

Rappel du cours

Rappels :

- Une réaction est dite totale si l'un au moins des réactifs (en défaut) réagit totalement 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 réagit pas totalement à la fin de la réaction

I- Tableau descriptif d'évolution d'un système :

1- Définitions :

• L'avancement d'une réaction :

L'avancement d'une réaction noté x est le nombre de fois que la réaction a avancé depuis l'état initial. (x est exprimé en mol)

Pour la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

Le tableau descriptif d'évolution de ce système, ne renfermant initialement que les réactifs A et B s'écrit :

Equation		$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0
Intermédiaire	x	$n_0(A) - a \cdot x$	$n_0(B) - b \cdot x$	$c \cdot x$	$d \cdot x$
Final	x_f	$n_0(A) - a \cdot x_f$	$n_0(B) - b \cdot x_f$	$c \cdot x_f$	$d \cdot x_f$

On désigne par : $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de matière de A , B , C et D à un instant t , l'avancement x est alors :

$$x = \frac{n_0(A) - n(A)}{a} = \frac{n_0(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

• L'avancement volumique d'une réaction :

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

Pour la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

le tableau descriptif d'évolution de ce système, ne renfermant initialement que les réactifs A et B s'écrit :

Equation		$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
Etat du système	Avancement volumique ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	molarités ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			
Initial	0	$[A]_0$	$[B]_0$	0	0
Intermédiaire	y	$[A]_0 - a \cdot y$	$[B]_0 - b \cdot y$	$c \cdot y$	$d \cdot y$
Final	y_f	$[A]_0 - a \cdot y_f$	$[B]_0 - b \cdot y_f$	$c \cdot y_f$	$d \cdot y_f$

On désigne par : $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ respectivement les molarités de A , B , C et D à un instant t , l'avancement volumique y est alors :

$$y = \frac{[A]_0 - [A]}{a} = \frac{[B]_0 - [B]}{b} = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d}$$

2- Avancement maximal :

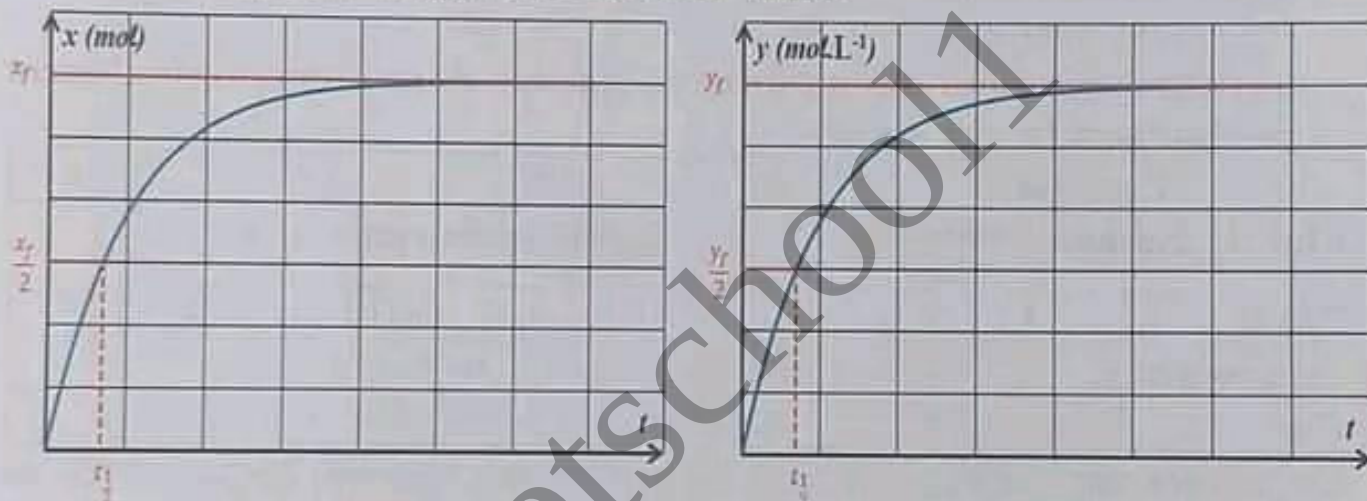
C'est la valeur de l'avancement final si le système évolue jusqu' à la disparition totale du réactif limitant.

*Si $x_f = x_{\max} \Leftrightarrow$ la Réaction est totale.

*Si $x_f < x_{\max} \Leftrightarrow$ la Réaction est limitée.

3- Temps de demi-réaction : $t_{\frac{1}{2}}$

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

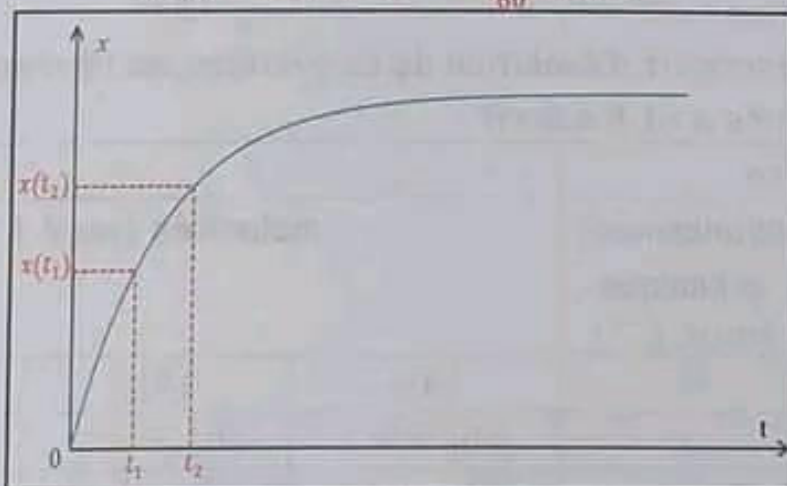


II- Vitesse moyenne d'une réaction chimique : $v_{\text{moy}}(t_1; t_2)$

La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1; t_2]$, par unité de temps. Elle est modélisée par :

$$v_{\text{moy}}(t_1; t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\text{Avec } 1 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{1}{60} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$



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 comme suit :

$$v_{\text{volumique moy}}(t_1; t_2) = v_{V \text{ moy}}(t_1; t_2) = \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{y(t_2) - y(t_1)}{t_2 - t_1}$$

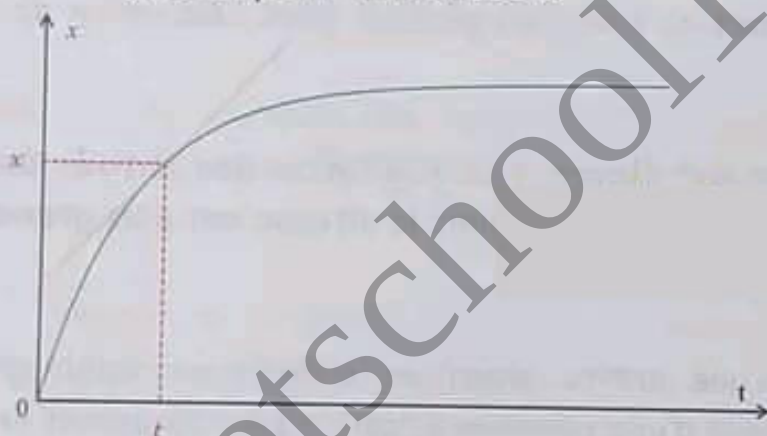
$$v_{V \text{ moy}}(t_1; t_2) = \frac{v_{\text{moy}}(t_1; t_2)}{V}$$

III- Vitesse instantanée $V(t)$ d'une réaction chimique :

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de cette réaction entre les deux instants de dates t_1 et t_2 , lorsque t_2 tend vers t_1 . Soit alors :

$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}$$

Graphiquement la vitesse instantanée correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t .

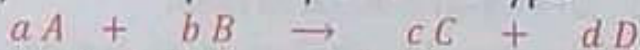


Remarque :

- 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 comme suit :

$$v_{\text{volumique}}(t) = v_V(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

- Pour une réaction symbolisée par l'équation de type :



$$v_{\text{moy}}(t_1; t_2) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta n(D)}{\Delta t}$$

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

$$v(t) = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt}$$

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

IV- Les principaux facteurs cinétiques :

1- Définition :

Ce sont les facteurs qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction chimique. Les principaux facteurs cinétiques sont : la concentration en réactifs, la température et le catalyseur.

2- La concentration en réactifs :

a- Effet :

En général, la vitesse d'une réaction augmente lorsqu'on augmente la concentration des réactifs.

b- Interprétation microscopique :

Pendant un intervalle de temps donné, plus la probabilité des chocs entre les entités réactives est grande, plus le nombre de chocs efficaces est grand et plus la vitesse de la réaction est élevée.

3- La température :

a- Effet :

La vitesse d'une réaction croît, en général, avec l'élévation de la température et inversement.

b- Interprétation :

Plus la température est élevée, plus l'agitation des entités est importante, d'où plus de probabilité de rencontre. Donc la vitesse est plus grande.

4- Le Catalyseur :

a- Définition :

Un catalyseur est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

b- Interprétation :

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).

V- La Catalyse :

C'est l'action d'un catalyseur sur une réaction, elle concerne la modification de la vitesse de la réaction au moyen d'un catalyseur.

Catalyse homogène : lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à une même phase.

Catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases différentes.

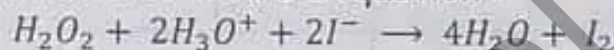
Exercices

Exercice 1 :

Au cours d'une séance de travaux pratiques de cinétique chimique, il est demandé à deux groupes d'élèves (A) et (B) de réaliser, à température constante θ , à l'instant $t = 0s$, le mélange constitué :

- d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration molaire C_1 .
- D'un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_2 .
- D'un excès d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 .

Les élèves doivent répartir le mélange sous forme de prélèvements identiques de volume V_0 à fin de les doser par la solution aqueuses de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour suivre l'évolution de la réaction lente et totale d'équation :



À l'instant considéré t , ils versent de l'eau distillée glacée dans l'un des prélèvements puis ils dosent la quantité de matière de diiode I_2 formé.

Il est demandé aux groupes :

- Groupe (A) : Tracer la courbe $[I_2] = f(t)$, qui traduit l'évolution de la concentration molaire de diiode I_2 formé aux cours du temps : figure 1
- Groupe (B) : Tracer la courbe $n(I^-) = g(t)$, qui traduit l'évolution de la quantité de matière des ions I^- présents aux cours du temps : figure 2

On donne le tableau descriptif d'évolution du système ci-contre

Equation		$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Initial	0	n_{01}	n_{02}	excès	0	excès
Intermédiaire	x	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	excès	x	excès
Final	x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	excès	x_f	excès

1- D'après les documents suivants (figure 1 et 2), trouver :

- La quantité de matière initiale n_{02} des ions iodures I^- , ainsi que la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.
- La valeur de l'avancement volumique final y_f de la réaction. En déduire que le volume de chaque prélèvement est $V_0 = 10 \text{ mL}$.
- La quantité de matière initiale n_{01} d'eau oxygénée H_2O_2 .



Figure 1



Figure 2

2- D'après les documents précédents, trouver :

d- La quantité de matière initiale n_{02} des ions iodures I^- , ainsi que la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

e- La valeur de l'avancement volumique final y_f de la réaction. En déduire que le volume de chaque prélèvement est $V_0 = 10 \text{ mL}$.

f- La quantité de matière initiale n_{01} d'eau oxygénée H_2O_2 .

3- Déterminer C_1 et C_2 .

4- L'équation de la réaction de dosage s'écrit : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Calculer le volume V de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence à l'instant $t_1 = 10 \text{ min}$.

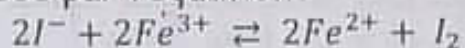
5- a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.

b- Montrer que $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt} = V_0 \frac{d[I_2]}{dt}$

c- Déterminer la valeur de la vitesse maximale de la réaction calculée par chaque groupe en $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ puis en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice 2 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure (I^-) avec les ions fer III (Fe^{3+}), modélisée par l'équation :



Pour cela ; on introduit dans un bécher, un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer III de concentration molaire $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

1- a- Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits dans le mélange et déduire le réactif limitant.

b- Préciser, en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, la relation entre l'avancement volumique y de la réaction et la molarité de diiode formée $[I_2]$ à un instant t donné.

c- En déduire l'avancement volumique maximal $y_{\max}$.

2- Le mélange obtenu après homogénéisation, est équitablement réparti sur dix tubes à essais. A un instant t donné, on ajoute de l'eau glacée au contenu de l'un des tubes à essais et on le dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution. L'équation de la réaction qui se produit est :



a- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.

b- Interpréter la décoloration du mélange.

c- Déterminer, à un instant t donné la quantité de matière $n(I_2)$ formée, sachant qu'à cet instant le volume de la solution de thiosulfate ajouté est $V_{aj} = 12 \text{ mL}$.

d- En déduire, en mol.L^{-1} , la composition du mélange contenu dans chaque tube à essais à cet instant.

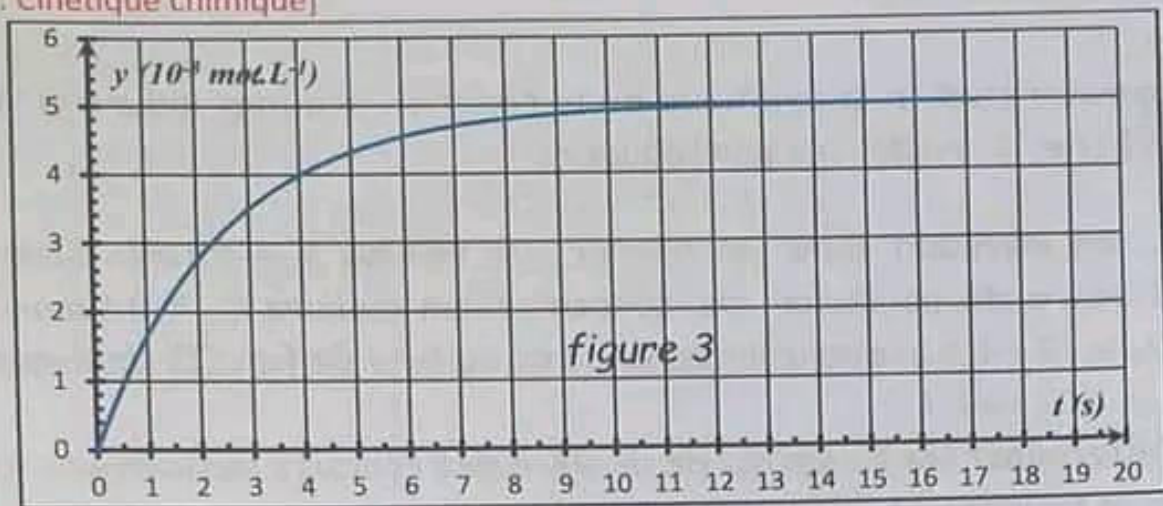
3- La courbe suivante de la figure 3 donne la variation de l'avancement volumique y de la réaction de I^- avec Fe^{3+} , au cours du temps, dans le mélange total.

a- En exploitant la courbe, justifier s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.

b- Déterminer la vitesse volumique de la réaction aux instants

$$t_1 = 0 \text{ s et } t_2 = 4 \text{ s.}$$

c- Interpréter la variation de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps.



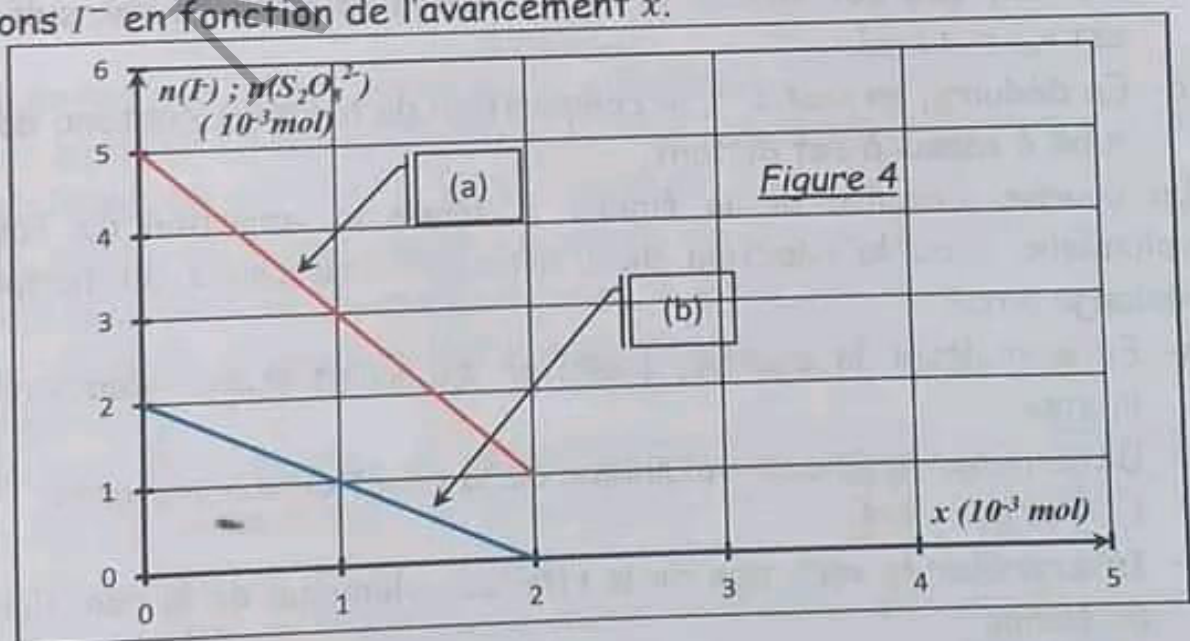
Exercice 3 :

On effectue le suivi cinétique d'une transformation lente et supposée totale, mettant en jeu la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$. Cette réaction chimique est modélisée par l'équation suivante :



1- A l'instant $t = 0$, on mélange une solution aqueuse S_1 d'iodure de potassium KI , de volume V et de concentration molaire C_1 avec une solution aqueuse S_2 de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$, de même volume V et de concentration molaire C_2 . Par une procédure expérimentale convenable, on suit l'évolution des quantités de matière en ions I^- et en $S_2O_8^{2-}$ en fonction de l'avancement x de la réaction chimique. Figure 4.

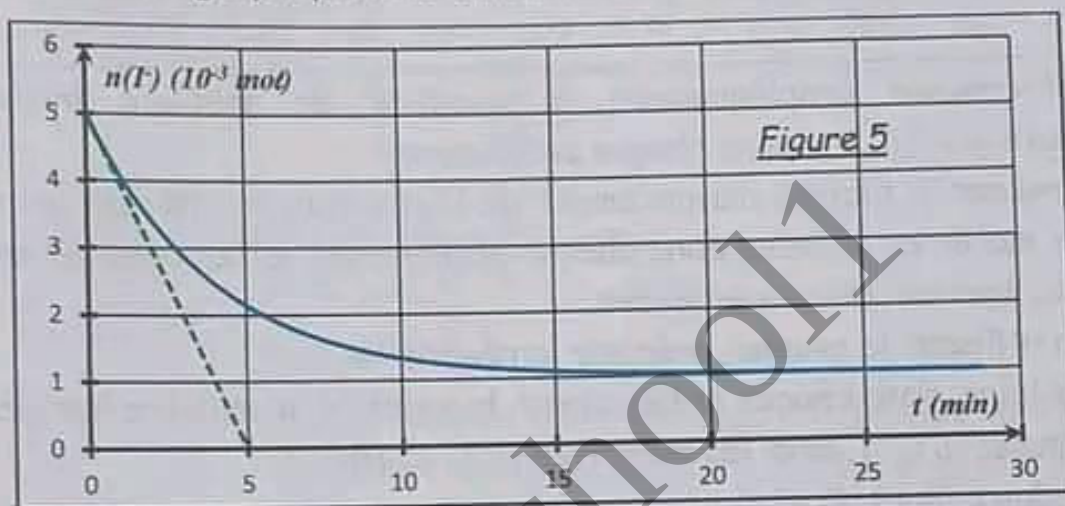
- Dresser le tableau descriptif d'avancement x de la réaction chimique.
- Montrer que la courbe (a) correspond à l'évolution de la quantité de matière en ions I^- en fonction de l'avancement x .



2- En exploitant les courbes (a) et (b) :

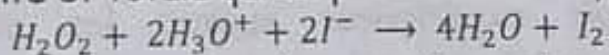
- Justifier que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant et déduire l'avancement final x_f de la réaction.

- b- Déduire les quantités de matières initiales des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ notées respectivement n_{01} et n_{02} .
- 3- Sachant que la concentration molaire en ions iodure à la fin de la réaction est $[I^-]_f = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, déterminer les valeurs de V , C_1 et C_2 .
- 4- A l'aide d'un dispositif approprié, on trace la courbe de la figure 5 qui représente l'évolution de la quantité de matière $n(I^-)$ au cours du temps.
- a- Montrer que la vitesse de la réaction chimique étudiée peut se mettre sous la forme $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$
- b- Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à l'instant $t = 0$.

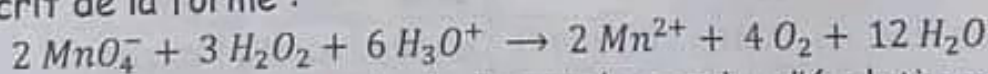


Exercice 4 :

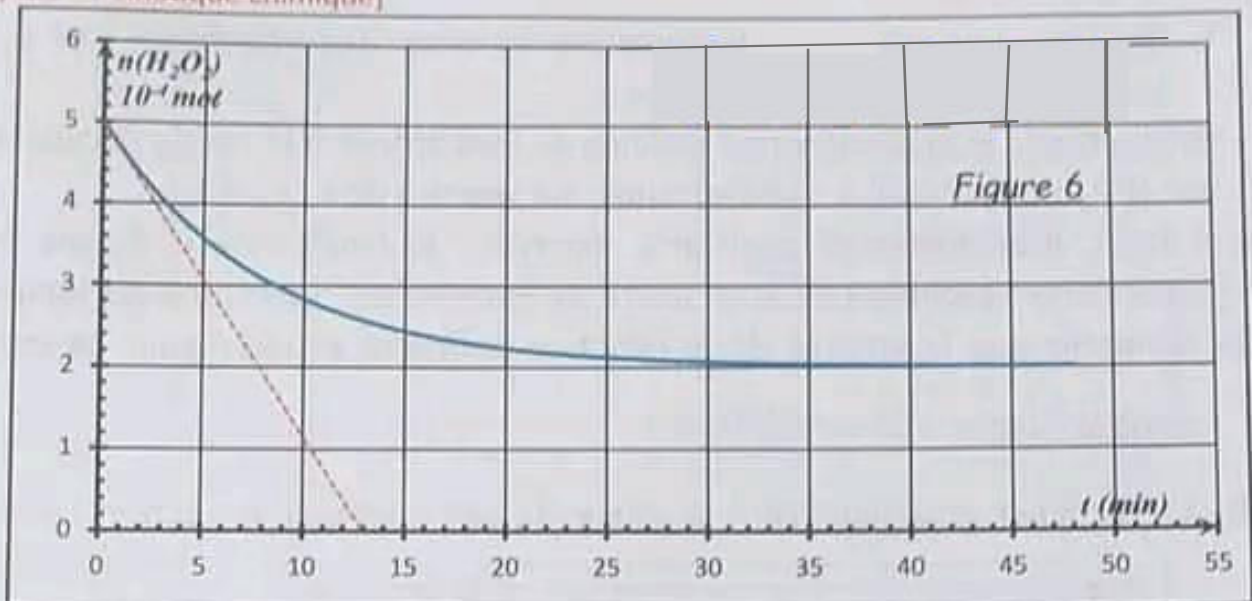
On prépare, dans un premier bécher, un volume $V_1 = 25 \text{ mL}$ d'une solution S_1 d'iodure de potassium KI de concentration C_1 et dans un deuxième bécher, on verse un volume $V_2 = 25 \text{ mL}$ d'une solution S_2 acidifiée d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_2 . À la date $t = 0 \text{ s}$, on mélange les contenus des deux béchers et on agite, la réaction lente et totale qui se produit est d'équation suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction on prépare des prélèvements identiques de volume $V_p = 5 \text{ mL}$ chacun et on dose la quantité de H_2O_2 restante dans chaque prélèvement par la solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu acide de concentration molaire $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume de la solution de $KMnO_4$ nécessaire pour obtenir l'équivalence. L'équation de la réaction de dosage rapide et totale s'écrit de la forme :



Les résultats du dosage ont permis de tracer le graphe d'évolution de la quantité de matière d'eau oxygénée restante en fonction du temps : $n(H_2O_2)_{\text{rest}} = f(t)$; figure 6.



- 1- a-Déterminer graphiquement la quantité de matière initiale d'eau oxygénée $n_0(H_2O_2)$ dans chaque prélèvement.
- b- Dresser le tableau d'avancement de la réaction en utilisant les quantités de matières initiales dans chaque prélèvement et en considérant que les ions hydronium sont en excès.
- c- En utilisant le graphe, préciser le réactif limitant.
- d- Calculer, dans chaque prélèvement, la quantité de matière initiale des ions iodures $n_0(I^-)$, ainsi les molarités $[I^-]_0$ et $[H_2O_2]_0$.
- e- Dédire alors C_1 et C_2 .
- 2- a- Définir la vitesse d'une réaction chimique et établir son expression en fonction de $\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$.
- b- À quel instant la vitesse de la réaction est maximale ? Justifier la réponse. Calculer sa valeur v_{max} .
- c- Définir la vitesse volumique moyenne de la réaction et calculer sa valeur entre les instants $t_1 = 0 \text{ min}$ et $t_2 = 15 \text{ min}$.
- 3- On réalise trois expériences suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3
$n_0(H_2O_2)(\times 10^{-4} \text{ mol})$	5	5	5
$n_0(I^-)(\times 10^{-4} \text{ mol})$	6	6	5
Température ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	20
Catalyseur (Co^{2+})	sans	avec	sans
$n_0(H_3O^+)(\times 10^{-4} \text{ mol})$	excès	excès	excès

10

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de H_2O_2 restant en fonction du temps, au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure 7.

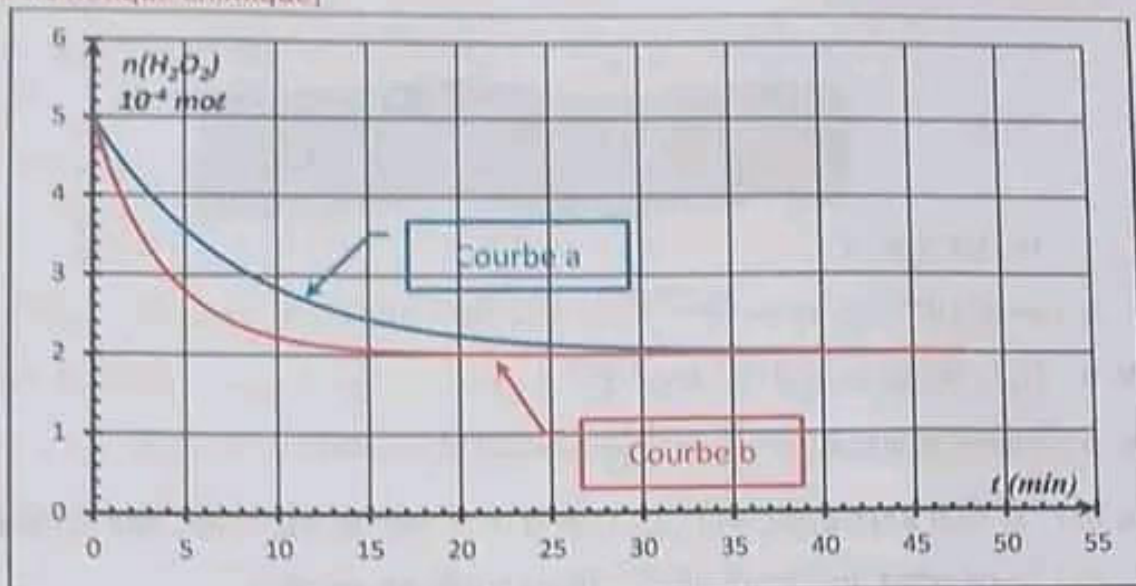


Figure 7

- a- Donner la définition d'un catalyseur.
 - b- Attribuer, en le justifiant les courbes (a) et (b) aux expériences correspondantes.
 - c- Tracer l'allure de la courbe d'évolution du nombre de moles de H_2O_2 restant au cours du temps $n(H_2O_2)_{rest} = f(t)$ correspondant à l'expérience restante.
- 4- a- Donner un schéma annoté du dispositif de dosage.
- b- En utilisant le graphe de la figure 6 et l'équation de la réaction du dosage, déterminer le volume de permanganate de potassium $KMnO_4$ versé à l'instant t_1 pour atteindre l'équivalence à cet instant.