

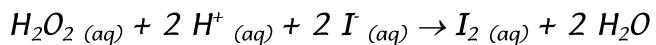
**SERIE 1 : SUIVI TEMPOREL D'UNE TRANSFORMATION - VITESSE DE REACTION**

**EXERCICE 1 : OXYDATION DES IONS I<sup>-</sup> PAR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

À la date  $t = 0$ , on verse, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, (contenant des  $I^-$ ), de l'eau oxygénée (ou solution de peroxyde d'hydrogène, contenant des molécules  $H_2O_2$ ) 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	12	16	20	30	40	60	120
$[I_2] \text{ en mmol.L}^{-1}$	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6

- Établir un tableau d'avancement en exprimant les quantités de matières des espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel en fonction de l'avancement  $x$ .
- Calculer l'avancement  $x$  pour les différentes dates du tableau et tracer la courbe représentative de  $x = f(t)$  dans l'intervalle  $0 < t < 30 \text{ min}$ .
- Échelle : 1 cm pour 2 min en abscisse et 1 cm pour 0,2 mmol en ordonnée.
- a. Déterminer la vitesse volumique de réaction 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 la vitesse volumique de réaction ?
- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et le déterminer graphiquement. Au bout de combien de temps la réaction est-elle pratiquement achevée ? Comparer cette durée au temps de demi-réaction.
- Sachant que les ions iodure et les ions hydrogène ont été introduits en excès, déterminer la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène dans le mélange.

**EXERCICE 2 : OXYDATION DE L'ALUMINIUM**

L'acide chlorhydrique réagit sur l'aluminium en donnant du dihydrogène et une solution aqueuse de chlorure d'aluminium (III).

- Écrire l'équation de la réaction .
- À l'instant  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 1,20 \text{ g}$  d'aluminium en grenaille dans un ballon contenant  $V = 60,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ . On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on en mesure son volume  $V(H_2)$ .
  - Faire un tableau d'avancement.
  - Déterminer le réactif limitant.
  - En déduire la concentration des ions  $Al^{3+}$  en fin de réaction.
- L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer la courbe donnant la concentration en  $Al^{3+}$  de la solution en fonction du temps.



3a. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et le déterminer sur le graphique.

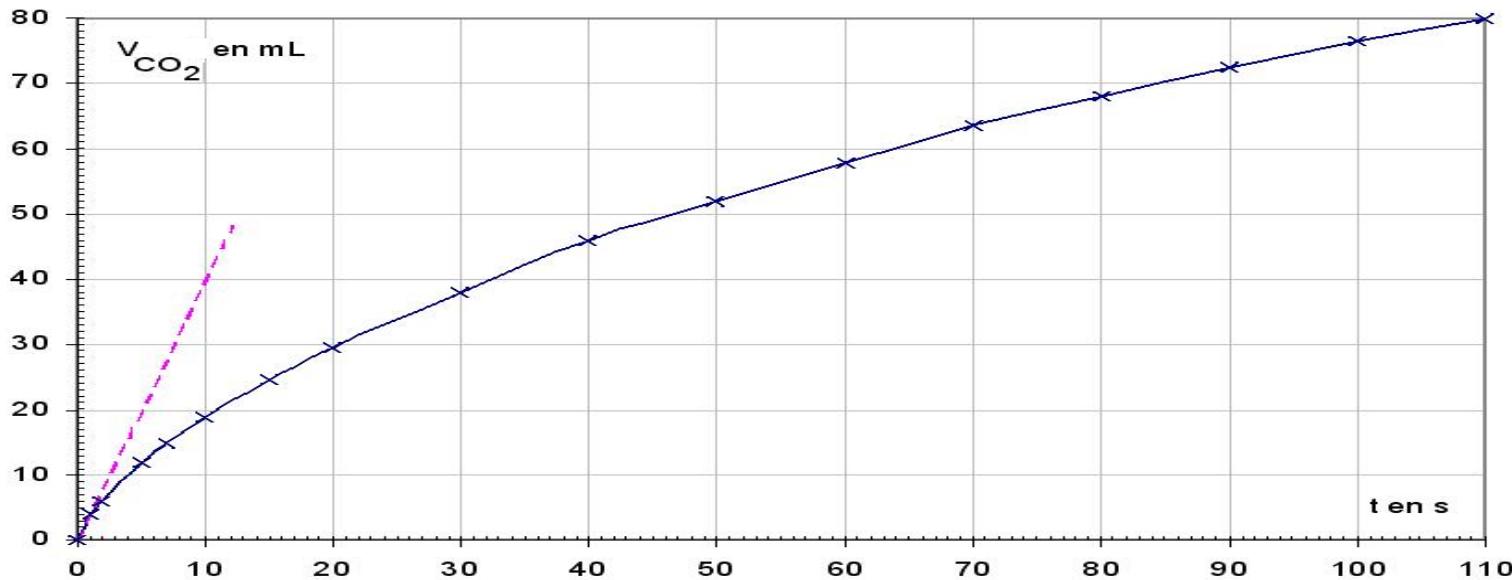
3b. Définir et déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à l'instant initial  $t = 0$  et pour le temps de demi-réaction.

### EXERCICE 3 :REACTION DU CARBONATE DE CALCIUM AVEC UN ACIDE

On traite 2,0 g de carbonate de calcium par un volume  $V_s = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation bilan de la réaction :  $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} + 2 \text{ H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2\text{O}$

Le dioxyde de carbone est récupéré par un montage approprié. On mesure le volume  $V_{\text{CO}_2}(t)$  à la température de  $20^\circ\text{C}$  et sous la pression de  $101,3 \text{ kPa}$ . Voir le graphe donnant  $V_{\text{CO}_2}(t)$  en fonction du temps.



1. Établir le tableau d'avancement correspondant.

2. Exprimer  $V_{\text{CO}_2}$  en fonction de l'avancement  $x$ , de la température  $T$  et de la pression  $p$ . En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de  $V_{\text{CO}_2}$ .

3. Déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction.

4. Déterminer le temps de demi-réaction. Quelle est alors la concentration en ions calcium dans la solution ?

Données :  $R \approx 8,314$  unités S.I

Masses molaires atomiques :  $M(\text{C}) \approx 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) \approx 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ca}) \approx 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**CORRECTION**

**EXERCICE 1 :**

1-

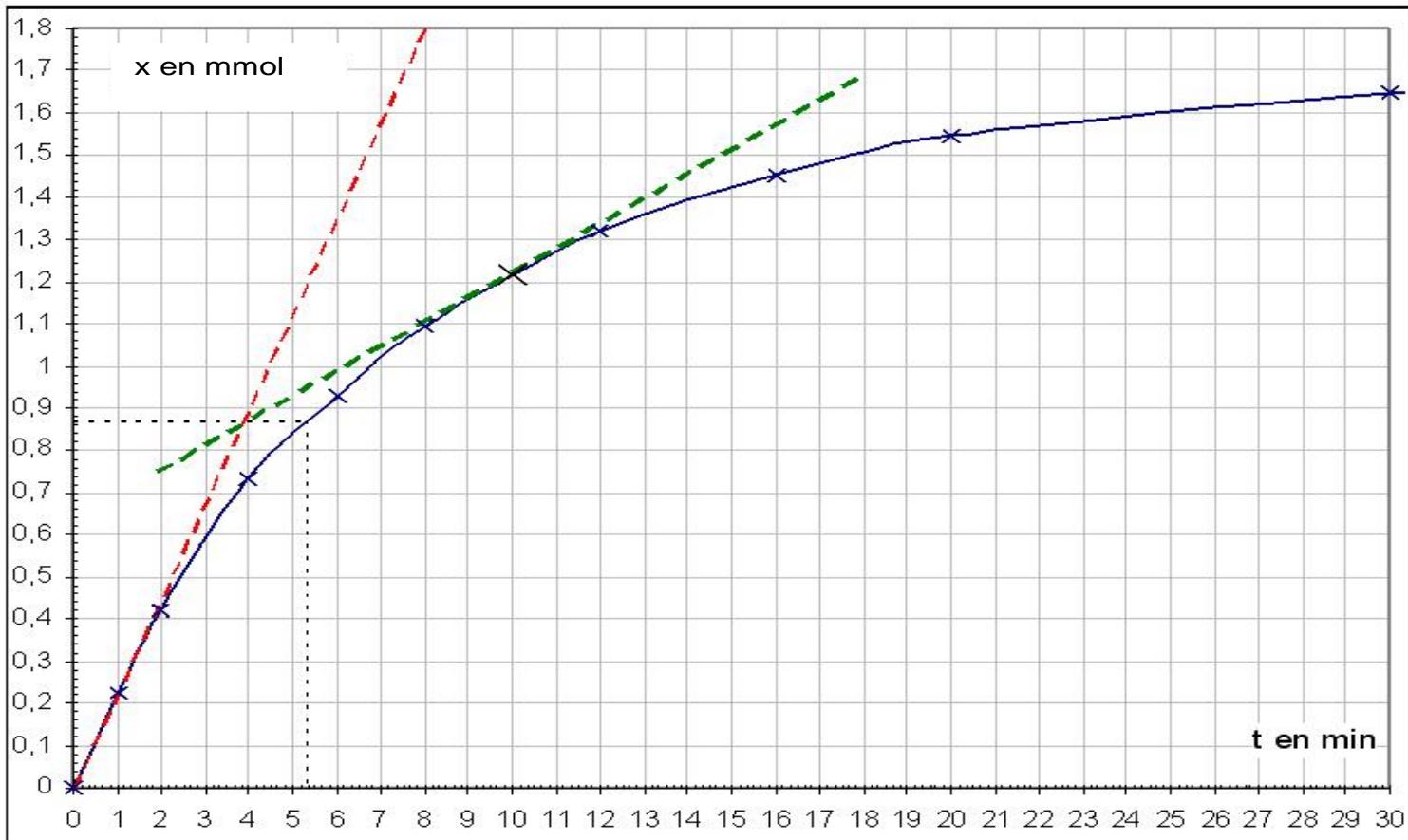
quantités présentes en mmol	molécules $H_2O_2$	ions $H^+$	ions $I^-$	molécules $I_2$
Au départ de la réaction ( $t=0$ )	$n_1$	$n_2$	$n_3$	0
En cours de réaction (à l'instant $t$ )	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	$n_3 - 2x$	$x$
A la fin de la réaction	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	$n_3 - 2x_f$	$x_f$

On a noté respectivement,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les nombres initiaux de molécules  $H_2O_2$ , d'ions  $H^+$  et  $I^-$ .

2- Dans cette réaction, le nombre de molécules  $I_2$  formées est, à chaque instant, égale à l'avancement  $x$ . Or, le nombre de molécules de diode formé peut être calculé à chaque instant en multipliant la concentration variable en  $mmol.L^{-1}$  par le volume invariable de la solution (0,150 L) :

$t$ (en min)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
$[I_2]$ (en $mmol.L^{-1}$ )	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6
$x$ (en mmol)	0	0,225	0,42	0,735	0,93	1,095	1,32	1,455	1,545	1,65	1,71	1,74	1,74

Graphiquement :



3a- La vitesse de réaction  $\frac{dx}{dt}(t)$  peut, à chaque instant, être évaluée par la pente (ou coefficient directeur) de la tangente à la courbe précédente. La vitesse volumique  $\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}(t)$  est alors obtenue en divisant le coefficient directeur obtenu par le volume  $V$  de la solution.

En dessinant le plus précisément possible ces tangentes sur la courbe obtenue, et en choisissant deux points les plus éloignés possibles sur chacune de ces droites, on obtient les coefficients directeurs :

À  $t = 0$  (coef directeur tangente)  $\approx 0,225 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$

À  $t = 10 \text{ min}$  (coef directeur tangente)  $\approx 0,0525 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$

D'où les vitesses volumiques :  $v(0) \approx 1,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $v(10) \approx 0,35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

3b- Entre 60 et 120 minutes, l'avancement n'augmente quasiment plus. La courbe est pratiquement une droite horizontale ce qui correspond à une vitesse quasi nulle à l'instant  $t = 100 \text{ min}$ .

3c- L'avancement augmente de moins en moins vite au cours du temps (la tangente à la courbe est de moins en moins pentue). Autrement dit, la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

Interprétation : les concentrations des réactifs sont de plus en plus petites ; ce qui diminue le nombre de chocs entre espèces réactives à chaque seconde. La fréquence de ces chocs détermine la vitesse de la réaction qui décroît donc.

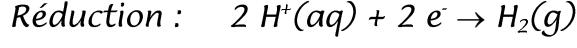
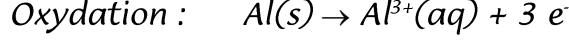
4- Le temps de demi réaction est, par définition le temps au bout duquel l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. L'avancement final valant 1,74 mmol, le temps de demi réaction correspond à un avancement de 0,87 mmol environ. Par lecture sur la courbe de l'abscisse du point correspondant, on trouve  $t_{1/2} \approx 5,3 \text{ min}$  soit 5 min 20 s environ.

5- Si les ions  $H^+$  et  $I$  sont en excès alors le réactif limitant est l'eau oxygénée : toutes les molécules  $H_2O_2$  ont quasiment disparu au bout des deux heures. Le tableau d'avancement permet de remonter à la quantité initiale de ces molécules :  $n_1 = x_f \approx 1,74 \text{ mmol}$ .

La concentration initiale en molécules  $H_2O_2$  valait donc :  $[H_2O_2] \approx 1,74 \text{ mmol} / 0,150 \text{ L} \approx 11,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

## EXERCICE 2 :

1. Ce sont les ions  $H^+$  contenus dans l'acide chlorhydrique qui réagissent avec les atomes constituant les métaux selon une réaction d'oxydoréduction :



2- Dans les 1,20 g de métal aluminium, il y a environ  $1,20 \text{ g} / 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit  $4,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'atomes Al. Dans les 60,0 mL d'acide, il y a environ  $0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 60,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  soit  $9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $H^+$  (et la même quantité d'ions spectateurs  $Cl^-$ ).

a-

Quantités de matière en mmol	2 Al(s)	+	6 H <sup>+</sup> (aq)	→	2 Al <sup>3+</sup> (aq)	+	3 H <sub>2</sub> (g)
Au départ	44,4		9,00		0		0
Au cours de la transformation	44,4 - 2x		9,00 - 6x		2x		3x

b- L'avancement final  $x_f$  vaut 1,50 mmol ( $n(H^+)/6$ ) .  $H^+$  est l'espèce limitante.

c- La quantité de matière de Al<sup>3+</sup> est  $2 \cdot 1,50 = 3,00$  mmol

En supposant que le volume total de la solution soit resté constant à 60,0 mL, on déduit la concentration finale en ions aluminium :  $[Al^{3+}]_{\infty} \approx 3,00 \text{ mmol} / 60,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \approx 50 \text{ mmol.L}^{-1}$

3a- Le temps de demi réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale (donc, ici, 0,75 mmol). Cela correspond à une concentration en ions aluminium qui a atteint la moitié de sa valeur finale soit 25 mmol.L<sup>-1</sup>. Sur le graphique, on lit que cela a lieu au bout de 200 s environ.

3b- La vitesse volumique de réaction  $v$  est définie par la relation  $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$  où  $\frac{dx}{dt}$  désigne la dérivée par rapport à la variable temps de la fonction avancement  $x$  et  $V$  le volume de la solution.

Cette vitesse peut aussi être exprimée à partir de la fonction du temps  $[Al^{3+}] = f(t)$  puisqu'à tout instant  $[Al^{3+}] = 2x / V$  et par conséquent  $\frac{d[Al^{3+}]}{dt} = 2 \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$  d'où  $v = \frac{1}{2} \frac{d[Al^{3+}]}{dt}$

Autrement dit, à un coefficient  $\frac{1}{2}$  près, la vitesse volumique s'identifie au coefficient directeur de la tangente à la courbe donnée.

A l'instant initial la vitesse volumique est maximale : elle vaut la moitié du coefficient directeur de la tangente au point origine de la courbe proposée.

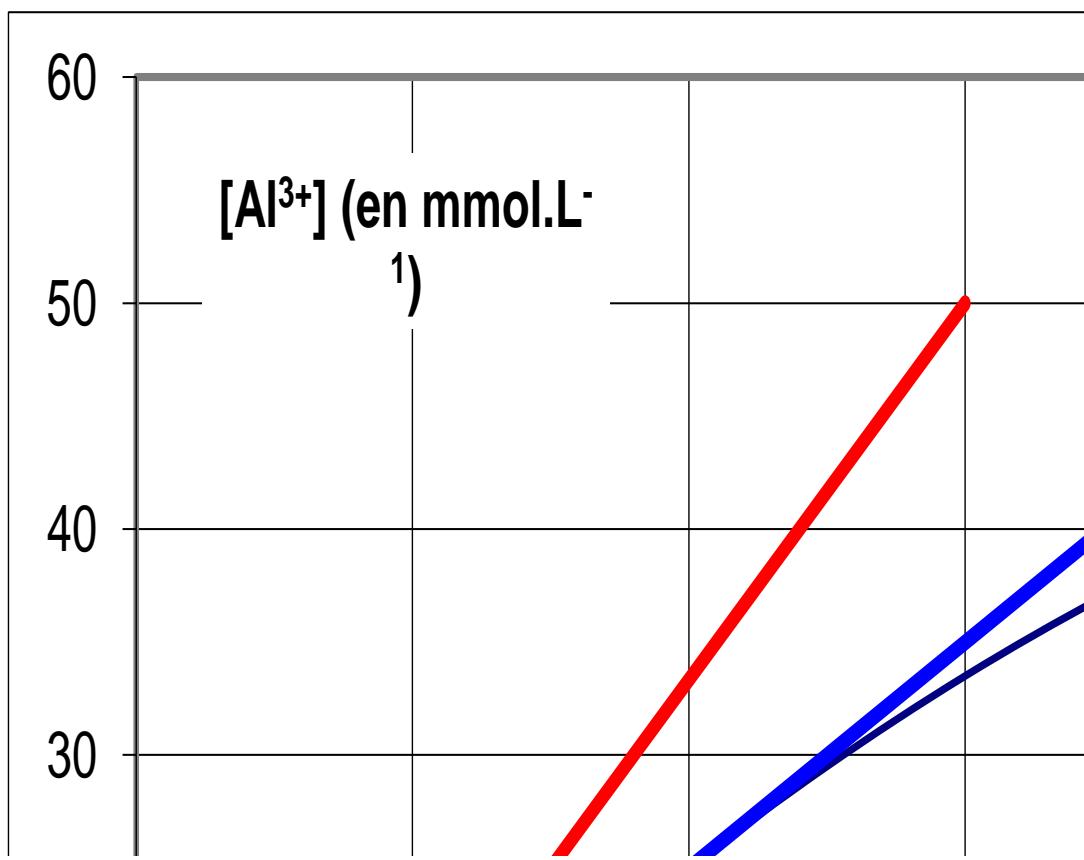
• Pour mesurer ce coefficient directeur, on trace approximativement la tangente au point origine.

On choisit un point éloigné de l'origine sur cette tangente et on mesure ses coordonnées sur le graphique

On divise l'ordonnée de ce point par son abscisse pour trouver le coefficient directeur (puisque, dans ce cas, la tangente passe par l'origine)

On obtient ainsi, par exemple, un point d'ordonnée 50 mmol.L<sup>-1</sup> pour une abscisse d'environ 300 s. cela donne un coefficient directeur pour la tangente d'environ 50 mmol.L<sup>-1</sup> / 300 s soit encore plus simplement 50 mmol.L<sup>-1</sup> / 5 min soit 10 mmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>

La vitesse volumique de réaction à l'instant initial vaut donc :  $v(0) \approx 5 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



- A  $t = t_{1/2}$ , on procède de même, un point éloigné sur la tangente a pour ordonnée  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour une abscisse d'environ  $450 \text{ s}$ .

Le coefficient directeur de la tangente est obtenu en calculant le taux de variation :

$$\frac{50 \text{ mmol.L}^{-1} - 25 \text{ mmol.L}^{-1}}{450 \text{ s} - 200 \text{ s}} \approx \frac{25 \text{ mmol.L}^{-1}}{250 \text{ s}} \approx \frac{25 \text{ mmol.L}^{-1}}{4,2 \text{ min}} \approx 6,0 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

D'où la vitesse volumique à cette instant :  $v(t_{1/2}) \approx 3,0 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Cette vitesse est évidemment inférieure à la vitesse initiale.

**EXERCICE 3 :**

1- Quantitativement, les  $2,0 \text{ g}$  de carbonate de calcium solide contiennent  $2,0 \text{ g} / (40,1 + 12,0 + 3,16,0 \text{ g/mol})$  soit  $20 \text{ mmol}$ .

Par ailleurs, la solution d'acide chlorhydrique utilisée contient, au départ,  $100 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L}$  soit  $10,0 \text{ mmol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (et la même quantité d'ions  $\text{Cl}^-$ ).

On peut alors présenter un tableau donnant les quantités (en mmol) des espèces chimiques présentes à divers instants de la réaction en fonction de l'avancement  $x$  (en mmol) .

quantités présentes en mmol	molécules $\text{CaCO}_3(s)$	ions $\text{H}_3\text{O}^+$	ions $\text{Ca}^{2+}(aq)$	molécules $\text{CO}_2$
Au départ de la réaction ( $t=0$ )	20	10	0	0
En cours de réaction	$20 - x$	$10 - 2x$	$x$	$x$
A la fin de la réaction	$20 - x_f$	$10 - 2x_f$	$x_f$	$x_f$

2- Le nombre de molécules  $CO_2$  formées est ainsi égal à l'avancement. Ces molécules forment le gaz récupéré auquel on peut appliquer la loi des gaz parfaits dont l'expression s'écrit ici :

$P V_{CO_2} = x R T$  où  $P$  désigne la pression du gaz (constante),  $T$  sa température (constante),  $R$  la constante des gaz parfaits.

Les grandeurs variables sont ici l'avancement  $x$  et le volume de gaz récupéré  $V_{CO_2}$ .

On en tire l'expression  $x = \frac{P}{R T} V_{CO_2}$

L'expression de la vitesse volumique de réaction  $v = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$  devient  $v = \frac{P}{R T V_S} \frac{dV_{CO_2}}{dt}$

où  $\frac{dV_{CO_2}}{dt}$  désigne la dérivée du volume de gaz  $CO_2$  par rapport au temps.

3- La mesure du coefficient directeur de la tangente à l'origine de la courbe vaut :

$$\frac{\Delta V_{CO_2}}{\Delta t} (t=0) \approx 4 \text{ mL.s}^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse volumique initiale vaut donc :

$$v(t=0) \approx \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ USI} \cdot 293 \text{ K} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \approx 1,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \approx 1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4- Pour déterminer le temps de demi réaction, il faut d'abord connaître la valeur de l'avancement final.

L'état final coïncide avec la disparition totale du réactif limitant. Le tableau d'avancement montre que ce sont, ici, les ions  $H_3O^+$ . On en déduit que  $x_f \approx 5 \text{ mmol}$

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale soit 2,5 mmol environ.

La relation entre les variables  $V_{CO_2}$  et  $x$  nous indique que cela se produit pour

$$V_{CO_2} \approx \frac{8,314 \text{ USI} \cdot 293 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \approx 60 \text{ mL}$$

D'après la courbe fournie, ce volume gazeux a été dégagé au bout de  $t_{1/2} \approx 63 \text{ s}$

A cet instant, il est apparu 2,5 mmol d'ions calcium dans la solution (dont le volume est resté égal à 0,100 L). On en déduit la concentration de ces ions :  $[Ca^{2+}]_{(aq)} \approx 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .