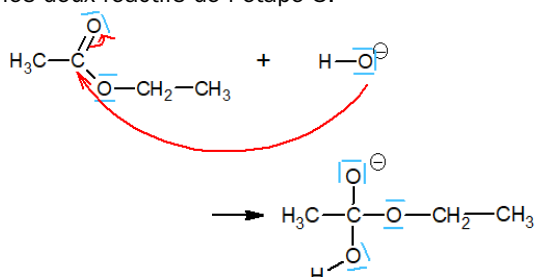
En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient :
 $2 \text{ C}_2\text{H}_5-\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 b. La différence des électronégativités est :
 $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{C}} = 3,4 - 2,6 = 0,8 > 0,4$
 donc l'atome d'oxygène porte une charge partielle négative et les deux atomes de carbone qui l'entourent, des charges partielles positives.



55 a. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle négative, ou un de ses doublets non liants.
 b. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle positive et l'atome de carbone.



56 a. Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas du produit de l'étape 1 qui est aussi le réactif de l'étape 2 et des deux produits de l'étape 2 qui sont aussi les deux réactifs de l'étape 3.

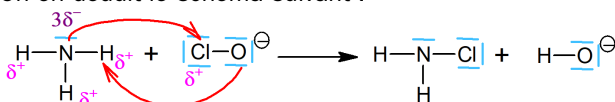


c. Quand la concentration de l'ester diminue, les rencontres avec les ions hydroxydes sont plus rares dans une durée donnée, donc le nombre de « chocs efficaces » diminue, et la vitesse volumique de disparition de l'ester diminue.

57 Au sein de la molécule d'ammoniac, la différence d'électronégativité vaut $\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}} = 3,0 - 2,2 = 0,8 > 0,4$ donc l'atome d'azote porte une charge partielle négative : c'est un site donneur de doublet d'électrons. Et les atomes d'hydrogène portent des charges partielles positives : ce sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

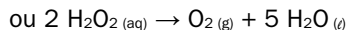
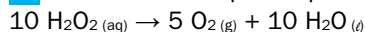
Dans l'ion ClO^- , la charge électrique est portée par l'atome d'oxygène : c'est donc un site donneur de doublet d'électrons. La différence d'électronégativité entre les deux atomes vaut $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Cl}} = 3,4 - 3,2 = 0,2$. Cette valeur est inférieure à 0,4, on peut toutefois considérer, exceptionnellement, que la liaison est faiblement polarisée et que l'atome de chlore porte une charge partielle positive, c'est donc un site accepteur de doublet d'électrons.

On en déduit le schéma suivant :



Exercice 58 corrigé à l'adresse hatier-clic.fr/pct140

59 1. La réaction a pour équation :



2. Les quantités initiales de réactifs valent :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_1 V_1 = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{HIO}_3} = \frac{0,70}{1,0 + 126,9 + 3 \times 16,0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

On construit le tableau d'avancement pour la réaction (1) qui est celle qui forme le diiode :

Av.	Quantité de matière...	...de H_2O_2	...de HIO_3	...de O_2	...de I_2	...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	$9,0 \times 10^{-2}$ mol	$4,0 \times 10^{-3}$ mol	0	0	excès
x	...en cours de réaction	$9,0 \times 10^{-2} - 5x$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x$	5x	x	excès
$x_f = x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol	...présente à l'état final	$9,0 \times 10^{-2} - 5x_{\text{max}}$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max}}$	$5x_{\text{max}}$	x_{max}	excès

L'avancement maximal est déterminé en résolvant les deux équations.

$$9,0 \times 10^{-2} - 5x = 0 \text{ si } x = \frac{9,0 \times 10^{-2}}{5} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$4,0 \times 10^{-3} - 2x = 0 \text{ si } x = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On prend la valeur minimale soit :

$$x_f = x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit la concentration maximale de diiode :

$$[\text{I}_2]_{\text{max}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3.1. On compte 10 oscillations sur une durée égale à

$$250 \text{ s donc } T = \frac{250}{10} = 25,0 \text{ s.}$$

3.2. On lit sur le graphique $A_{\text{max}} = 1,8$

$$\text{donc } [\text{I}_2]_{\text{max}} = 1,8 \times \frac{2,5}{1,03} = 4,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.3. On remarque que cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue à la question 2. La réaction (2) débute donc bien avant que la (1) ne soit achevée, et elle détruit le diiode qui a été formé, en formant du HIO_3 , qui réagit à son tour avec l'eau oxygénée, et ainsi de suite.

3.4. L'eau oxygénée se décompose en eau et en dioxygène d'après le résultat de la question 1, donc les oscillations cesseront lorsque toute l'eau oxygénée aura réagi.

60 1. On construit le tableau d'avancement :

		$\text{R}-\text{Cl}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{R}-\text{OH}(\text{l}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$				
Av.	Quantité de matière...	...de R-Cl	...de H_2O	...de R-OH	...de H^+	...de Cl^-
0	...apportée à l'état initial	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	excès	0	0	0
x	...en cours de réaction	$1,8 \times 10^{-3} - x$	excès	x	x	x
$x_f = x_{\text{max}} = 1,8 \times 10^{-3}$ mol	...présente à l'état final	0	excès	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	$1,8 \times 10^{-3}$ mol	$1,8 \times 10^{-3}$ mol

2. On a $\sigma = \lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = \frac{x}{V}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$.

3. En fin de réaction, $\sigma_{\infty} = \frac{n_0}{V}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$. En divisant

ces deux expressions, $\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{x}{n_0}$ donc $x = n_0 \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}}$.

4. D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{RCl}] = \frac{n_0 - x}{V} = \frac{n_0}{V} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \right)$$

5. On relève les valeurs de σ à différentes dates à partir du graphique fourni et on calcule la valeur de $[\text{RCl}]$:

t (en min)	0	5	10	15	20	25
σ (en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0	4	6	7	8	8,4
$[\text{RCl}]$ (en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	18	9,4	5,1	3	0,9	0

6. On trace la courbe et on cherche la date à laquelle

$$[\text{RCl}] = \frac{[\text{RCl}]_0}{2} = 9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On lit graphiquement $t_{1/2} = 5,5$ min.

61 1.1. L'hypothèse $n_1 < 5n_2$ donne que l'eau oxygénée est le réactif limitant.

		$5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 10\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{CO}_2(\text{g})$				
Av.	Quantité de matière...	...de H_2O_2	...de H^+	...de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$...de H_2O	...de CO_2
0	...apportée à l'état initial	n_1	excès	n_2	excès	0
x	...en cours de réaction	$n_1 - 5x$	excès	$n_2 - x$	excès	4x
$x_f = \frac{x_{\text{max}}}{5} = \frac{n_1}{5}$...présente à l'état final	0	excès	$n_2 - \frac{n_1}{5}$	excès	$\frac{4n_1}{5}$