

Devoir Surveillé n° 1

le jeudi 13 octobre 2016



Durée du devoir : 2 heures

Barème sur 28 points

CORRIGE

Exercice 1 **8 Pt**

EXPÉRIENCE DE LA PLUIE D'OR

On mélange un volume $V_A = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_B = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_B = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité jaune d'iodure de plomb de formule $\text{PbI}_{2(s)}$ et de masse molaire est $M = 461,0 \text{ g.mol}^{-1}$. On filtre le mélange obtenu sur Büchner et on récupère le précipité. Après rinçage et séchage, on détermine sa masse : $m = 0,41 \text{ g}$.

L'équation de la réaction de précipitation est :



- 1) Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

1 Pt Exprimons la constante en utilisant la relation de Guldberg et Waage :

$$K^\circ = \frac{a(\text{PbI}_{2(s)})_{\text{éq}}}{a(\text{Pb}^{2+})_{\text{éq}} a^2(\text{I}^{-})_{\text{éq}}}$$

L'activité des solides seuls dans leur phase vaut 1

Celle des espèces en solution aqueuse est égale à $[A]/c^\circ$, ce qui donne ici :

$$K^\circ = \frac{1 \cdot c^{\circ 3}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^{-}]_{\text{éq}}^2}$$

- 2) Exprimer, puis calculer les quantités de matière d'ions plomb et d'ions iodure dans l'état initial, juste après le mélange. Que peut-on dire de ce mélange ?

0,5 Pt La quantité de matière n est égal à : CV d'où :

$$n(\text{Pb}^{2+}) = C_A \cdot V_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^{-}) = C_B \cdot V_B = 4,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

0,5 Pt On peut constater que les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques.

- 3) Déterminer l'avancement final (avancement à l'équilibre), qui sera noté ξ_f .

1,5 Pt Complétons un tableau d'avancement :

	Pb^{2+}	$+ 2 \text{I}^-$	$= \text{PbI}_{2(s)}$
t = 0	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0
t quelconque	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \xi$	ξ
t_{final} = t_{équilibre}	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi_f$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \xi_f$	ξ_f

Il se forme donc ξ_f mol de solide $\text{PbI}_{2(s)}$.

1 Pt Comme la masse obtenue est 0,41 g et que la masse molaire de $\text{PbI}_{2(s)}$ est 461 g.mol⁻¹, alors on en déduit que :

$$\xi_f = \frac{0,41}{461} \text{ mol}$$

$$\xi_f = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On définit le taux d'avancement de la réaction τ comme étant le rapport entre l'avancement final ξ_f et l'avancement maximal $\xi_{\max}$ de la réaction, avancement de la réaction si celle-ci était totale.

- 4) Déterminer la valeur du taux d'avancement τ de la réaction dans les conditions de l'expérience. La transformation est-elle totale ?

0,5 Pt L'avancement maximal est celui qui correspondrait à la disparition du réactif limitant. Or, les deux réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. Ils sont donc tous les deux limitant, et disparaîtront en même temps. L'avancement maximal $\xi_{\max}$ sera alors égal à $\xi_{\max}$ tel que :

$$\xi_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement de la réaction vaut donc :

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} = \frac{8,9 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{1 Pt } \tau = 0,89$$

0,5 Pt La transformation n'est donc pas totale.

- 5) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° associée à la réaction de précipitation écrite au début.

Nous pouvons calculer les concentrations à partir du tableau d'avancement décrivant l'état final.

Le volume total de la solution est $50 \cdot 10^{-3} + 50 \cdot 10^{-3} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

	Pb^{2+}	$+ 2 \text{I}^-$	$= \text{PbI}_{2(s)}$
t = 0	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0
t quelconque	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \xi$	ξ
t_{final} = t_{équilibre}	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi_f$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \xi_f$	ξ_f

$$n(\text{Pb}^{2+})_{\text{éq}} = C_A \cdot V_A - \xi_f = 1,0 \cdot 10^{-3} - 8,9 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^-)_{\text{éq}} = C_B \cdot V_B - 2\xi_f = 2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \times 8,9 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

D'où :

$$0,5 \text{ Pt } [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,1 \cdot 10^{-4} / 100 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$0,5 \text{ Pt } [\text{I}^-]_{\text{éq}} = 2,2 \cdot 10^{-4} / 100 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Reprenons l'expression de K° :

$$K^\circ = \frac{1 \cdot c^{\circ 3}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{1 \cdot 1^{\circ 3}}{(1,1 \cdot 10^{-3})(2,2 \cdot 10^{-3})^2_{\text{éq}}}$$

$$1 \text{ Pt } K^\circ = 5,3 \cdot 10^{-9}$$

Exercice 2 **9 Pt**

LE MÉTHANE SUR TERRE ET SUR TITAN

A – Le diagramme de phases du méthane

Le méthane est une espèce chimique qui est constituée de molécules de formule CH_4 .

La consultation du site <http://encyclopedia.airliquide.com> fournit les données suivantes :

Méthane CH_4

Masse molaire : $M = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Température de fusion sous la pression $P = 1,013 \text{ bar}$: $\theta_{\text{fus}} = -182,46^\circ\text{C}$

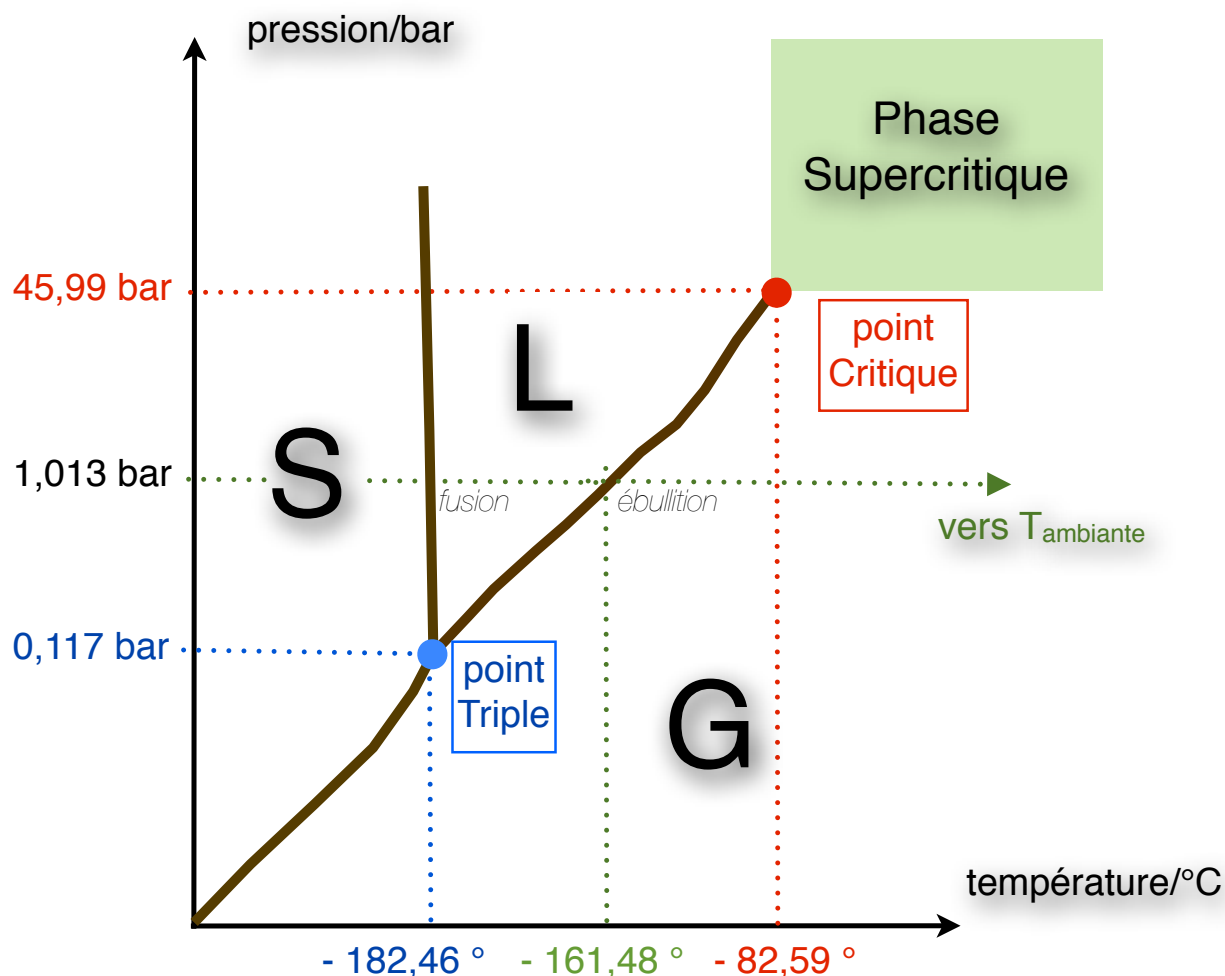
Température d'ébullition sous la pression $P = 1,013 \text{ bar}$: $\theta_{\text{éb}} = -161,48^\circ\text{C}$

Point triple : $\theta_T = -182,46^\circ\text{C}$ et $P_T = 0,117 \text{ bar}$

Point critique : $\theta_c = -82,59^\circ\text{C}$ et $P_c = 45,99 \text{ bar}$

- 1) Tracer le diagramme de phases (θ, P) du méthane en plaçant les différents points de

coordonnées connues d'après les données du tableau. Noter les états physiques « solide », « liquide », « gazeux » et « supercritique » dans les différents domaines.



2 Pt Figure 1 : diagramme de phases du méthane

B – Le méthane...

...sur Terre...

- 2) Quel est l'état physique du méthane dans les conditions du laboratoire (et de la vie courante) ? Justifier à l'aide du diagramme de phases.

0,5 Pt D'après le diagramme, le méthane est gazeux à température ambiante.

[petite question ouverte, indépendante, peut être traitée à la fin, indépendante du reste]

Dans un méthanier, le méthane est transporté sous forme liquide. Le ratio d'expansion entre le volume liquide (GNL, pour Gaz Naturel Liquéfié) et le volume gazeux de gaz naturel dépend des caractéristiques de chaque GNL produit. Le coefficient de conversion entre m^3 de GNL et m^3 de gaz naturel sous la pression atmosphérique en découlant varie en 2013 entre 558 (GNL du Libye) et 586 (GNL d'Alaska) selon les dernières statistiques du GIIGNL(4).

- 3) Retrouver cet ordre de grandeur à partir des données suivantes (on trouvera une

valeur un peu supérieure) :

- Masse volumique de la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition) : 422,36 kg/m³
- Gazéification : à la température voisine de 15°C (soit pratiquement 288 K) et sous la pression voisine de la pression atmosphérique.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2 Pt Pour simplifier les calculs, raisonnons sur une quantité de matière de 1 mol. 1 mol représente 16 g de méthane.

Volume de 1 mol de méthane gazeux, considéré comme gaz parfait :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{1 \cdot R \cdot T}{P} = \frac{8,314 \times 288}{1,013 \cdot 10^5}$$

$$V_{\text{gaz}} = 0,024 \text{ m}^3$$

Volume de 1 mol de méthane liquide :

$$V_{\text{liq}} = \frac{m}{\rho} = \frac{16,0 \cdot 10^{-3}}{422,36}$$

$$V_{\text{liq}} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\text{rapport} = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_{\text{liq}}} = \frac{0,024}{3,8 \cdot 10^{-5}}$$

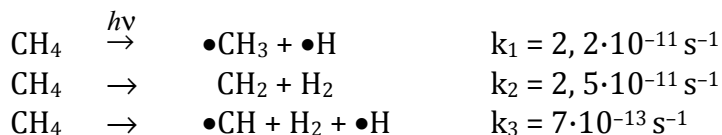
rapport = 632. On retrouve bien l'ordre de grandeur.

...sur Titan...

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. Dans certaines théories sur l'histoire de Titan, son atmosphère primitive, riche en ammoniac (NH₃) et en méthane (CH₄) se trouvait initialement à une température d'environ 250°C, puis a connu un lent refroidissement. L'irradiation de cette atmosphère primitive par les UV solaires et les rayons cosmiques aurait rapidement dissocié l'ammoniac.

Dans l'atmosphère de Titan, la dissociation du méthane CH₄ est la principale source de radicaux (espèces possédant un ou plusieurs électrons « célibataires »). Suivant l'altitude considérée, on peut observer différents types de mécanismes de dissociation du méthane.

À des altitudes supérieures à 350 km, la photolyse du méthane est directe et selon trois voies possibles :



Nous pouvons ramener ceci à l'écriture unique : $\text{CH}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{produits}$, avec une constante de vitesse qui vaut : $k = k_1 + k_2 + k_3 = 4,77 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$.

1) La réaction étant d'ordre 1 par rapport au méthane (seul réactif), déterminer

l'expression de la vitesse volumique (ou spécifique) du méthane.

0,5 Pt $v = -d[CH_4]/dt$ (définition) = $k.[CH_4]$ (loi de vitesse si ordre 1)

- 2) En déduire l'expression de la concentration en méthane en fonction de temps (On notera $[CH_4]_0$ la concentration initiale en méthane). Vous poserez l'équation différentielle, que vous résoudrez ensuite.

2 Pt Equation différentielle :

$$v = -d[CH_4]/dt = k.[CH_4]$$

Séparons les variables :

$$-d[CH_4]/dt = k.[CH_4]$$

Posons les bornes d'intégration et intégrons :

$$\int_{[CH_4]_0}^{[CH_4]} \frac{d[CH_4]}{dt} = - \int_0^t k \cdot dt$$

$$\ln([CH_4]) - \ln([CH_4]_0) = -k \cdot t$$

Soit :

$$\ln\left(\frac{[CH_4]}{[CH_4]_0}\right) = -k \cdot t$$

$$[CH_4] = [CH_4]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

- 3) Calculer le temps t_1 en années au bout duquel 99,9 % du méthane est dissocié.

1 Pt 99,9 % du méthane a disparu, alors : $[CH_4]_{t_1}$ est égale à 0,1 % de $[CH_4]_0$:

$$0,001 \cdot [CH_4]_0 = [CH_4]_0 \cdot e^{-k \cdot t_2}$$

$$0,001 = e^{-k \cdot t_2}$$

$$t_1 = -\ln(0,001)/k$$

$$t_1 = -\ln(0,001)/k$$

Application numérique :

$$t_1 = -\ln(0,001)/(2,2 \cdot 10^{-11} + 2,5 \cdot 10^{-11} + 7 \cdot 10^{-13})$$

$$t_1 = 1,45 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

Soit : **1 Pt** $t_1 = 4\,592 \text{ ans.}$

- 4) L'âge de Titan est d'environ $4 \cdot 10^9$ ans. Qu'en déduisez-vous quant à la présence de méthane dans l'atmosphère de Titan de son origine à nos jours ?

Vue l'âge de Titan, il y a bien longtemps qu'il ne devrait plus y avoir de méthane dans son atmosphère.

Conclusion : il doit y avoir par exemple des éruptions volcaniques, qui libèrent du méthane dans l'atmosphère de Titan.

Articles de presse :

Un volcan sur Titan ? [09-06-2005]

Une équipe internationale⁽¹⁾ dirigée par un chercheur du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (UMR ; CNRS, Université de Nantes) vient d'observer ce qui pourrait être un dôme volcanique à la surface de Titan, grâce aux images infrarouges transmises par la sonde Cassini. Nous serions en présence d'un ancien volcan ayant éjecté des coulées de particules glacées d'hydrocarbures mélangées à du méthane gazeux. Ce cryo-volcanisme pourrait être à l'origine de la présence importante de méthane dans l'atmosphère de Titan.

Des images infrarouges prises avec la caméra VIMS (Visual and Infrared Mapping Spectrometer) à bord de la sonde Cassini montrent une structure de 30 km de diamètre avec deux extensions vers l'ouest. Au centre une zone sombre, interprétée comme une dépression, constituerait une caldéra. Cette forme serait un dôme volcanique, qui n'est plus en activité, formé par des coulées de lave glacée contenant des hydrocarbures mélangé à du méthane gazeux : un cryo-volcanisme.

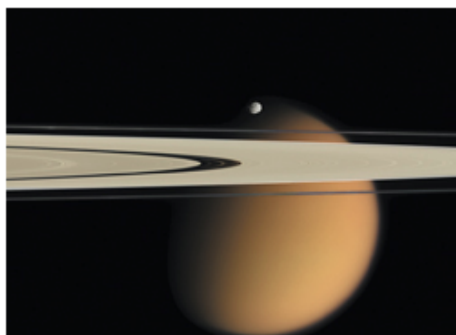
Ce cryo-volcanisme est dû aux effets de marées engendrés par l'orbite très elliptique de Titan autour de Saturne. Les effets différenciés de l'attraction gravitationnelle de Saturne entraîne une déformation de Titan et son intérieur se réchauffe. Cette augmentation de température déclenche des éruptions volcaniques. La matière, principalement constituée de particules d'hydrocarbures glacées, remonte jusqu'à la surface, entraînant avec elle du méthane sous forme gazeuse et forme ainsi le cryo-volcanisme qui vient d'être observé.

Pour expliquer la présence importante de méthane dans l'atmosphère de Titan, celui-ci étant très instable et se décomposant rapidement, il est nécessaire qu'il soit renouvelé très rapidement, d'où l'hypothèse d'océans d'hydrocarbures. Jusqu'à présent les observations de la sonde Cassini n'ont pas mis en évidence la présence d'océans ou de lacs d'hydrocarbures riches en méthane. La détection de ce cryo-volcanisme pourrait être cet élément de renouvellement du méthane dans l'atmosphère de Titan. Les canaux sombres détectés à la surface de Titan par l'atterrisseur Huygens seraient alors des écoulements d'hydrocarbures consécutifs à des pluies de matière riche en méthane et provenant de ce cryo-volcanisme.

Une hypothèse suggère qu'il existerait en-dessous de la surface de Titan un océan global constitué d'eau, d'ammoniac et de méthane, qui serait ainsi la source de ce cryo-volcanisme.

Les chercheurs attendent avec impatience les autres survols de Titan par la sonde Cassini pour confirmer ces interprétations et mieux comprendre le rôle du cryo-volcanisme de Titan dans la météorologie de ce satellite.

Il pleut du méthane sur Titan



Le 14 janvier 2005 à 10h05, la sonde spatiale Huygens de l'ESA pénètre dans l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne. A plus de 1 milliard de kilomètres de nous, Huygens se pose sur le sol à 12h38 et transmet ses données pendant plus de deux heures.

Un monde vient de se dévoiler. Des vents à plus de 360 km/h. Une atmosphère constituée d'azote, de méthane et d'autres hydrocarbures. Ces gaz se condensent et

« pleuvent » sur un sol à -180°C qui forment des rivières et alimentent des lacs. Ils pénètrent ensuite sous la surface de Titan pour être finalement renvoyés vers l'atmosphère du satellite sous forme gazeuse grâce à un volcanisme très froid : le cryovolcanisme.

Serions-nous en présence d'une météorologie semblable à celle de la Terre mais où l'eau est remplacée par des hydrocarbures ?

Il pleut du méthane sur Titan

Vidéos

Conférences

Exercice 3 **4 Pt**

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU DMSO

Le DMSO (ou **diméthylsulfoxyde**) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ est un solvant organique couramment utilisé en synthèse organique. On étudie ici quelques unes de ses propriétés.

A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :



Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-dessous, la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$10^6 \cdot v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^a$ et on cherche à déterminer l'ordre de la réaction a par rapport au DMSO (ordre initial ici).

- 1) Montrer que le tracé de $\ln \left(-\frac{d[\text{DMSO}]}{dt} \right) = f(\ln([\text{DMSO}]))$ permet de déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de a .

0,5 Pt Exprimons v_0 en tenant compte des données expérimentales :

$$v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^a$$

Après passage au logarithme népérien :

$$\ln(v_0) = \ln(k \cdot [\text{DMSO}]_0^a) = \ln k + \ln([\text{DMSO}]_0^a) = \ln k + a \cdot \ln([\text{DMSO}])$$

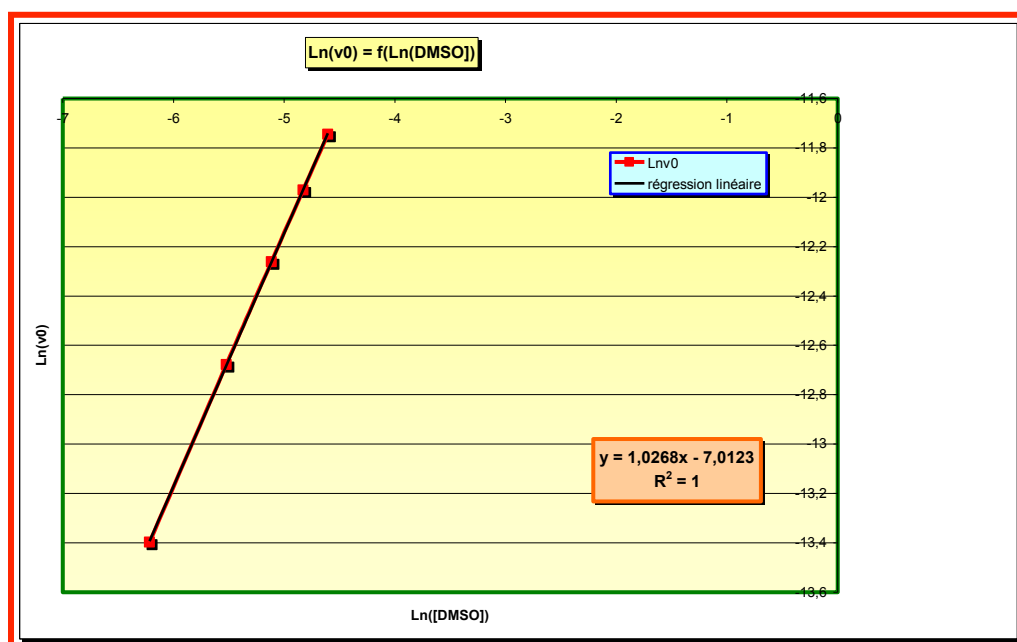
0,5 Pt $\ln(v_0) = \ln k + a \cdot \ln([\text{DMSO}])$: on peut tracer $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln[\text{DMSO}]$: la courbe obtenue est une droite dont le coefficient directeur est égal à l'ordre a , et dont l'ordonnée à l'origine donne la constante k indirectement (on calcule $\ln k$ en fait).

- 2) A l'aide d'une régression linéaire (ou à défaut, d'un tracé de courbe), déterminer l'ordre initial de la réaction, a , et la constante de vitesse k . **Le tableau de valeurs est, dans chaque cas, exigé.**

2 Pt C'est le moment de faire une régression linéaire, si l'on ne veut pas utiliser de papier millimétré :

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$10^6 \cdot v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93
$[\text{DMSO}]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$
$v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-6}$	$6,33 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ln}([\text{DMSO}]_0)$	- 6,21	- 5,52	- 5,11	- 4,83	- 4,60
$\text{Ln}(v_0)$	- 13,40	- 12,68	- 12,26	- 11,97	- 11,78

Le tracé et la régression donnent les résultats suivants :



La droite a pour équation : $y = 1,0268x - 7,0123$ le coefficient de régression est excellent car très très proche de 1 (le logiciel donne $R^2 = 1$).

Par conséquent, on en déduit : $a = 1,02$ soit $a = 1$

Et : ordonnée à l'origine = $\text{Ln}k = - 7,01$ soit : $k = 9,03 \cdot 10^{-4}$

Attention, il ne faut pas oublier l'unité : c'est une réaction d'ordre 1, et à partir de :

| $[v_0 / \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}] = [k].[[\text{DMSO}]_0 / \text{mol.L}^{-1}]$, on en déduit que k s'exprime en s^{-1} :

1 Pt $k = 9,03.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Exercice 4 7 Pt

STYLO PLUME ET EFFACEUR

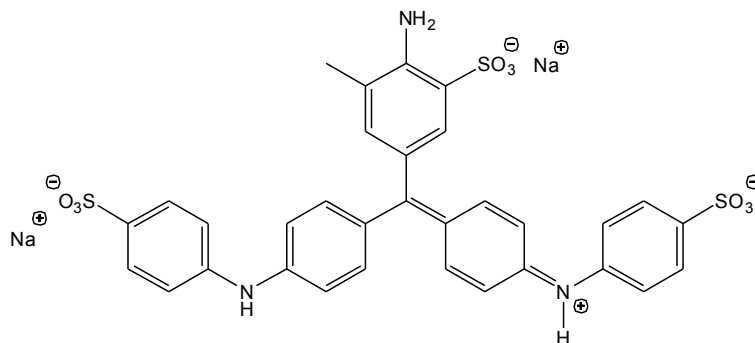
Lorsque l'on utilise un stylo plume, la plume libère l'encre qui va pénétrer le papier et le colorer sur une légère profondeur.

Les constituants principaux de l'encre sont :

- un liquide pour assurer la viscosité et la solubilité du colorant (en général un alcool) ;
- une espèce colorée (dans le cas de l'encre bleue, c'est le bleu d'aniline) ;
- un antibactérien pour empêcher le développement de bactéries ;
- des tensio-actifs pour diminuer la tension de surface et permettre une meilleure répartition de l'encre sur le papier par la plume ;
- des additifs.

Le bleu d'aniline : l'encre bleu du stylo plume. (pas de question)

Le bleu d'aniline est le colorant bleu des cartouches d'encre. Pour information, la formule du bleu d'aniline solide de formule brute $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ est la suivante :



Le côté blanc de l'effaceur : l'hydrogénosulfite de sodium. (pas de question)

Cette encre peut être effacée par le côté blanc d'un effaceur. Celui-ci contient une solution d'hydrogénosulfite de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{HSO}_3^-$). HSO_3^- est l'ion hydrogénosulfite.

Étude de la cinétique de la réaction entre le bleu d'aniline et l'ion hydrogénosulfite.

Lorsque l'on efface de l'encre bleue à l'aide d'un effaceur, on peut remarquer que la coloration bleue ne disparaît pas instantanément.

Pour étudier la cinétique de décoloration, on prépare deux solutions. Une solution de bleu d'aniline de concentration $[\text{encre}]_0 = 4,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'hydrogénosulfite de sodium obtenue en dissolvant 523 mg de $\text{NaHSO}_{3(s)}$ dans 200 mL d'eau distillée.

On prélève 10 mL de la solution d'encre à laquelle on ajoute rapidement 1 mL de la solution d'hydrogénosulfite. On suit ensuite l'évolution de l'absorbance A à 600 nm de cette solution en fonction du temps.

- 1) On fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre simple, en notant a l'ordre partiel en bleu d'aniline (noté encre), b l'ordre partiel en HSO_3^- et k la constante de vitesse. Exprimer dans ces conditions la vitesse v de la réaction.

1 Pt Avec les hypothèses décrites, $v = k.[\text{encre}]^a.[\text{HSO}_3^-]^b$.

La concentration des ions HSO_3^- dans la solution est tellement supérieure à celle de l'encre que l'on peut considérer qu'elle ne varie pas au cours du temps et demeure donc constante : $[\text{HSO}_3^-]_t = [\text{HSO}_3^-]_0$.

- 2) D'après ce qui précède, la vitesse v peut s'écrire $v = k'.[\text{encre}]^a$. Exprimer k' en fonction de k , de $[\text{HSO}_3^-]_0$ et de b .

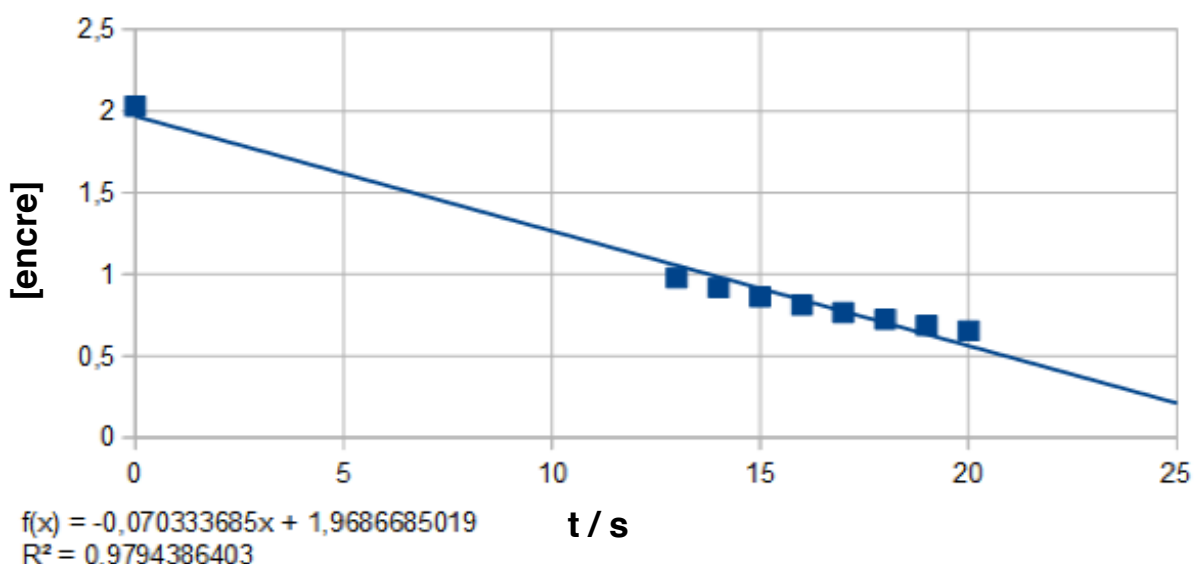
0,5 Pt Dans ces conditions, $v = k.[\text{encre}]^a.[\text{HSO}_3^-]_0^b = k.[\text{HSO}_3^-]_0^b.[\text{encre}]^a = k'.[\text{encre}]^a$ en posant donc :

$$k' = k.[\text{HSO}_3^-]_0^b$$

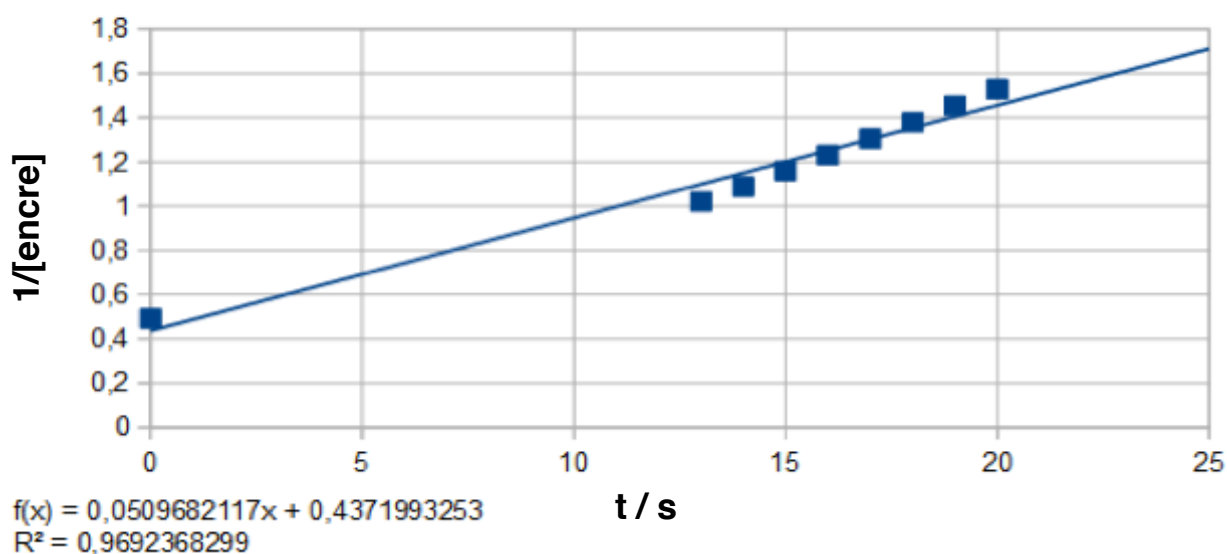
On souhaite vérifier si la réaction possède des ordres partiels initiaux.

Pour cela, on exploite les tracés de $[\text{encre}] = f(t)$, $1/[\text{encre}] = f(t)$ et $\ln([\text{encre}]) = f(t)$ sur un temps de réaction court (20 s). Les courbes ainsi que les régressions linéaires et les coefficients de corrélation sont donnés ci-dessous.

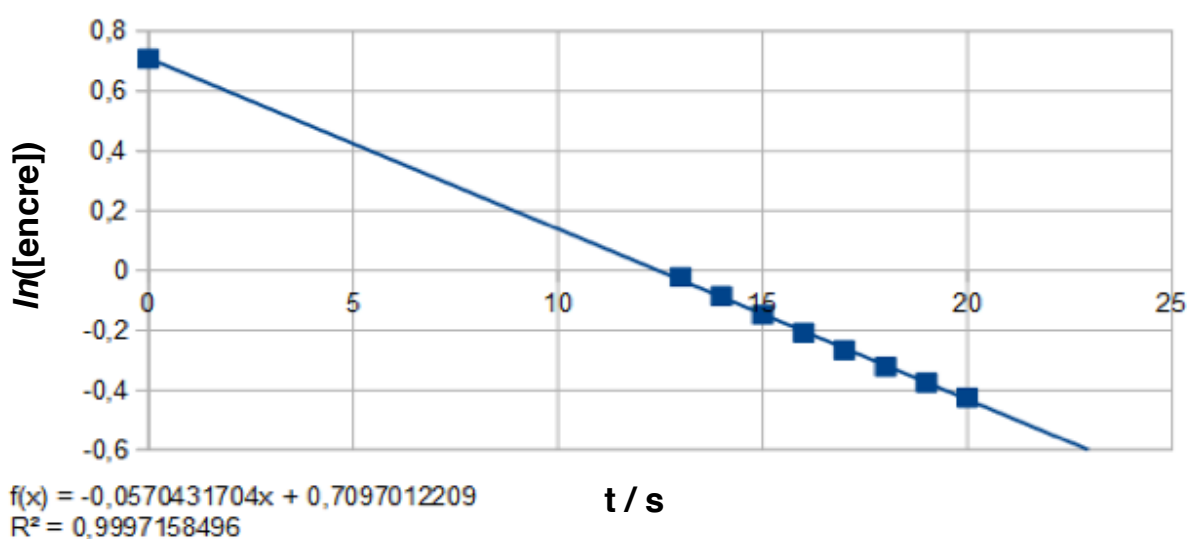
Suivi de [encre] en fonction du temps t



Suivi de $1/[\text{encre}]$ en fonction du temps t



Suivi de $\ln([\text{encre}])$ en fonction du temps t



- 3) En expliquant votre démarche, déterminer l'ordre partiel initial α en bleu d'aniline, noté « encre ».

2 Pt Les points qui sont alignés sont ceux qui correspondent au dernier tracé, c'est à dire à celui où sont portés les points $(t; \ln[\text{Encre}])$. Montrons que cela correspond à une réaction d'ordre partiel $\alpha = 1$:

Quoiqu'il en soit, par définition de la vitesse volumique :

$$v = - \frac{d[\text{encre}]}{dt}$$

Et si $\alpha = 1$: $v = k' \cdot [\text{encre}]$

Équation différentielle à résoudre :

$$v = - \frac{d[\text{encre}]}{dt} = k' \cdot [\text{encre}]$$

Réolvons cette équation :

$$- \frac{d[\text{encre}]}{dt} = k' \cdot [\text{encre}]$$

Pour cela, séparons les variables (et profitons en pour faire passer le signe « - » de l'autre côté de l'égalité :

$$\frac{d[\text{encre}]}{[\text{encre}]} = - k' \cdot dt$$

Intégrons entre les instants $t = 0$ et t :

$$\int_{[\text{encre}]_0}^{[\text{encre}]} \frac{d[\text{encre}]}{[\text{encre}]} = - \int_0^t k' \cdot dt$$

qui conduit à : $\text{Ln}[\text{encre}] - \text{Ln}[\text{encre}]_0 = - k' \cdot t$

Nous remarquons que : $\text{Ln}[\text{encre}] = \text{Ln}[\text{encre}]_0 - k' \cdot t$

C'est bien l'équation d'une droite si l'on porte t en abscisse et $\text{Ln}[\text{encre}]$ en ordonnée.

Les points $(t; \text{Ln}[\text{encre}])$ sont bien alignés, d'après le dernier tracé : nous le voyons sur la courbe et puis le coefficient de régression linéaire est très proche de 1 : $r = 0,997...$

Ce n'est pas le cas pour aucun des deux autres tracés.

Conclusion : l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'encre vaut $a = 1$.

- 4) Quel est la valeur de la constante k' ? Préciser son unité.

D'après l'équation précédente, la droite de la pente est l'opposé de la constante de vitesse :

$$k' = - \text{pente} = - (-0,057)$$

$$1 \text{ Pt } k' = 0,057 \text{ s}^{-1}$$

Par ailleurs, on mène une autre série d'expériences où l'on ne fait varier que la concentration initiale $[\text{HSO}_3^-]_0$. On constate que la pente du tracé donnant une droite reste inchangée.

- 5) En expliquant votre démarche, déterminer l'ordre partiel initial en HSO_3^- .

k' est égale à : $k' = k \cdot [\text{HSO}_3^-]_0^b$

Et k' est l'opposée de la pente du tracé.

Si cette pente ne varie pas, k' non plus et donc k' est une constante lorsque $[\text{HSO}_3^-]_0$ varie :

1 Pt Cela n'est possible que si $b = 0$

6) Calculer alors la constante de vitesse k et préciser son unité.

0,5 Pt Si $b = 0$, alors $k = k'$: $k = 0,057 \text{ s}^{-1}$.

7) Calculer le temps de demi-réaction de la réaction.

Noté $t_{1/2}$, c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif initial limitant (ici l'encre) aura disparu.

En $t_{1/2}$, $[\text{encre}]_{1/2} = [\text{encre}]_0/2$

Alors : $\ln([\text{encre}]_0/2) = \ln[\text{encre}]_0 - k \cdot t_{1/2}$ car $k' = k$

Il vient alors :

1,5 Pt $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0,693/k = 0,693/0,057 = 12,1 \text{ s}$.