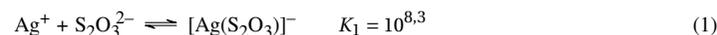


**Exercice 1 : Complexes de l'argent**

Le cation argent  $\text{I Ag}^+$  forme avec les ions thiosulfates  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  un complexe selon la réaction :

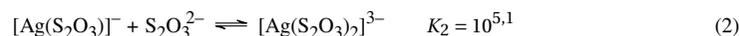


**Données :** concentration en ions argent  $c_{\text{Ag}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$ .

1. On mélange un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'argent à la concentration  $c_{\text{Ag}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un même volume  $V_0$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  à une concentration notée  $c_{1/2}$ .

- (a) Quelle doit être la valeur de  $c_{1/2}$  pour transformer la moitié des ions  $\text{Ag}^+$  en complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$  ?  
 (b) Quelle sera alors la valeur de  $\log([\text{S}_2\text{O}_3]^{2-})$  à l'équilibre ?  
 (c) À l'issue de cette réaction on fait disparaître (par précipitation et filtration) la moitié des ions  $\text{Ag}^+$  qui restaient présents à l'équilibre précédent. Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre.

2. En présence d'un excès d'ions thiosulfates, on peut envisager la formation du complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  selon la réaction :



- (a) On a une solution d'ions  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  à la concentration  $c_{\text{Ag}}$ . Déterminer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  à l'équilibre.  
 (b) On souhaite dissocier le complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  en ions argent en utilisant la réaction :



Déterminer par le calcul (on utilisera une approximation dont on vérifiera la validité) le taux d'avancement de la réaction entre  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  et en déduire son taux d'avancement à l'équilibre pour un mélange stoechiométrique avec  $c_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3. (a) Vérifier la pertinence de cette approximation en utilisant le code python présenté dans l'activité

(code 6fb6-178358) sur capytale.

- (b) Calculer également l'avancement quand les concentrations initiales en  $\text{I}^-$  et  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$  sont égales à  $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Exercice 2 : Saponification d'un ester**

On cherche à déterminer les ordres partiels, par rapport à chacun de ses réactifs, de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle (de formule brute  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), d'équation bilan :



La réaction s'effectue en phase aqueuse. On mélange une solution de soude ( $\text{Na}^+, \text{OH}^-$ ) et d'acétate d'éthyle (noté E par la suite), et on désigne par  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{E}]$  les concentrations en ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et en acétate d'éthyle.

1. Le suivi de la réaction par spectrophotométrie permet d'obtenir l'évolution de la concentration  $[\text{E}]$ . Dans une première expérience, où les concentrations initiales des réactifs sont respectivement  $[\text{E}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{OH}^-]_0 = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient les résultats suivants :

$t(\text{s})$	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$[\text{E}](1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	5,00	4,58	4,19	3,84	3,51	3,21	2,94	2,69	2,47	2,26	2,07

On cherche à vérifier que la concentration  $[\text{E}]$  suit dans ces conditions une cinétique d'ordre 1, ie que sa vitesse volumique de disparition, notée  $v_d(\text{E})$  se met sous la forme  $v_d(\text{E}) = -\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_1[\text{E}]$ , avec  $k_1$  une constante.

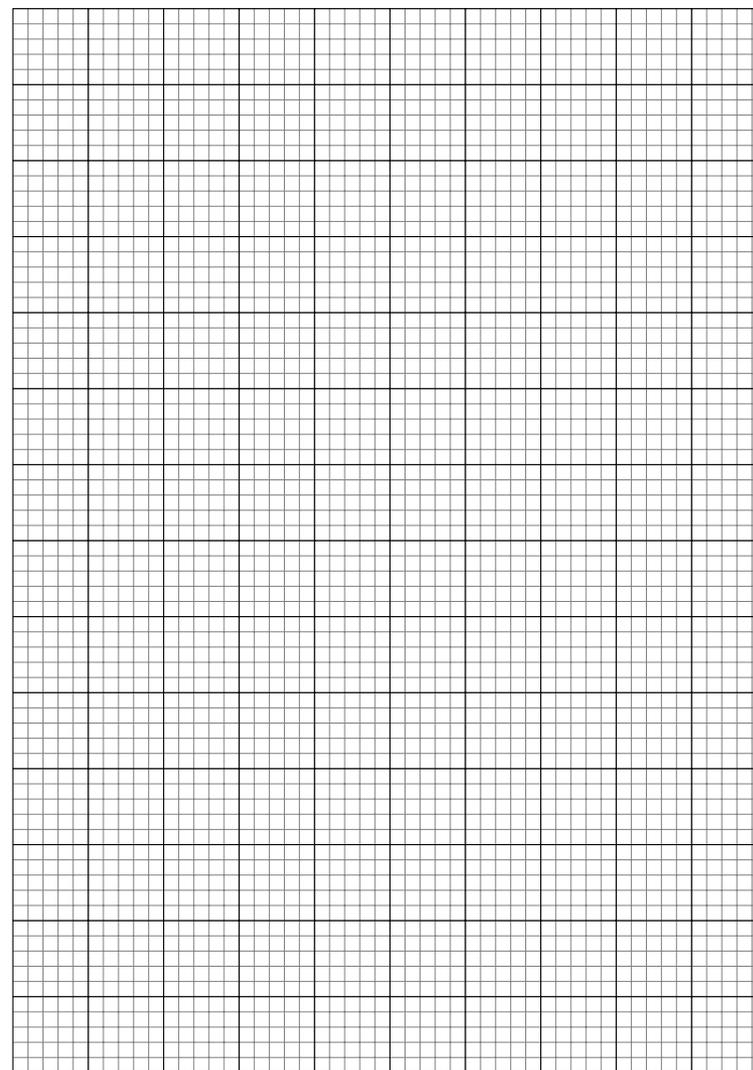
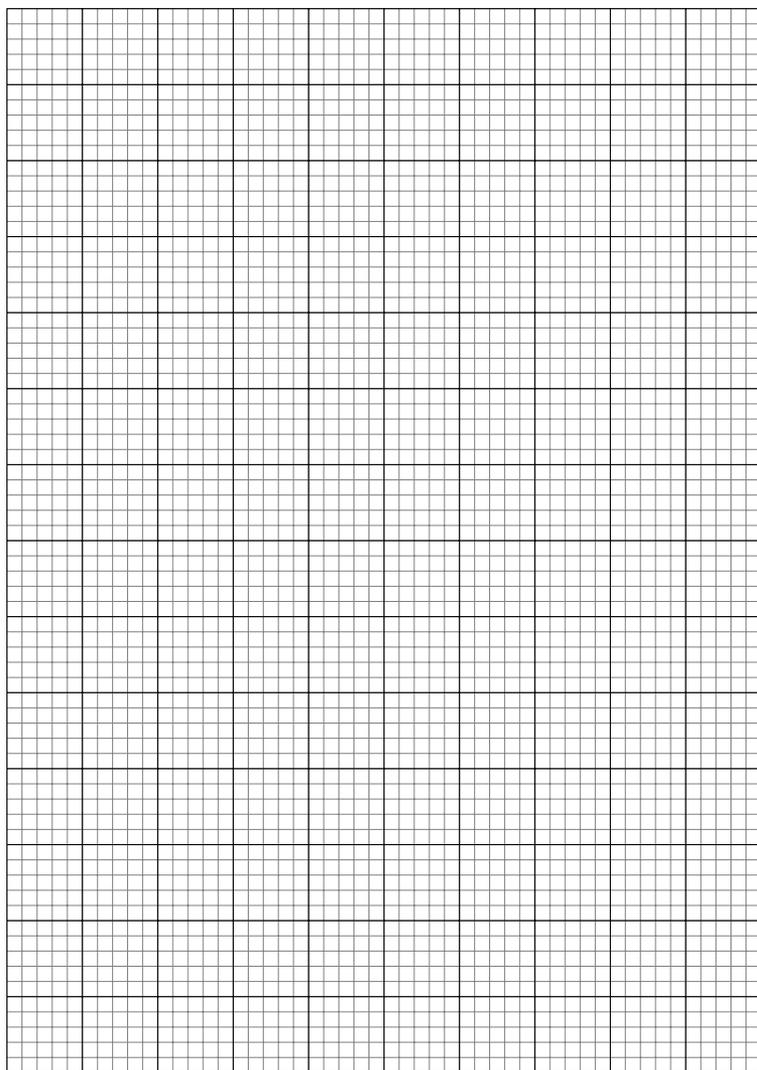
- (a) Établir, dans ces conditions, l'expression de  $[\text{E}](t)$ . En déduire une fonction de  $[\text{E}](t)$  qui varie linéairement avec le temps.  
 (b) Tracer les valeurs de cette fonction pour les données du tableau. Vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1 et donner la valeur de  $k_1$ .

2. Dans une deuxième expérience, les concentrations initiales des réactifs sont identiques :  $[\text{E}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À partir des mesures de  $[\text{E}](t)$ , on détermine cette fois la vitesse volumique de disparition de  $[\text{E}]$ , notée  $v_d(\text{E})$ , en fonction de la concentration  $[\text{E}](t)$ . On obtient les valeurs suivantes :

$[\text{E}](1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,20	1,72	1,40	1,18	1,03	0,91	0,81
$v_d(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2,99	1,84	1,32	0,87	0,69	0,52	0,45

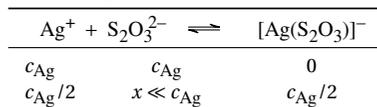
Utiliser ces données pour déterminer graphiquement (sur le deuxième graphe de la dernière page) l'ordre de la loi de vitesse régissant l'évolution de  $[\text{E}]$  dans ces conditions.

3. En supposant que la réaction de saponification admet des ordres par rapport à chacun des réactifs, notés respectivement  $\alpha_{\text{E}}$  et  $\alpha_{\text{OH}^-}$ , déduire des résultats précédents les valeurs de  $\alpha_{\text{E}}$  et  $\alpha_{\text{OH}^-}$ , ainsi que la valeur de la constante de vitesse, notée  $k$ .



## Correction de l'exercice 1

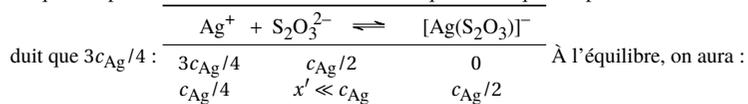
1. (a) La constante  $K_1$  est très élevée, on suppose la réaction totale et il faudra donc introduire les ions thiosulfates à  $c_{1/2} = c_{\text{Ag}}/2$  pour transformer la moitié des ions  $\text{Ag}^+$ .
- (b) Les ions thiosulfates seront quasi-totalement consommés, on doit utiliser la valeur de la constante  $K_1$  pour déterminer précisément leur valeur. Le tableau d'avancement est donc :



À l'équilibre, on aura :

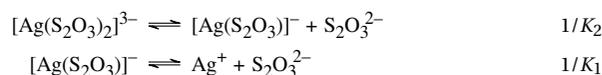
$$K_1 = \frac{c_{\text{Ag}}/2}{x c_{\text{Ag}}/2} \rightarrow x = \frac{1}{K_1} \rightarrow \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = -8,3.$$

- (c) On doit reprendre le tableau d'avancement avec de nouvelles valeurs initiales. On peut repartir de l'état d'équilibre précédent ou considérer de manière équivalente qu'on repart « du début » mais en n'ayant intro-



$$K_1 = \frac{c_{\text{Ag}}/4}{x c_{\text{Ag}}/2} \rightarrow x = 2 \frac{1}{K_1} = 2 \times 10^{-8,3} = 6 \cdot 10^{-9}.$$

2. (a) Une double dissociation du complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  peut conduire à la formation de  $\text{Ag}^+$  selon les deux réactions :

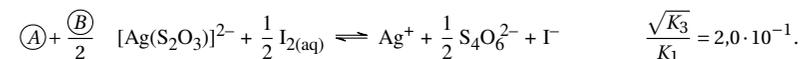
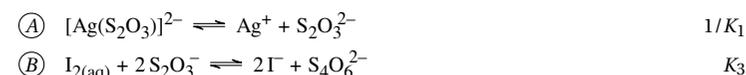


Comme toutes ces constantes sont faibles, on peut supposer les réactions peu avancées et donc :  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \gg [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$  et  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  d'une part et  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \gg [\text{Ag}^+]$  et  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  d'autre part. On aura donc  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \approx c_{\text{Ag}}$ . De plus, le faible avancement de la réaction de constante  $1/K_2$  assurera que  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \approx [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ . On a alors :

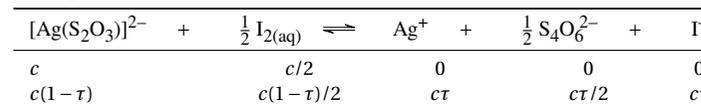
$$\frac{1}{K_1} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-} \approx \frac{1}{K_1} = [\text{Ag}^+] = 10^{-8,3}.$$

On vérifie alors que les hypothèses précédentes sont valables. Le premier équilibre donne  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-/c_{\text{Ag}} = 1/K_2$ , soit  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \sqrt{c_{\text{Ag}}/K_2} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , qui est bien à la fois petit devant  $c_{\text{Ag}}$  et grand devant la concentration  $[\text{Ag}^+]$  calculée.

- (b) On a :



On suppose cette fois-ci que tous les  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  produits par la première seront consommés par la seconde, soit  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \ll [\text{Ag}^+]$ . Il suffit alors de ne considérer que la réaction somme.



On aura à l'équilibre :

$$\frac{\sqrt{K_3}}{K_1} = \frac{c^2 \tau^2 \sqrt{c\tau/2}}{c(1-\tau)\sqrt{c(1-\tau)/2}} \rightarrow \frac{\tau^{5/2}}{(1-\tau)^{3/2}} = \frac{\sqrt{K_3}}{K_1 c} = 2,0 \cdot 10^1$$

On suppose  $\tau \approx 1$ , on calcule alors :

$$1 - \tau = \left( \frac{\sqrt{K_3}}{K_1 c} \right)^{2/3} = 13\% \quad \text{soit } \tau = 87\%.$$

L'hypothèse n'est donc pas très légitime. On utilise une résolution numérique.

3. (a) et (b) On adapte le code proposé (voir le notebook d51d-187663 sur capytale)

```

1 def equation3(x):
2     return x**5 - np.sqrt(K3) / (c*K1) * (1-x)**(3/2)
3
4 root = fsolve(equation3, .87)
5 print(f'Pour c = {c}, la solution est du 3a est: tau={root}')
6
7 c = 1e-1 # en mol.L
8 root = fsolve(equation3, .87)
9 print(f'Pour c = {c}, la solution est du 3a est: tau={root}')

```

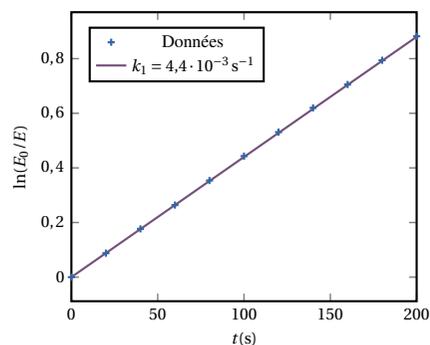
On obtient  $\tau = 0,90$  pour  $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\tau = 0,75$  pour  $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Correction de l'exercice 2

1. On a dans ce cas un grand excès de  $\text{OH}^-$ . On se trouve en dégénérescence d'ordre et seul l'ordre partiel par rapport à E intervient.

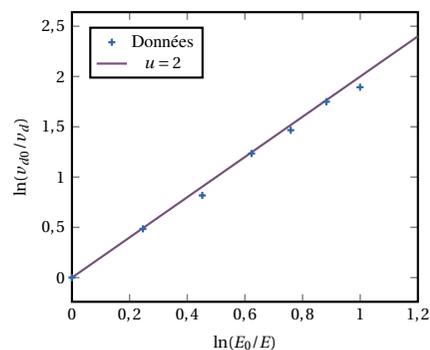
(a) Si la cinétique est bien d'ordre 1, la concentration vérifie l'équation différentielle :  $-\frac{d[E]}{dt} = k_1[E]$ , dont la solution vérifiant  $[E](t=0) = [E]_0$  est  $[E] = [E]_0 e^{-k_1 t}$ . La courbe représentative de  $\ln \frac{[E]_0}{[E]}$  en fonction du temps sera donc une droite de pente  $k_1$ .

(b) On obtient bien une droite, de pente  $k_1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



2. On utilise cette fois-ci la méthode différentielle.

Comme on est en proportions stœchiométriques, on a  $v_d = -\frac{d[E]}{dt} = k[\text{OH}^-]^{u_1}[E]^{u_2} = [E]^u$ , avec  $u = u_1 + u_2$  l'ordre global de la réaction. En traçant  $\ln \frac{v_d}{v_{d0}}$  en fonction de  $\ln \frac{[E]}{[E]_0}$ , on doit obtenir une droite de pente  $u$ . Les données expérimentales donnent ici une pente de  $u = 2$ .



3. Les conditions expérimentales de la première expérience ( $[\text{OH}^-] \gg [E]$ ) assurent qu'il y a dégénérescence d'ordre : l'ordre apparent mesuré, 1 est donc celui de E. La deuxième expérience, en proportions stœchiométriques, montre quant à elle que l'ordre global, somme des ordres partiels par rapport à E et  $\text{OH}^-$ , est 2. On en déduit que l'ordre partiel par rapport à  $\text{OH}^-$  est lui aussi 1. Finalement  $\alpha_{\text{OH}^-} = \alpha_E = 1$ .

En dégénérescence d'ordre, on a  $-\frac{d[E]}{dt} = -k[E][\text{OH}^-]_0$ . La constante apparente  $k'$  précédemment déterminée est donc  $k' = k[\text{OH}^-]_0$ . On obtient finalement  $k = k'/[\text{OH}^-]_0 = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,87 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .