



Ajitfham
Academy

Chimie 01/02

**Les transformations lentes
et rapides**

**Suivi temporel d'une
réaction chimique**

*PC - SVT - SM - STE -
STM*

Resumé + Exercices

*ZBAC -
Prof. Alaeddine*

Ce qu'il faut retenir : Chimie 01

Les transformations rapides – Les transformations lentes

I- Réaction d'oxydoréduction

- **Définition de réaction d'oxydoréduction**

La réaction d'oxydoréduction est le transfert d'électron(s) entre les réactifs (un oxydant et un réducteur)

- **Définition d'un réducteur**

Un réducteur est une entité chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons (*donneur d'électrons*).

3-Définition d'un oxydant

Un oxydant est une entité chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons. (*accepteur d'électrons*)

- **Couples oxydant / réducteur.**

Les deux espèces oxydant et réducteur obtenues en passant de l'une à l'autre par gain ou perte d'un ou plusieurs électrons s'appellent des espèces conjuguées.

- Elles forment un couple oxydant / réducteur, noté **Ox/Red**.

- Exemples : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$; $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

- À tout couple oxydant / réducteur, on associe la demi-équation électronique d'oxydoréduction suivante :



On nomme le gain d'électron (s) : **réduction**

On nomme la perte d'électron(s) : **oxydation**.

- **Remarque**

Le signe \rightleftharpoons (demi-flèche) traduit la possibilité de passer d'une forme à l'autre selon les conditions.

La réaction d'oxydo-réduction globale est obtenue par sommation de ces deux demi-équations en prenant garde que le nombre d'électrons perdus et captés soit le même (multiplication des demi-équations).

4- Comment établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction ?

pour établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, il faut :

- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples ;

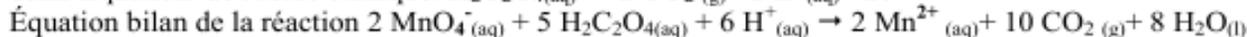
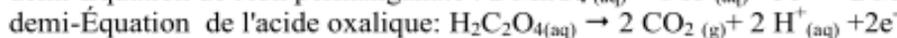
Combiner ces deux demi-équations de façon à ce que Red_1 et Ox_2 soient les réactifs et que les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan.

- **Exemples**

On mélange un volume de solution d'acide oxalique de avec un volume d'une solution acidifiée de permanganate de potassium

Ecrire l'équation de la réaction

Données : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Remarque

Méthode pour établir la demi-équation du couple Ox_1/Red_1 en milieu acide

Assurer, si nécessaire, la conservation des éléments autres que H et O.

Assurer la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau.

Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des protons solvatés $\text{H}^+ (\text{aq})$.

Assurer la conservation de la charge électrique avec des électrons.

Ce qu'il faut retenir : Chimie 01

Les transformations rapides – Les transformations lentes

II- Transformations chimiques lentes et rapides

2- Transformations rapides.

Une transformation rapide se fait en une durée trop courte pour que nous puissions en suivre l'évolution à l'œil ou avec nos instruments de mesure.

(Une réaction est dite rapide (instantanée) lorsque l'évolution du système est achevée dès que les réactifs sont en contact : On ne peut pas observer l'évolution de la réaction à l'œil)

Exemples :

- La décomposition d'un explosif
- les réactions de précipitation, comme la précipitation du chlorure d'argent et de l'hydroxyde de cuivre (II).
- certaines réactions d'oxydoréduction comme diiode et thiosulfate, peroxyde d'hydrogène et permanganate.

3- Transformations lentes.

C'est une transformation dont l'évolution peut être suivie "à l'œil nu" ou avec les appareils de mesure courants pendant quelques secondes (ou plus longtemps).

- Une réaction chimique est dite lente par rapport à une technique de mesure donnée si la grandeur mesurée ne change pas de façon significative pendant la durée de la mesure.

Exemples :

- La corrosion des métaux (formation d'oxydes métalliques) comme L'oxydation de certains métaux au contact de l'air conduit à la formation de la rouille par oxydation lente du fer ou du vert-de-gris qui recouvre les toitures en cuivre ou les statues en bronze.

III- Facteurs cinétiques

On appelle facteur cinétique tout paramètre susceptible d'influer sur l'évolution d'une transformation chimique.

1- Température du milieu réactionnel.

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus l'évolution du système chimique est rapide. On dit que la température est un facteur cinétique.

- **Remarque**

La valeur de l'avancement final reste inchangée

2- Concentrations initiales des réactifs.

Pour les transformations se déroulant en solution, plus la concentration des réactifs est importante, plus l'évolution du système chimique est rapide. On dit que la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

- **Remarque**

La valeur de l'avancement final changée

IV- Suivi cinétique d'une réaction chimique

1- Méthode chimique

Ces méthodes consistent à doser l'une des espèces chimiques (réactif ou produit) lors de la réaction.

Ces méthodes présentent cependant des inconvénients

- pour ne pas perturber le mélange réactionnel, on doit fractionner le système réactionnel en plusieurs échantillons pour les analyser séparément aux dates choisies;
- le dosage est effectué à des dates précises, ce qui signifie que l'on ne peut pas suivre continûment l'évolution de la réaction.

- **Remarque**

- pour que le système réactionnel n'évolue pas en cours de dosage, il faut stopper la réaction. On effectue alors une trempe ou une forte dilution;

Ce qu'il faut retenir : Chimie 01

Les transformations rapides – Les transformations lentes

2- Méthodes physiques

Les méthodes physiques permettent de suivre l'évolution dans le temps d'une grandeur physique dont la valeur dépend de la quantité de matière (ou de la concentration) d'un réactif ou d'un produit de la réaction.

pH-métrie	si le pH du système réactionnel varie suffisamment au cours du temps en raison de l'apparition ou de la disparition d'ions $H^+(aq)$
Conductimétrie	si le système réactionnel contient d'ions (produit ou réactif)
La mesure de pression	Pour les réactions produisant ou consommant des gaz
spectrophotométrie	On utilise les propriétés optiques des solutions colorées.

- **Remarque**

L'avantage des méthodes physiques est qu'elles ne perturbent pas le système réactionnel et permet un enregistrement continu de l'évolution d'un réactif ou d'un produit.

Connaissances - Compétences

- Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
- Définir un oxydant et un réducteur.
- Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur l'évolution de réaction.

Alaeddine

Exercice d'application

Le fer est attaqué par les acides. Lorsque l'on place un clou en fer de 1,5 g dans 50 mL d'une solution acide (ions H^+ à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$), on observe un dégagement gazeux de dihydrogène (H_2) et la formation d'ions fer II (Fe^{2+}).

- 1- Écrire l'équation bilan de la réaction et indiquer les couples mise en jeu .
- 2-Faire le bilan des espèces présentes à l'état initial.
- 3-Le clou a-t-il été entièrement détruit ?
- 4- Indiquer avec précision les quantités de matières présentes dans la solution lorsque la réaction est terminée.
- 5- Quel est le volume de dihydrogène dégagé par cette réaction ?
- 6- Quelle est la concentration en ions fer II et en ions H^+ lorsque la réaction est terminée ?

On prendra un volume molaire pour les gaz de 24 L.mol^{-1} . $M(Fe)=55,8 \text{ g/mol}$

Ce qu'il faut retenir : Chimie 02

Suivi temporel d'une transformation chimique – Vitesse volumique.

Définition : Vitesse volumique de réaction.

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

– $v(t)$: vitesse volumique de réaction ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) D'autres unités peuvent être utilisées dans les exercices

– V : volume de la solution (L)

– $\frac{dx}{dt}$: dérivée de l'avancement de la réaction par rapport au temps. (mol.s^{-1}) (Coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t)

la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps car les concentrations des réactifs diminuent au cours du temps.

La concentration des réactifs étant un facteur cinétique,

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement x de la réaction est égale

à la moitié sa valeur finale $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

Si la transformation est totale on a $x_f = x_{\max}$, donc on aura : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$

L'importance de temps de demi-réaction

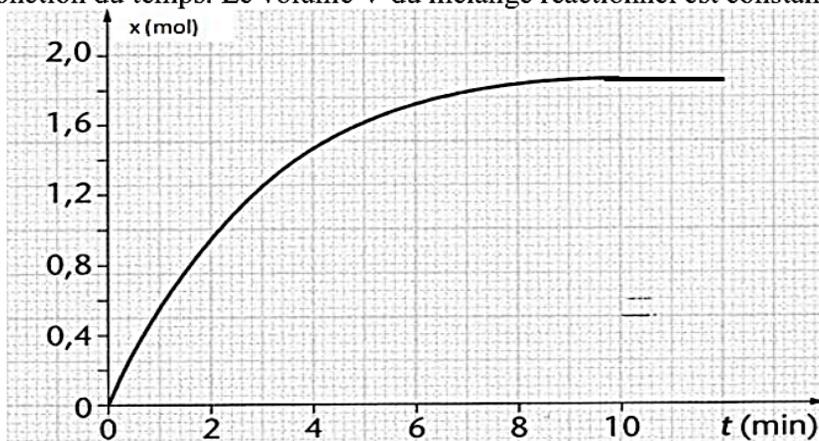
–Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée .

– La connaissance du temps de demi-réaction permet ainsi de choisir une méthode de suivi adaptée au système étudié

–Si la transformation est rapide il faut utiliser des appareils de mesure de temps de réponse courte (pH mètre , conductimétrie , pressiométrie etc ...)

Exercice 01

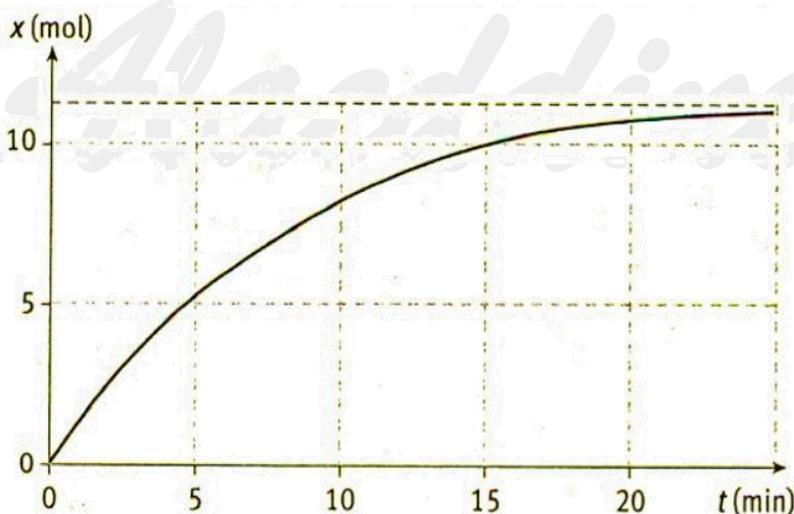
La courbe ci-dessous représente les variations de l'avancement x d'une transformation chimique se produisant en solution aqueuse, en fonction du temps. Le volume V du mélange réactionnel est constant.



1. Justifier l'allure de la courbe en évoquant l'influence d'un facteur cinétique.
2. Quel est l'avancement final de cette réaction ?
3. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer.
4. Dessiner en vert l'allure de la courbe si l'évolution s'effectuait à une température plus importante. Expliquer.
5. Dessiner en bleu l'allure de la courbe si l'évolution s'effectuait dans un grand volume d'eau. Expliquer.

Exercice 02

La figure suivante représente la courbe d'évolution temporelle de l'avancement x d'une réaction chimique. La transformation chimique correspondante a été étudiée à une température constante. Le volume V de solution est égal à 1,0 L et il est constant au cours de la transformation.



- 1- Graphiquement, à quoi correspond la vitesse de réaction à un instant t ?
- 2- Calculer v_0 la vitesse de réaction à l'instant de date $t_0 = 0$ min et v_1 celle à l'instant de date $t_1 = 5$ min. Comparer v_1 et v_0 .
- 3- Comment évolue la vitesse de réaction au cours du temps? Donner une interprétation de cette variation en envisageant un facteur cinétique.
- 4- Donner la définition du temps de demi-réaction.
- 5- Par lecture graphique, déterminer la valeur finale atteinte par l'avancement de la réaction.
- 6- En déduire la valeur du temps de demi-réaction pour la transformation considérée.
- 7- Tracer en couleur sur le graphe l'évolution temporelle de l'avancement x pour la même transformation mais à une température plus élevée.

Exercice 03

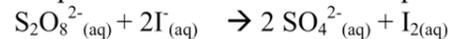
Choisir la réponse correcte.

- La vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique se produisant dans un système donné est maximale :
 - au début de la transformation;
 - au temps de demi-réaction ;
 - à la fin de la transformation.
- Le temps de demi-réaction permet de :
 - calculer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial et le temps de demi-réaction;
 - déterminer la durée d'une transformation chimique;
 - déduire la valeur de la vitesse d'une réaction au début de la transformation chimique.

Exercice 04

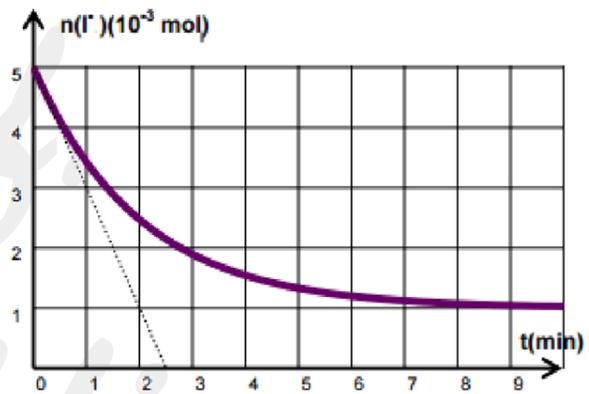
Lors de l'étude de la réaction totale des ions iodures I^- avec les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ on a obtenu le graphe de la quantité de matière de I^- en fonction du temps :

L'équation de la réaction chimique est :



- Dresser le tableau d'avancement de la réaction correspond à la transformation étudiée
- Définir la vitesse d'une réaction chimique. Donner son expression en fonction de $n(I^-)$.
- Déterminer graphiquement sa valeur à la date $t=0$. Que peut-on dire de la valeur de la vitesse à cette date ?
- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Trouver sa valeur graphiquement

Donnée : Volume de mélange réactionnel $V_s=20\text{mL}$



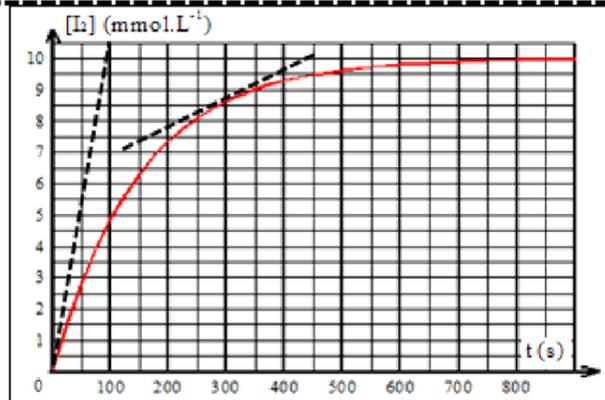
Exercice 05

A la date $t = 0 \text{ s}$, on ajoute une solution acidifiée d'iode de potassium à une solution d'eau oxygénée de concentration telle que les ions iodure et les ions oxonium soient en excès. A l'aide d'une technique adaptée, on obtient la courbe suivante donnant l'évolution temporelle de la concentration $[I_2]$ en fonction de temps.

La transformation est modélisée par la réaction d'équation.

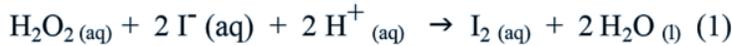


- Dresser le tableau d'avancement de la réaction correspond à la transformation étudiée.
- Définir la vitesse volumique d'une réaction chimique, puis donne son expression en fonction de $[I_2]$.
- Calculer les vitesses de réaction aux instants : $t = 0 \text{ s}$ et $t = 300 \text{ s}$.
- Quel facteur cinétique permet d'expliquer le résultat de question 3 ?
- Sur même courbe, représenter l'allure de la courbe si on reproduit l'expérience à une température plus élevée. Justifier.



Exercice 06

On étudie la cinétique de la transformation lente au cours de laquelle le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) oxyde les ions iodure (I^-) en solution aqueuse acidifiée. L'équation de la réaction est la suivante :

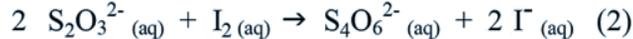


A l'instant $t = 0$ s, on mélange dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène), de concentration $C_1 = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 100,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'iodure de potassium, de concentration en soluté apporté $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ainsi que 20 mL d'acide sulfurique de concentration $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On répartit le mélange réactionnel dans 10 béchers, à raison d'un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ par bécher. On se propose d'étudier expérimentalement l'évolution temporelle de ces 10 nouveaux systèmes chimiques identiques. A l'instant de date $t = 3$ min, on ajoute rapidement de la glace dans le premier bécher et on dose le diiode formé à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration en soluté apporté $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon (qui colore en bleu une solution contenant du diiode).

Soit V_E le volume de thiosulfate versé pour atteindre l'équivalence. Toutes les 3 min, on renouvelle l'opération successivement sur le deuxième puis sur le troisième bécher, etc.

La transformation mise en jeu dans le titrage est rapide, totale et son équation est :



1- Calculer les quantités de matière introduites dans le mélange de départ (contenu dans l'erlenmeyer) puis déterminer le réactif limitant et l'avancement maximum de la réaction (1) dans ce mélange. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

2- En tenant compte de la proportion du mélange initial qui est transférée dans chacun des béchers, calculer la valeur de l'avancement x_{max} pour le mélange contenu dans un bécher quelconque.

3- Pourquoi ajoute-t-on de la glace rapidement à l'instant t dans chaque bécher ?

4- A partir de l'équation de la réaction de titrage (2), écrire la relation donnant la quantité de matière de diiode $n(\text{I}_2)$ apparu dans chaque bécher à l'instant t en fonction de la concentration de réactif titrant C et du volume versé à l'équivalence V_E .

5- Préciser la relation entre l'avancement de la réaction (1) à chaque instant et la quantité de matière de diiode formé dans un bécher.

6- A l'aide des résultats expérimentaux et d'un tableau on obtient le graphe $x = f(t)$ ci-contre.

6-1- Rappeler la définition de la vitesse volumique de la réaction.

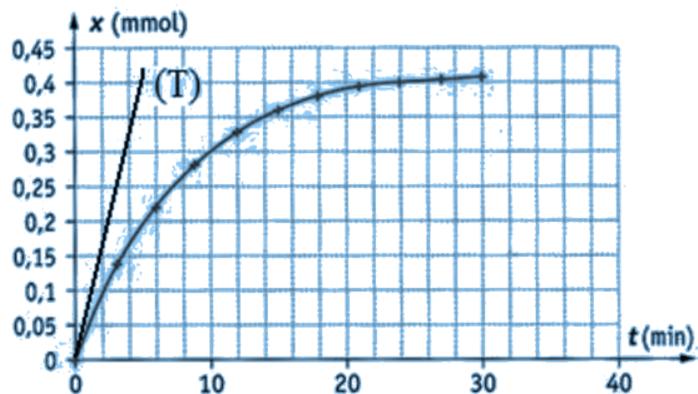
6-2- Calculer la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t=0$.

6-3- En précisant la méthode utilisée et en se basant sur la courbe $x = f(t)$, décrire l'évolution de cette vitesse volumique au cours du temps.

6-4- Quel est le facteur cinétique responsable de cette évolution de la vitesse ?

6-5- Définir et mesurer le temps de demi-réaction.

6-6- Un élève reprend l'expérience en travaillant à la même température mais en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration $C_2' = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Justifier qualitativement si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :

- l'avancement maximal
- le temps de demi-réaction
- la vitesse volumique initiale de la réaction.

7- On considère maintenant l'expérience initiale réalisée dans un bain-marie à 40°C . Représenter sur le graphe ci-dessus l'allure de la courbe obtenue et justifier brièvement

Exercice 07

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s).

	Énoncé	Réponse A	Réponse B	Réponse C
1	La vitesse d'une réaction chimique :	Augmente avec la concentration des réactifs	Augmente avec la concentration des produits	Est indépendante de la concentration des réactifs
2	Quelle affirmation est correcte ?	La vitesse d'une réaction augmente généralement avec la température	La vitesse d'une réaction diminue quand la température augmente	La vitesse d'une réaction est indépendante de la concentration des réactifs
3	La trempe	Consiste à rajouter de l'eau au milieu réactionnel	Consiste à vaporiser le milieu réactionnel	Désigne le refroidissement brutal du milieu réactionnel
4	Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle :	L'avancement de la réaction est égal à la moitié de l'avancement maximal	L'avancement de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final	L'avancement de la réaction est égal à l'avancement final
6	Le suivi d'une transformation chimique par titrage est :	Une méthode non destructrice	Une méthode destructrice	Adapté pour des échantillons de petite taille

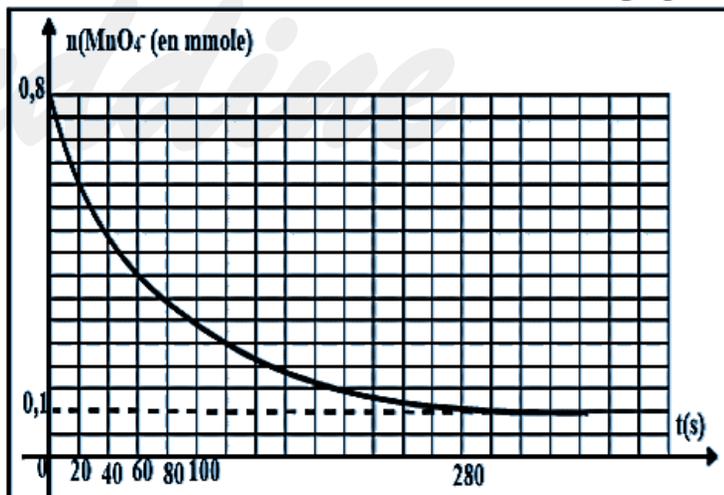
Exercice 08

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction en solution aqueuse entre les ions permanganate : MnO_4^- (aq) avec l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) en présence d'un excès d'ions hydronium H_3O^+ (aq). L'équation de la réaction supposée totale est : 2MnO_4^- (aq) + $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) + $6\text{H}_3\text{O}^+$ (aq) \rightarrow 2Mn^{2+} (aq) + 10CO_2 (aq) + $14\text{H}_2\text{O}$ (l)

A $t=0$ on mélange dans un bécher de 250ml : un volume $V_1=40\text{ml}$ de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C_1=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; un volume $V_2=40\text{ml}$ d'acide oxalique de concentration C_2 , et un volume $V_3=20\text{ml}$ d'acide sulfurique dont la concentration en ions hydronium et $C_3=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Aux différents instants on prélève de ce mélange un prélèvement de volume $V_0=20\text{ml}$ et on dose la quantité de MnO_4^- restante dans ce prélèvement à l'aide d'une solution de sulfate de fer II : FeSO_4 de concentration $C_0=10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction du dosage qui se

produit considérée totale et rapide est d'équation : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$.

A la date t , voulu on ajoute au prélèvement une quantité d'eau glacée et on dose la quantité de MnO_4^- . Les résultats de ce dosage permet de tracer la courbe qui traduit la variation du nombre de mole de MnO_4^- restant dans le milieu au cours du temps qui est donnée par le graphique suivant :



La concentration en ion hydronium est suffisamment grande pour que ces ions soient en excès durant toute la transformation chimique étudiée.

1- Montrer que $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un réactif limitant.

2 - Déterminer le nombre de mole initiale des ions MnO_4^- et de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le système chimique étudié. Et déduire la valeur de la concentration C_2 .

3- Dresser le tableau d'avancement descriptif de la transformation chimique étudiée.

3- les ions MnO_4^- sont de couleur violette donc on détecte l'équivalence d'oxydo réduction par la disparition de la couleur violette du mélange réactionnel.

3-1- pourquoi on ajoute de l'eau glacée avant le dosage ? Préciser les facteurs cinétiques mise en jeu.

3-2- Calculer le volume de la solution de sulfate de fer ajouté à l'équivalence au cours du dosage du prélèvement à l'instant $t=20\text{s}$

4 - Définir la vitesse d'une réaction chimique

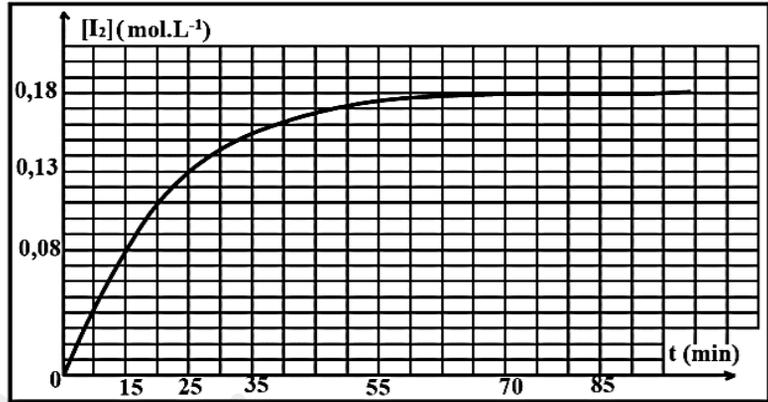
5- Exprimer la vitesse de la réaction étudiée en fonction du nombre de mole de MnO_4^- . Calculer la valeur de cette vitesse à l'instant $t=80\text{s}$

Exercice 09

On mélange à $t=0$ s dans un grand bécher, 60ml d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_1=0,72\text{mol.L}^{-1}$, et 60ml d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium : ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,4\text{mol.L}^{-1}$. Ainsi le mélange prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée et qui est due au formation de diiode I_2 selon l'équation de la réaction supposée totale suivante : $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$.

On partage ce mélange réactionnel en volumes égaux dans 6 erlenmeyers à raison de 20ml dans chacun. Pour suivre l'évolution temporelle de la réaction : A une date bien déterminée, on bloque la réaction dans un erlenmeyer en lui ajoutant une quantité d'eau glacée, puis on dose la quantité de diiode formée dans cet erlenmeyer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium : $Na_2S_2O_3$ de concentration $C = 0,2\text{mol.L}^{-1}$

On refait cette opération pour les 6 erlenmeyers aux différents dates bien déterminées .Au cours du dosage la réaction qui se produit est la réaction du réduction de diiode par les ions thiosulfate : $S_2O_3^{2-}$ et qui est régi par l'équation chimique suivante : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$. Les résultats du dosage ont permis d'obtenir la variation de la concentration de I_2 formé au cours du temps : $[I_2] = f(t)$ donné par la courbe suivante : (les erlenmeyers sont dosés aux instants indiqués sur la courbe)



1 - Préciser le système chimique étudié.

b- Ecrire les deux couples rédox mis en jeu par la réaction étudiée et citer une caractéristique de cette réaction .

2- Déterminer la concentration initiale de chacun des réactifs de la réaction étudiée : $[I^-]_0$ et $[S_2O_3^{2-}]_0$ et déduire le réactif limitant.

3 - Décrire l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation des ions iodure par un tableau d'avancement.

4- Montrer que le volume de la solution de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence aux erlenmeyers dosés aux instants $t= 70\text{min}$ et $t=85\text{min}$ et le même .Calculer ce volume.

5- Déterminer la composition du système chimique à l'instant $t= 85\text{min}$.

6- définir la vitesse volumique d'une réaction chimique et calculer la valeur de cette vitesse à l'instant $t=0$.

7- Déterminer le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

Exercice 10

Dans un ballon , on verse un volume $V_A = 75,0\text{ml}$ d'une solution concentrée d'acide sulfurique ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) de concentration en ions oxonium $[H_3O^+] = 0,4\text{mol/L}$.   l'instant initial, on introduit une masse de $m=0,6\text{g}$ de zinc en poudre . Très rapidement, on ferme ce ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre. On note, régulièrement, la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données : La masse molaire du zinc : $M(\text{Zn})=65,4\text{g/mol}$

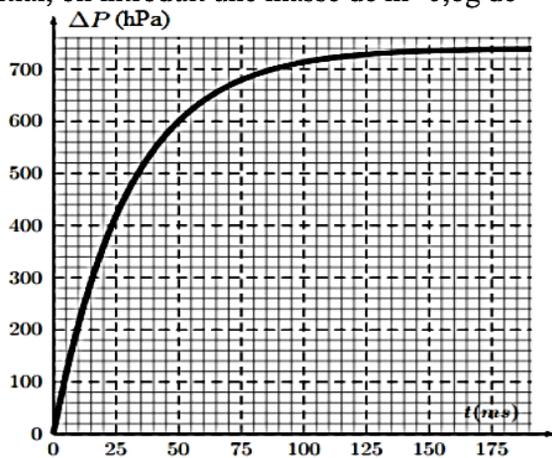
1- Calculer $n_i(H_3O^+)$ la quantité de matière initiale des ions oxonium et $n_i(\text{Zn})$ la quantité de matière initiale de zinc .

2- Dresser le tableau d'avancement de cette transformation , en considérant x comme l'avancement de cette transformation et x_{max} son avancement maximal . Quelle le réactif limitant.

3- En appliquant l'équation d'état d'un gaz parfait et en utilisant le tableau d'avancement , trouver l' expression de l'avancement x à l'instant t en fonction de R , T , V et ΔP avec $\Delta P(t)=P(t) - P_0$ tel que P_0 la pression initiale mesuré à l'instant $t=0$ et P la pression à l'instant t .

4- Soit $\Delta P_{\text{max}}=P_{\text{max}} - P_0$ la variation de pression maximale, montrer que : $x(t)= x_{\text{max}} \cdot \frac{\Delta P(t)}{\Delta P_{\text{max}}}$

5- Cette expérience nous a permis de tracer la courbe dans la figure ci-contre qui représente la variation de $\Delta P(t)$ en fonction du temps t . déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



Exercice 11

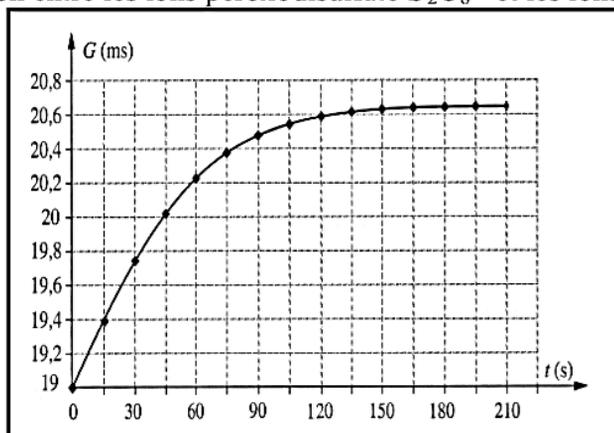
Dans cet exercice, on s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- en solution aqueuse.

Donnée : couples oxydant/réducteur : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2/I^- .

Dans un bécher, on introduit un volume $V_1=40\text{mL}$ d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A l'instant $t = 0 \text{ s}$, on ajoute un volume $V_2 = 60 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un conductimètre, relié à un système d'acquisition de données, permet de suivre l'évolution de la conductance de la solution au cours du temps. La courbe obtenue est reproduite ci-contre.



- Écrire les demi-équations électroniques pour chacun des deux couples qui interviennent dans cette réaction.
- En déduire l'équation de la réaction entre les ions peroxydisulfate et les ions iodure.
- En notant x l'avancement de la réaction à l'instant t , donner les expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de x et du volume V de la solution. On négligera les ions H_3O^+ et OH^- très minoritaires devant les autres ions.
- On rappelle que la conductance G d'une telle solution a pour expression :

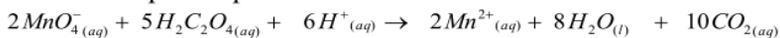
$$G = k (\lambda_1 [S_2O_8^{2-}] + \lambda_2 [I^-] + \lambda_3 [SO_4^{2-}] + \lambda_4 [K^+])$$
 où les λ_i sont les conductivités molaires ioniques (qui ne dépendent que de l'ion et de la température) et k la constante de cellule.
 Montrer que la relation entre la conductance G et l'avancement x de la réaction est de la forme :

$$G = \frac{1}{V}(A + Bx)$$
 où V est le volume total de la solution, constant pendant toute la durée de l'expérience.
- Pour la suite de l'étude, on donne les valeurs des constantes (dans les conditions de l'expérience) :
 $A = 1,9 \text{ mS}\cdot\text{L}$ et $B = 42 \text{ mS}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement x . En déduire son expression en fonction de G .
- Déterminer la valeur x_{max} de l'avancement maximum de cette réaction.
- En utilisant le résultat de la question précédente, déterminer graphiquement l'instant à partir duquel on peut considérer la réaction est finie ?

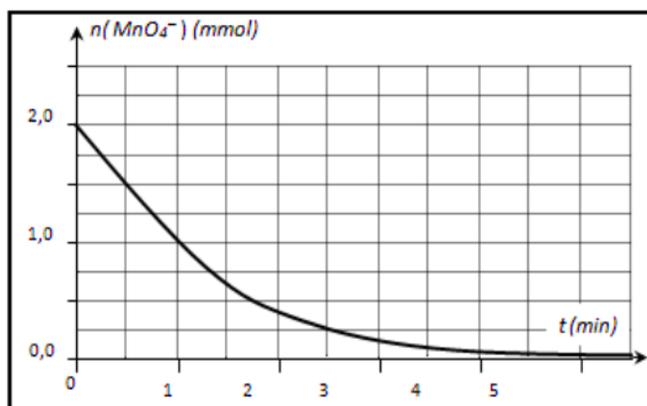
Exercice 12

Une quantité initiale n_0 d'ions permanganate MnO_4^- réagit lentement avec de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ en milieu acide. Les couples mis en jeu sont : MnO_4^- / Mn^{2+} et $CO_2(aq) / H_2C_2O_4(aq)$

1. Sachant que l'équation bilan de cette réaction est :



- Retrouver les deux demi-équations électroniques permettant d'établir cette équation bilan.
 - Durant cette réaction, les ions permanganate sont-ils oxydés ou réduits ?
 - Retrouver la relation existant entre la vitesse de disparition v_{perm} des ions permanganate et la vitesse de réaction v .
2. Sachant que le volume réactionnel est $V = 150 \text{ mL}$, déterminer à l'aide du graphe ci-contre :
- la concentration initiale d'ions permanganate.
 - le réactif en excès (justifier).
 - la vitesse de disparition des ions permanganate à la date $t = 2,0 \text{ min}$ en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$



3. Déduire des questions précédentes la vitesse de réaction v en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à la date $t = 2,0 \text{ min}$.

Exercice 13 – type concours

Les oxydes d'azote (N_2O , N_2O_3 , NO , NO_2 ...) sont émis dans l'atmosphère par les installations de chauffage, les automobiles, les centrales thermiques, les volcans ou les orages.

Ils participent à 3 phénomènes différents de pollution atmosphérique :

- formation de pluies acides,
- pollution photochimique : création de composés oxydants tels que l'ozone,
- augmentation de l'effet de serre.

À température élevée, le pentaoxyde de diazote, de formule N_2O_5 se décompose selon la réaction lente suivante :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction lente et totale.

Protocole expérimental

On place du pentaoxyde de diazote dans une enceinte fermée de volume $V = 0,50$ L à température constante $T=318$ K.

Un baromètre mesure l'évolution de la pression P de l'enceinte en fonction du temps.

À $t = 0$, on mesure une pression $P_0 = 463,8$ hPa = $4,638 \times 10^4$ Pa.

Les mesures du rapport P/P_0 en fonction du temps sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Dates t en s	0	10	20	40	60	80	100
P/P_0	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

À partir de ces mesures, on représenter le graphique de la quantité P/P_0 en fonction du temps (figure ci-contre).

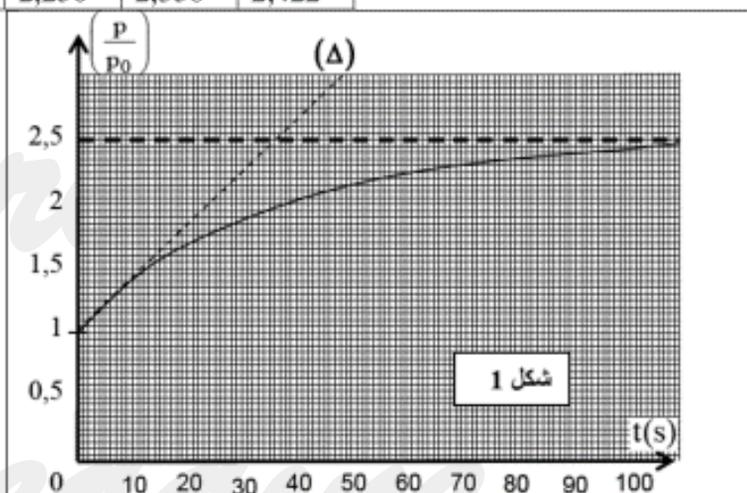
Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹.

Équation d'état des gaz parfaits : $PV = n_G RT$, n_G

correspondant à la quantité de matière totale de gaz du système chimique. On rappelle que dans cette expression P est en Pascal (Pa), V en mètres cubes (m³), n_G en nombre de moles (mol) et T en Kelvin (K).

On considère que tous les gaz se comportent, au cours de l'expérience, comme des gaz parfaits



1. Soit n_0 la quantité de matière initiale du pentaoxyde de diazote.

1.1. Montrer que $n_0 = 8,8 \cdot 10^{-3}$ mol.

1.2. Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.

1.3. Montrer que l'avancement maximal x_{max} de la réaction a pour valeur 4,4 mmol.

2. Pour réaliser ce suivi temporel de la réaction, il a fallu trouver la relation entre $\frac{P}{P_0}$ et x .

2.1. En utilisant le tableau d'avancement, exprimer la quantité de matière totale de gaz n_G en fonction de n_0 et de x avancement de la réaction.

2.2. En déduire, en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation suivante : $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$

2.3. En utilisant le résultat du 1.3, calculer le rapport $\frac{P_{max}}{P_0}$ où P_{max} est la valeur de la pression de l'enceinte lorsque l'avancement maximal est atteint.

2.4. Justifier à l'aide du tableau de mesures que la réaction n'est pas terminée à $t=100$ s.

3. Étude de la cinétique de la réaction.

3.1. Trouver l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de n_0, V et la dérivée par rapport au temps de la fonction $\frac{P}{P_0}$. Calculer sa valeur à $t=0$

3.1. Comment varie la vitesse volumique de réaction au cours du temps ? Justifier à l'aide de la courbe .

3.2 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur à l'aide du graphe.

Exercice 14 – type concours

Pour mesurer la quantité d'alcool dans le sang, on réalise un prélèvement puis, par un procédé non indiqué ici, on décolore le sang. On dose alors la quantité d'alcool présente dans le sang à partir de la réaction chimique suivante : $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + 4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Cette réaction est lente, son évolution est suivie par spectrophotométrie.

Données : Couleurs des espèces chimiques en présence :

Espèces chimiques	CH ₃ CH ₂ OH	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	CH ₃ COOH
Couleur en solution aqueuse	incolore	jaune orangé	vert	incolore

Masse molaire moléculaire de l'éthanol : 46 g.mol⁻¹.

1. Expliquer pourquoi cette réaction chimique peut être suivie par spectrophotométrie.

2. À la date $t = 0$, on mélange 2,0 mL de sang prélevé au bras d'un conducteur avec 10,0 mL d'une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration molaire

$C = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume total du mélange réactionnel est $V = 12,0 \text{ mL}$. On agite et on place rapidement un prélèvement du mélange réactionnel dans une cuve du spectrophotomètre.

Le prélèvement dans la cuve évolue de la même façon que le mélange réactionnel.

Le spectrophotomètre est connecté à un ordinateur, il mesure l'absorbance A du mélange réactionnel au cours du temps.

2.1. Établir le tableau d'avancement du système en désignant par n_0 la quantité de matière initiale d'alcool présente dans les

2,0mL de sang, et par n_1 la quantité de matière initiale en ions dichromate introduite dans le mélange réactionnel.

N.B. : dans les conditions de l'expérience, l'ion H^+ est en excès. On ne renseignera donc pas la colonne relative à cet ion dans le tableau d'avancement.

2.2. Quelle relation existe entre l'avancement x de la réaction, la concentration en ions dichromate $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ dans le mélange, le volume V du mélange réactionnel, et la quantité n_1 ?

2.3. L'absorbance A est liée à la concentration $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ (en mol.L^{-1}) par la relation : $A = 150 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

2.4. Dédire de la relation établie en 2.3. que l'avancement x est lié à l'absorbance A par la relation :

$$x = (10 - 4.A) \cdot 10^{-5} \quad (\text{mol})$$

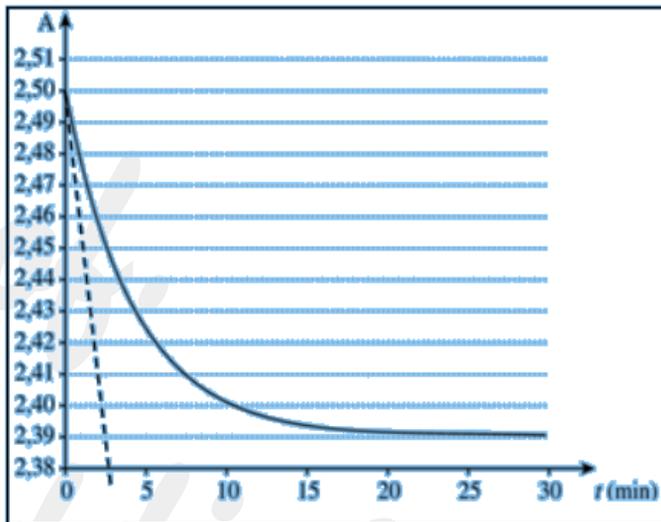
2.5. La réaction peut être considérée comme totale. À l'aide du graphique $A = f(t)$, calculer l'avancement maximal. En déduire que le réactif limitant est l'éthanol.

2.6. déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.7. Montrer que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme $v = -\frac{4 \cdot 10^{-5}}{V} \cdot \frac{dA}{dt}$. Avec V le volume total du mélange réactionnel.

2.8. Calculer la vitesse de la réaction à l'instant $t=0$.

2.9. Le taux autorisé d'alcool est de 0,5 g dans 1 L de sang le conducteur est-il en infraction ?



Exercice 15

Le Lugol® est un antiseptique iodé composé d'eau, de diiode (I_2) et d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$). Il est utilisé pour le dépistage visuel (test IVL) de certains cancers du col de l'utérus. La solution utilisée est alors une solution à 1% en masse de diiode. Le professionnel de santé applique la solution de Lugol sur le col de l'utérus. Il examine ensuite à l'œil nu les changements de couleur sur le col.

A $25^\circ C$, on plonge un morceau de zinc de Zn d'une masse de $m = 2g$ dans une bécher contenant un volume de $V=140mL$ de Lugol On peut modéliser la transformation chimique entre diiode et le zinc suivant la réaction chimique de l'équation chimique: $Zn_{(s)} + I_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$

0 - Déterminer les couple ox / red mise en jeu dans cette réaction.

1- Dresser un tableau descriptif pour la transformation étudiée.

2- Citez deux techniques permettent de suivi l'évolution de cette transformation.

3- A l'aide d'une technique convenable on représente la courbe ci-dessus représente l'évolution de l'avancement en fonction de temps $x=f(t)$ Avec la droite Δ est la tangente de la courbe à $t = 0$.

3-1- Vérification le pourcentage de 1% indiqué par le désinfectant Lugol.

a- Déterminer la valeur de l'avancement maximale x_{max} et montrer que le diiode $I_{2(aq)}$ est le réactif limitant.

b- Calculer $m(I_2)$ de la masse de diiode dans l'échantillon étudié et montrer de $m(I_2)$ ne représenter que 1% de la masse totale.

3-2- Vitesse volumétrique de la transformation.

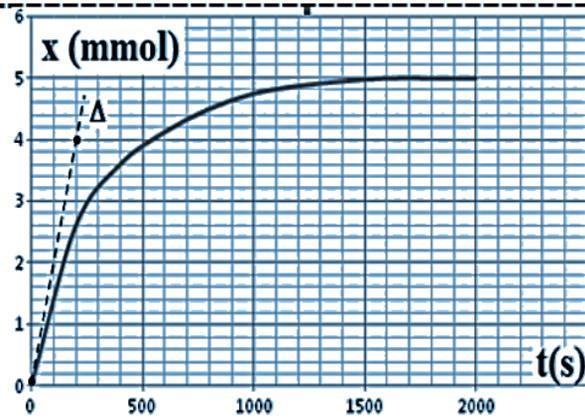
a- Définir la vitesse volumique de la réaction et calculer sa valeur à $t = 0s$.

b- Comment la vitesse volumique varie-t-elle? Donnez une explication.

c- Déterminer la valeur du temps de demi-réaction étudiée.

Données: Masse molaire: $M(Zn) = 65,4g/mol$; $M(I_2) = 253,8g/mol$

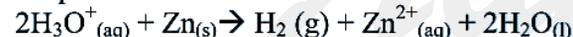
Masse volumique de Lugol (Lugol): $\rho = 0,888g/mL$



Exercice 16

On fait réagir une solution d'acide chlorhydrique sur le Zinc.

L'équation bilan de la réaction est :



Au temps $t = 0$, on introduit une masse $m = 0,981g$ de poudre de zinc dans un flacon contenant $V_A = 80mL$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,5mol.L^{-1}$.

On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume V .

1- On donne la masse molaire de Zinc $M = 65,4g.mol^{-1}$

a- Calculer la quantité de matière initiale de chaque réactif. .

b- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

c- Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction, déduire le réactif limitant.

2- Donner la quantité de matière de Zn^{2+} si le volume de dihydrogène dégagé est $V = 0,103L$.

On donne le volume molaire $V_m = 24L/mol$

3- L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer la courbe ci-contre, représentant la concentration de Zn^{2+} en fonction du temps.

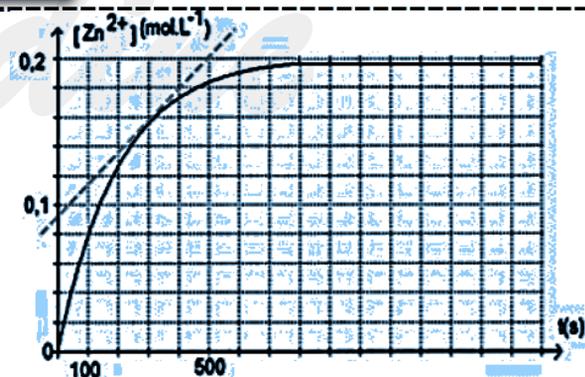
a- Vérifier que la réaction est totale.

b- Déterminer, à l'instant $t=100s$, la concentration en ion Zn^{2+} dans le mélange réactionnel et la masse de zinc restant.

4- Déterminer la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t=300s$.

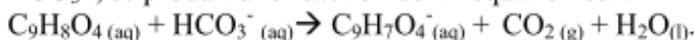
5- Définir le temps de demi-réaction et déterminer graphiquement sa valeur

6- On refait la même expérience dans les mêmes conditions mais à $C_A = 0,25mol.L^{-1}$ d'acide chlorhydrique, tracer, en justifiant, sur la même courbe précédente, l'allure de la courbe obtenue dans ce cas.



Exercice 17

Un comprimé d'aspirine effervescent est mis dans un verre d'eau. Entre l'aspirine, principe actif du médicament, et l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- , se produit une réaction dont l'équation est :



Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.

1- On envisage de reproduire la réaction précédente au laboratoire en mettant en contact un comprimé d'aspirine 500 non effervescent, qui contient donc 500mg de principe actif et une solution d'hydrogencarbonate de sodium. Le dispositif expérimental d'étude est schématisé ci-contre. Le dioxyde de carbone produit sera considéré comme un gaz parfait.

Le volume total de l'enceinte est : $V = 310 \text{ mL}$ et

la température de l'expérience est : $\theta = 26,0^\circ\text{C}$.

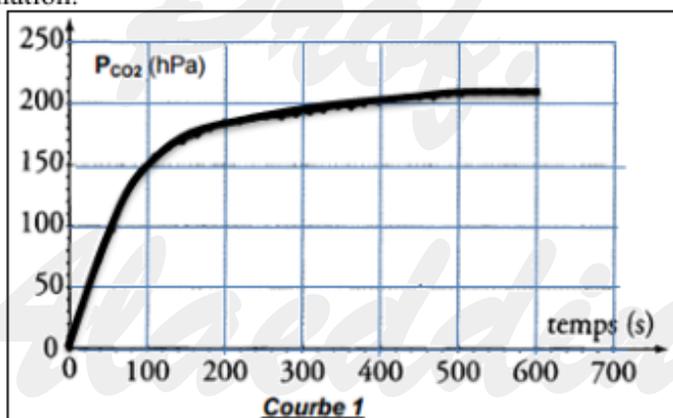
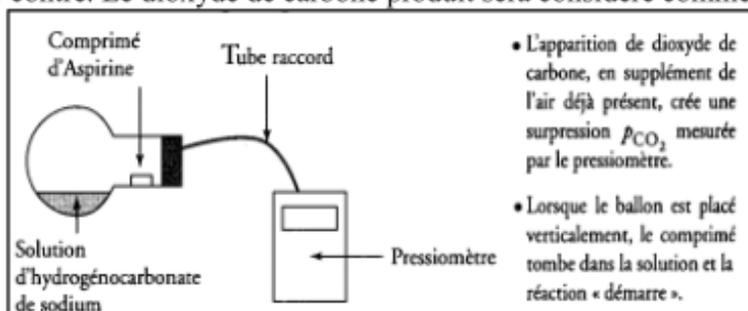
La constante des gaz parfaits est : $R = 8,31 \text{ SI}$.

La solution d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$) introduite dans le ballon a un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ et une concentration molaire en soluté apporté : $C_1 = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne $M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180 \text{ g/mol}$

Vérifier que la solution introduite permet la consommation totale de l'aspirine contenue dans un comprimé.

2- La réaction est suivie par une méthode physique : mesure de la pression à l'intérieur d'une enceinte étanche. Le suivi expérimental de la surpression P_{CO_2} , provoquée par l'apparition du dioxyde de carbone dans l'enceinte étanche, donne lieu à la Courbe 1 ci-dessous. Montrer que l'on a sensiblement la relation numérique suivante donnant la quantité de matière de dioxyde de carbone formé : $n_{\text{CO}_2} = 1,21 \cdot 10^{-7} \cdot P_{\text{CO}_2}$. Préciser les unités intervenant dans cette formulation.



3- Construire le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.

4- Exprimer la vitesse instantanée de la réaction en : $\frac{dP(\text{CO}_2)}{dt}$.

5- Déterminer une valeur numérique de cette vitesse à l'instant $t = 0 \text{ s}$.

6- Établir la relation entre la quantité de dioxyde de carbone formée, $n(\text{CO}_2)$, et la quantité d'aspirine consommée, n_{asp} .

7- Calculer la masse d'aspirine contenue dans le comprimé.

8- Comparer à la valeur indiquée par le fabricant en calculant un pourcentage d'écart. Conclure.

9- On refait la même expérience mais à température $T = 40^\circ\text{C}$, tracer, en justifiant, sur la même courbe précédente, l'allure de la courbe obtenue dans ce cas.

Exercice 18

L'eau de Javel se décompose lentement selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



On utilise de l'eau de Javel achetée en berlingot de degré chlorométrique 48°. On dilue la solution commerciale afin d'obtenir une solution S_1 cinq fois moins concentrée. Pour étudier la cinétique de cette réaction de décomposition catalysée, on utilise un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de la solution S_1 . On déclenche le chronomètre à

Exercice 19

l'instant où l'on met le catalyseur dans la solution. Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes le volume de dioxygène dégagé au cours du temps. Dans le graphe ci-contre, le volume de dioxygène dégagé $V(O_2)$ est déterminé à la température de 20°C et sous la pression de 1013 hPa.

1- Faire un schéma de l'expérience qui permet de suivre l'évolution de cette transformation

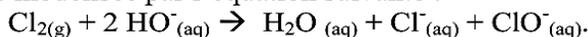
2- Dresser le tableau d'avancement de cette transformation.

3- Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} et déduire la quantité de matière initiale de ClO^- dans la solution (S_1).

4- Calculer la concentration initiale C_1 de (S_1) puis déduire la concentration C_0 de (S_0).

5- Vieillessement de l'eau de Javel.

Le degré chlorométrique correspond au volume de dichlore gazeux en L, mesuré à 0°C et sous 10^5 Pa nécessaire à la préparation d'un litre d'eau de Javel suivant une transformation totale modélisée par l'équation suivante :



5-1- Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel utilisée pour l'expérience, en remarquant qu'au bout de 450s, tous les ions hypochlorites ont été consommés.

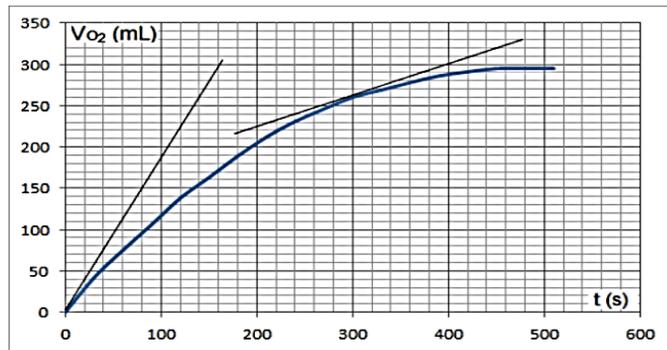
5-2- Comparer cette valeur à celle qui est fournie par le fabricant et conclure.

6- La vitesse de la réaction

6-1- Ecrire l'expression de la vitesse volumique à un instant t , en fonction de $\frac{dV(O_2)}{dt}$.

6-2- Déterminer la vitesse de la réaction à $t=0\text{ s}$ et $t=300\text{ s}$, Comment évolue la vitesse volumique au cours du temps ? donner une explication.

7- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et donner sa valeur.



Exercice 20

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse basique (saponification) d'un ester (E) de formule, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ par suivi conductimétrie. On mélange rapidement dans un bécher une quantité $n_1 = 0,010\text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) et une quantité n_2 de l'ester en excès, à 25 C . Une réaction lente d'équation : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$ se déroule dans le bécher. Cette réaction d'hydrolyse de l'ester est considérée comme une transformation chimique totale. On note V le volume total du mélange réactionnel.

Données : On appelle constante de cellule le rapport de la conductance G et de la conductivité de la solution σ . On peut donc écrire la relation $G = k \cdot \sigma$

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions

25°C en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-2}$;

$\lambda(\text{HO}^-) = 1,99 \cdot 10^{-2}$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,09 \cdot 10^{-3}$

1- Étude de la conductance G

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductance G du mélange réactionnel au cours du temps (Figure ci-contre).

1-1 Expliquer la diminution de la conductance mesurée au cours de la transformation chimique.

1-2 Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique.

1-3 Donner l'expression de la conductance initiale G_0 (à $t=0$) en fonction de k , n_1 , V et des conductivités molaires ioniques.

1-4 Donner l'expression de la conductance G , à chaque date t , en fonction de x , k , n_1 , V et des conductivités molaires ioniques, où x est l'avancement de la réaction à la date t .

1-5 Donner l'expression de la conductance G_f au bout d'un temps très long.

1-6 Établir la relation suivante : $x = n_1 \cdot \frac{G_t - G_0}{G_f - G_0}$

2- Déterminer $t_{1/2}$ le temps demi-réaction .

