

## 1. Questions de cours :

a) Qu'appelle-t-on blocage cinétique ?

Lorsqu'une réaction est possible thermodynamiquement mais est trop lente à notre échelle de temps, le système est en état de blocage cinétique.

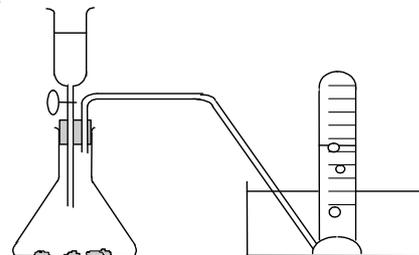
b) Définir le temps de demi-réaction et l'illustrer sur une courbe.

Sur la courbe tracée ci-dessous, le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que se forme la moitié des produits pouvant apparaître.  $n(t_{1/2}) = n_{\max}/2 = 0,319 \text{ mol}$  pour  $t_{1/2} = 1,343 \text{ min} = 1 \text{ min } 20 \text{ s}$ 2. Le zinc réagit avec l'acide chlorhydrique pour former des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et du dihydrogène.

a) Ecrire les couples oxydant/réducteurs qui interviennent, les demi-équations d'oxydoréduction puis l'équation bilan de la réaction.

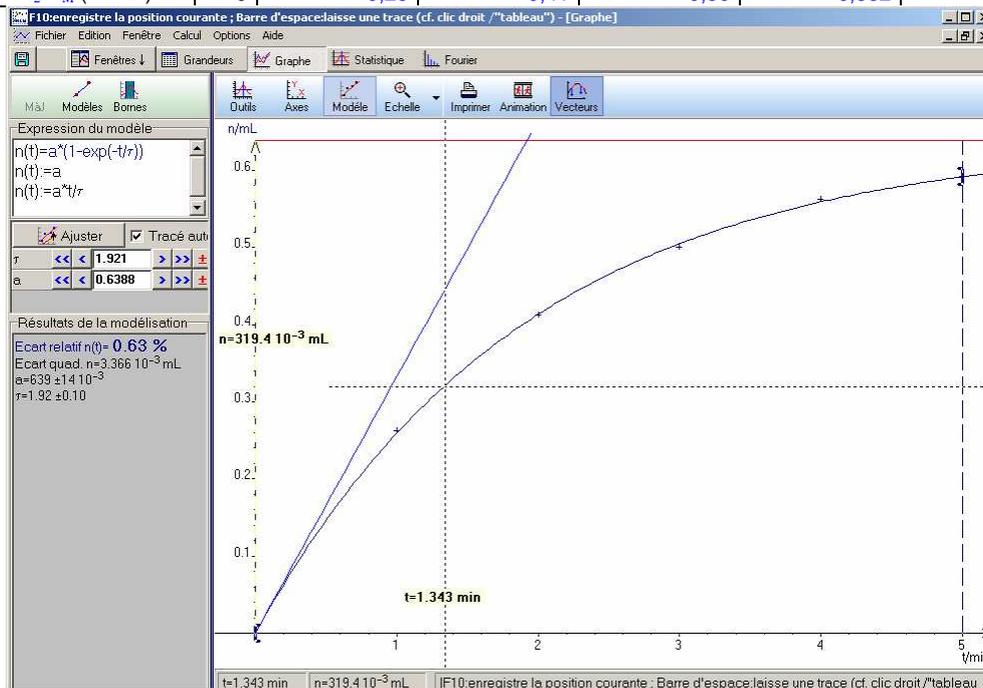
Couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  (potentiel  $E^0 = -0,76\text{V}$ )  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ Couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  (potentiel  $E^0 = 0\text{V}$ , c'est le potentiel de référence)  $\text{H}_{2(g)} = 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^-$ Pas besoin d'équilibrer le nombre d'électrons :  $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$   
1 mol 2 mol 1 mol 1 mol

b) On plonge un morceau de zinc dans de l'acide chlorhydrique et on recueille le gaz formé sur une cuve à eau dans une éprouvette graduée. Faire un schéma du dispositif et expliquer comment procéder pour que le volume de gaz soit bien mesuré à la pression atmosphérique et à la température de la pièce. Pour éviter que le gaz soit en sur ou sous-pression, il faut avoir le même niveau dans la cuve et dans l'éprouvette graduée. Pour avoir la même température que la pièce, l'eau doit être versée dans la cuve en avance.

c) Montrer que le volume molaire vaut  $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience, puisqu'on a mesuré la température de la pièce  $\theta = 22^\circ\text{C}$  et la pression atmosphérique  $P = 1020 \text{ mbar} = 1020 \text{ hPa}$ .De la relation  $PV = nRT$  on tire pour  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $V_m = RT/P = 8,31 \cdot (273+22)/1,020 \cdot 10^5 = 0,0240 \text{ m}^3 = 24,0\text{L}$ 

d) Compléter le tableau ci-dessous et tracer la courbe représentant la quantité de matière de dihydrogène formé en fonction du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5
$V_{\text{H}_2}$ (mL)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2
$n_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2}/V_m$ (mmol)	0	0,26	0,41	0,50	0,562	0,592

e) La réaction est-elle finie à  $t = 5 \text{ min}$  ? La réaction n'est pas finie car la courbe est encore croissante, la vitesse de formation du dihydrogène n'est pas nulle.Sinon, extrapoler et donner le nombre de moles de dihydrogène qui devrait se former en tout. La courbe tend vers une valeur limite (donnée par le modèle) de  $n_{\max} = (0,639 \pm 0,014) \text{ mol}$ En déduire le temps de demi-réaction. On lit sur la courbe  $t_{1/2} = 1,343 \text{ min} = 1 \text{ min } 20 \text{ s}$  pour  $n = 319 \text{ mmol} = n_{\max}/2$ f) Définir la vitesse instantanée de formation du dihydrogène et la calculer au temps de demi-réaction. Comment a évolué cette vitesse au cours de la réaction ? La vitesse instantanée de formation du dihydrogène est la dérivée de  $n(t)$  soit  $\frac{dn}{dt}$ . Au temps de demi-réaction, c'est le coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point. Le modèle donne  $n(t \text{ en minutes}) = 0,639 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - e^{-t/1,92})$  donc  $\frac{dn}{dt} = 0,639 \cdot 10^{-3} / 1,92 \cdot e^{-t/1,92} =$  $0,361 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-t/1,92}$ .  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t_{1/2}} = 0,361 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-1,343/1,92} = 0,179 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ . La réaction était au début rapide, puis son évolution s'est progressivement ralentie.

g) Définir la vitesse instantanée de disparition du zinc et la calculer au temps de demi-réaction.

D'après l'équation bilan, pour chaque mole de dihydrogène qui apparaît, il disparaît aussi une mole de zinc, donc la vitesse de disparition du zinc est égale à la vitesse d'apparition du dihydrogène.