

Ex 1

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	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
4	Le suivi d'une transformation chimique par titrage est :	Une méthode non destructrice	Une méthode destructrice ✓	Adapté pour des échantillons de petite taille

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\infty}}{2} = \frac{x_f}{2}$$

Ex 2

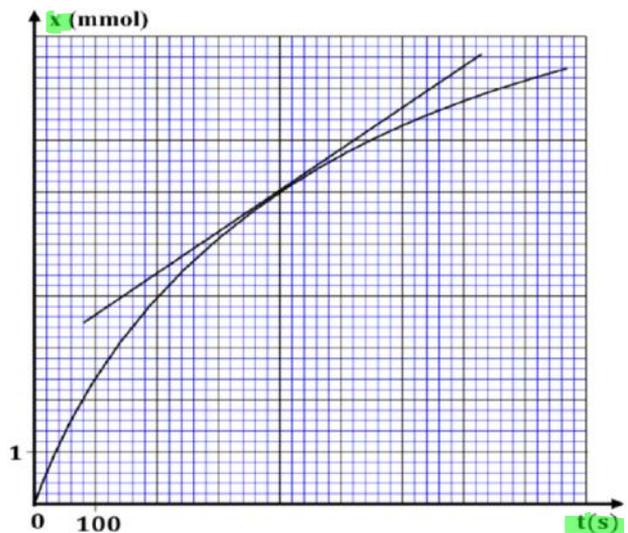
▪ le suivi temporel de l'évolution d'un système chimique ;

On réalise une expérience en introduisant, à l'instant  $t_0 = 0$ , une masse de zinc en poudre de valeur  $m(\text{Zn}) = 1,0 \text{ g}$  dans un ballon contenant le volume  $V = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse (S) d'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  de concentration molaire  $C_A = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  réagissent avec le zinc  $\text{Zn}_{(s)}$  suivant la réaction chimique d'équation :  $2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

La mesure du volume de dihydrogène formé permet le suivi de l'évolution temporelle de l'avancement  $x$  de la réaction et de tracer le graphe  $x = f(t)$ .

Donnée :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$   
 o. Donner les couples ox/red mise en jeu.

- Calculer les quantités de matière  $n_0(\text{Zn})$  et  $n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$ , présentes initialement dans le mélange réactionnel.
- Recopier, sur votre copie, le tableau d'avancement de la réaction chimique et le compléter.



Équation chimique		$2H_3O^+_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0$					excès
État intermédiaire	$x$					excès
État final	$x_f$					excès

3. Identifier le réactif limitant. Justifier.

4. Déterminer graphiquement :

a. la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

b. la valeur de la vitesse volumique de réaction, en unité  $(mol.L^{-1}.s^{-1})$ , à l'instant  $t = 400 s$ , sachant que le volume du mélange réactionnel est  $V = 40 mL$ .

5. Interpréter qualitativement la variation de la vitesse volumique de cette réaction.

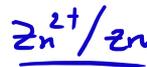
6. Pour accélérer la réaction précédente, on recommence l'expérience en utilisant la même masse de zinc  $m(Zn) = 1,0 g$  et le volume  $V = 40 mL$  d'une solution aqueuse (S') d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A' = 1 mol.L^{-1}$ .

6.1. Citer le facteur cinétique qui est à l'origine de l'accélération de la réaction.

6.2. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  va-t-il augmenter ou diminuer ? Justifier.

**Solution Ex 2**

0/ Les couples ox/red



1/ Les quantités de matière initiales.

$$n_0(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{1}{65,4} \rightarrow n_0(Zn) = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(H_3O^+) = C_A \cdot V = 0,5 \times 40 \times 10^{-3} \Rightarrow n(H_3O^+) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2/ T.A :

Équation chimique		$2H_3O^+_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0	0	excès
État intermédiaire	$x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	$1,53 \cdot 10^{-2} - x$	$x$	$x$	excès
État final	$x_f$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	$1,53 \cdot 10^{-2} - x_f$	$x_f$	$x_f$	excès

État initial	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0	0	excès
État intermédiaire	$x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	$1,53 \cdot 10^{-2} x$	$x$	$x$	excès
État final	$x_f$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	$1,53 \cdot 10^{-2} x_f$	$x_f$	$x_f$	excès

3/  $x_{max}$  et le RL.

$$x_{max} = \min \left( \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2}; \frac{1,53 \cdot 10^{-2}}{1} \right) = \min (10^{-2}; 1,53 \cdot 10^{-2})$$

d'où  $x_{max} = 10^{-2} \text{ mol}$

Le RL est  $H_3O^+$

4.

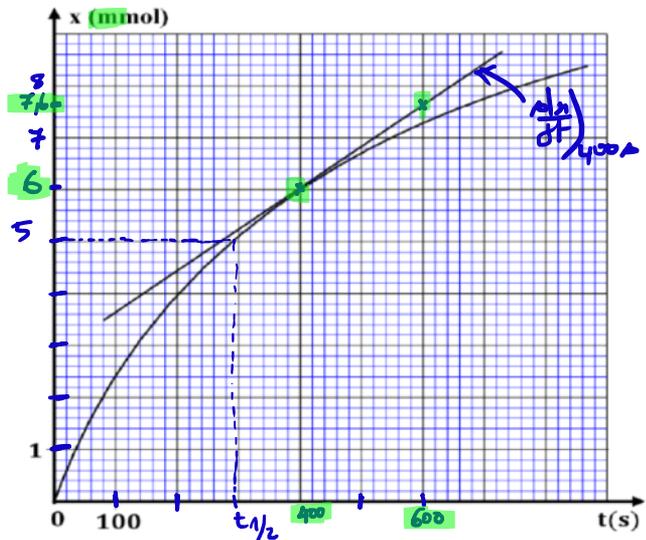
4.a. la valeur de  $t_{1/2}$ :

$t_{1/2}$  c'est l'instant quand  $x$  égale  $\frac{x_m}{2}$

donc  $x(t_{1/2}) = \frac{x_m}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} = 5 \text{ mmol}$

graphique

$t_{1/2} = 290 \text{ s}$



4.b. la valeur de la vitesse volumique de réaction, en unité ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), à l'instant  $t = 400 \text{ s}$ , sachant que le volume du mélange réactionnel est  $V = 40 \text{ mL}$ .

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

$$v(400 \text{ s}) = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{dx}{dt} \right|_{400 \text{ s}} = \frac{1}{40 \times 10^{-3}} \cdot \frac{(7,6 - 6) \cdot 10^{-3}}{600 - 400}$$

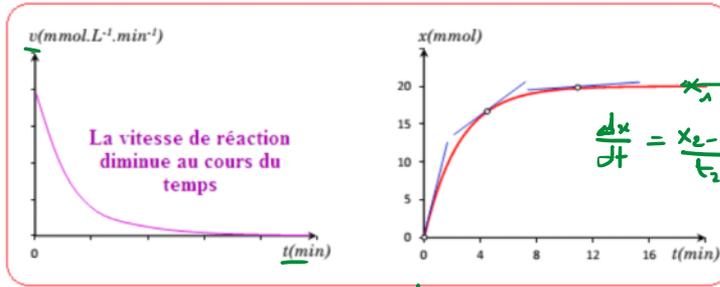
$v(400 \text{ s}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. Interpréter qualitativement la variation de la vitesse volumique de cette réaction.

### 3. Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps

En observant la courbe  $x = f(t)$ , on voit aisément que la pente des tangentes à la courbe diminue au cours du temps, ça signifie que les coefficients directeurs de ces tangentes diminuent aussi au cours du temps, donc :

Au cours d'une transformation chimique, la *vitesse volumique de réaction diminue et tend vers 0* à la fin de cette transformation.



Mathématiquement.

Les valeurs de  $\frac{dx}{dt}$  diminuent au cours du temps  $\Rightarrow$  diminution de  $v$

Physique

La concentration des réactifs diminue au cours du temps  $\Rightarrow$  diminution de  $v$

Remarque :

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

En effet, au cours de la transformation, les réactifs sont consommés et leur concentration dans le milieu diminue, nous avons vu précédemment que cela avait pour effet de ralentir la transformation.

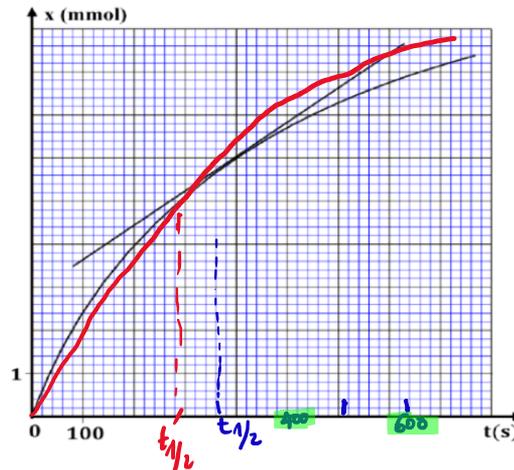
6. Pour accélérer la réaction précédente, on recommence l'expérience en utilisant la même masse de zinc  $m(\text{Zn}) = 1,0 \text{ g}$  et le volume  $V = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse (S') d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A' = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

6.1. Citer le facteur cinétique qui est à l'origine de l'accélération de la réaction.

Puisque la concentration de l'un des réactifs augmente alors la vitesse augmente  $\rightarrow$  le facteur cinétique : la concentration initiale des réactifs.

6.2. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  va-t-il augmenter ou diminuer ? Justifier.

la vitesse de la réaction a été augmentée ce qui résulte une diminution de la valeur de  $t_{1/2}$ .



$$t'_{1/2} < t_{1/2}$$

Exercice 03

L'étude des transformations chimiques permet de suivre l'évolution temporelle des systèmes chimiques et de déterminer certaines caractéristiques en se basant sur des techniques ou des méthodes différentes.

Cet exercice vise :

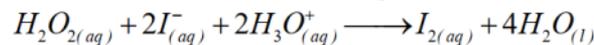
- l'étude du suivi temporel d'une transformation chimique;

### Partie 1 : Étude du suivi temporel d'une transformation chimique

Pour suivre la réaction entre l'eau oxygénée  $H_2O_{2(aq)}$  et les ions iodure  $I^-_{(aq)}$ , on réalise l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée en milieu acide en suivant l'avancement  $x$  de la réaction dans diverses conditions expérimentales.

On effectue trois expériences en présence d'un excès d'ions  $H_3O^+_{(aq)}$ . Le volume total du mélange est le même pour les trois expériences  $V = 100 \text{ mL}$ .

L'équation chimique modélisant la transformation chimique étudiée s'écrit :



Les résultats obtenus pour diverses conditions initiales précisées dans le tableau ci-dessous ont permis de tracer les courbes (1), (2) et (3) de la figure (1) mettant en évidence deux facteurs cinétiques.

Expérience	①	②	③
$[H_2O_2]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$10^{-2}$
$[I^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2.10^{-2}$	$4.10^{-2}$	$2.10^{-2}$
$\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$	20	20	32

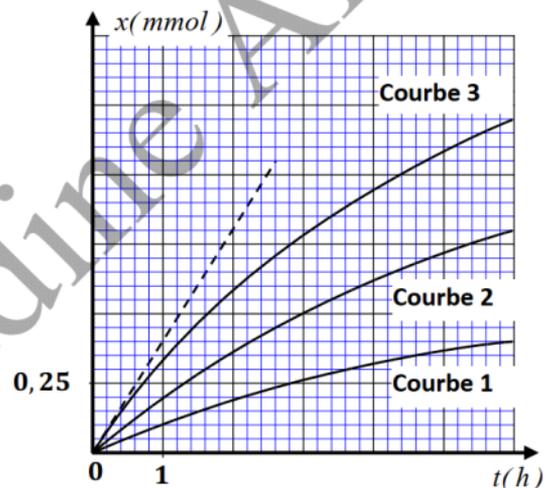
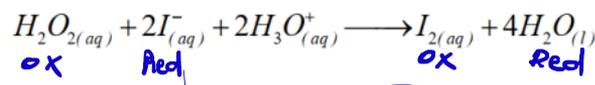


Figure 1

1. Identifier les deux couples (ox / red) intervenant dans la réaction citée.
2. En exploitant les données du tableau :
  - 2.1. Citer les deux facteurs cinétiques mis en évidence et leurs effets sur la vitesse volumique de la réaction.
  - 2.2. En se basant sur le tableau d'avancement, déterminer pour les expériences (1) et (2) les valeurs de l'avancement final  $x_f$ .
  - 2.3. Attribuer, en justifiant, chaque courbe à l'expérience correspondante.
3. On s'intéresse au cas de la courbe (3) :
  - 3.1. Déterminer, en unité  $(\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$ , la valeur de la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $(t_0 = 0)$ .
  - 3.2. Définir le temps de demi-réaction et déterminer graphiquement sa valeur.

1. les couples :



On déduit le 2<sup>ème</sup> couple



2.

2.1/ Entre les expériences ① et ② le facteur cinétique est la concentration

α.

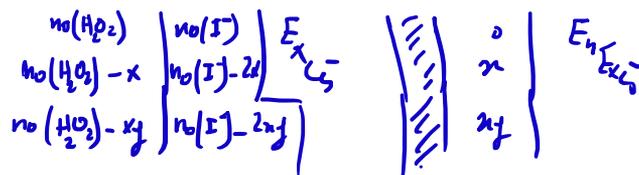
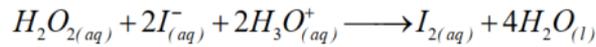
2.1/ Entre les expériences ① et ② le facteur cinétique est la concentration initiale des réactifs.

Concentration  $\uparrow \rightarrow v \uparrow$

Entre les expériences ① et ③ le facteur cinétique est la température.

Température  $\uparrow \rightarrow v \uparrow$

2.2/



$$x_f = \min \left( \frac{n_0(H_2O_2)}{1}; \frac{n_0(I^-)}{2} \right)$$

$$\boxed{x_f = \min \left( [H_2O_2]_0 \cdot V; \frac{[I^-]_0 \cdot V}{2} \right)} \text{ en général}$$

$$\textcircled{1} x_f \textcircled{1} = \min \left( 10^{-2} \times 0,1; \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 0,1}{2} \right) \\ = \min(10^{-3}; 10^{-3})$$

$x_f \textcircled{1} = 10^{-3} \text{ mol}$  mélange stœchiométrique.

$$\textcircled{2} x_f \textcircled{2} = \min \left( 2 \cdot 10^{-2} \times 0,1; 4 \cdot \frac{10^{-2} \times 0,1}{2} \right) \\ = \min(2 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-3})$$

$x_f \textcircled{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  mélange stœchiométrique.

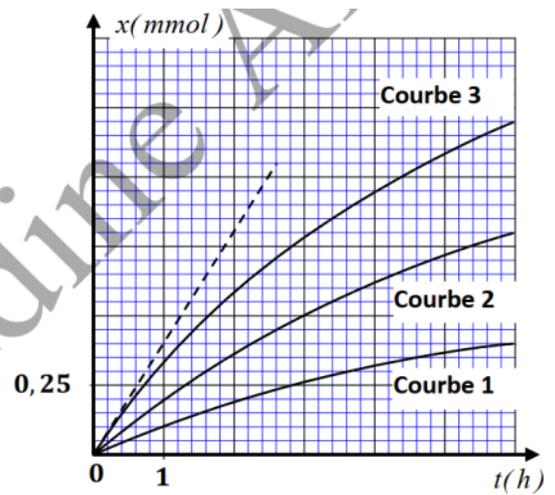
Expérience	①	②
$[H_2O_2]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
$[I^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>-2</sup>	4.10 <sup>-2</sup>
$\theta$ (°C)	20	20

$$V = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$$

2.3. Attribuer, en justifiant, chaque courbe à l'expérience correspondante.

cinétiques.

Expérience	①	②	③
$[H_2O_2]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>
$[I^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>-2</sup>	4.10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
$\theta$ (°C)	20	20	32



d'après les données du Tableau on a :

- L'expérience ① possède :  
La faible température  
La faible concentration des réactifs

⇒ L'expérience ② possède la plus faible vitesse ⇒ (courbe 1).

- l'expérience ③ possède  
la plus grande valeur des concentration initiale

⇒ l'expérience ③ possède la plus grande  $x_f$  (ou  $x_{max}$ ) ⇒ (Courbe 3)

- L'expérience ② ⇒ courbe ①.

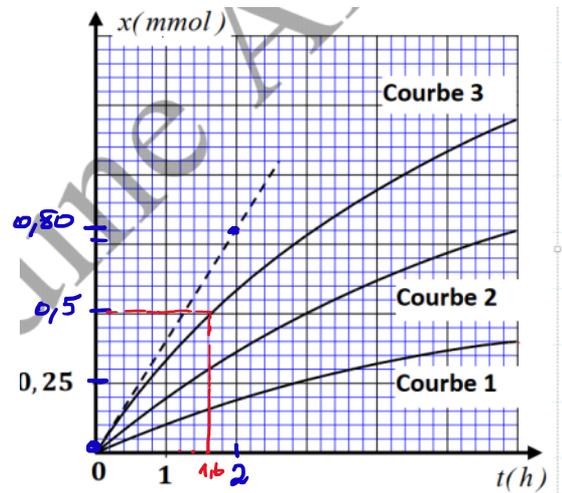
3. On s'intéresse au cas de la courbe (3) :

3.1. Déterminer, en unité (mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), la valeur de la vitesse volumique de la réaction à l'instant ( $t_0 = 0$ ).

$$v_0 = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$= \frac{1}{0,1} \cdot \frac{(0,80 - 0) \times 10^{-3}}{2 - 0}$$

$$v_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$



$$0,25/5 = 0,05$$

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

Déf. c'est le temps quand  $x = \frac{x_m}{2}$  ; et  $x_{m(2)} = x_{m(1)} = x_m = 10^{-3} \text{ mol}$ .

$$x_{(t/2)} = \frac{x_m}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,5 \text{ mmol}$$

Graphique

$$t_{1/2} \approx 1,6 \text{ h}$$