

# Chapitre 2

## Vitesse de réaction

### Temps de demi-réaction

2.1 N°14 p. 59 : Décomposition  $\text{H}_2\text{O}_2$

2.2 ER p. 56 : Temps de demi-réaction

### Suivi cinétique par dosage de fractions

2.3 N°15 p. 60 : Détermination

2.4 N°1 p. 294 : Décomposition  $\text{H}_2\text{O}_2$

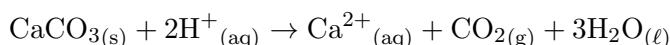
### Suivi cinétique par d'autres méthodes

2.5 N°16 p. 77 : Suivi par la pression

### Spéléologie

Des spéléologues doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . À teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort, car il bloque les voies respiratoires.

Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  présent dans les roches calcaires :



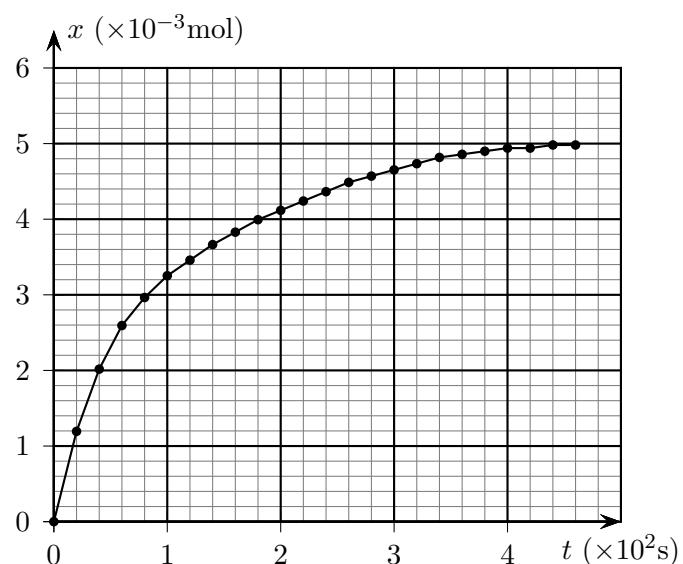
On se propose d'étudier cette réaction. Dans un ballon, on réalise à la date  $t = 0$  s le mélange de 2,0 g de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  avec  $V_S = 100 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le dioxyde de carbone formé est recueilli, par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée. Le volume  $V_{\text{CO}_2}$  de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps est donné par le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}} = 1,020 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

$t$ (s)	0	20	40	60	80	100
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	0	29	49	63	72	79
$t$ (s)	120	140	160	180	200	220
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	84	89	93	97	100	103
$t$ (s)	240	260	280	300	320	340
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	106	109	111	113	115	117
$t$ (s)	360	380	400	420	440	460
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	118	119	120	120	121	121

### Données :

- Température :  $25^\circ\text{C}$  soit  $T = 298 \text{ K}$  ;
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$  ;
- Densité d'un gaz par rapport à l'air :  $d = \frac{M}{29}$  où  $M$  est la masse molaire du gaz.

- Calculer la densité du dioxyde de carbone  $\text{CO}_{2(g)}$  par rapport à l'air. Dans quelles parties de la grotte est-il susceptible de s'accumuler ?
- Déterminer les quantités de matières initiales de chacun des réactifs.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur  $x_{\text{max}}$  de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant ?
- a. Exprimer l'avancement  $x$  à une date  $t$  en fonction de  $V_{\text{CO}_2}$ ,  $T$ ,  $P_{\text{atm}}$  et  $R$ . Calculer sa valeur numérique à la date  $t = 20 \text{ s}$ .  
b. Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience.
- On a calculé les valeurs de l'avancement  $x$  et reporté les résultats sur le graphe ci-dessous.



- Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement  $x$  et du volume  $V$  de solution.
- Comment varie la vitesse volumique au cours du temps ? Justifier à l'aide du graphe.
- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Déterminer graphiquement sa valeur sur le graphe.
- La température de la grotte à explorer est inférieure à  $25^\circ\text{C}$ .
  - Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à la date  $t = 0 \text{ s}$  ?
  - Tracer, sur le graphe annexe, l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas.

# Corrigé 2

## Vitesse de réaction

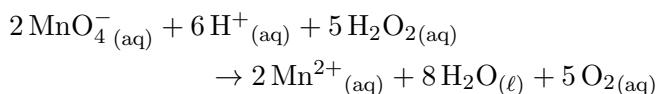
### Temps de demi-réaction

- 2.1** N°14 p. 59 : Décomposition  $\text{H}_2\text{O}_2$   
**2.2** ER p. 56 : Temps de demi-réaction

### Suivi cinétique par dosage de fractions

- 2.3** N°15 p. 60 : Détermination  
**2.4** N°1 p. 294 : Décomposition  $\text{H}_2\text{O}_2$

- Matériel & méthode : burette graduée de 25,0 mL contenant la solution titrante de permanganate de potassium, erlenmeyer contenant la solution titrée d'eau oxygénée, agitateur magnétique, barreau aimanté, papier blanc pour mieux apprécier la persistance de la coloration violette d'ions permanganate en excès juste à une goutte du point équivalent.
- Il faut multiplier la première demi-équation par cinq, et la seconde par deux :



- Il y a consommation d'ions  $\text{H}^+$ , ce qui indique bien que la réaction doit se dérouler en milieu acide.
- À l'équivalence, les réactifs sont dans des proportions stoechiométriques :

$$\frac{1}{5}n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{MnO}_4^-}$$

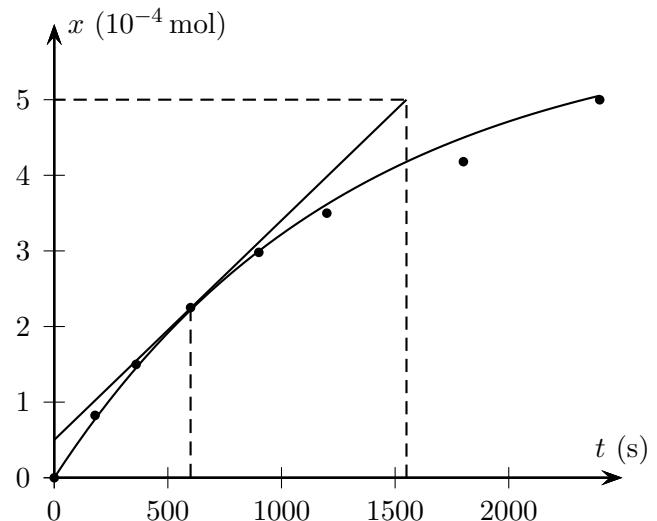
- L'équivalence est détectée par la persistance de la coloration violette, due aux ions permanganate excédentaires, non-consommés par le réactif titré, entièrement détruit.
- Un tableau d'avancement permet de trouver la quantité  $n$  d'eau oxygénée dans le mélange à tout instant ; en notant  $n_0$  la quantité initiale :

$$n = n_0 - 2x \Leftrightarrow x = \frac{n_0 - n}{2}$$

On peut alors remplir le tableau demandé :

Dates (s)	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ( $10^{-4}$ mol)	Avancement ( $10^{-4}$ mol)
$t$	$n_0 - 2x$	$x$
0	10	0
180	8,35	0,825
360	7,00	1,50
600	5,50	2,25
900	4,05	2,98
1 200	3,00	3,50
1 800	1,65	4,18
2 400	0,90	5,00

- 7.** Courbe  $x = f(t) :$



- À  $t = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$ , on trace une tangente à la courbe  $x = f(t)$  et on détermine sa pente par la mesure des coordonnées de deux points extrêmes :

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

$$\Rightarrow v_{10} \simeq \frac{1}{20,0 \times 10^{-3}} \frac{(5 - 0) \times 10^{-4}}{1550 - 0}$$

$$v_{10} \simeq 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

### Suivi cinétique par d'autres méthodes

- 2.5** N°16 p. 77 : Suivi par la pression  
**2.6** Spéléologie

- Densité par rapport à l'air :

$$d = \frac{12 + 2 \times 16}{29} = \frac{44}{29} = 1,5$$

Le dioxyde de carbone, plus dense que l'air, va s'accumuler au fond de la grotte. Dans la grotte du chien à Royat, il ne faut pas venir avec son compagnon à quatre pattes.

- Quantités de matières initiales des réactifs :

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{2,0}{40 + 12 + 3 \times 16} = 0,02 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]V_S = 0,1 \times 0,100 = 0,01 \text{ mol}$$

3. Tableau d'avancement de la réaction, en moles : ne pas oublier que l'eau est le solvant, donc en excès.

	$\text{CaCO}_3(s)$	$2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$\text{CO}_2(g)$	$3\text{H}_2\text{O}(l)$
EI	0,02	0,01	0	0	-
Ec	$0,02 - x$	$0,01 - 2x$	$x$	$x$	-
EF	0,015	0	0,005	0,005	-

$$\Rightarrow x_{\max} = 0,005 \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ne pas parler d'acide chlorhydrique, qui est le gaz  $\text{HCl}_{(g)}$ ).

4. a. La question était bien précise. Répondre simplement  $n=PV/RT$  est certes juste dans ce cas particulier, mais un peu cavalier. Le seul gaz présent dans les réactifs & produits est le dioxyde de carbone. Donc on peut écrire :

$$P_{\text{CO}_2}V = n_{\text{CO}_2}RT$$

De plus, le montage par déplacement d'eau est constamment surmonté par l'atmosphère, donc en négligeant le poids de l'eau déplacée :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}}$$

Les coefficients stoechiométriques de l'équation-bilan permettent d'écrire :

$$x = n_{\text{CO}_2}$$

Finalement :

$$\Rightarrow x = \frac{P_{\text{atm}}V_{\text{CO}_2}}{RT}$$

ce qui répond complètement à la question posée.  
À la date  $t = 20 \text{ s}$  :  $V_{\text{CO}_2} = 29 \text{ mL} = 29 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , d'où :

$$x_{20} = \frac{1,020 \times 10^5 \times 29 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

- b. Le volume maximum sera obtenu pour l'avancement maximum :

$$V_{\max} = \frac{x_{\max}RT}{P_{\text{atm}}} = \frac{0,005 \times 8,314 \times 298}{1,020 \times 10^5}$$

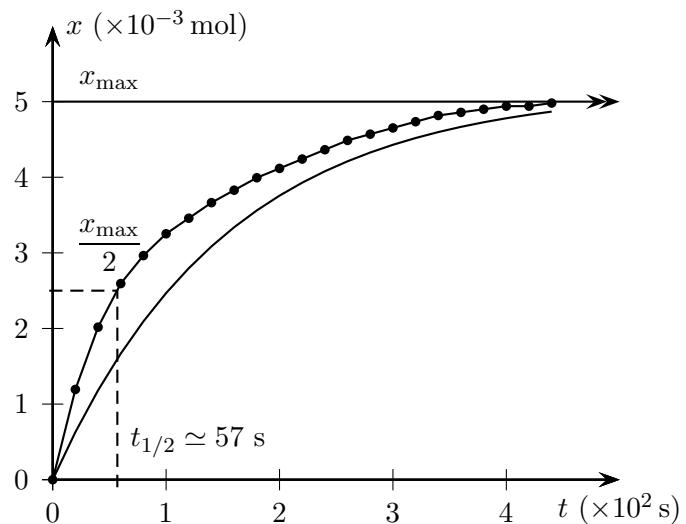
$$\Rightarrow V_{\max} = 122 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 122 \text{ mL.}$$

5. a. Vitesse de réaction :

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

où  $V$  est le volume de la solution aqueuse (remarque : si l'on veut exprimer la vitesse par rapport à la quantité de dioxyde de carbone, il faut choisir  $V_{\text{CO}_2}$  comme volume).

- b. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps. La pente de la courbe  $x(t)$  diminue au cours du temps. La cause de cette diminution est la diminution de la concentration des réactifs, facteur cinétique.
- c. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel l'avancement a la moitié de sa valeur maximale :  $x = x_{\max}/2$ .  
Lecture graphique :  $t_{1/2} \simeq 57 \text{ s}$ .
6. a. La température est un facteur cinétique. Si on travaille à plus basse température, la vitesse de la réaction sera constamment plus faible, la pente de la courbe  $x(t)$  sera plus faible dès  $t = 0 \text{ s}$ .
- b. Si cela n'a pas été fait à la question précédente, il faut préciser ici que si la pente de l'exponentielle est plus faible, elle admet la même asymptote.



\* \*