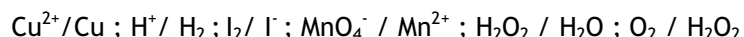


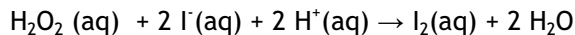
CHAPITRE IV - CINÉTIQUE

Exercices

1 - Ecrire des demi-équations rédox relatives aux couples suivants :



2 - On considère l'action de l'eau oxygénée ($\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$) sur les ions iodure ($\text{I}^-(\text{aq})$) en milieu acide. L'équation de la réaction s'écrit :



Le système réactionnel occupe un volume V.

1. Compléter le tableau descriptif du système réactionnel à la date t.

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$						
Date	Avancement	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$	n_{I^-}	n_{H^+}	n_{I_2}	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
$t = 0$	$x = 0$	$n_0\text{H}_2\text{O}_2$	$n_0\text{I}^-$	$n_0\text{H}^+$	$n_0\text{I}_2 = 0$	$n_0\text{H}_2\text{O} = 0$
t	x	$n_0\text{H}_2\text{O}_2 - x$	$n_{\text{I}^-} = ?$	$n_{\text{H}^+} = ?$	$n_{\text{I}_2} = ?$	$n_{\text{H}_2\text{O}} = ?$

2. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction du volume, V, du système réactionnel et de l'avancement x de la réaction.

3. Les quantités de matière des réactifs et des produits sont des fonctions du temps. Montrer que la vitesse volumique de la réaction, v_r , peut se mettre sous la forme :

$$v_r = -1/V \, dn_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt = -1/2V \, dn_{\text{I}^-}/dt = -1/2V \, dn_{\text{H}^+}/dt = 1/V \, dn_{\text{I}_2}/dt$$

4. En déduire que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire :

$$v_r = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -1/2 \, d[\text{I}^-]/dt = -1/2 \, d[\text{H}^+]/dt = d[\text{I}_2]/dt$$

3 - A la date $t = 0$ s, on mélange dans un bécher un volume $V_1 = 5$ ml d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 0,04$ mol/L et un volume $V_2 = 45$ ml d'une solution d'acide oxalique de concentration $C_2 = 0,1$ mol/L.

Les couples d'oxydo-réduction utilisés sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

On étudie l'évolution, en fonction du temps, de la concentration en ions Mn^{2+} . Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

t en s	90	120	150	180	210	240	270
$[\text{Mn}^{2+}]$ en mmol/L	0,05	0,10	0,20	0,30	0,45	0,70	1,00
t en s	300	330	360	390	420	450	480
$[\text{Mn}^{2+}]$ en mmol/L	1,60	2,40	3,20	3,60	3,85	3,95	

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2. Déterminer la valeur $[\text{Mn}^{2+}]$ de la concentration en Mn^{2+} à la date $t = 480$ s.

3. Déterminer la vitesse moyenne de formation des ions Mn^{2+} :

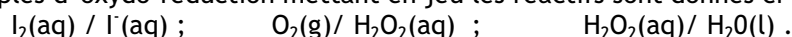
- a) entre 150 et 180 s
- b) entre 300 et 330 s
- c) entre 390 et 420 s.

4. Interpréter le phénomène ainsi mis en évidence.

4 - On étudie à 20°C , la cinétique de la réaction de l'eau oxygénée avec l'ion iodure en milieu aqueux acide. Il s'agit d'une réaction totale.

Les concentrations initiales des réactifs sont : $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})] = 0,1$ mol/L; $[\text{I}^-(\text{aq})] = 0,4$ mol/L .

Des couples d'oxydo-réduction mettant en jeu les réactifs sont donnés ci-dessous :



1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure.

2. Les ions oxonium sont-ils catalyseurs de la réaction? Justifier.

3. A l'instant t mesuré depuis le début de la réaction, x et n sont respectivement l'avancement de la

réaction et la quantité de matière de diiode formé. V est le volume total de la solution considéré comme constant.

Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de x et V puis de n et V .

4. Calculer la concentration en diiode en fin de réaction.

5 - L'eau de javel est obtenue par l'action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium. Le principe actif de l'eau de Javel est l'ion hypochlorite ClO^- (aq) qui est responsable de l'action décolorante sur les textiles. On caractérise la teneur en ion hypochlorite par le degré chlorométrique : c'est le nombre de litres de dichlore mesuré dans les conditions normales de température et de pression, qui sont absorbés lors de la préparation de 1 L d'eau de Javel.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de préparation de l'eau de Javel. Que peut-on dire du dichlore au cours de cette réaction.

2. Un flacon d'eau de javel porte l'indication 12 ° chlorométrique. Calculer la concentration des ions hypochlorite de cette eau de javel.

Données : couples redox : $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$.

$V_m = 22,4 \text{ L/mol}$ (C.N.T.P) ; $V_m = 24 \text{ L/mol}$ à 20°C sous 1 bar.

$R = 8,31 \text{ S.I}$; masse molaire atomique (g/mol) H : 1 ; O : 16 ; Ca : 40,1 ; C : 12.

6 - En solution aqueuse le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 réagit lentement avec l'ion iodure $\text{I}^-(\text{aq})$. Le diiode en solution présente un maximum d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$. A cette longueur d'onde une solution aqueuse de diiode de concentration $[\text{I}_2] = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ a une absorbance $A_\lambda = 1,75$. On rappelle que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration (loi de Beer-Lambert). Dans la cuve du spectrophotomètre on mélange 3,0 mL de solution de iodure de potassium acidifié, de concentration

$[\text{I}^-] = 0,01 \text{ mol/L}$ avec un volume de 0,5 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène, de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. On relève l'absorbance en fonction du temps :

t(min)	0	1	3	5	8	10	15	20	30
A	0	0,4	0,95	1,29	1,52	1,63	1,72	1,77	1,78

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

2. Quelle est la concentration maximale du diiode à t infini ?

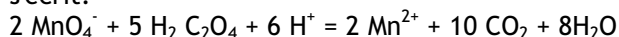
3. Quelle serait l'absorbance du milieu réactionnel à la date t infini ? Comparer ce résultat à l'absorbance obtenue à la date $t = 30 \text{ min}$ et conclure.

7 - On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre les ions permanganate (violet) et l'acide oxalique (incolore) de formule $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Partie I - Etude de la réaction

1. La réaction met en jeu les couples redox suivants : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

- Ecrire les deux demi-équations électroniques correspondantes et montrer que l'équation bilan de la réaction s'écrit:



2. On mesure 20 mL d'une solution de permanganate de potassium à 0,2 mol/L acidifiée par l'acide sulfurique et 20 mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 0,5 mol/L.

2. a. Quelle est dans le mélange la quantité de matière initiale d'acide oxalique ?

2. b. Quelle quantité de matière d'ions permanganate est nécessaire pour oxyder tout l'acide oxalique ? En a-t-on suffisamment dans le mélange ?

3. A $t=0$ on mélange rapidement ces deux solutions. L'ion manganèse II est incolore.

3. a. Comment évolue la couleur de la solution au cours de la réaction ?

3. b. Calculer la concentration molaire $[\text{MnO}_4^-]_{t=0}$ dans le mélange.

Partie II - Etude cinétique de la réaction

La réaction étant lente, on peut suivre son évolution par spectrophotométrie. Cette méthode suit l'apparition d'un produit ou la disparition d'un réactif qui absorbe la lumière dans le visible. L'absorbance A mesurée est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante.

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
A	166	160	154	100	50	20	8	5	3
$[\text{MnO}_4^-] \text{ mol/L}$	0,1								

1. Quelle est l'espèce (MnO_4^- ou Mn^{2+}) dont l'évolution de la concentration a été suivie par spectrophotométrie ? Justifier.

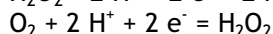
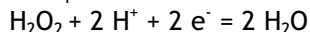
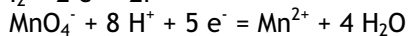
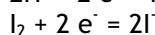
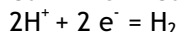
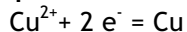
2. Compléter le tableau ci-dessus.

3. Tracer la courbe représentant l'évolution de la concentration en ions permanganate au cours du temps.

3. a. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates $t=0$ et $t= 2,5$ min.
3. b. Comment varie la vitesse au cours de la réaction ?
3. c. Parmi les propositions suivantes, laquelle permet d'expliquer l'évolution de la vitesse de disparition de l'ion permanganate observé :
 - La concentration de l'un des réactifs augmente.
 - Un produit de la réaction est le catalyseur.
 - Du dioxyde de carbone se dégage.
 - L'acidité

Correction des exercices

1 -



2 -

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$						
Date	Avancement	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$	n_{I^-}	n_{H^+}	n_{I_2}	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
$t = 0$	$x = 0$	$n_0\text{H}_2\text{O}_2$	$n_0\text{I}^-$	$n_0\text{H}^+$	$n_0\text{I}_2 = 0$	$n_0\text{H}_2\text{O} = 0$
t	x	$n_0\text{H}_2\text{O}_2 - x$	$n_0\text{I}^- - 2x$	$n_0\text{H}^+ - 2x$	x	$2x$

$$2. v_r = 1/V \, dx/dt$$

$$3. \text{à } t, \text{ on a } n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_0\text{H}_2\text{O}_2 - x \text{ soit } x = n_0\text{H}_2\text{O}_2 - n_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$\text{et } dx/dt = dn_0\text{H}_2\text{O}_2/dt - dn_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt = - dn_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt$$

$$\text{donc } v_r = -1/V \, dn_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt$$

$$\text{à } t, \text{ on a } n_{\text{I}^-} = n_0\text{I}^- - 2x \text{ soit } x = (n_0\text{I}^- - n_{\text{I}^-})/2$$

$$\text{et } dx/dt = 1/2(dn_0\text{I}^-/dt - dn_{\text{I}^-}/dt) = -1/2 \, dn_{\text{I}^-}/dt$$

$$\text{donc } v_r = -1/2V \, dn_{\text{I}^-}/dt$$

On effectue le même raisonnement pour les autres quantités de matière à t .

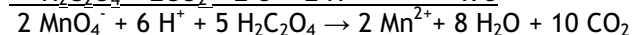
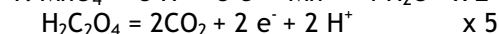
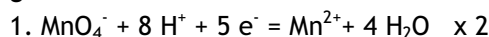
$$4. [\text{I}^-] = n_{\text{I}^-}/V \text{ soit } dn_{\text{I}^-}/dt = V \, d[\text{I}^-]/dt$$

$$\text{et } v_r = -1/2V \, dn_{\text{I}^-}/dt = -V/2V \, d[\text{I}^-]/dt$$

$$v_r = -1/2 \, d[\text{I}^-]/dt$$

On effectue le même raisonnement pour les autres concentrations à t .

3 -



$$2. n_{\text{i}}\text{MnO}_4^- = 0,04 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{i}}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,1 \cdot 45 \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On détermine $x_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et le réactif limitant = MnO_4^-

$$n_{\text{f}} \text{Mn}^{2+} = 2x = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol et } [\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} / 50 \cdot 10^{-3} = \underline{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

3.

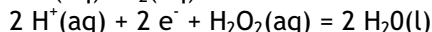
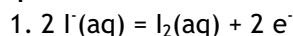
$$a) \text{entre } 150 \text{ et } 180 \text{ s : } V_m = \underline{3,33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s}}$$

$$b) \text{entre } 300 \text{ et } 330 \text{ s : } V_m = \underline{2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}}$$

$$c) \text{entre } 390 \text{ et } 420 \text{ s : } V_m = \underline{8,33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s}}$$

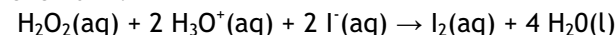
La vitesse de la réaction est faible au départ, s'accélère un peu puis ralentit de nouveau : c'est une évolution caractéristique d'une réaction autocatalysée.

4 -



L'équation bilan est donc la suivante : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Soit, en ajoutant autant d' H_2O que de H^+ dans les deux membres de l'équation pour faire apparaître les ions oxonium :



2. Les ions oxonium sont réactifs lors de la réaction et ils sont consommés ; ils ne peuvent pas être