

## SERIE DE CHIMIE N° 1

# Cinétique chimique

### RAPPEL DU COURS

#### I/ Rappels :

- ❑ Une réaction est dite **totale** si l'un au moins des réactifs (en défaut) disparaît à la fin de la réaction. Dans ce cas, le réactif en défaut est appelé **réactif limitant**.
- ❑ Une réaction est dite **limitée** si aucun des réactifs ne disparaît à la fin de la réaction.

#### II/ Tableau descriptif d'évolution d'un système :

Pour la réaction :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ , le tableau descriptif d'évolution de ce système, ne renfermant initialement que les réactifs A et B s'écrit :

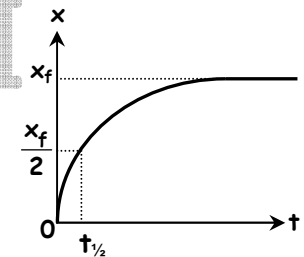
Equation de la réaction		$aA + bB \longrightarrow cC + dD$			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$(n_A)_0$	$(n_B)_0$	0	0
Intermédiaire	x	$(n_A)_0 - ax$	$(n_B)_0 - bx$	cx	dx
Final	$x_f$	$(n_A)_0 - ax_f$	$(n_B)_0 - bx_f$	$cx_f$	$dx_f$

$$\text{L'avancement } x \text{ est alors : } x = \frac{(n_A)_0 - n_A}{a} = \frac{(n_B)_0 - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

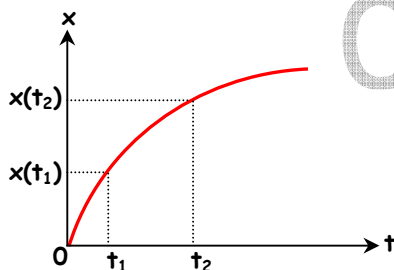
**Remarque** : Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume **V constant**, on définit alors l'**avancement volumique**  $y$  comme

$$\text{suit : } y = \frac{x}{V} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

**Temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  : Par définition, le temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.



#### III/ Vitesse moyenne $V_{\text{moy}}(t_1; t_2)$ d'une réaction chimique :



$$V_{\text{moy}}(t_1; t_2) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} \text{ (mol.unité de temps}^{-1}\text{)}$$

**Remarque** : Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume **V constant**, on définit alors **la vitesse volumique moyenne**

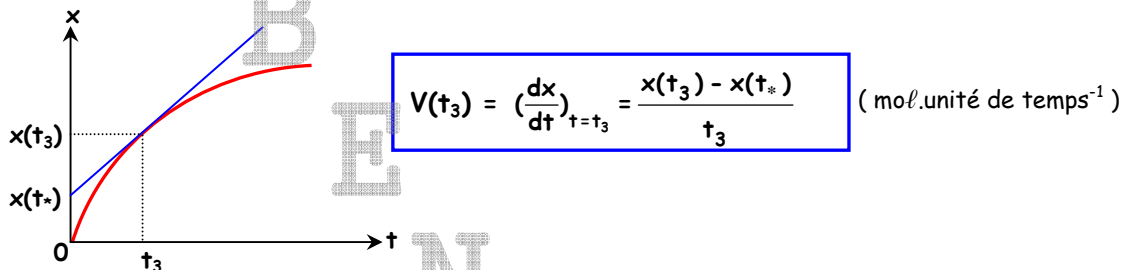
$$\text{comme suit : } V_{\text{v moy}}(t_1; t_2) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow V_{\text{v moy}}(t_1; t_2) = \frac{1}{V} \cdot V_{\text{moy}}(t_1; t_2) \text{ (mol.L}^{-1}\text{.unité de temps}^{-1}\text{)}$$

## SERIE DE CHIMIE N° 1

# Cinétique chimique

### V/ Vitesse instantanée $V(t)$ d'une réaction chimique :



**Remarque** : Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume  $V$  constant, on définit alors **la vitesse volumique instantanée**

**volumique** comme suit :  $V_v(t) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

$\Rightarrow V_v(t) = \frac{1}{V} \cdot V(t)$  (mol.L<sup>-1</sup>.unité de temps<sup>-1</sup>)

**Remarque importante** : Pour une réaction symbolisée par une équation du type :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD, \text{ on a :}$$

$$V_{\text{moy}}(t_1; t_2) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n_B}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta n_D}{\Delta t}$$

$$V_{\text{v moy}}(t_1; t_2) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

et

$$V(t) = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

$$V_v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

### III / Les facteurs cinétiques :

1°) **Définition** : Ce sont les facteurs qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction chimique .

Les principaux facteurs sont : **concentration des réactifs**, **température** et **catalyseur**.

2°) **Concentration des réactifs** :

a) **Effet** : La vitesse d'une réaction augmente lorsqu'on augmente la concentration des réactifs .

b) **Mécanisme** : Plus la concentration des réactifs est importante, plus la probabilité de rencontre entre les molécules réagissantes est grande, donc plus la vitesse de réaction est grande .

3°) **La température** :

a) **Effet** : La vitesse d'une réaction croit, en général, avec la température .

b) **Mécanisme** : Plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules est importante, d'où plus de probabilité de rencontre  $\Rightarrow$  vitesse plus grande .

4°) **Catalyseur** :

a) **Effet** : Sa présence augmente la vitesse d'une réaction .

b) **Mécanisme** : La réaction globale est remplacée par plusieurs réactions rapides au cours desquelles le catalyseur est transformé puis il est régénéré à la fin de la réaction ( il n'est donc pas consommé ) .

## SERIE DE CHIMIE N° 1

# Cinétique chimique

### EXERCICE 1 ( Bac 98 modifié ancien régime )

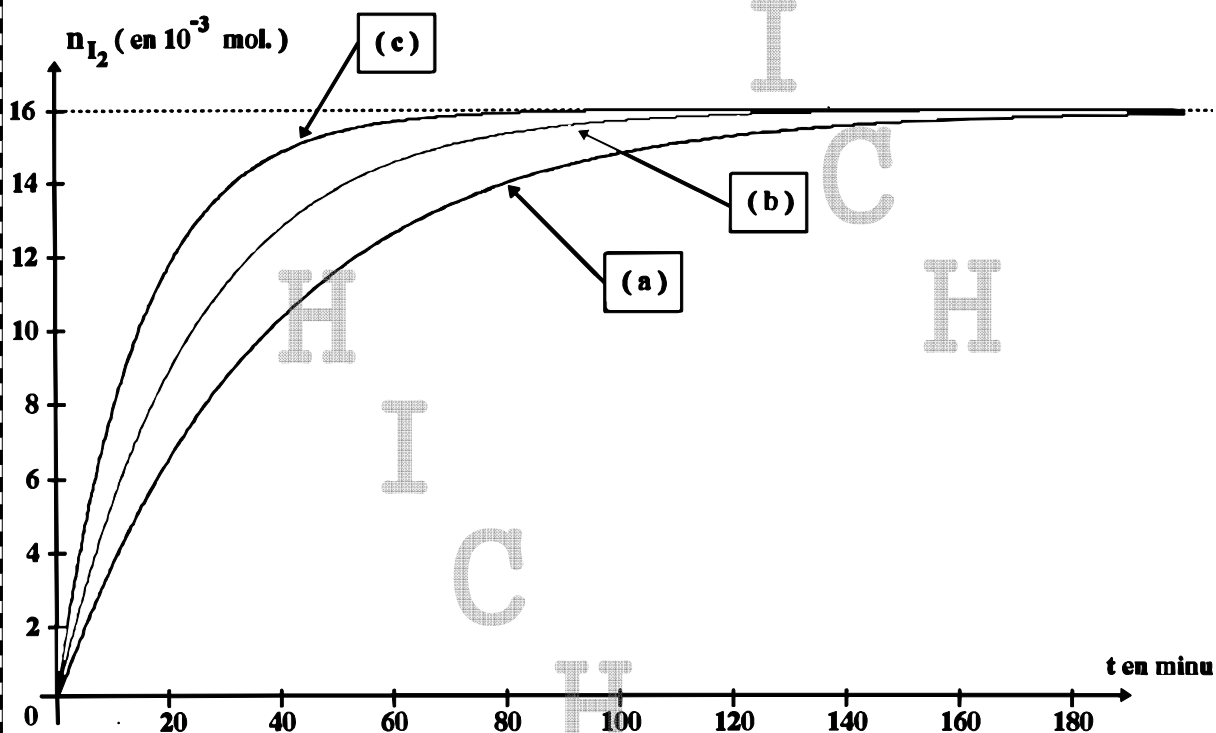
On réalise l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en milieu acide selon la réaction totale :

$$2 I^- + H_2O_2 + 2 H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4 H_2O .$$

Trois expériences sont réalisées suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Quantité de $H_2O_2$ en $10^{-3} \text{ mol}$	a	a	a
Quantité de $I^-$ en $10^{-3} \text{ mol}$	40	80	80
Quantité initiale de $H_3O^+$	en excès	en excès	en excès
Température du milieu réactionnel en $^{\circ}C$	20	40	20

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de diiode formé  $n_{I_2}$  en fonction du temps au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure ci-dessous :



- 1°) Dire, en le justifiant, si  $H_3O^+$  joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune de ces trois expériences.
- 2°) Préciser, en le justifiant, la nature du réactif en défaut; en déduire la valeur de a.
- 3°) a) Déterminer, à partir du graphe, la vitesse moyenne de la réaction entre les instants  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 30 \text{ min}$  à partir de chacune des trois courbes (a), (b) et (c).  
b) Attribuer, en le justifiant, la case qui convient à chacune des lettres a, b et c dans le tableau suivant pour désigner la courbe correspondant à chacune des trois expériences :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
La courbe correspondante			

## SERIE DE CHIMIE N° 1

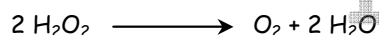
### Cinétique chimique

4°) En se plaçant dans les conditions de l'expérience où la réaction est la plus rapide, déterminer la vitesse de la réaction à la date  $t_3 = 40$  min.

**Rép. Num. :** 1°)  $\text{H}_3\text{O}^+$  réactif (il est consommé par la réaction) ; 2°)  $\text{H}_2\text{O}_2$  réactif en défaut ;  $x=16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;  
 3°) a)  $V_{(a)m}=0,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$  ;  $V_{(b)m}=0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$  ;  $V_{(c)m}=0,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$  ;  
 b) (a) $\leftrightarrow$ (1) ; (b) $\leftrightarrow$ (3) ; (c) $\leftrightarrow$ (2) ; 4°)  $V(t_3)=0,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### EXERCICE 2 ( Contrôle 2000 modifié ancien régime )

On étudie, à une température constante de  $30^\circ\text{C}$ , la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( ou eau oxygénée)  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'équation :



On dispose de dix erlenmeyers numérotés de 1 à 10 contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée correspondant à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A l'instant  $t = 0$ , correspondant au déclenchement du chronomètre, on introduit simultanément dans chacun des dix erlenmeyers environ 1 mL d'une solution de sulfate de fer (III) concentrée.

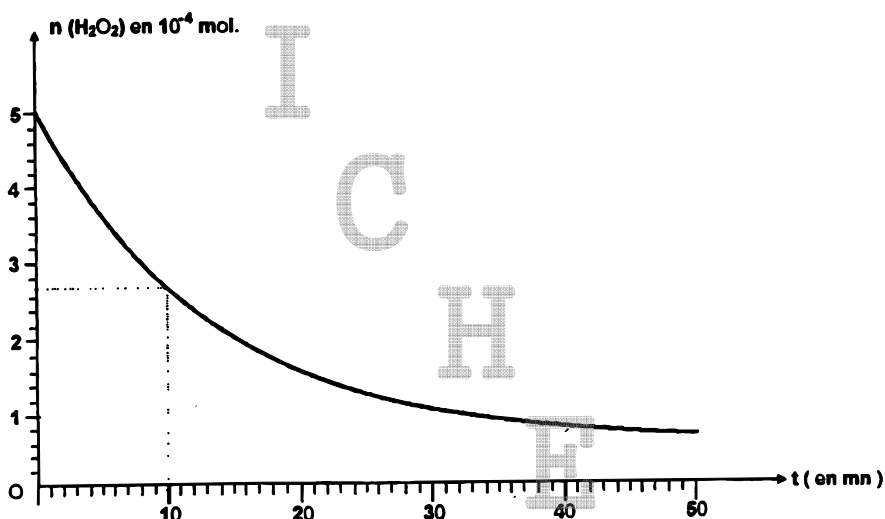
1°) Préciser le rôle joué par les ions de fer (III) dans la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

2°) On dose la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant dans chacun des erlenmeyers aux instants indiqués dans le tableau suivant :

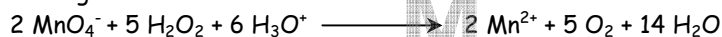
N° de l'erlenmeyer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Instant (en minutes)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

Le dosage a lieu, en milieu acide et en présence d'eau glacée ; par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) de concentration  $c = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Ceci permet de tracer la courbe relative aux variations du nombre de mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant en fonction du temps qui est représentée dans la figure ci-dessous « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie »



L'équation de la réaction de dosage est :



- a) Donner la définition de la vitesse de la réaction. Déterminer sa valeur à partir du graphe à l'instant  $t_1 = 10$  mn. Indiquer sur la figure la méthode utilisée.
- b) Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ?

## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique

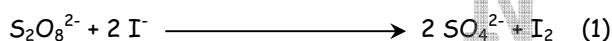
3°) Déterminer la valeur du volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium nécessaire au dosage de la quantité restante de  $H_2O_2$  à  $t_1=10\text{min}$ .

**Rép. Num.:** 1°)  $Fe^{3+}$  catalyseur ; 2°) a)  $V_{H_2O_2}(t) = -\frac{dn_{H_2O_2}}{dt}$  ;  $V(t_1)=0,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

b)  $V(t)$  diminue dû à la diminution de  $[H_2O_2]$  ; 3°)  $V_1 = \frac{2 \cdot n_{H_2O_2}(t_1)}{5 \cdot c} = 18 \text{ mL}$ .

### EXERCICE 3 ( Contrôle 2001 ancien régime )

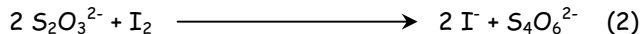
L'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est une réaction lente et totale d'équation :



On mélange 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5 mL d'une solution très diluée d'empois d'amidon et un volume  $V$  d'une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $C$ .

A l'instant  $t = 0$ , on ajoute au mélange 25 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le temps  $\Delta t$  au bout duquel apparaît une coloration bleue dans la solution est égal à 21 s. La température du mélange réactionnel est égale à  $24^\circ \text{C}$ .

On rappelle que la réaction de dosage de  $I_2$  par les ions thiosulfate est une réaction totale et instantanée d'équation :



1°) a) Montrer que le nombre de moles  $\Delta n$  de peroxydisulfate réduit pendant  $\Delta t$  est égal à  $\frac{C \cdot V}{2}$ .

Calculer  $\Delta n$  sachant que  $C = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $V = 10 \text{ mL}$ .

b) Calculer la concentration de  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange à  $t = 21 \text{ s}$ .

2°) On reprend l'expérience précédente pour une température du mélange égale à  $40^\circ \text{C}$ .

Préciser, en le justifiant, si le temps  $\Delta t'$  mesuré est inférieur, supérieur ou égal à 21 s.

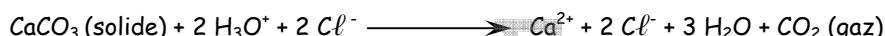
**Rép. Num.:** 1°) a) D'après (1) et (2),  $\Delta n(S_2O_8^{2-}) = \Delta n(I_2) = \frac{\Delta n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C \cdot V}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  ;

b)  $[S_2O_8^{2-}]_{(t=21s)} = \frac{n_1(S_2O_8^{2-}) - \Delta n}{V_{\text{total}}} = 7,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; 2°) Si  $T \uparrow$ ,  $V(t) \uparrow \Rightarrow \Delta t \uparrow$ , donc  $\Delta t' < 21 \text{ s}$ .

### EXERCICE 4 ( Bac 2003 ancien régime modifié )

A l'instant  $t = 0$  on verse, sur un échantillon de carbonate de calcium solide  $CaCO_3$  (solide) de masse  $m$ , une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

L'équation de la réaction supposée totale qui a lieu est :

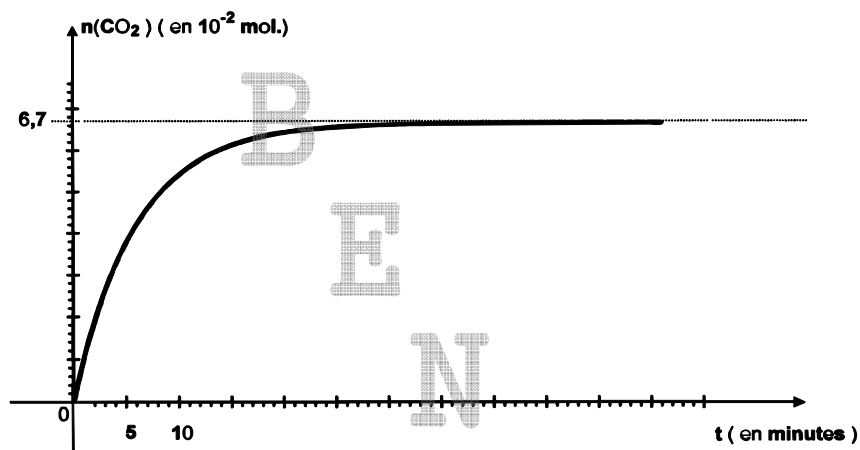


On maintient le mélange réactionnel à température constante et à l'aide d'un dispositif expérimental approprié, on récupère le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dégagé et on mesure son volume. Cette démarche expérimentale permet de tracer la courbe donnant la variation du nombre de moles de  $CO_2$  formé  $n(CO_2)$  en fonction du temps  $t$ .

Cette courbe est représentée sur la figure ci-dessous « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie ».

## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique



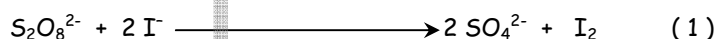
- 1°) a) Définir la vitesse instantanée  $V$  en fonction du nombre de moles de  $\text{CO}_2$  formé  $n(\text{CO}_2)$ .  
 b) Expliquer qualitativement, en indiquant sur la figure la méthode utilisée, comment varie cette vitesse  $V$  au cours du temps.  
 c) Préciser le facteur cinétique responsable de cette variation.
- 2°) En admettant que la fin de la réaction correspond à une disparition de la totalité de l'échantillon de carbonate de calcium, déterminer la valeur de  $m$ .  
 On donne la masse molaire moléculaire du carbonate de calcium :  $M_{(\text{CaCO}_3)} = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Rép. Num. :** 1°) a)  $V = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt}$  ; b) la pente de la tangente  $\sphericalangle$  ; c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] \sphericalangle$  au cours du temps ;

$$2^\circ) m = (n_{\text{CaCO}_3})_0 \cdot M_{\text{CaCO}_3} = (n_{\text{CO}_2})_\infty \cdot M_{\text{CaCO}_3} = 6,7 \text{ g}.$$

### EXERCICE 5 ( Contrôle 2004 ancien régime modifié )

Les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxydent les ions iodure  $\text{I}^-$  selon la réaction lente et totale d'équation bilan :



Les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  réduisent le diiode  $\text{I}_2$  en ions iodure selon la réaction rapide et totale d'équation bilan :



A la date  $t = 0$ , et à une température fixe, on mélange :

- un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de peroxydisulfate d'ammonium ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $2\text{NH}_4^+$ ) de concentration molaire  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) de concentration molaire  $C_2 = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- quelques gouttes d'empois d'amidon fraîchement préparé (on rappelle que l'empois d'amidon colore en bleue une solution contenant du diiode  $\text{I}_2$  même en faible quantité).

Des prélèvements de même volume  $v = 10 \text{ mL}$ , effectués à partir du mélange réactionnel, sont introduits très rapidement dans 9 erlenmeyers numérotés de 1 à 9.

A la date  $t_1 = 1 \text{ min}$ , on ajoute environ  $50 \text{ mL}$  d'eau glacée au contenu de l'erlenmeyer n°1 et on dose la quantité de diiode  $\text{I}_2$  formée par une solution de thiosulfate de potassium ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $2 \text{K}^+$ ).

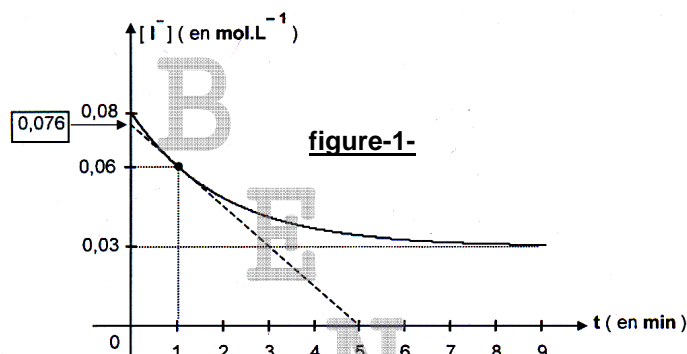
Les contenus des autres erlenmeyers sont soumis au même dosage aux dates  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 3 \text{ min}$ ...  $t_9 = 9 \text{ min}$  ce qui permet de tracer la courbe correspondant à la concentration en ions iodure restant en fonction du temps.



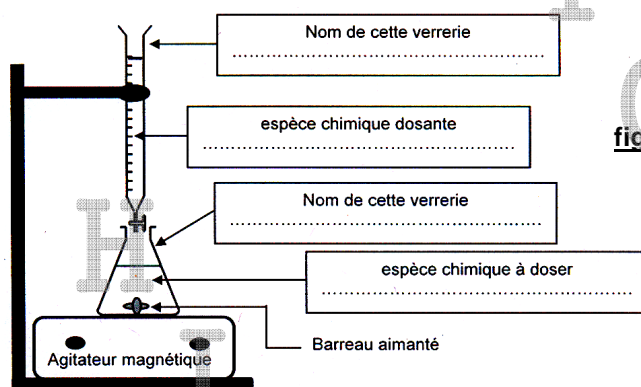
## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique

Elle est représentée sur la figure-1- à remplir par le candidat et à remettre avec la copie .



- 1°) a) L'ajout d'eau glacée permet de ralentir fortement l'évolution de la réaction (1) de sorte que nous pouvons la supposer pratiquement stoppée .  
Citer , parmi les trois facteurs cinétiques ( température, catalyseur et concentration des réactifs) ceux qui sont responsables de ce ralentissement .
- b) La figure-2- à remplir par le candidat et à remettre avec la copie correspond au dispositif de dosage . Compléter les quatre espaces en pointillés de cette figure .



- c) Ce dosage consiste à ajouter progressivement la solution dosante jusqu'à l'équivalence .  
Quelle observation , faite à l'œil nu , nous permet de dire que le dosage est terminé et qu'il faut mettre fin à l'ajout de la solution dosante ?
- 2°) Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction et déterminer sa valeur en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à la date  $t_1 = 1\text{min}$  .
- 3°) a) Préciser , en le justifiant , le réactif limitant ( ou réactif en défaut ) .  
b) Déterminer les concentrations relatives à chacune des espèces chimiques présentes en solution en fin de réaction .

**Rép. Num. :** 1°) a) Température et cc. des réactifs ; b) Burette graduée , ions thiosulfates , erlenmeyer , diiode  $\text{I}_2$  ;

$$\text{c) Disparition de la couleur bleue ; } 2^\circ) V_v(t_1) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{0,076 - 0}{5 - 0} = 0,76 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} ;$$

$$3^\circ) \text{ a) } \frac{C_1 \cdot V_1}{1} < \frac{C_2 \cdot V_2}{2} \Rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ en défaut ;}$$

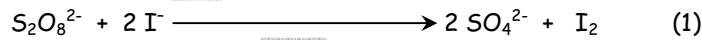
$$\text{b) } [\text{I}^-]_\infty = 3 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1} ; [\text{SO}_4^{2-}]_\infty = 5 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1} ; [\text{I}_2]_\infty = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1} .$$

## SERIE DE CHIMIE N° 1

# Cinétique chimique

### EXERCICE 6 ( Bac 2005 ancien régime modifié )

L'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction totale et lente d'équation bilan :



le diiode  $I_2$  est de couleur jaune - brunâtre .

**Expérience n° 1 :** On dispose de deux béchers (A) et (B) correspondant à la description de la figure - 1 - :

A une date  $t = 0$ , on mélange les contenus des deux béchers .

1°) Le mélange réactionnel prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps .

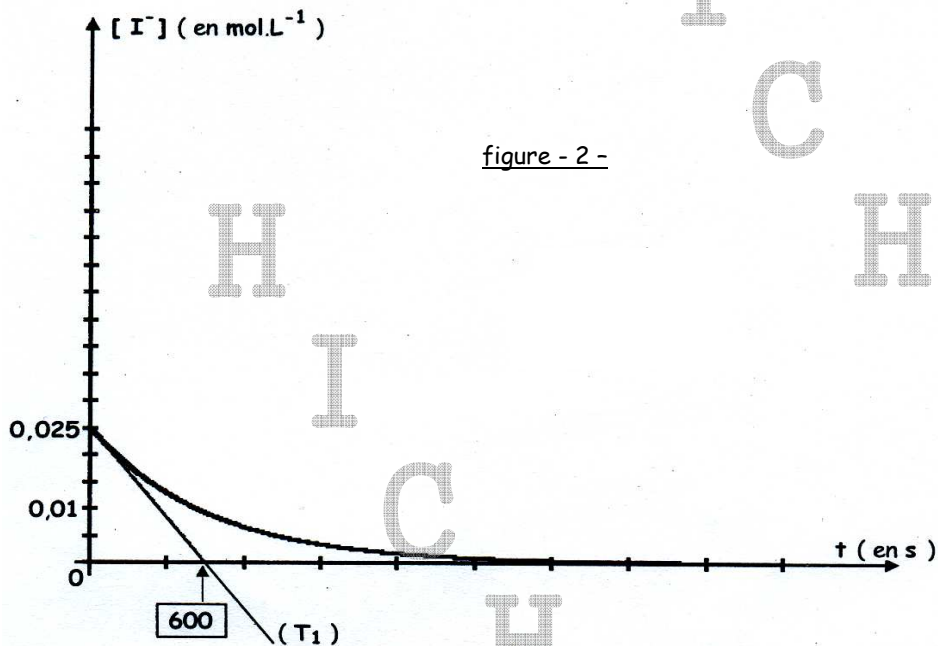
Préciser , en le justifiant , le quel des deux caractères de la réaction (1) , lente ou totale, est confirmée par cette observation ?

2°) **Détermination de la quantité de diiode formée à différentes dates t :**

On effectue régulièrement , à partir du mélange réactionnel , un prélèvement de 10 mL auquel on ajoute de l'eau glacée puis on y détermine la quantité de diiode formée à l'aide d'un dosage approprié . Ceci permet de tracer la courbe  $[I^-] = f(t)$  représentée sur la figure - 2 - « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie » .

(A)	(B)
$(K^+, I^-)$	$(2K^+, S_2O_8^{2-})$
$C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$
$V_1 = 100 \text{ mL}$	$V_2 = 100 \text{ mL}$

Figure -1-



a) Préciser si  $t$  correspond à :

- la date à laquelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau glacée ,
- la date à laquelle l'équivalence est atteinte au cours du dosage .

b) L'un des deux réactifs est en défaut . Déduire , à partir du graphe , s'il s'agit de  $I^-$  ou de  $S_2O_8^{2-}$  .

c) Déterminer , en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  , la vitesse volumique de la réaction à la date  $t = 0$  .

**Expérience n° 2 :**

On refait l'expérience précédente en procédant de la manière suivante :

au contenu du bēcher (A), on commence par ajouter 1,652 g de cristaux d'iodure de potassium KI que l'on dissout jusqu'à obtenir une solution limpide et homogène ; et à une date  $t = 0$ , on mélange les contenus des deux bēchers . On suppose que la dissolution des cristaux n'a pas entraîné un changement du volume dans le bēcher (A) qui reste égal à 100 mL .



## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique

3°) Dans le cadre de l'expérience n° 2, il est question de tracer la courbe  $[I^-] = f(t)$  sur la figure -2- « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie ».

Pour cela il est demandé au candidat :

- d'effectuer les calculs nécessaires,
- de comparer, en le justifiant, les vitesses initiales de la réaction dans les deux expériences et d'en déduire un tracé approximatif de la tangente ( $T_2$ ) à la courbe  $[I^-] = f(t)$  à la date  $t = 0$ ,
- de tracer la courbe.

On donne les masses molaires atomiques suivantes :  $M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(I) = 126,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

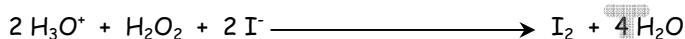
**Rép. Num.** : 1°) Réaction lente ;

2°) a)  $t$  : date de la dilution ; b)  $[I^-]_{\infty} = 0 \Rightarrow I^-$  réactif en défaut ; c)  $V_{\nu}(t=0) = 2,085 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

3°)  $[I^-]_{02} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[S_2O_8^{2-}]_{02} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[I^-]_{\infty} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### EXERCICE 7 ( Contrôle 2007 ancien régime modifié )

On étudie la cinétique chimique de la réaction supposée totale et dont l'équation bilan est :



A l'instant  $t = 0$ , on mélange à  $25^\circ\text{C}$ , dans un bécher :

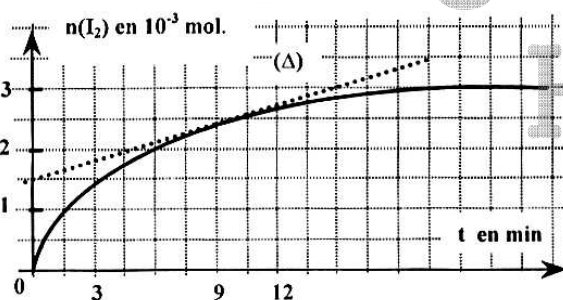
- ♦  $V_1 = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration molaire  $C_1 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ♦  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ♦ Un excès d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ).

1°) a) Vérifier que les quantités de matière initiales  $n_0(I^-)$  des ions iodures  $I^-$  et  $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le mélange, à l'instant  $t = 0$ , sont respectivement  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

b) Montrer que, dans ce mélange, l'ion iodure  $I^-$  constitue le réactif limitant (en défaut).

c) Dresser le tableau descriptif relatif à ce système et déduire la quantité de matière maximale de diiode  $n(\text{I}_2)_{\text{max}}$  formé à la fin de la réaction.

2°) Pour doser le diiode formé, on prélève, à différents instants de date  $t$ , un volume  $V$  du mélange réactionnel que l'on verse dans un erlenmeyer et que l'on place immédiatement dans un bain d'eau glacée. Puis, on dose rapidement le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue. Par suite, on trace la courbe ci-dessous où la droite ( $\Delta$ ) en pointillé représente la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t_1$ .



a) Pourquoi a-t-on placé l'erlenmeyer dans le bain d'eau glacée ?

b) Définir la vitesse instantanée de la réaction ; Calculer sa valeur à l'instant  $t_1 = 9 \text{ min}$ .

c) Cette vitesse va-t-elle diminuer ou augmenter à un instant  $t_2$  tel que  $t_2 > t_1$  ? Justifier la réponse à partir de l'allure de la courbe.

3°) Indiquer deux facteurs cinétiques pouvant augmenter la vitesse initiale de la réaction.

**Rép. Num.** : 1°) a)  $n_0(I^-) = C_2 \cdot V_2$  ;  $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 \cdot V_1$  ; b)  $\frac{n_0(I^-)}{2} < \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{1} \Rightarrow I^-$  en défaut ; a)  $n(\text{I}_2)_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;

2°) a) Arrêter la réaction ; b)  $V(t) = \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt}$  ;  $V(t_1) = 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$  ; b)  $[\text{I}_2]_{t_2} < [\text{I}_2]_{t_1} \Rightarrow V(t_2) < V(t_1)$  ;

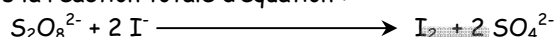
3°) Ajouter un catalyseur ou augmenter la température.

## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique

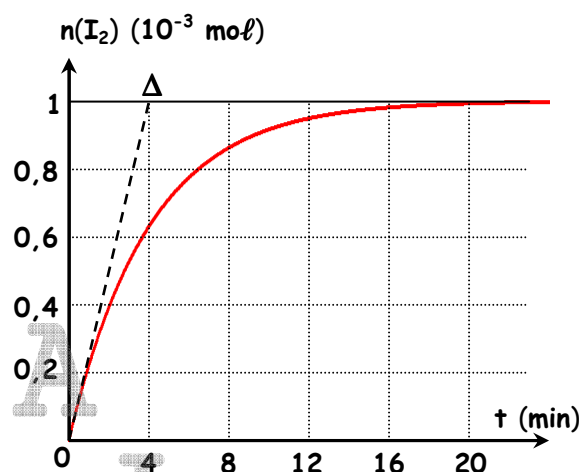
#### EXERCICE 8 ( Bac 2009 nouveau régime )

On mélange une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1 = 20$  mL avec une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_2 = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de volume  $V_2 = 10$  mL. Il se produit alors la réaction totale d'équation :



Dans le but de faire une étude cinétique de cette réaction, on déclenche un chronomètre juste à l'instant où on réalise le mélange et on fait régulièrement des dosages du diiode  $I_2$  formé, ce qui a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre.

- 1°) Déterminer en quantités de matière, la composition du système à l'état final, en fonction de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
- 2°) a) Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .  
b) Montrer que l'iodure de potassium ne peut pas être le réactif limitant.  
c) Calculer la concentration  $C_1$ .
- 3°) a) Définir la vitesse de la réaction.  
b) Déterminer graphiquement l'instant où cette réaction est maximale. Calculer cette vitesse.



**Rép. Num. :** 1°)  $n(S_2O_8^{2-})_f = C_1 V_1 - x_f$ ;  $n(I^-)_f = 5 \cdot 10^{-3} - 2x_f$ ;  $n(I_2)_f = x_f$ ;  $n(SO_4^{2-})_f = 2x_f$ ;  
2°) a)  $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$ ; b)  $n(I^-)_f = 5 \cdot 10^{-3} - 2x_f = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \neq 0$ ; c)  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

3°) a)  $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{dn_{I_2}}{dt}$ ; b)  $v(t=0) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### EXERCICE 9 ( Contrôle 2008 nouveau régime )

### ETUDE D'UN DOCUMENT SCIENTIFIQUE

#### Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , vendue plus ou moins concentrée (de 35 à 70 % en volume). Étant relativement stable, elle perd moins de 1 % de son activité par an dans les conditions normales de stockage (température ambiante...). En fonction des besoins, la décomposition de l'eau oxygénée ( $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$ ) est accélérée par un procédé ou un autre : pour le nettoyage des lentilles de contact par exemple, on utilise un disque constitué d'une grille de platine ou une pastille de catalase ; on peut voir facilement la catalase en action en appliquant un peu d'eau oxygénée sur une plaie où la mousse qui se produit est due entre autres au dégagement de dioxygène ; par élévation de température, elle peut être tellement accélérée que l'on peut s'en servir à 650 °C comme moyen de propulsion pour une fusée. L'eau oxygénée est aussi un moyen de défense chez certains insectes : en réponse à une attaque, le coléoptère bombardier projette sur l'ennemi une solution aqueuse bouillante de substance organique appelée quinone. Celle-ci est produite grâce au dégagement de dioxygène résultant de la décomposition de l'eau oxygénée en présence de catalase.

*D'après un texte de C. Houssier et J.C. Labie - Mars 2004*

**catalase** : substance qui existe dans la plupart des tissus animaux.

**coléoptère** : insecte à deux paires d'ailes et à antennes.

## SERIE DE CHIMIE N° 1

### Cinétique chimique

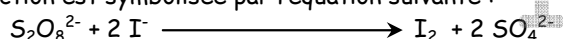
#### Questions :

- 1°) Montrer à partir du texte si, dans les conditions normales de stockage, la décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente ou bien rapide.
- 2°) a) Préciser le rôle joué par la catalase dans le procédé utilisé pour nettoyer les lentilles de contact à l'eau oxygénée.  
b) Relever du texte deux autres applications où la catalase joue le même rôle que dans 2°) a).
- 3°) Relever du texte un autre facteur qui a joué dans la décomposition de l'eau oxygénée, un rôle semblable à celui de la catalase.

**Rép. Num. :** 1°) Réaction lente ; « Etant relativement stable ... normales de stockage (température ambiante...) » ; « En fonction des besoins, la décomposition ... est accélérée ... » ;  
2°) a) La catalase accélère la réaction (catalyseur) ; b) « On peut voir facilement la catalase en action en appliquant ... sur une plaie ... » ; « L'eau oxygénée est aussi un moyen de défense ... de substance organique appelée quinone » ; 3°) Le facteur température »

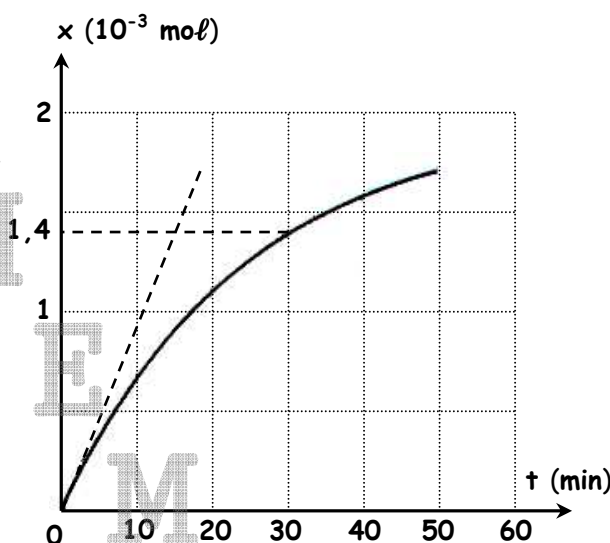
#### EXERCICE 10 ( Contrôle 2010 nouveau régime )

L'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t = 0$  s, un volume  $V_1 = 40$  mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , avec un volume  $V_2 = 40$  mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode  $I_2$  au cours du temps.

- 1°) Déterminer les quantités initiales des ions  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange, notées respectivement  $n_{01}$  et  $n_{02}$ .
- 2°) a) Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.  
b) Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.  
c) En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_m$  de la réaction.
- 3°) Les résultats expérimentaux obtenus pendant la cinquantaine premières minutes ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps :  $x=f(t)$  (Fig.1)
  - a) Montrer à l'aide du graphique, qu'à l'instant  $t_1 = 30$  min, la réaction n'est pas terminée.
  - b) Donner la composition du système chimique à l'instant  $t_1 = 30$  min.
  - c) Déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0$  s.
- 4°) On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_1' = 0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Préciser en le justifiant, si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :
  - La vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0$  s.
  - L'avancement maximal de la réaction.



**Rép. Num. :** 1°)  $n_{01} = C_1 V_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_{02} = C_2 V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ; 2°) b)  $\frac{n_0(I^-)}{2} > \frac{n_0(S_2O_8^{2-})}{1} \Rightarrow S_2O_8^{2-}$  en défaut ;

c)  $x_m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ; 3°) a)  $x(t_1) = 2.10^{-3} \text{ mol} < x_m$  ; b)  $n(I^-)_{t_1} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n(S_2O_8^{2-})_{t_1} = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;  
 $n(I_2)_{t_1} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n(SO_4^{2-})_{t_1} = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ; c)  $v(t=0) = 9.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$  ; 4°)  $V(t=0) \wedge x_m' = x_m$ .