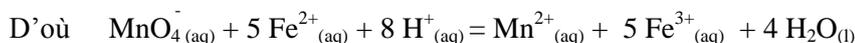
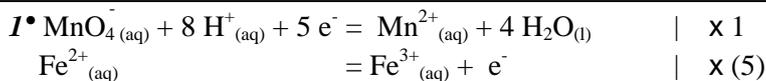


**Correction DST n°1**

**Physique – Chimie**  
**Dosage redox et incertitude**



2° a) l'ion permanganate étant violet, avant l'équivalence, étant le réactif limitant, la solution est incolore. Après l'équivalence, il est en excès, la solution sera violette. L'équivalence se traduit par le changement de couleur passant de l'incolore au violet

b) La mise en place du tableau (mais c'est à vrai dire inutile !) permet d'écrire qu'à l'équivalence, les espèces réactives sont versées dans les proportions stoechiométriques ( $C_1 \cdot V_1 - 5 x_E = C_2 \cdot V_{2E} - x_E = 0$ )

soit  $C_1 \cdot V_1 = 5 C_2 \cdot V_{2E}$

2° Le volume  $V_1$  est prélevé à la pipette donc seule l'incertitude-type de tolérance intervient  $u = \frac{0,02}{\sqrt{3}} \text{ mL}$

... **pour information, la pipette jaugée n'est pas un instrument gradué donc pas de  $1/\sqrt{12}$  !!**

Donc  $U(V_1) = 2 u = 2 \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,023 \text{ mL}$  d'où  $V_1 = (20,00 \pm 0,023) \text{ mL}$  avec 2 CS pour  $U(V_1)$

Ou  $V_1 = (20,00 \pm 0,02) \text{ mL}$  avec 1 CS pour  $U(V_1)$

Soit  $U(V_1)/V_1 = 0,1 \%$

$C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  signifie que  $1,995 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \leq C_2 < 2,005 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow U(C_2) = 0,005 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow C_2 = (2,000 \pm 0,005) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Soit  $U(C_2)/C_2 = 0,2 \%$

**A. Dosage individuel**

a) Lors de la mesure sur la burette, on fait deux erreurs de lecture et une de tolérance (**voir livre page 586**)

Avec  $u_{\text{lecture}} = \frac{0,1 \text{ mL}}{\sqrt{12}}$  et  $u_{\text{tolerance}} = \frac{0,05 \text{ mL}}{\sqrt{3}}$  (**ne pas faire de calcul intermédiaire qui induirait des erreurs d'arrondi !**)

$\Rightarrow u_{\text{total}} = \sqrt{2 u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{tolerance}}^2} = 0,0577 \text{ mL}$  et  $U(V_{2E}) = 2 u_{\text{total}} = 0,12 \text{ mL}$  (avec 2 CS !)

d'où  $V_{2E} = (16,40 \pm 0,12) \text{ mL}$  (2 CS pour U) ou  $(16,4 \pm 0,1) \text{ mL}$  (1 CS pour U)  $\Rightarrow U(V_{2E})/V_{2E} = 0,6 \%$

b) D'où  $C_1 = \frac{5 C_2 \cdot V_{2E}}{V_1} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

c) Propagation des incertitudes  $\frac{U(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{U(C_2)}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{U(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{2E})}{V_{2E}}\right)^2}$

**Attention : en toute rigueur, ce calcul doit être fait avec les incertitudes-types mais le facteur d'élargissement ( $k=2$ ) étant le même pour toutes les grandeurs, on peut raisonner sur les incertitudes absolues.**

AN :  $U(C_1) = C_1 \sqrt{\left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-2}}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{16,4}\right)^2} = 8,2 \cdot 10^{-2} \sqrt{6,25 \cdot 10^{-6} + 10^{-6} + 3,72 \cdot 10^{-5}} \approx 6 \cdot 10^{-4}$

$\Rightarrow U(C_1) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow C_1 = (8,20 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

**B. Dosage collectifs**

En appliquant les formules du formulaire on trouve (**garder plus de CS pendant les calculs intermédiaires !**)

$V_{2E \text{ moy}} = 16,39 \text{ mL}$   $\quad \sigma(V_{2E}) = 0,18 \text{ mL}$  et  $U(V_{2E}) = 2 \frac{\sigma}{\sqrt{8}} = 0,13 \text{ mL}$

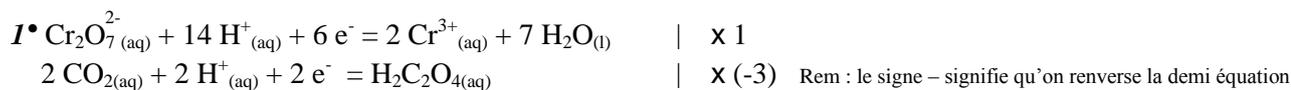
Donc le résultat est quasi identique que pour le binôme du « Dosage individuel » et donc l'expression du résultat de  $C_1$  est la même que dans le « dosage individuel ».

$V_{2E} = (16,39 \pm 0,13) \text{ mL}$  (2 CS pour U) ou  $(16,4 \pm 0,1) \text{ mL}$  (1 CS pour U)

Mais alors, quel intérêt de mettre en commun les résultats ???

Certes, mais que peuvent déduire les groupes 2 à 8 (sauf le groupe 7 !) s'ils avaient exploité leur seul résultat ?

**Chimie**  
**Cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction**



**2° a)**  $n_1 = c_1 \cdot v = 0,835 \text{ mmol}$  ;  $n_2 = c_2 \cdot v = 3,00 \text{ mmol}$  avec  $V_1 = V_2 = 50,0 \text{ mL}$  (**Rem : 3 chiffres significatifs !**)

**b)**

Équation chimique		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CO}_2(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$					
État du système	Avancement	Quantités de matière					
État initial : $t = 0$	$x = 0$	$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 0,835 \text{ mmol}$	$n_2 = c_2 \cdot V_2 = 3,00 \text{ mmol}$	excès	0	0	solvant
t	x	$c_1 \cdot v - x$ $0,835 - x$	$c_2 \cdot v - 3x$ $3,00 - 3x$	excès	2x	6x	solvant
État final $t_\infty$	$x_{\text{max}}$	0	0,495 mmol	excès	1,67 mmol	5,01 mmol	solvant

$x_{\text{max}} = 0,835 \text{ mmol}$ . On considère que  $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$  donc tout le réactif limitant est consommé.

**3° a)**  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{final}} = \frac{2 \cdot x_{\text{final}}}{V}$  (attention  $V = V_1 + V_2 = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$ )  $\Rightarrow [\text{Cr}^{3+}]_{\text{final}} = 16,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) cette valeur est conforme à la valeur lue pour l'asymptote du graphe (voir graphe ci-dessous)

**4° a)** pour  $t = t_{1/2}$  alors  $x = \frac{x_{\text{final}}}{2}$  et  $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{final}}}{2}$

D'où par lecture sur le graphique :  $t = t_{1/2} = 25 \text{ s}$  (voir graphe ci-dessous)

**5°.** Vitesse de réaction

**a)**  $v_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$  (Rappel  $V = V_1 + V_2 = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$ ) (définition du cours !)

**b)** D'après le tableau d'avancement :  $n_{\text{Cr}^{3+}} = 2x$  (démonstration faite en cours !!!)

d'où par dérivation par rapport au temps :  $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d n_{\text{Cr}^{3+}}}{dt}$  soit en divisant par le volume total :  $v_r = \frac{1}{2} \frac{[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})]}{dt}$

**c)** La vitesse correspond donc à **la moitié de la pente de la tangente** à la courbe à l'instant  $t = 50 \text{ s}$  ;

Avec les points A (100 s, 18 mmol.L<sup>-1</sup>) et B(0, 7 mmol.L<sup>-1</sup>)  $\Rightarrow v_{r50} = \frac{1}{2} \frac{18-7}{100-0} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(voir graphe ci-dessous)  $\approx (5,5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**Rem : bien préciser (sur le graphe et sur la copie !) les points servant à faire le calcul et les prendre éloignés sur la droite !**

d) La pente de la tangente diminue au cours du temps, donc la vitesse de réaction diminue.

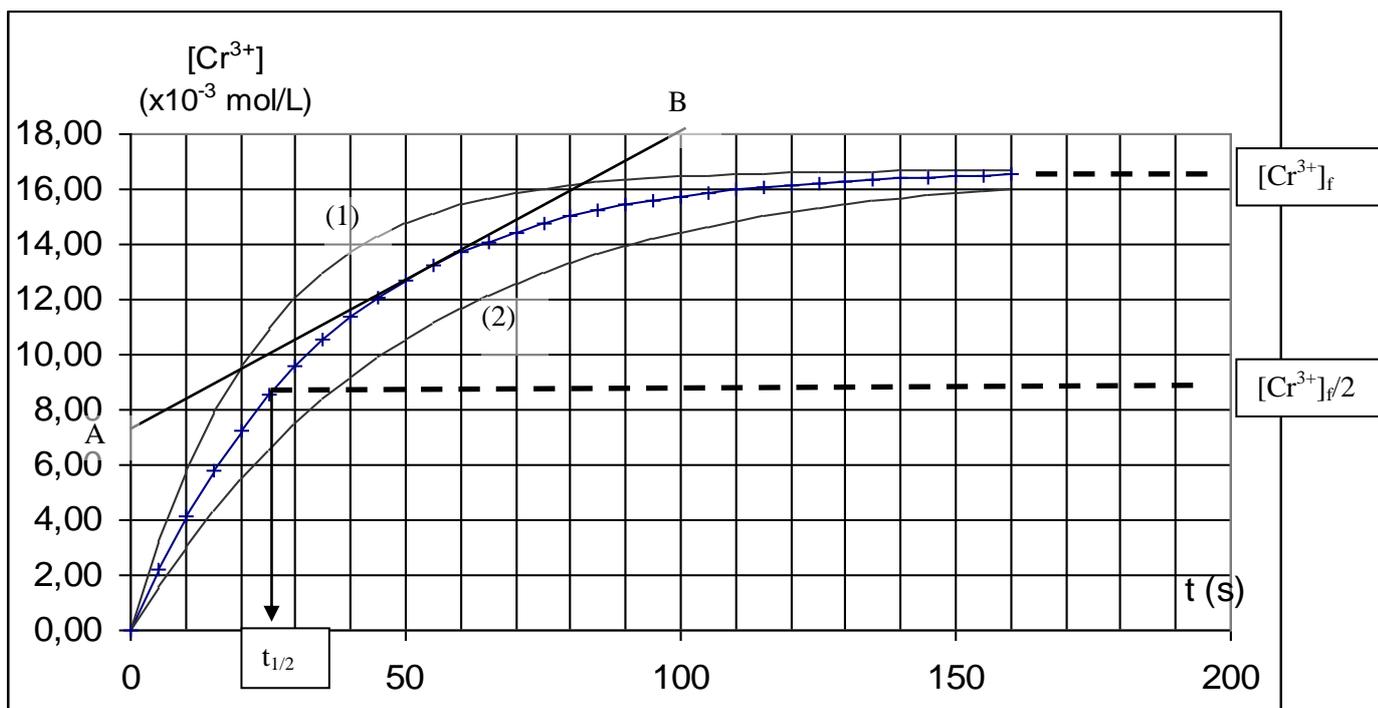
**Ecrire « la vitesse de réaction diminue » sans aucune argumentation n'est évidemment une réponse considérée !**

**6°** À 24°C la réaction est plus rapide, le temps de demi-réaction est plus court, donc courbe (1).

Pour **avoir le même état final**, courbe (2), en modifiant la concentration il faut agir sur le réactif en excès : l'acide éthanedioïque.

Lorsque la concentration d'un réactif diminue, le temps de demi-réaction augmente

**Rem : si on modifie la concentration des ions bichromate, évidemment l'état final change !**



**Pour la pente de la tangente, on prend deux points éloignés A et B (cf recommandation du cours)**