

Partie Comprendre : Lois et modèles

CHAP 09-EXOS Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Exercices résolus p 241 à 243 N° 01 à 06

Exercices p 244 à 251 N° 9-15-17-23-25

9 Repérer des facteurs cinétiques

Une étiquette d'eau de Javel porte, entre autres, les recommandations suivantes :

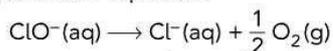
À conserver au frais
et à l'abri de la lumière.

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium,

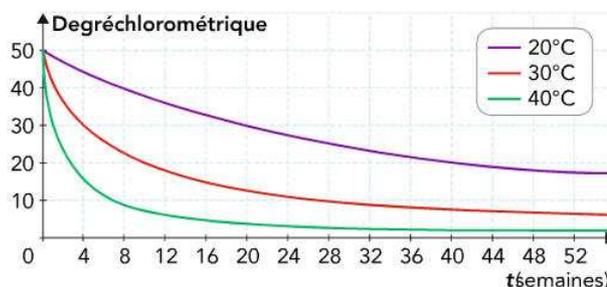
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, et d'hypochlorite de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$.

Les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel sont dues à l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$. La concentration d'une eau de Javel est définie par le degré chlorométrique ($^{\circ}\text{Chl}$) : plus le degré chlorométrique est élevé, plus la concentration en ions hypochlorite est grande.

Les ions hypochlorite réagissent en présence d'eau en milieu basique selon l'équation :



Le graphique suivant représente l'évolution du degré chlorométrique en fonction du temps :



1. a. Un facteur cinétique est mis en évidence : lequel ?
b. La recommandation « À conserver au frais » vous semble-t-elle justifiée ?

2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel (12°Chl) contrairement aux berlingots (48°Chl). Justifier cette différence. Quel facteur cinétique est alors mis en évidence ?

3. a. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques. Pourquoi ?

b. Quel facteur cinétique est mis en évidence ici ?

c. Quelle recommandation mentionnée sur l'étiquette est en accord avec cette observation ?

1. a. Le facteur cinétique mis en évidence est la température.

b. La recommandation « À conserver au frais » est justifiée, car la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée.

2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel à 12°Chl , car, comme l'indique la courbe verte, la réaction est alors très lente pour cette solution diluée. Le facteur cinétique mis en évidence est donc la concentration du réactif, ici, l'ion hypochlorite.

3. a. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques, car la réaction est accélérée en présence de radiations UV (réaction photochimique).

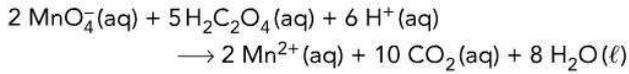
b. Le facteur cinétique mis en évidence est l'éclairement.

c. La recommandation « À conserver à l'abri de la lumière » est en accord avec cette observation

15 De la concentration au temps de demi-réaction

COMPÉTENCES Construire et exploiter un graphique.

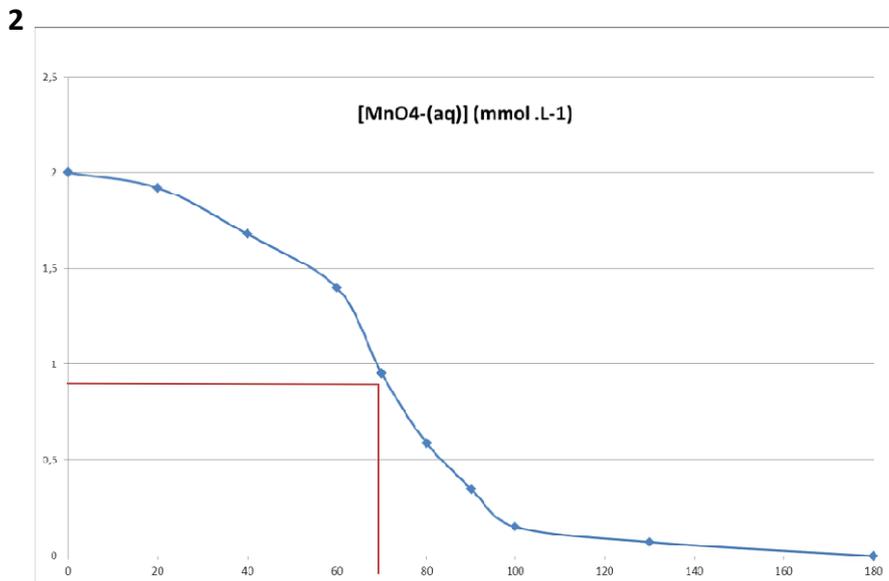
Le tableau ci-dessous présente l'évolution de la concentration des ions permanganate MnO_4^- (aq) lors de la réaction de ces ions avec l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq). L'équation de la réaction s'écrit :



t (s)	0	20	40	60	70
$[\text{MnO}_4^-](\text{aq})$ (mmol·L ⁻¹)	2,00	1,92	1,68	1,40	0,95
t (s)	80	90	100	130	180
$[\text{MnO}_4^-](\text{aq})$ (mmol·L ⁻¹)	0,59	0,35	0,15	0,07	0

- Proposer une méthode physique permettant de suivre l'évolution de cette réaction sachant que la coloration violette de la solution est due aux ions MnO_4^- (aq).
- Tracer le graphique $[\text{MnO}_4^-](\text{aq}) = f(t)$.
- Justifier que l'ion permanganate MnO_4^- (aq) soit le réactif limitant de cette réaction.
- En déduire la durée de la réaction, t_f , et le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.
 - Les comparer.

1. On peut suivre l'évolution de cette réaction par spectrophotométrie.



3. L'ion permanganate MnO_4^- (aq) est le réactif limitant de cette réaction car il disparaît totalement.

4. Sur le graphe, on peut lire :
 $t_f = 180$ s et $t_{1/2} \approx 69$ s.

5. $t_f \approx 2,6 \cdot t_{1/2}$; la faible valeur trouvée est due au fait que cette réaction est autocatalysée.

17 Utilisation de la volumétrie**COMPÉTENCES** Calculer; construire et exploiter un graphique.

On étudie l'évolution temporelle de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau et dioxygène, en présence d'un catalyseur. À l'instant $t = 0$, la concentration en H_2O_2 est égale à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La température du système est maintenue constante pendant toute la durée de l'opération. On mesure le volume $V(t)$ de dioxygène dégagé, sous une pression constante et égale à $101,3 \text{ kPa}$.

Pour un volume de solution $V_s = 20,0 \text{ mL}$, on obtient les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30
V(t) (mL)	0	6,2	10,9	14,6	17,7	21,0

1. Écrire l'équation de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. a. Établir un tableau d'avancement, puis déterminer l'avancement $x(t)$ de la réaction aux divers instants considérés dans le tableau ci-dessus.

b. Montrer que :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)(t) = n(\text{H}_2\text{O}_2)(0) - 2x(t)$$

3. Tracer sur papier millimétré, ou à l'aide d'un tableur, le graphique $n(\text{H}_2\text{O}_2)(t) = f(t)$ et en déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Donnée : Dans les conditions de l'expérience, une mole de gaz occupe un volume $V_m = 24,0 \text{ L}$.

1. Equation de la réaction :**2. a. Tableau d'avancement**

	$2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	\rightarrow	$2.\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+ \text{O}_{2(\text{g})}$
E.I. ($x=0$)	$n_{(0)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) = C.V =$ $0,1.20.10^{-3}$ $= 2.10^{-3}$		$n_{(0)}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}) = 0$	$n_{(0)}(\text{O}_{2(\text{aq})}) = 0$
E.C (x)	$n(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) =$ $n_{(0)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) - 2x$		$n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}) = x$	$n(\text{O}_{2(\text{aq})}) = x$
E.F. (x_f)	$n_{(f)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) =$ $n_{(0)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) - 2x_f$		$n_{(f)}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}) = x_f$	$n_{(f)}(\text{O}_{2(\text{aq})}) = x_f$

4/10

On a :

$$n(\text{O}_{2(\text{aq})}) = x$$

$$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = x$$

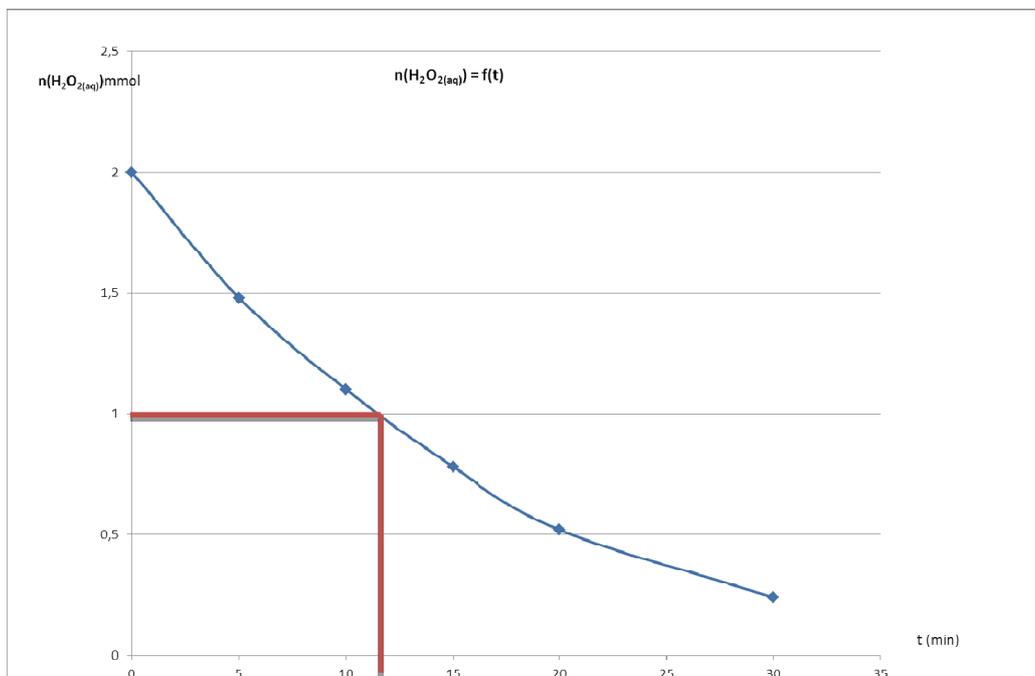
b. relation

cf T.A.

$$n_{(f)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) = n_{(0)}(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) - 2x_f$$

3. Tableau

t (min)	0	5	10	15	20	30
$V_{(\text{O}_2)}$ mL	0	6,2	10,9	14,6	17,7	21,0
$x = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{V_{\text{O}_2}}{24}$ (mmol)	0	0,26	0,45	0,61	0,74	0,88
$n(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) = 2 \cdot 10^{-3} - 2x$ (mol) $n(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}) = 2 - 2x$ (mmol)	2	1,48	1,10	0,78	0,52	0,24



3. temps de 1/2 réaction

$$t_{1/2} = 12 \text{ min}$$

23 Bac Fermentation malolactique du vin : suivi par dosage

COMPÉTENCES Calculer; construire et exploiter un graphique.

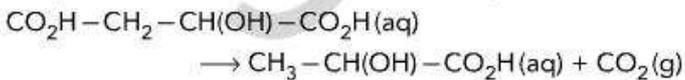


« Le vin est une boisson provenant exclusivement de la fermentation du raisin frais ou du jus de raisin frais ». Telle est la définition légale du vin. En fait, derrière le terme « fermentation » se cachent des transformations que les chimistes ont mis des années à découvrir.

Dans les années 1960, on commença à s'intéresser à une autre fermentation, la fermentation malolactique, qui consiste en une transformation totale de l'acide malique présent dans le jus de raisin en acide lactique sous l'action de bactéries.

Cette fermentation, longtemps ignorée, a une influence reconnue sur la qualité gustative de certains vins à condition de la conduire convenablement.

L'équation de la fermentation malolactique est :



Un dosage enzymatique de l'acide malique restant dans le vin permet d'obtenir la concentration massique en acide malique $C_m(t)$ en fonction du temps, la température de fermentation étant maintenue à 20 °C :

t (jours)	0	4	8	12	16	20	28
C_m ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
[acide malique](t) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)							
$x(t)$ (mol)							

1. a. Montrer que la concentration molaire en acide malique restant dans le vin à l'instant t s'exprime par :

$$[\text{acide malique}](t) = \frac{C_m(t)}{134}$$

b. En déduire la quantité initiale d'acide malique $n_{\text{ac. mal.}}(0)$ dans un litre de ce vin.

2. a. À l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, montrer que l'avancement à l'instant t de cette réaction pour un litre de vin se met sous la forme :

$$x(t) = 2,6 \times 10^{-2} - n_{\text{ac. mal.}}(t)$$

b. Compléter le tableau ci-dessus après l'avoir recopié.

3. a. Tracer sur papier millimétré, ou à l'aide d'un tableur, le graphique $x(t) = f(t)$.

b. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le comparer à la durée t_f de la réaction.

Tableau d'avancement.

	acide malique	→	acide lactique	+ $\text{CO}_2(\text{g})$
E.I. ($x=0$)	$n_{0(\text{ac. mal.})} = 2,6 \cdot 10^{-2}$		$n_0(\text{lac}) = 0$	$n_0(\text{CO}_2(\text{g})) = 0$
E.C (x)	$n_{(\text{ac. mal.})} = 2,6 \cdot 10^{-2} - x$		$n(\text{lac}) = x$	$n(\text{CO}_2(\text{g})) = x$
E.F. (x_f)	$n_{f(\text{ac. mal.})} = 2,6 \cdot 10^{-2} - x_f$		$n_f(\text{lac}) = x_f$	$n_f(\text{CO}_2(\text{g})) = x_f$

Calcul de n_0 (mal)

1.a. Relation :

On a
$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{C_m}{M} = \frac{C_m}{4 \cdot M(\text{C}) + 5 \cdot M(\text{O}) + 6 \cdot M(\text{H})} = \frac{C_m}{134}$$

b. Calcul de $n_{0(\text{ac. mal.})}$

on a

$$n_{0(\text{ac. mal.})} = C \cdot V = \frac{C_m}{134} \cdot V = \frac{3,5}{134} \cdot 1 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2.a. Relation:

On a d'après le tA

$$n_{(\text{ac. mal.})} = 2,6 \cdot 10^{-2} - x$$

$$n_{(\text{ac. mal.})} - 2,6 \cdot 10^{-2} = -x$$

$$x = 2,6 \cdot 10^{-2} - n_{(\text{ac. mal.})}$$

CQFD

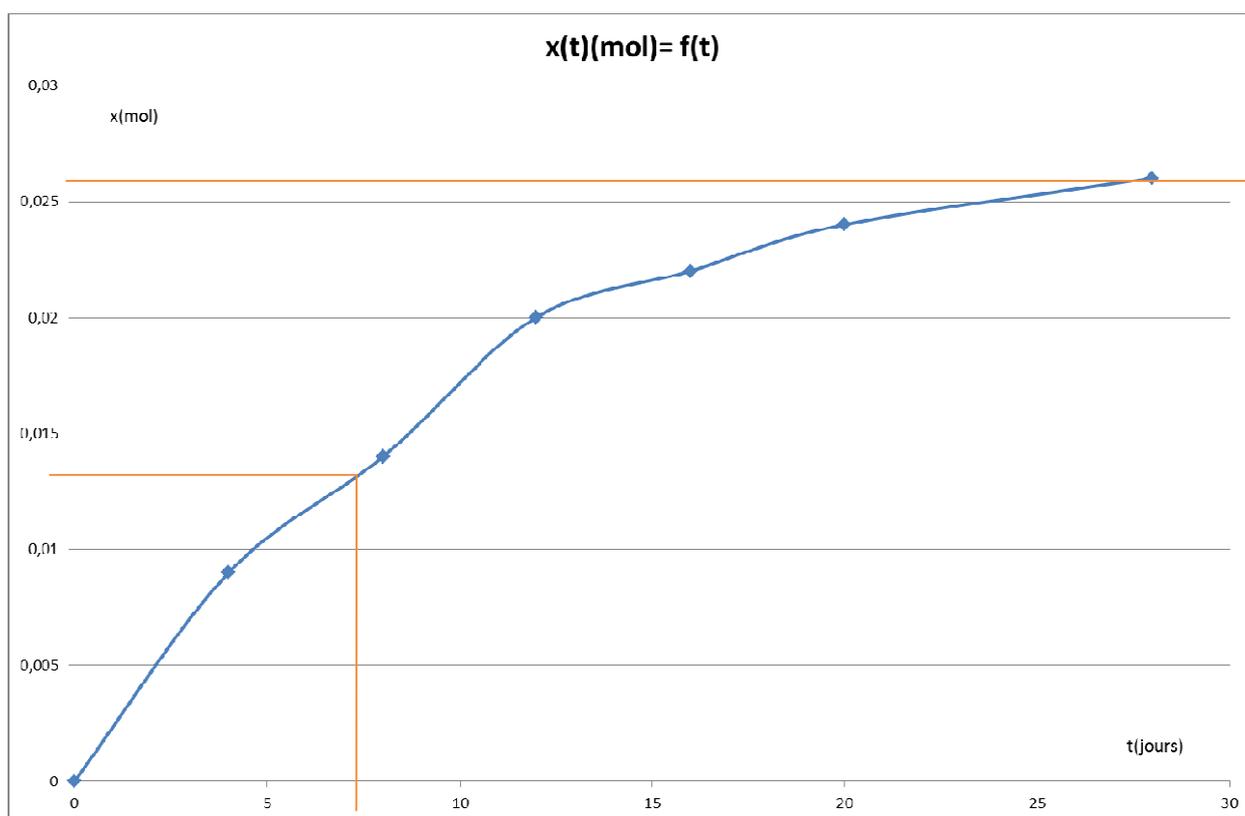
b. Tableau :

$$x = 2,6 \cdot 10^{-2} - n_{(\text{ac. mal.})}$$

$$x = 2,6 \cdot 10^{-2} - [\text{ac. mal.}] \cdot V$$

$$x = 2,6 \cdot 10^{-2} - [\text{ac. mal.}] \cdot 1$$

t(jours)	0	4	8	12	16	20	28
C_m (g · L ⁻¹)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
[acide malique](t) (mol · L ⁻¹)	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0
x(t)(mol)	0	$9,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$

3.a. Graphique

7/10

b. Temps de ½ réaction

La réaction est terminée pour $x = 2,6 \cdot 10^{-2}$ mol.

Calcul de $x_{1/2}$

On a $x_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x}{2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

On reporte sur la courbe et on trouve :

$$t_{1/2} = 7 \text{ jours}$$

Comparaison

$$t_{1/2} = 7 \text{ j}$$

$$t_f = 28 \text{ j} = 4 \cdot t_{1/2}$$

25 Bac Suivi par spectrophotométrie

COMPÉTENCES Effectuer des calculs; tracer et exploiter un graphique.

Les ions iodure I^- réagissent avec les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ (aq) selon la réaction d'équation :



À l'instant $t = 0$, on réalise un mélange réactionnel S à partir d'un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+(aq) + I^-(aq)$, de concentration molaire $C_1 = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de sodium, $2 Na^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$, de concentration molaire $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On étudie par spectrophotométrie, la formation, au cours du temps, du diiode, seule espèce colorée.

Les résultats des mesures d'absorbance en fonction du temps sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	1	2	4	6	8	10	12	14
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55
$n(I_2)(t)$								

t (min)	16	18	20	30	40	50	60	90
A(t)	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,80	0,80
$n(I_2)(t)$								

1. La mesure de l'absorbance A de solutions aqueuses de diiode de différentes concentrations molaires C montre que A est proportionnelle à C . On détermine le coefficient de proportionnalité k à partir du couple de valeurs $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $A = 1,60$.

a. Pourquoi dit-on que la solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert?

b. Déterminer la valeur de k en précisant son unité.

c. Montrer que, pour le mélange réactionnel S réalisé au début de l'étude, la quantité de matière de diiode formé à l'instant t s'exprime sous la forme :

$$n(I_2)(t) = A(t) \cdot \frac{V_1 + V_2}{k}$$

d. Calculer la quantité de matière (en μmol) de diiode formé à chaque instant et compléter le tableau ci-dessus après l'avoir recopié.

2. On note $x(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant t .

a. Relier $n(I_2)(t)$ et $x(t)$.

b. Tracer, sur papier millimétré ou à l'aide d'un tableur, le graphique $x(t) = f(t)$.

c. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le déterminer graphiquement et le comparer à la durée de la réaction t_r .

1.a. La solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert, car l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée.

b. Calcul de k :

On a

$$A = k \cdot C$$

$$k = \frac{A}{C} = \frac{1,6}{5,10^{-3}} = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c. Relation:

$$A = k \cdot C$$

$$C = \frac{A}{k}$$

$$\frac{n(I_2(aq))}{V_{total}} = \frac{A}{k}$$

$$\frac{n(I_{2(aq)})}{V_1 + V_2} = \frac{A}{k}$$

$$n(I_{2(aq)}) = \frac{A}{k} \cdot (V_1 + V_2)$$

Calcul Pour t = 0

$$n(I_{2(aq)}) = \frac{0,08}{320} \cdot (10 \cdot 10^{-3} + 10 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 5 \mu\text{mol}$$

t (min)	1	2	4	6	8	10
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45
n(I ₂)(t) (μmol)	5	8	14	19	24	28

t (min)	12	14	16	18	20	30
A(t)	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74
n(I ₂)(t) (μmol)	31	34	37	39	41	46

t (min)	40	50	60	90
A(t)	0,77	0,79	0,80	0,80
n(I ₂)(t) (μmol)	48	49	50	50

2.a. Tableau d'avancement

	$2 \cdot I^-_{(aq)}$	$+ S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	\rightarrow	$I_{2(aq)}$	$+ 2 \cdot SO_4^{2-}_{(aq)}$
E.I. x = 0	$n_0(I^-_{(aq)}) = C_1 \cdot V_1 =$ $5 \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} =$ $5 \cdot 10^{-3}$	$n_0(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) =$ $C_2 \cdot V_2 =$ $5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} =$ $5 \cdot 10^{-5}$		$n_0(I_{2(aq)}) = 0$	$n_0(SO_4^{2-}_{(aq)}) = 0$
E.x. x	$n(I^-_{(aq)}) =$ $n_0(I^-_{(aq)}) - 2 \cdot x$	$n(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) =$ $n_0(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) - x$		$n(I_{2(aq)}) = x$	$n(SO_4^{2-}_{(aq)}) = 2 \cdot x$
E.F. x_f	$n_f(I^-_{(aq)}) =$ $n_0(I^-_{(aq)}) - 2 \cdot x_f$	$n_f(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) =$ $n_0(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) - x_f$		$n_f(I_{2(aq)}) = x_f$	$n_f(SO_4^{2-}_{(aq)}) =$ $2 \cdot x_f$

10/10

Relation:

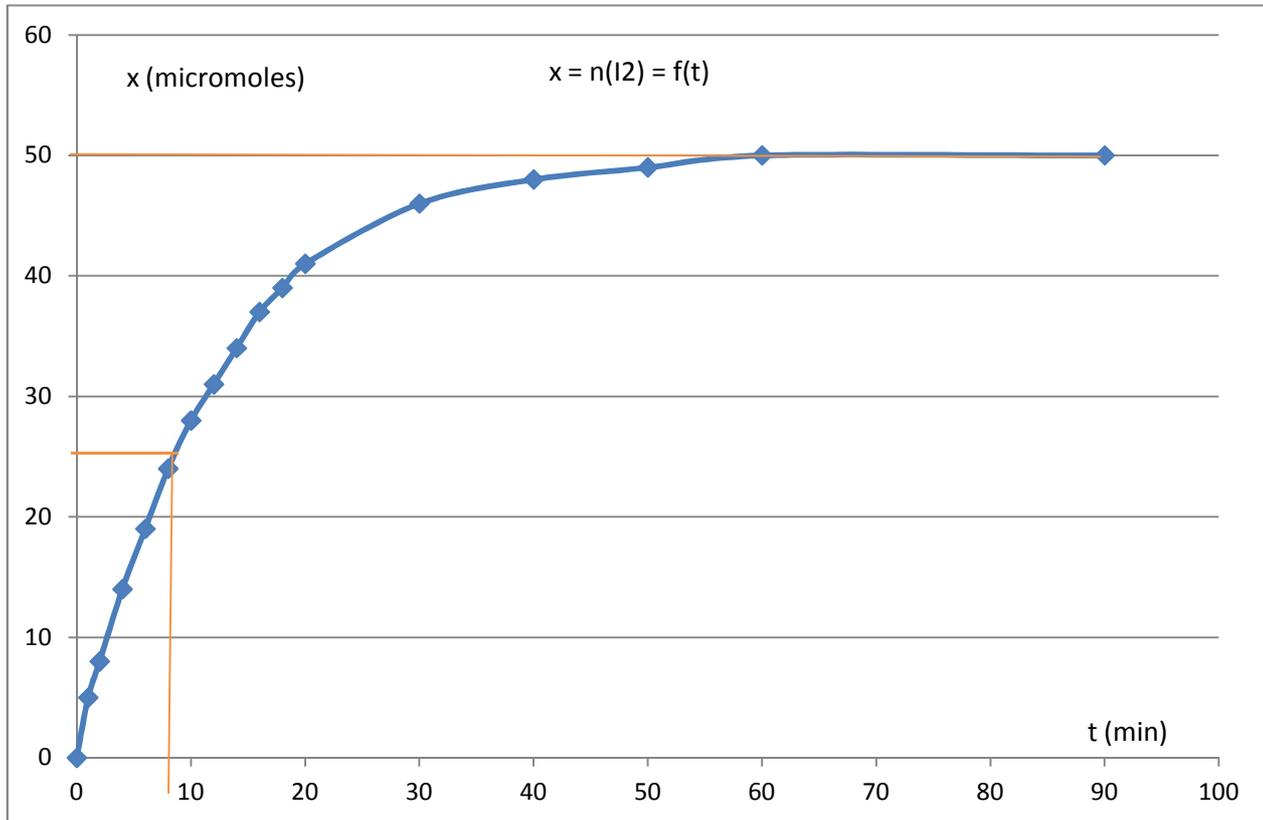
On a :

$$n(I_{2(aq)}) = x$$

2.b. Graphique:

Comme $x = x$

on trace $n(I_{2(aq)}) = f(t)$ du tableau et on aura aussi $x = f(t)$



c. Temps de $\frac{1}{2}$ réaction :

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé.

C'est aussi le temps au bout duquel :

La réaction est terminée pour $x_f = 50 \mu\text{mol}$.

Calcul de $x_{1/2}$

On a donc :

$$x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{50}{2} = 25 \mu\text{mol}.$$

On reporte sur la courbe et on trouve :

$$t_{1/2} \approx 9 \text{ min}$$

D'où :

$$t_{1/2} \approx 9 \text{ min}$$

$$t_f \approx 50 \text{ min}$$

$$t_f \approx 5,5 \cdot t_{1/2}$$