



Exercice

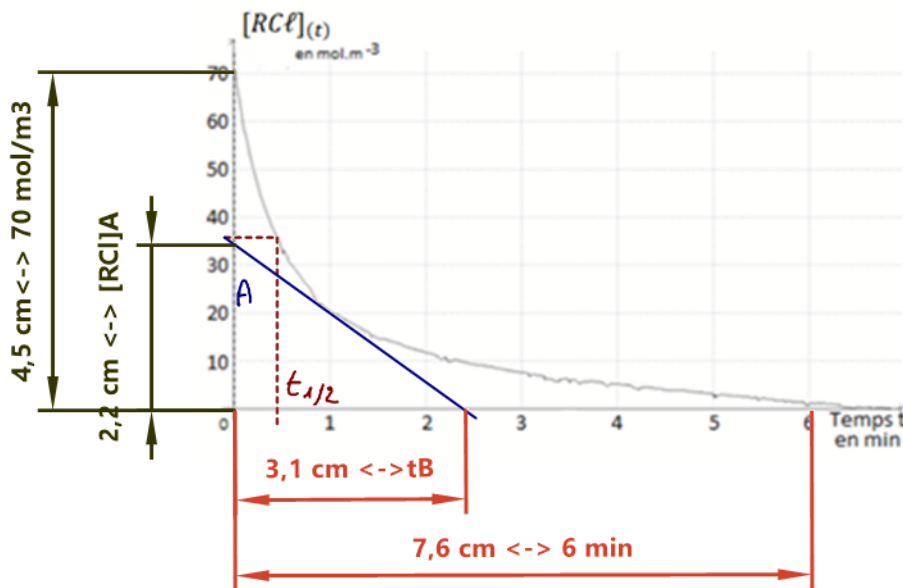
A - Suivi temporel de la transformation par conductimétrie

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,  $\sigma$  reste constante.

2) Expression de  $\sigma$  : ions présents  $H_3O^+$  et  $Cl^-$

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

3) Calcul de  $v_{d,RCE}$  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

$$\begin{cases} 2,0 \text{ cm} \leftrightarrow [RCE]_A \\ 4,5 \text{ cm} \leftrightarrow 70 \text{ mol/m}^3 \end{cases} \Rightarrow [RCE]_A = \frac{2,0 \times 70}{4,5} = 34 \text{ mol/m}^3$$

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

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

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

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

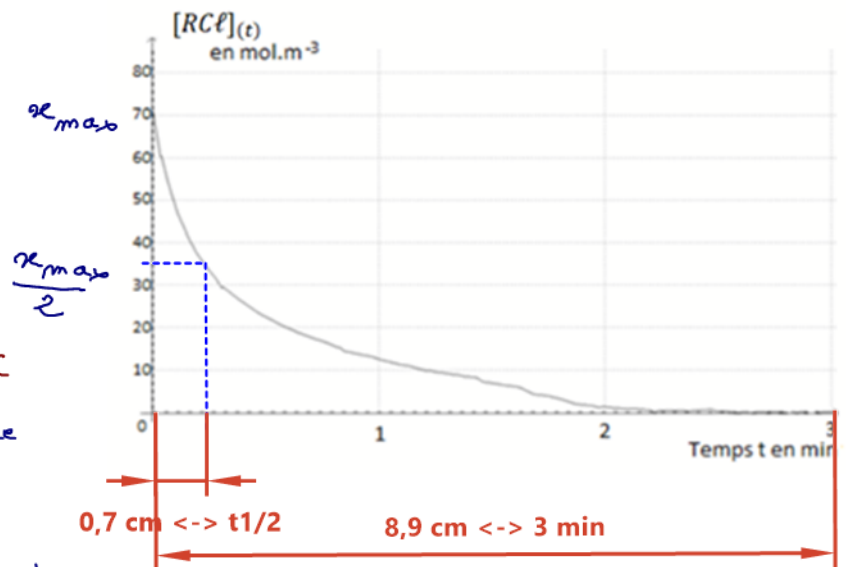
Echelle verticale

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

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,7 \times 3,0}{8,9} = 0,24 \text{ min} \quad \bar{a} \quad T = 30^\circ \text{C}$$

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 RCE

S-1: Expression de  $v_{d,RCE}$

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

S-2

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

S-3 Vérifions que  $[RCE](t) = A e^{-kt}$  est solution

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

$$\text{donc } \frac{d[RCE]}{dt} + k[RCE](t) = \cancel{-kA e^{-kt}} + \cancel{kA e^{-kt}} = 0$$

Conclusion  $[RCE](t) = A e^{-kt}$  est solution

S-4 Recherche de A

$$\bar{a} \quad t=0, [RCE](t=0) = A \times \underbrace{e^{-k \times 0}}_{=1} = A = C_0 = [RCE];$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow -kt = -\ln 2$$

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

G-1: Calcul de  $k$

on sait que  $v_{d,RCE(t)} = k [RCE](t)$

Graphiquement  $v$ , on lit  $C_0 = 70 \text{ mol/m}^3$

à  $t=0$ ,  $v_{d,RCE(0)} = k \times [RCE](0) = k \times C_0$

$\Rightarrow k = \frac{v_{d,RCE(0)}}{C_0} = \frac{3,9}{70} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

$\left( \frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)$

G-2: Calcul de  $t_{1/2}$  à  $30^\circ\text{C}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{5,6 \cdot 10^{-2}} = 12 \text{ s} = \frac{12}{60} \text{ min} = 0,20 \text{ min}$ . (cohérent avec la question 4)

C - Mécanisme réactionnel :

7-1: Un mécanisme réactionnel est composé d'acte élémentaire (Ici 3)

7-2: la liaison C-Cl est une liaison polarisée

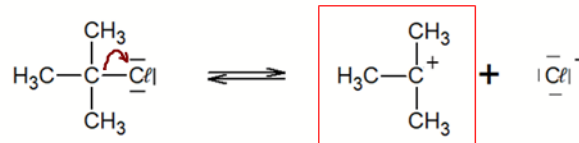
En effet  $\Delta\chi = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{C}) = 3,2 - 2,5 = 0,7 > 0,4$

la liaison est bien polarisée ainsi le doublet liant (liaison) peut être attiré par l'atome le + électro-négatif: Ici Cl

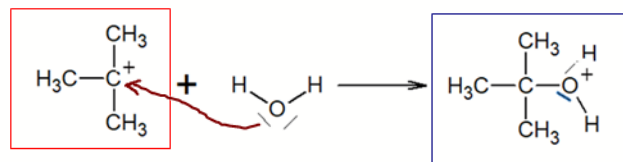
7-3: Etape 2

- les doublets non liant de l'atome O sont des sites donneurs
- l'atome de carbone possédant une charge positive (défaut d'électrons) est le site accepteur.

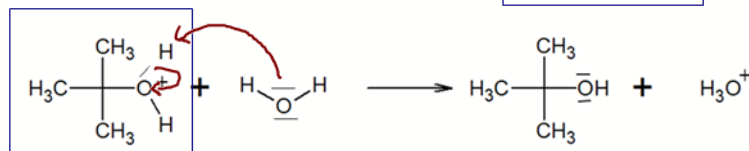
7-4 Etape 1:



Etape 2:



Etape 3:



7-5: Un intermédiaire réactionnel apparaît lors d'un acte élémentaire puis est consommé lors de l'acte élémentaire suivant.

