

## Corrigé de l'exercice N° 13 p 75 - 76

### A. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique.

1. On peut effectuer un suivi cinétique par différentes techniques non destructives (qui n'affectent pas le milieu réactionnel): **pressiométrie, conductance ou conductivité...**

2.a) A est proportionnelle à c, donc  $A = k \times c$  soit  $k = \frac{A}{c} = \frac{1,70}{5,0 \times 10^{-3}} = 3,4 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.b) Le mélange réactionnel absorbe de la lumière à cause de la présence du diode. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en diode notée c.

On a donc  $c = \frac{A}{k}$  or  $n_{I_2}(t) = c \times V_{\text{total}}$  avec  $V_{\text{total}} = V_1 + V_2$  on retrouve bien  $n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$

2.c) Pour  $t = 90 \text{ min}$ , on lit dans le tableau  $A = 0,79$

$$n_{I_2}(90) = \frac{0,79}{3,4 \times 10^2} (10 + 10) \times 10^{-3} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$3.a) v = \frac{1}{V_s} \frac{dx}{dt}$$

Le terme  $\frac{dx}{dt}$  est égal au **coefficient directeur de la**

**tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date t.**

Donc la **vitesse est proportionnelle à ce coefficient directeur**. On constate que ce coefficient diminue au cours du temps, donc **v diminue**.

**Pour  $t > 80 \text{ min}$ , la tangente est horizontale, donc  $v = 0$ . La transformation est terminée.**

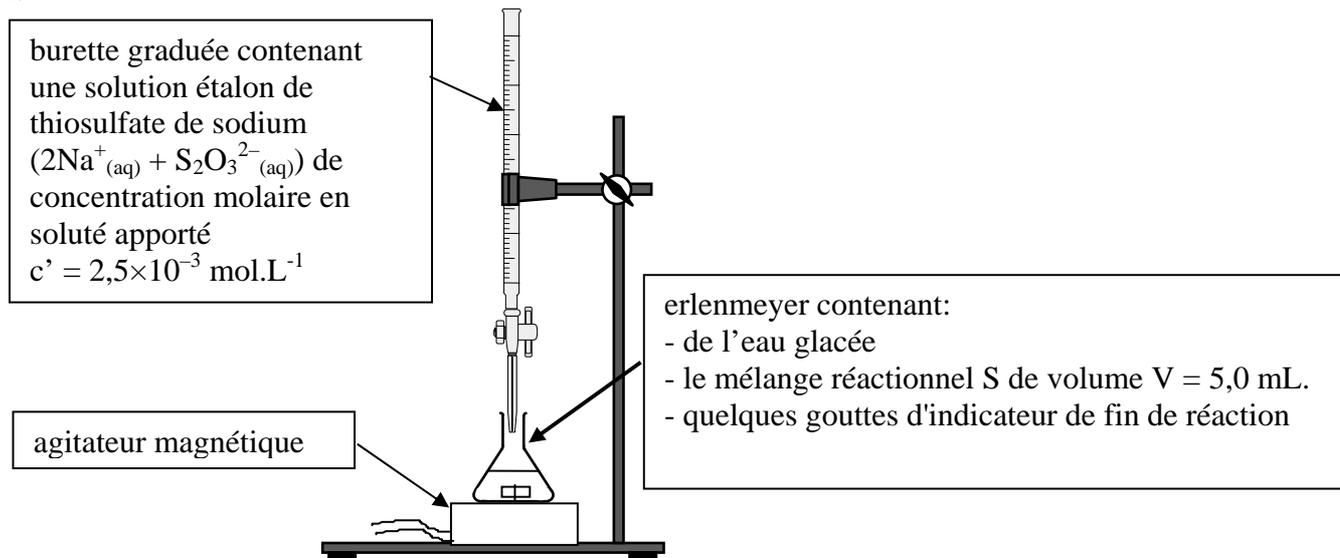
Au fur et à mesure, les **réactifs sont consommés et donc leurs concentrations diminuent**. Ceci explique la baisse de la vitesse de réaction au cours du temps.

Pour  $t > 80 \text{ min}$ , le réactif limitant est totalement consommé, la transformation n'évolue plus.

3.b) Il faudrait **augmenter la température** pour obtenir plus rapidement l'état final.

### B. Titration du diode formé après 90 minutes de réaction.

4.



5. A l'équivalence les réactifs titrants et titrés sont totalement consommés, ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.

6.a) On peut s'aider d'un tableau d'avancement

Relation stœchiométrique		$I_{2(aq)} + 2S_2O_8^{2-(aq)} = 2I_{(aq)} + S_4O_6^{2-(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$n_{I_2} (5\text{mL})$	$n_2 = c' \times V'_E$	0	0
Au cours de la transformation	$x$	$n_{I_2} - x$	$n_2 - 2x$ $c' \times V'_E - 2x$	$2x$	$x$
A l'équivalence	$x_{Eq}$	$n_{I_2} - x_{Eq} = 0$	$c' \times V'_E - 2x_{Eq} = 0$	$2x_{Eq}$	$x_{Eq}$

D'après le tableau, on a  $c' \times V'_E - 2x_{Eq} = 0$  soit  $x_{Eq} = \frac{c' \times V'_E}{2}$

et  $n_{I_2} - x_{Eq} = 0$  soit  $n_{I_2} (5\text{mL}) = x_{Eq}$  donc  $n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{c' \times V'_E}{2}$

Le mélange réactionnel a un volume  $V_{tot} = V_1 + V_2 = 20,0 \text{ mL}$ , donc  $n_{I_2} (90) = 4 \times n_{I_2} (5\text{mL})$

soit  $n_{I_2} (90) = 2c' \times V'_E$ .

On pouvait utiliser directement la notion de proportions stœchiométriques entre le réactif titrant et le réactif

titré :  $\frac{n_{I_2} (5,0\text{mL})}{1} = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{2}$  soit  $n_{I_2} (5,0\text{mL}) = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{2} = \frac{c' \times V'_E}{2}$

Comme le volume du mélange est  $V_{tot} = 20,0 \text{ mL}$  alors  $n_{I_2} (90) = 4 \times n_{I_2} (5\text{mL})$  soit  $n_{I_2} (90) = 2c' \times V'_E$

6.b)  $n_{I_2} (90) = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3} \times 9,2 \cdot 10^{-3} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

### C. Étude théorique et bilan comparatif.

7.

Relation stœchiométrique		$2I_{(aq)} + S_2O_8^{2-(aq)} = I_2(aq) + 2SO_4^{2-(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$c_1 \times V_1$	$c_2 \times V_2$	0	0
Au cours de la transformation	$x$	$c_1 \times V_1 - 2x$	$c_2 \times V_2 - x$	$x$	$2x$
État final attendu	$x_{max}$	$c_1 \times V_1 - 2x_{max}$	$c_2 \times V_2 - x_{max}$	$x_{max}$	$2x_{max}$

Si  $I^-$  est le réactif limitant alors  $c_1 \times V_1 - 2x_{max} = 0$

$$\text{soit } x_{max} = \frac{c_1 \times V_1}{2} = \frac{5,0 \times 10^{-1} \times 10,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si  $S_2O_8^{2-(aq)}$  est le réactif limitant alors  $c_2 \times V_2 - x_{max} = 0$

$$\text{soit } x_{max} = c_2 \times V_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc de  $S_2O_8^{2-(aq)}$  et  $x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

D'après le tableau  $n_{I_2} = x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$  (quantité maximale de diiode)

8. Dans la question 2.c), la spectrophotométrie nous a permis de trouver  $n_{I_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Dans la question 6.b), le titrage nous a conduit à la même valeur.

En théorie, si la transformation est totale, on aurait pu obtenir  $n_{I_2} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

On peut calculer l'écart relatif entre ces deux valeurs:  $\frac{|n_{exp}(I_2) - n_{th}(I_2)|}{n_{th}(I_2)} = \frac{|4,6 - 5,0|}{5,0} = 0,080 = 8 \%$ .

Deux hypothèses sont possibles:

- soit à  $t = 90 \text{ min}$ , la transformation lente n'était pas terminée.

- soit la transformation totale a eu le temps de se terminer mais des erreurs expérimentales lors du titrage (erreur sur la détermination de  $V'_E$ ) ou lors du suivi spectrophotométrique ont été commises.