

Exercices du chapitre Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

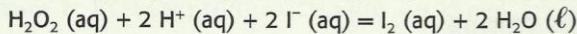
Applications directes

Déterminer la vitesse de réaction

(§ 1 et 2 du cours)

1. Tracer et utiliser la courbe $x(t)$ (I)

À la date $t = 0$, on verse, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, de l'eau oxygénée et un peu d'acide sulfurique concentré : le volume de la solution est alors $V = 150 \text{ mL}$. Les ions iodure sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène selon l'équation :



Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[I_2]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0	1	2	4	6	8
$[I_2] \text{ (mmol.L}^{-1})$	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3
$t \text{ (min)}$	12	16	20	30	40	60
$[I_2] \text{ (mmol.L}^{-1})$	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6

- Établir un tableau d'avancement et exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement.
- Calculer l'avancement x pour les différentes dates du tableau et tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t entre 0 et 30 min.

Échelle : 1 cm pour 2 min ; 1 cm pour 0,2 mmol.

- Définir la vitesse volumique de réaction et la déterminer aux dates $t = 0$ et $t = 10 \text{ min}$.
- Que peut-on dire de la vitesse à $t = 100 \text{ min}$?
- Comment expliquer de façon simple l'évolution de v ?

2. Étudier graphiquement l'avancement d'une réaction

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite, $ClO^- \text{ (aq)}$, peuvent se dismuter selon une réaction totale, fournissant des ions chlorate $ClO_3^- \text{ (aq)}$ et chlorure $Cl^- \text{ (aq)}$. Soit un litre de solution contenant des ions $ClO^- \text{ (aq)}$, à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Cette solution est portée à la température de 333 K . Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[Cl^-]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0	1	2	3	5	7,5	10
$[Cl^-] \text{ (mmol.L}^{-1})$	0	1,2	2,4	3,5	5,7	8,2	10,5
$t \text{ (min)}$	15	20	30	40	50	75	100
$[Cl^-] \text{ (mmol.L}^{-1})$	14,5	18,1	23,9	28,4	32,1	38,8	42,0
$t \text{ (min)}$	125	150	180	220	260	300	350
$[Cl^-] \text{ (mmol.L}^{-1})$	46,6	49,1	51,3	53,6	55,2	56,5	57,8
$t \text{ (min)}$	400	500	750	1000	2000	3000	4000
$[Cl^-] \text{ (mmol.L}^{-1})$	58,8	60,2	62,2	63,3	64,9	65,5	65,8

- Écrire l'équation de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- Établir le tableau d'avancement correspondant. Quelle relation existe-t-il entre l'avancement $x(t)$ et la concentration $[Cl^-]$?
- Calculer l'avancement x pour les différentes dates du tableau. Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t entre 0 et 180 min.

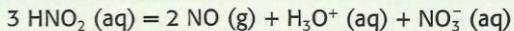
Échelle : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 5 mmol.

- Définir la vitesse volumique de réaction. La déterminer graphiquement aux dates $t = 0$ et $t = 100 \text{ min}$.
- Évaluer cette vitesse, à partir des données du tableau, à $t = 2\,000 \text{ min}$.

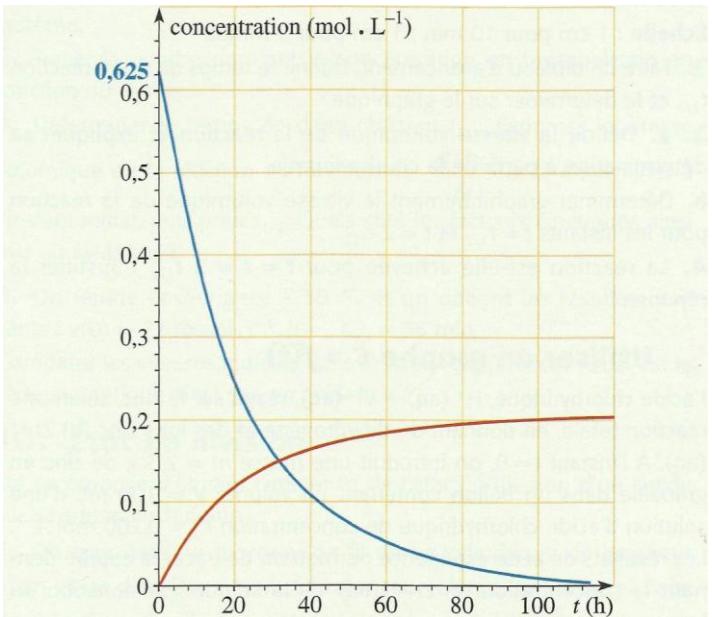
3. Exploiter des graphes expérimentaux

(voir les difficultés du chapitre)

En solution aqueuse, l'acide nitreux HNO_2 est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique, $H_3O^+ \text{ (aq)} + NO_3^- \text{ (aq)}$, avec dégagement de monoxyde d'azote $NO \text{ (g)}$. L'équation de la réaction est :



Le suivi de la réaction, pour une solution d'acide nitreux de concentration initiale C_0 a permis d'établir les courbes suivantes : en bleu : $[HNO_2](t)$; en rouge : $[NO_3](t)$.



- Etablir un tableau d'avancement. Exprimer les concentrations $[HNO_2](t)$ et $[NO_3^-](t)$ en fonction de C_0 , $x(t)$ et du volume V .

- Définir la vitesse volumique de réaction. Montrer que l'on peut la déterminer à partir de chacune des courbes.

- Déterminer la vitesse volumique initiale $v(0)$.

- Déterminer la date t_1 à laquelle les deux courbes se coupent. Quelle est la composition du mélange à cet instant ?

- Déterminer la vitesse volumique de réaction $v(t_1)$.

- Comparer $v(0)$ et $v(t_1)$. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?

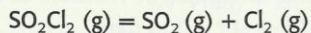
- Au bout de combien de temps le système cesse-t-il pratiquement d'évoluer ? Que vaut alors la vitesse de réaction ?

Déterminer et utiliser le temps de demi-réaction

(§ 3 du cours)

4. Déterminer graphiquement $t_{1/2}$

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable, qui se dissocie en dioxyde de soufre et dichlore, selon la réaction totale, d'équation :



Exercices du chapitre Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

L'étude de la pression d'un mélange gazeux confiné dans une enceinte de volume $V = 1,50 \text{ L}$ et de température fixe permet de suivre l'avancement $x(t)$ de la réaction au cours du temps. On a obtenu, à la température $T = 573 \text{ K}$, les résultats suivants, pour une quantité initiale $n_0 = 46,3 \text{ mmol}$:

$t \text{ (min)}$	5,0	10,0	20,0	30,0	
$x(t) \text{ (mmol)}$	4,4	8,4	15,2	20,9	
$t \text{ (min)}$	40,0	50,0	70,0	80,0	90,0
$x(t) \text{ (mmol)}$	25,5	29,3	32,3	36,9	38,6

- 1.** Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t compris entre 0 et 80 min.

Échelle : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 5 mmol.

- 2.** Faire un tableau d'avancement. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

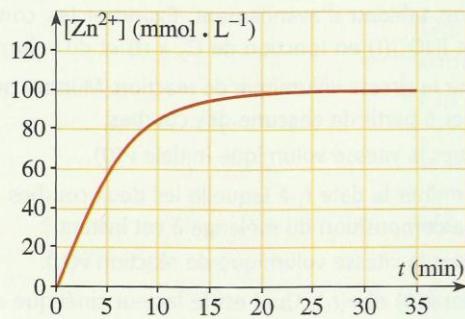
- 3. a.** Définir la vitesse volumique de la réaction et expliquer sa détermination à partir de la courbe fournie.

- b.** Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction pour les instants $t = t_{1/2}$ et $t = 2 t_{1/2}$.

- 4.** La réaction est-elle achevée pour $t = t = 2 t_{1/2}$? Justifier la réponse.

5. Utiliser un graphe $C = f(t)$

L'acide chlorhydrique, $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, réagit sur le zinc, selon une réaction totale, en donnant du dihydrogène et des ions zinc (II) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. À l'instant $t=0$, on introduit une masse $m = 2,3 \text{ g}$ de zinc en grenaille dans un ballon contenant un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats de cette expérience permettent de tracer la courbe donnant la concentration en $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ de la solution en fonction du temps.



- 1.** Écrire l'équation de la réaction en utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

- 2. a.** Établir un tableau d'avancement. Déterminer le réactif limitant. Quelle relation existe-t-il entre $[Zn^{2+}](t)$ et $x(t)$?

- b.** Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

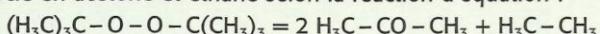
- c.** En déduire la composition de la solution pour $t = t_{1/2}$ et pour $t = \infty$.

- d.** Définir la vitesse volumique de la réaction ; l'exprimer en fonction de la dérivée de $[Zn^{2+}]$ par rapport au temps, puis déterminer graphiquement sa valeur à l'instant initial $t = 0$ et pour le temps de demi-réaction

Interpréter les facteurs cinétiques (§ 4 du cours)

8. Reconnaître des facteurs cinétiques

Chauffé vers 150°C à l'abri de l'air, le peroxyde de ditertiobutyle se dissocie en acétone et éthane selon la réaction d'équation :



À l'instant $t = 0$, on introduit, dans un récipient préalablement vidé et de volume V constant, une quantité n_{OP} de peroxyde, puis l'on mesure la concentration instantanée en acétone $C_a(t)$.

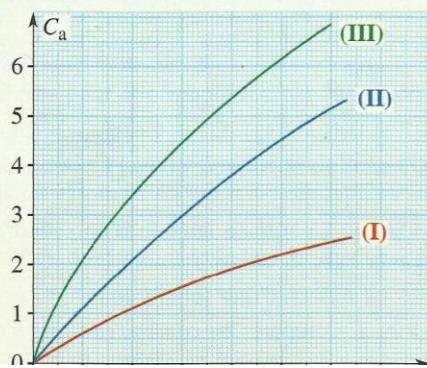
- 1. a.** Les courbes montrent les résultats de trois expériences dont les conditions sont les suivantes : (I) $n_{\text{OP}}/V = 4,23 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\theta = 147^\circ\text{C}$

$$\text{(II)} n_{\text{OP}}/V = 6,99 \text{ mmol.L}^{-1}; \theta = 147^\circ\text{C}$$

$$\text{(III)} n_{\text{OP}}/V = 4,23 \text{ mmol.L}^{-1}; \theta = 157^\circ\text{C}$$

Le récipient utilisé est le même dans les trois cas. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ? Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence certains d'entre eux.

- b.** Interpréter leur action au niveau microscopique.



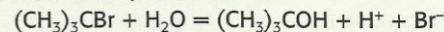
- 2.** Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de réaction.

- 3.** Faire un tableau d'avancement puis déterminer, lorsque cela est possible, le temps de demi-réaction.

Utilisation des acquis

9. Étude d'une substitution

En solution dans un mélange d'acétone et d'eau, le 2-bromo-2-méthylpropane ($\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (noté $R\text{Br}$ par la suite) réagit avec une molécule d'eau pour donner le 2-méthylpropan-2-ol selon une réaction de substitution, d'équation :



Une étude du système fournit $[R\text{Br}](t)$, en mmol.L^{-1} lors d'une expérience effectuée à 20°C :

$t \text{ (h)}$	0	3,15	4,10	6,20	8,20	10,0
$(R\text{Br}) \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	104	90	86	77	70	64
$t \text{ (h)}$	13,5	18,3	26,0	30,8	37,3	43,8
$(R\text{Br}) \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	53	39	27	21	14	10

- 1.** Indiquer deux méthodes permettant de suivre l'évolution de ce système.

- 2.** Tracer la courbe donnant la concentration en bromoalcane en fonction du temps.

- 3.** Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de $\frac{d[R\text{Br}]}{dt}$ et la déterminer à l'instant initial, puis pour $t_{1/2}$. Quels sont les facteurs cinétiques ainsi mis en évidence ?

- 4.** On répète l'expérience à 50°C et on obtient les résultats suivants : $v(0) = 77 \text{ mmol.L}^{-1}.h^{-1}$; $t_{1/2} = 56 \text{ min}$.

Comparer les vitesses initiales dans les deux expériences. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?