Exercice

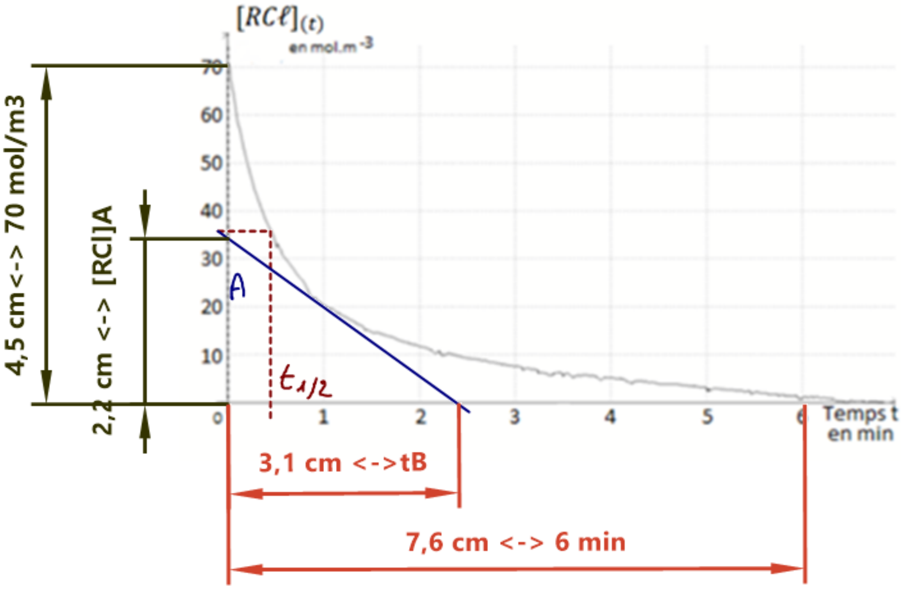
A - Suivi temporel de la transformation par conductimétrie

1) Lors de la transformation, des ions sont produits. Aucun ion n'est consommé. La conductivité augmente pendant la transformation. Lorsque la réaction est terminée, σ reste constante.

2) Expression de σ : ions présents H_3O^+ et Cl^-

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$$

3) Calcul de $v_{d,RCl}$ à $t = 1,0$ min



Après avoir tracé la tangente à la courbe au point d'abscisse 1 min, une échelle permet d'obtenir les coordonnées des points A et B

Echelle verticale

$$\begin{cases} 2,2 \text{ cm} \leftrightarrow [RCl]_A \\ 4,5 \text{ cm} \leftrightarrow 70 \text{ mol/m}^3 \end{cases}$$

$$\Rightarrow [RCl]_A = \frac{2,2 \times 70}{4,5} = 34 \text{ mol/m}^3$$

Echelle horizontale

$$\begin{cases} 3,1 \text{ cm} \leftrightarrow t_B \\ 7,6 \text{ cm} \leftrightarrow 6,0 \text{ min} \end{cases} \Rightarrow t_B = \frac{3,1 \times 6,0}{7,6} = 2,4 \text{ min}$$

Donc $v_{d,RCl} = -\dfrac{[RCl]_A - [RCl]_B}{t_A - t_B} = -\dfrac{34 - 0,00}{0,00 - 2,4} = 14 \text{ mol.m}^{-3}\text{s}^{-1}$

Graphiquement, on lit $t_{1/2} = 0,5$ min $= 30$ s pour une température de 25°C

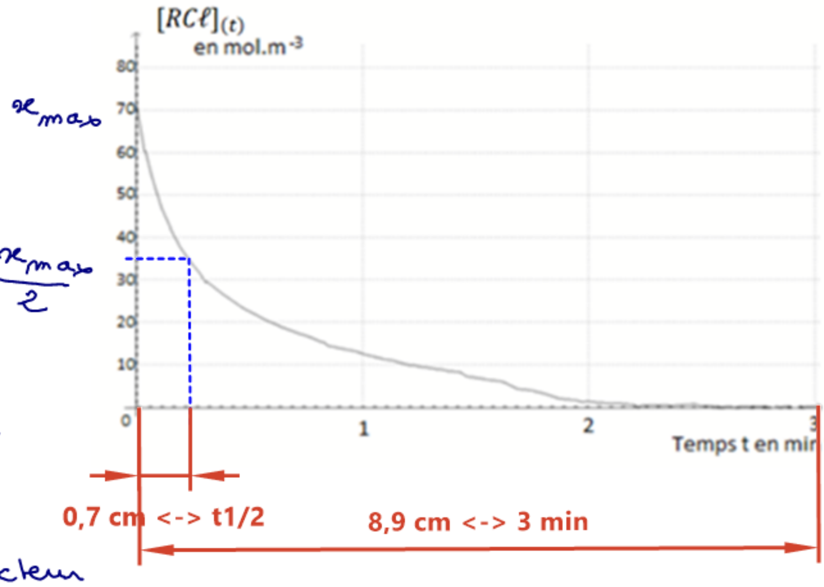
4) Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne la moitié de l'avancement final.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

Echelle verticale

$$\begin{cases} 8{,}9 \text{ cm} \leftrightarrow 3{,}0 \text{ min} \\ 0{,}7 \text{ cm} \leftrightarrow t_{1/2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{0{,}7 \times 3{,}0}{8{,}9} = 0{,}24 \text{ min à } T = 30°C$$



On constate que $t_{1/2}$ diminue lorsque la température augmente.
La température est un facteur cinétique.

B. Hypothèse sur l'ordre de la réaction par rapport RCl

5-1 : Expression de $v_{d,RCl}$

$$v = -\frac{d[RCl]_{(t)}}{dt} = \underbrace{k\,[RCl]_{(t)}}_{\text{vitesse d'ordre 1}}$$

5-2

donc $\frac{d[RCl]}{dt} + k[RCl]_{(t)} = 0$ Eq. différentielle

5-3 Vérifions que $[RCl]_{(t)} = A\,e^{-kt}$ est solution

$$\frac{d[RCl]}{dt} = A \times (-k)\,e^{-kt} = -kA\,e^{-kt}$$

donc $\frac{d[RCl]}{dt} + k[RCl]_{(t)} = -k\cancel{A}e^{-kt} + k\cancel{A}e^{-kt} = 0$

Conclusion $[RCl]_{(t)} = A\,e^{-kt}$ est solution

5-4 Recherche de A

à $t = 0$, $[RCl]_{(t=0)} = A \times \underbrace{e^{-k \times 0}}_{=1} = A = C_0 = [RCl]_i$

$$\Rightarrow [RCl]_{(t)} = C_0 \times e^{-kt}$$

5-5 : Expression de $t_{1/2}$

$$[RCl]_{(t=t_{1/2})} = \cancel{C_0} \times e^{-kt_{1/2}} = \frac{\cancel{C_0}\,1}{2}$$

$$\Rightarrow e^{-kt} = \frac{1}{2} \Rightarrow \ln(e^{-kt}) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Rightarrow -kt = -\ln 2 \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$