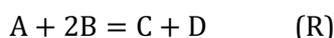


# Interrogation écrite de chimie

## Corrigé

Mercredi  
12 octobre 2022

Soit une solution aqueuse dans lequel une unique réaction chimique a lieu, mettant en jeu 4 solutés (A, B, C et D), d'équation :



On note  $K^\circ$  la constante d'équilibre de (R) à la température  $T$ , constante, de l'expérience.

À l'instant initial  $t = 0$ , la solution contient les solutés aux concentrations suivantes :

$$[A]_0 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [B]_0 = 0,0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [C]_0 = 0 \text{ et } [D]_0 = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 1) Vitesses : définitions et loi

a) On dispose de méthodes spécifiques pour mesurer la concentration de A en temps réel ou bien la concentration de B en temps réel.

Pour faire un suivi cinétique de cette réaction, expliquer pourquoi il n'est pas judicieux de choisir de suivre la concentration de A.

$[A]_0 \gg [B]_0$  : il en résulte que la concentration de A restera à peu près constante durant toute l'expérience.

Une méthode de mesure de [A] n'aura donc sans doute pas la précision suffisante pour détecter des variations relatives aussi faibles.

b) B est le seul soluté coloré dans la solution. On peut donc mesurer sa concentration par spectrophotométrie (mesure de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée). S'agit-il d'une méthode dite « physique » ou « chimique » (entourer la bonne réponse) ?

On réalise ainsi un suivi de la concentration de B au cours du temps, ce qui permet d'obtenir un tableau de valeurs de concentrations  $[B]_i$  mesurées à différentes dates  $t_i$ .

On trace la courbe cinétique en plaçant les points sur un graphe (abscisse : temps ; ordonnée : concentration de B).

c) Donner la **définition** de la vitesse de consommation de B :

$$v_c(B) = -\frac{d[B]}{dt}$$

d) Comment peut-on accéder à une valeur approchée de  $v_c(B)$  à une date  $t_i$  par une méthode numérique ?

On peut calculer une valeur approchée du nombre dérivée à la courbe cinétique à la date  $t_i$ , en assimilant la pente de la tangente à la courbe à celle du segment reliant le point précédent et le point suivant :

$$v_c(B)_{t_i} \approx -\frac{[B]_{t_{i+1}} - [B]_{t_{i-1}}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

e) Donner la **définition** de la vitesse de la réaction (R) à partir de la vitesse de consommation de B :

$$v = \frac{1}{-2} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} v_c(B)$$

f) La réaction (R) est une réaction avec ordre.

En déduire l'expression de la loi de vitesse en concentrations que suit la réaction :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

g) L'ordre partiel par rapport à A est de  $\frac{1}{2}$  et celui par rapport à B est de  $\frac{3}{2}$ .

Quel est l'ordre global de la réaction ? 2

Quelle est alors l'unité de la constante cinétique ?  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

## 2) État final

Au bout d'une durée suffisamment longue, le système s'arrête d'évoluer.

a) Montrer qu'il s'agit nécessairement d'un état d'équilibre chimique.

Tous les réactants sont des solutés, le quotient réactionnel s'écrit donc :

$$Q = \frac{[C][D]c^\circ}{[A][B]^2}$$

Que le réactif limitant soit A ou B, il est impossible que sa concentration s'annule. En effet, si l'une de ces concentrations tendait vers 0, Q tendrait vers  $+\infty$ . Q atteint donc nécessairement la valeur  $K^\circ$  avant que A ou B puisse s'annuler.

b) À partir de l'état d'équilibre précédent, on ajoute un peu d'eau pure dans la solution. Déterminer, en explicitant le raisonnement, si cela va entraîner ou non un déplacement de l'équilibre, et si oui dans quel sens.

On exprime Q en faisant apparaître le paramètre d'influence que l'on va modifier : le volume V de la solution :

$$Q = \frac{n_C n_D}{n_A n_B^2} V c^\circ$$

Avant perturbation :  $Q = Q_{eq} = K^\circ$

En ajoutant de l'eau, on provoque une augmentation de V. Donc Q augmente et devient supérieur à  $K^\circ$ . D'après le critère d'évolution, on en déduit que la réaction doit évoluer dans le sens indirect pour retrouver l'état d'équilibre.