

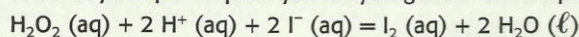
## Applications directes

### 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  $[\text{I}_2]$  dans le mélange, dont la température et le volume restent constants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	0	1	2	4	6	8
$[\text{I}_2]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3

$t$ (min)	12	16	20	30	40	60	120
$[\text{I}_2]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6

1. Établir un tableau d'avancement et exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement.

2. 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.

3. a. Définir la vitesse volumique de réaction et la déterminer aux dates  $t = 0$  et  $t = 10$  min.

b. Que peut-on dire de la vitesse à  $t = 100$  min ?

c. Comment expliquer de façon simple l'évolution de  $v$  ?

#### 2. Étudier graphiquement l'avancement d'une réaction

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite,  $\text{ClO}^- (\text{aq})$ , peuvent se dismuter selon une réaction totale, fournissant des ions chlorate  $\text{ClO}_3^- (\text{aq})$  et chlorure  $\text{Cl}^- (\text{aq})$ . Soit un litre de solution contenant des ions  $\text{ClO}^- (\text{aq})$ , à la concentration de  $0,10 \text{ mol . L}^{-1}$ .

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

$t$ (min)	0	1	2	3	5	7,5	10
$[\text{Cl}^-]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	0	1,2	2,4	3,5	5,7	8,2	10,5

$t$ (min)	15	20	30	40	50	75	100
$[\text{Cl}^-]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	14,5	18,1	23,9	28,4	32,1	38,8	42,0

$t$ (min)	125	150	180	220	260	300	350
$[\text{Cl}^-]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	46,6	49,1	51,3	53,6	55,2	56,5	57,8

$t$ (min)	400	500	750	1 000	2 000	3 000	4 000
$[\text{Cl}^-]$ (mmol . L <sup>-1</sup> )	58,8	60,2	62,2	63,3	64,9	65,5	65,8

1. a. Écrire l'équation de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

b. Établir le tableau d'avancement correspondant. Quelle relation existe-t-il entre l'avancement  $x$  ( $t$ ) et la concentration  $[\text{Cl}^-]$  ?

2. 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.

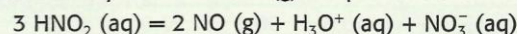
3. a. Définir la vitesse volumique de réaction. La déterminer graphiquement aux dates  $t = 0$  et  $t = 100$  min.

b. Évaluer cette vitesse, à partir des données du tableau, à  $t = 2 000$  min.

#### 3. Exploiter des graphes expérimentaux

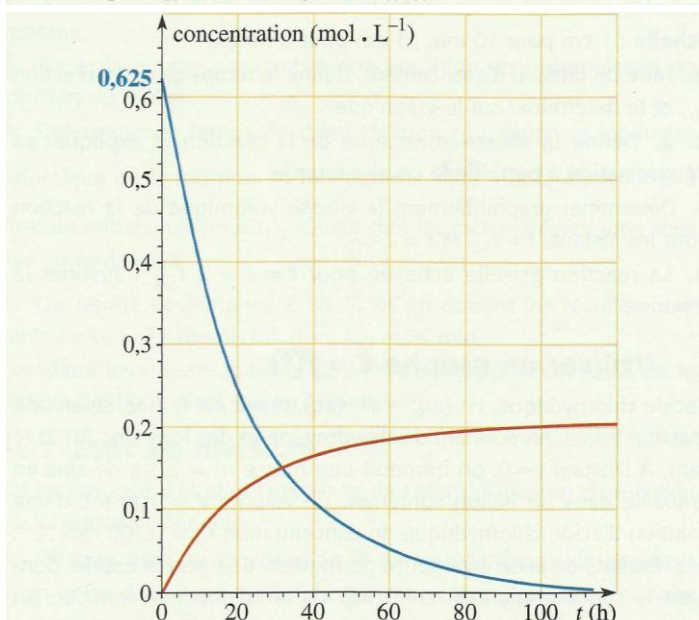
(voir les difficultés du chapitre)

En solution aqueuse, l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique,  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$ , avec dégagement de monoxyde d'azote  $\text{NO} (\text{g})$ . 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 :  $[\text{HNO}_2] (t)$  ; en rouge :  $[\text{NO}_3^-] (t)$ .



1. Établir un tableau d'avancement. Exprimer les concentrations  $[\text{HNO}_2](t)$  et  $[\text{NO}_3^-](t)$  en fonction de  $C_0$ ,  $x(t)$  et du volume  $V$ .

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

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

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

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

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

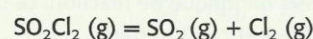
5. Au bout de combien de temps le système cesse-t-il pratiquement d'évoluer ? Que vaut alors la vitesse de réaction ?

#### Déterminer et utiliser le temps de demi-réaction

(§ 3 du cours)

#### 4. Déterminer graphiquement $t_{1/2}$

Le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  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.

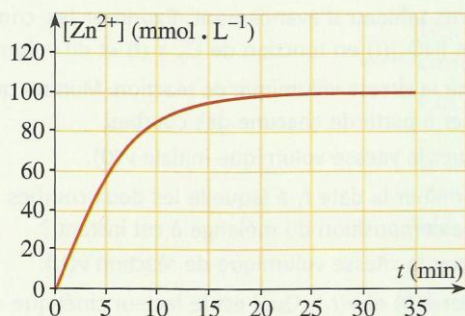
3. a. Définir la vitesse volumique de la réaction et expliquer sa détermination à partir de la courbe fournie.

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  $t = 2 t_{1/2}$  ? 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  $C_A = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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  $[\text{Zn}^{2+}](t)$  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  $t = \infty$ .

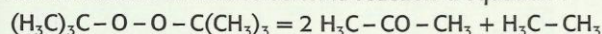
d. Définir la vitesse volumique de la réaction ; l'exprimer en fonction de la dérivée de  $[\text{Zn}^{2+}]$  par rapport au temps, puis déterminer graphiquement sa valeur à l'instant initial  $t = 0$  et pour le temps de demi-réaction

### Interpréter les facteurs cinétiques

(§ 4 du cours)

### 8. Reconnaître des facteurs cinétiques

Chauffé vers  $150 \text{ °C}$  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  $n_{\text{OP}}$  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)  $n_{\text{OP}}/V = 4,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $\theta = 147 \text{ °C}$

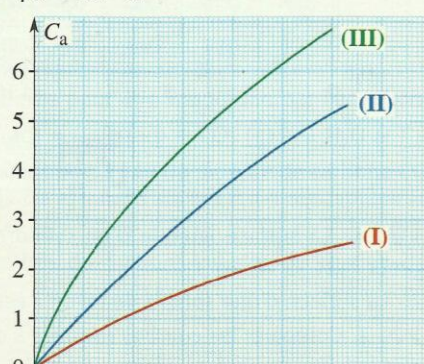
(II)  $n_{\text{OP}}/V = 6,99 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $\theta = 147 \text{ °C}$

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

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.



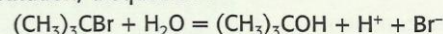
2. Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de réaction.

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 RBr 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  $[\text{RBr}](t)$ , en  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  lors d'une expérience effectuée à  $20 \text{ °C}$  :

$t \text{ (h)}$	0	3,15	4,10	6,20	8,20	10,0
$(\text{RBr}) \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	104	90	86	77	70	64

$t \text{ (h)}$	13,5	18,3	26,0	30,8	37,3	43,8
$(\text{RBr}) \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	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  $\frac{d[\text{RBr}]}{dt}$  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  $50 \text{ °C}$  et on obtient les résultats suivants :  $v(0) = 77 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ;  $t_{1/2} = 56 \text{ min}$ .

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