

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 2A. Evolution temporelle des systèmes chimiques

CHAP 04-EXOS Cinétique

Exercices en autonomie: QCM p.129/ER p130 à 133/EC n°28*-30*-31*-33*-45*
Exercices p.134 et suiv. : n°25-29-40-42-47-(50)-type BAC n°60

25 Suivi spectrophotométrique d'une réaction

On étudie la réaction $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{I}_{2(\text{aq})}$. La concentration en diiode (rouge/orange) formé est déterminée par spectrophotométrie.

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance A et la concentration en I_2 :

$$A = 2,5 \times 10^4 \times [\text{I}_2]$$

Les résultats des mesures spectrophotométriques sont donnés ci-dessous.

t (en min)	0	1	3	5	8	10	15	20	30
A	0,00	0,40	0,95	1,29	1,52	1,63	1,73	1,78	1,80

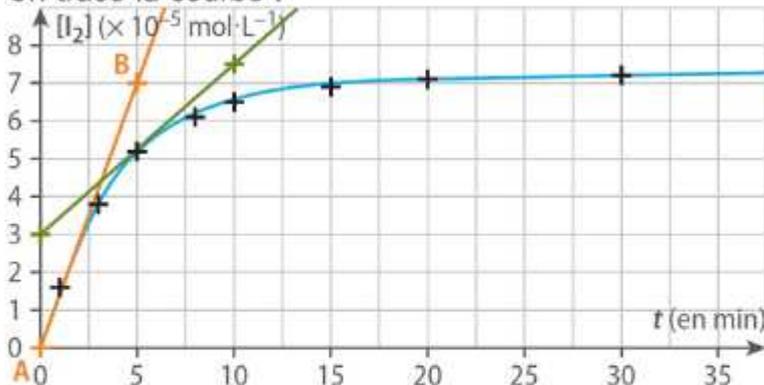
- Quelle est la concentration maximale en diiode formé ?
- Calculer pour chaque date la concentration $[\text{I}_2]$ et tracer la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.
- Déterminer la vitesse volumique d'apparition de I_2 aux dates $t = 0$ et $t = 5$ min.

25 a. $[\text{I}_2]_{\text{max}} = \frac{A_{\text{max}}}{2,5 \times 10^4} = 7,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. On calcule les valeurs grâce à la relation.

t (en min)	0	1	3	5	8	10	15	20	30
$[\text{I}_2]$ (en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	16	38	52	61	65	69	71	72

On trace la courbe :



c. On trace les tangentes et on calcule les coefficients directeurs :

$$v_{A(\text{I}_2)}(0) = \frac{7 \times 10^{-5} - 0}{5 - 0} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_{A(\text{I}_2)}(5 \text{ min}) = \frac{7,5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}}{10 - 0}$$

$$v_{A(\text{I}_2)}(5 \text{ min}) = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

29 La réaction d'hydrolyse du saccharose est catalysée par l'invertase. On introduit simultanément la même masse de saccharose dans :

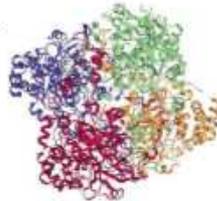
- (1) 1,0 L d'eau froide ; (2) 1,0 L d'eau chaude ;
 (3) 1,0 L d'eau froide contenant de l'invertase.

- a. À une date donnée, dans lequel des systèmes (1) et (2) la concentration de saccharose sera-t-elle la plus grande ?
 b. Même question pour les systèmes (1) et (3).

42 Décomposition de l'eau oxygénée SVT

Tracer et exploiter un graphique

On étudie l'évolution au cours du temps de la décomposition de l'eau oxygénée en dioxygène et en eau, catalysée par l'oxydoréductase hémérique appelée « catalase », présente dans le foie des animaux.



La concentration initiale en eau oxygénée est égale à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Modèle moléculaire de catalase.

La température est maintenue constante pendant toute la durée de la transformation. On mesure le volume V_{O_2} de dioxygène gazeux dégagé sous une pression de 1,0 bar. Pour un volume de solution $V_s = 50,0 \text{ mL}$ on obtient le tableau de valeurs suivant.

t (en min)	0	5	10	15	20	30
V_{O_2} (en mL)	0	15,5	27,3	36,5	44,3	52,5

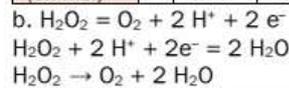
- a. Le volume molaire gazeux, dans les conditions de l'expérience, vaut $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer les quantités de matière n_{O_2} de dioxygène aux différentes dates.
 b. Écrire l'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 en dioxygène et dihydrogène.
 c. Construire le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la relation entre n_{O_2} et l'avancement x .
 d. Calculer x aux différentes dates.
 e. Montrer que : $[H_2O_2](t) = [H_2O_2](0) - \frac{2x(t)}{V_s}$
 f. Tracer la courbe $[H_2O_2] = f(t)$ et en déduire le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.
 g. Déterminer la vitesse volumique de disparition de H_2O_2 aux dates $t = 0$ et $t = 10 \text{ min}$. Comparer ces deux vitesses et interpréter le résultat.

29 a. La température est un facteur cinétique donc la disparition du saccharose est plus rapide dans le système (2) que dans le (1), donc la concentration de saccharose sera plus grande dans le (1) que dans le (2).

b. Dans le (3), la décomposition est catalysée, donc plus rapide, donc la concentration de saccharose sera plus grande dans le (1) que dans le (3).

42 a.

t (en min)	0	5	10	15	20	30
n_{O_2} (en mol)	0	$0,65 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$



c.

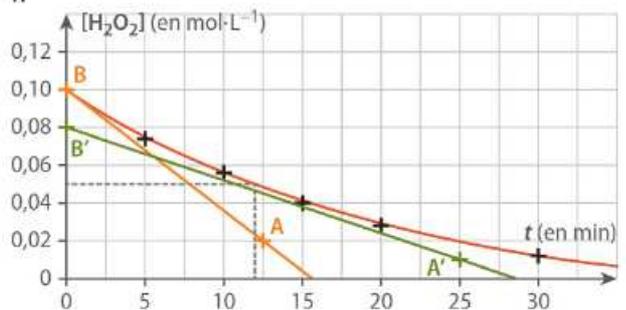
		H_2O_2	\rightarrow	O_2	$+$	H_2O
Av.	Quantité de matière...	...de H_2O_2		...de O_2		...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$		0		excès
x	...en cours de réaction	$5,0 \times 10^{-3} - 2x$		x		excès
$x = x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3}$...présente à l'état final	0		$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$		excès

d. et e. On a $x = n_{O_2}$

$$\text{et } [H_2O_2] = \frac{5,0 \times 10^{-3} - 2x}{V_s} = [H_2O_2]_0 - \frac{2x}{V_s}$$

t (en min)	0	5	10	15	20	30
x (en mol)	0	$0,65 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
$[H_2O_2]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,10	0,074	0,056	0,040	0,028	0,012

f.



La date à laquelle $[H_2O_2] = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 12 \text{ min}$.

g. On trace les tangentes, on repère des points particuliers et on calcule :

$$v_{D(H_2O_2)}(0) = -\frac{0,10 - 0,02}{0 - 12,5} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$v_{D(H_2O_2)}(10 \text{ min}) = -\frac{0,08 - 0,01}{0 - 25}$$

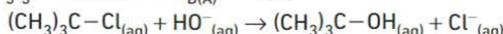
$$v_{D(H_2O_2)}(10 \text{ min}) = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

La vitesse volumique de disparition diminue au cours du temps car les concentrations de réactifs diminuent.

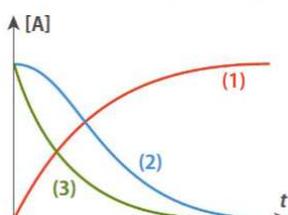
40 Identification d'une réaction d'ordre 1

Exploiter un graphique

La réaction de substitution suivante possède une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au chlorure de tertibutyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$, noté A : $v_{\text{D(A)}} = -k[\text{A}]$



Seule l'une des trois courbes ci-contre représente l'évolution de $[\text{A}]$ en fonction du temps t .



a. Pourquoi n'est-ce pas la courbe (1) ?

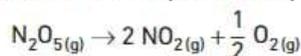
b. Comment évolue la vitesse $v_{\text{D(A)}}$ de disparition de A au cours du temps dans le cas de la courbe (2) ? Comment évolue la concentration $[\text{A}]$ au cours du temps pour cette courbe ? En déduire pourquoi il ne s'agit pas de cette courbe.

c. La courbe (3) est donc la seule possible. Quelle représentation graphique permettrait de prouver qu'elle correspond bien à une réaction d'ordre 1 ?

47 Décomposition du pentaoxyde d'azote

Tracer et exploiter un graphique

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 est un des oxydes d'azote présents dans les gaz d'échappement des voitures. Il subit une réaction de décomposition en phase gazeuse :



Cette réaction est suivie en déterminant la concentration de N_2O_5 en fonction du temps t .

t (en min)	0	5	10	15	30	45
$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	41,2	30,7	22,6	16,7	6,65	2,64

1. Tracer la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$. En déduire la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2. Cette réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif N_2O_5 , c'est-à-dire que la vitesse volumique de disparition du réactif peut s'écrire $v_{\text{D}(\text{N}_2\text{O}_5)}(t) = k[\text{N}_2\text{O}_5](t)$.

a. Établir l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$.

Ⓛ Équations différentielles p. 28 à 31

b. La solution de l'équation différentielle est de la forme $[\text{N}_2\text{O}_5](t) = Ae^{-kt}$. Déterminer A à partir des conditions initiales.

c. Tracer la courbe $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ en fonction de t . En déduire que la réaction est du premier ordre par rapport à N_2O_5 et déterminer la valeur de la constante de vitesse k en s^{-1} .

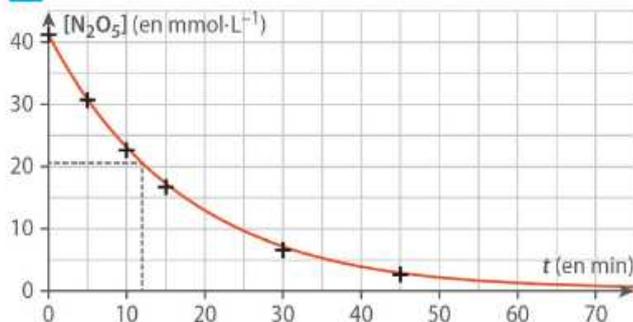
d. En utilisant la définition du temps de demi-réaction, montrer que $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$. Calculer la valeur de $t_{1/2}$ et la comparer au résultat obtenu à la question 1.

40 a. (1) est la courbe d'une fonction croissante, or A est un réactif, donc sa concentration décroît au cours du temps.

b. $v_{\text{D(A)}}$ est la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe : elle croît puis elle décroît. C'est incompatible avec la définition d'une réaction d'ordre 1 car $v_{\text{D(A)}} = k[\text{A}]$ et $[\text{A}]$ décroît au cours du temps.

c. Il faudrait tracer la courbe d'évolution de $\ln([\text{A}](t))$ en fonction de t .

47 1.



La date à laquelle $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ est $t_{1/2} = 12$ min.

2. a. Par définition de la vitesse de disparition :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}(t) = k[\text{N}_2\text{O}_5](t)$$

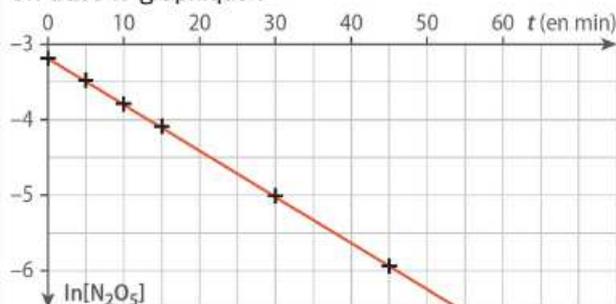
d'où l'équation différentielle $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} + k[\text{N}_2\text{O}_5] = 0$.

b. À $t = 0$, $Ae^0 = [\text{N}_2\text{O}_5](0)$ soit $A = 41,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c. On dresse le tableau de valeurs :

t (en min)	0	5	10	15	30	45
$\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$	-3,19	-3,48	-3,79	-4,09	-5,01	-5,94

On trace le graphique :



L'alignement des points permet de valider l'hypothèse d'ordre 1 car $\ln([\text{N}_2\text{O}_5]) = \ln(A) - kt$ qui est l'équation d'une droite affine de coefficient directeur $-k$.

On calcule ce coefficient à partir du graphique :

$$-k = \frac{-5,94 + 3,19}{45 - 0} = -0,061 \text{ h}^{-1} \text{ donc } k = 0,061 \text{ h}^{-1}.$$

d. Par définition, $[\text{N}_2\text{O}_5](t_{1/2}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$

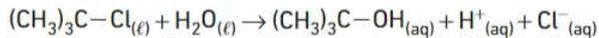
$$\text{donc } [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2} \text{ donc } e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{donc } -kt_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2)$$

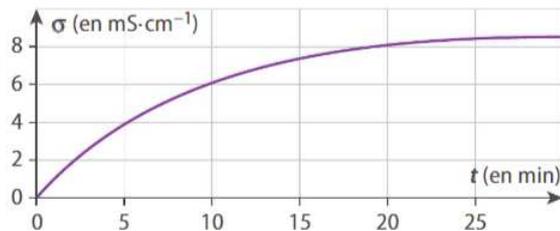
$$\text{donc } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,061} = 11,4 \text{ h} \text{ qui est bien cohérent avec la valeur trouvée à la question 1.}$$

60 Hydrolyse suivie par conductimétrie

Le chlorure de tertiobutyle a pour formule $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ et peut réagir avec l'eau (hydrolyse) :



On notera le chlorure de tertiobutyle $\text{R}-\text{Cl}$ et l'alcool $\text{R}-\text{OH}$. On plonge une cellule conductimétrique dans un bécher contenant un volume $V = 100 \text{ mL}$ de mélange d'eau et d'acétone à 20°C et sous agitation. On ajoute alors $n_0 = 1,8 \text{ mmol}$ de chlorure de tertiobutyle et on déclenche l'enregistrement de la conductivité σ en fonction du temps t . Le suivi cinétique est mené pendant 30 min. On trace le graphique ci-dessous représentant la conductivité σ en fonction du temps.



1. Construire le tableau d'avancement en notant x l'avancement de la réaction.
2. Exprimer la conductivité σ à la date t en fonction de V , x et des conductivités λ_{H^+} et λ_{Cl^-} .
3. Exprimer la conductivité σ_∞ , valeur de σ à la fin de la réaction, en fonction de n_0 , V et des conductivités λ_{H^+} et λ_{Cl^-} . En déduire que $x = n_0 \frac{\sigma}{\sigma_\infty}$.
4. Montrer que la concentration restante en $\text{R}-\text{Cl}$ a pour expression : $[\text{RCl}](t) = \frac{n_0}{V} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_\infty}\right)$
5. Calculer les concentrations en $\text{R}-\text{Cl}$ à différentes dates et regrouper les résultats dans un tableau. On donne $\sigma_\infty = 8,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.
6. Tracer la courbe représentative de $[\text{RCl}] = f(t)$ et déterminer le temps de demi-réaction.

Adapté du sujet de Bac Afrique, 2007.

DES CLÉS POUR RÉUSSIR

- 2 et 3. La conductivité de la solution est associée à la présence d'ions en solution. ▶ Chapitre 2 p. 64
6. On pourra choisir des dates régulièrement espacées entre 0 et 30 minutes.

60 1. On construit le tableau d'avancement :

		$\text{R}-\text{Cl}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{R}-\text{OH}_{(l)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$				
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{R}-\text{Cl}$...de H_2O	...de $\text{R}-\text{OH}$...de H^+	...de Cl^-
0	...apportée à l'état initial	$1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$	excès	0	0	0
x	...en cours de réaction	$1,8 \times 10^{-3} - x$	excès	x	x	x
$x^* = x_{\text{max}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$...présente à l'état final	0	excès	$1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$

2. On a $\sigma = \lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = \frac{x}{V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$.

3. En fin de réaction, $\sigma_\infty = \frac{n_0}{V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$. En divisant ces deux expressions, $\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{x}{n_0}$ donc $x = n_0 \frac{\sigma}{\sigma_\infty}$.

4. D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{RCl}] = \frac{n_0 - x}{V} = \frac{n_0}{V} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_\infty}\right)$$

5. On relève les valeurs de σ à différentes dates à partir du graphique fourni et on calcule la valeur de $[\text{RCl}]$:

t (en min)	0	5	10	15	20	25
sigma (en mS.cm^-1)	0	4	6	7	8	8,4
[RCl] (en mmol.L^-1)	18	9,4	5,1	3	0,9	0

6. On trace la courbe et on cherche la date à laquelle

$$[\text{RCl}] = \frac{[\text{RCl}]_0}{2} = 9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On lit graphiquement $t_{1/2} = 5,5 \text{ min}$.

FACULTATIF

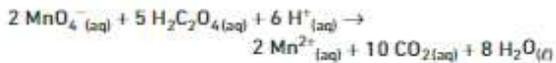
50 Réaction autocatalysée

Exploiter un énoncé

On mélange à la date $t = 0$:

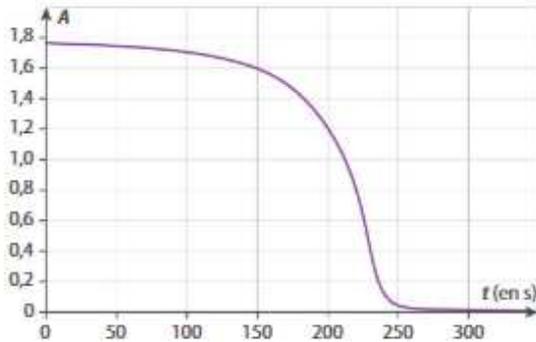
- 0,5 mL d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 1,0 mL d'acide oxalique à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 1,0 mL de permanganate de potassium à $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les ions permanganate et l'acide oxalique réagissent selon la réaction suivante :



On mesure l'absorbance A de la solution pour une longueur d'onde adaptée à la couleur violette de l'ion permanganate en solution. La mesure d'étalonnage donne la relation $A = 2\,200 [\text{MnO}_4^-]$.

La courbe $A = f(t)$ est représentée ci-dessous.



- Déterminer le temps de demi-réaction.
- Rappeler la définition de la vitesse volumique de disparition de MnO_4^- et l'exprimer en fonction de A .
- Déterminer les valeurs de la vitesse de disparition de MnO_4^- aux dates $t = 0$, $t = 200 \text{ s}$ et $t = 300 \text{ s}$.
- Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? À quelle date est-elle maximale ?
- Ici l'un des produits de la réaction, l'ion manganèse Mn^{2+} catalyse la réaction. Pourquoi est-elle qualifiée de réaction « autocatalysée » ?
- Deux paramètres antagonistes d'évolution de la vitesse entrent en compte. L'un est la concentration du catalyseur dont l'augmentation permet d'accélérer la réaction. Quel est l'autre ?
- À l'oral** Expliquer la forme singulière de la courbe.

50 a. Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'absorbance est égale à $\frac{A_0}{2} = \frac{1,78}{2} = 0,89$. On lit graphiquement $t_{1/2} = 220 \text{ s}$.

$$b. v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)} = - \frac{d([\text{MnO}_4^-])}{dt} = - \frac{1}{2\,200} \frac{dA}{dt}$$

c. On trace les tangentes à la courbe aux trois points et on calcule leurs coefficients directeurs :

$$v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(0) = - \frac{1}{2\,200} \times \frac{1,6 - 1,78}{350 - 0} = 2,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = - \frac{1}{2\,200} \times \frac{0 - 2,0}{275 - 150}$$

$$v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(200 \text{ s}) = 7,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{D}(\text{MnO}_4^-)}(300 \text{ s}) \approx 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

d. La vitesse augmente jusqu'à la date 230 s, puis diminue et tend vers 0.

e. Le catalyseur est produit par la réaction elle-même.

f. L'autre est la concentration des réactifs.

g. À l'instant initial, il n'y a pas de Mn^{2+} produit, il n'y a donc pas de catalyseur et la réaction a une vitesse volumique de disparition du permanganate très petite, jusqu'à environ 100 s. Entre 100 s et 230 s, il y a encore des concentrations fortes en réactif, et la concentration en catalyseur devient importante, la réaction s'accélère, la vitesse volumique de disparition du permanganate augmente fortement. Après 230 s, la quantité de réactifs devient très petite, et la vitesse volumique de disparition du permanganate diminue jusqu'à devenir nulle lorsqu'il y a disparition complète des réactifs.