

Exercices : cinétique chimique

33 Une réaction chimique met en jeu le réactif A. Un suivi cinétique permet d'établir que $[A](t) = c_0 e^{-kt}$.

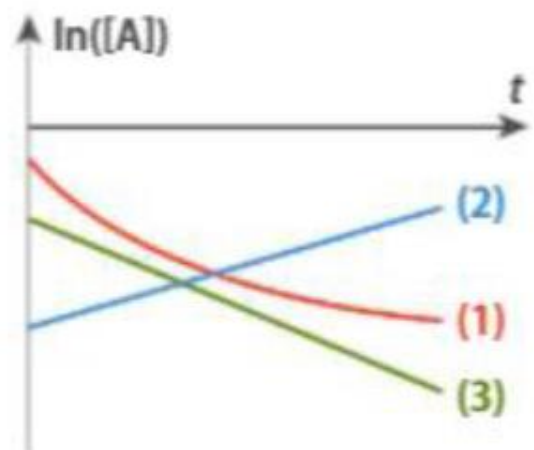
- Exprimer $\frac{d[A]}{dt}(t)$ et justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A.

34 Une réaction s'écrit :



Un suivi cinétique et un traitement informatique des mesures permettent de tracer $\ln[A]$ en fonction de t .

- Quelle courbe est associée à une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A ?



38 Catalyse « sélective »

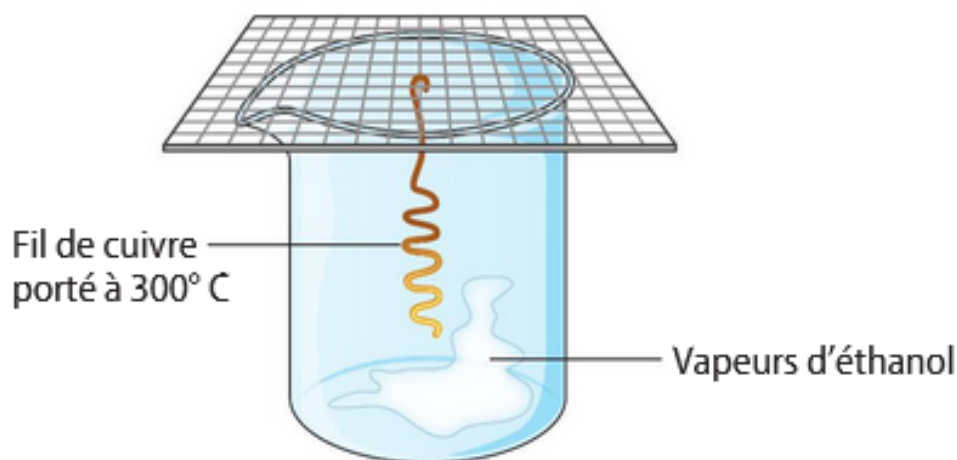
Exploiter un énoncé

L'éthanol est stable. On n'observe aucune transformation spontanée de cette molécule ou de réaction avec le dioxygène sur une durée de plusieurs heures à plusieurs jours.

a. Lorsque des vapeurs d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont mises en contact avec de l'alumine Al_2O_3 portée à $400\text{ }^\circ\text{C}$, il se forme de l'éthylène gazeux, de formule $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, après condensation de la vapeur d'eau formée et d'éthanol n'ayant pas réagi.

Écrire l'équation de cette réaction sachant qu'on n'observe aucune transformation de l'alumine.

b. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur du cuivre porté à $300\text{ }^\circ\text{C}$, on obtient un mélange de gaz dont l'un se condense en éthanal liquide, de formule CH_3CHO (expérience de la lampe sans flamme).



Écrire l'équation de cette réaction sachant que l'éthanol subit une oxydation par le dioxygène de l'air et que le cuivre ne subit aucune transformation.

c. Quel est le rôle joué par l'alumine et le cuivre dans chacune des expériences présentées ?

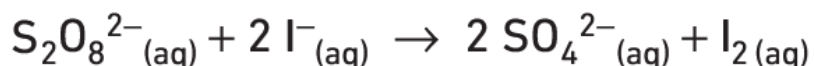
Pour info

On parle de « catalyse sélective » quand un même système subit une transformation différente selon le catalyseur choisi.

39 Suivi temporel d'une transformation

Effectuer un calcul • Tracer et exploiter un graphique

Une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$ contient initialement 10 mmol d'ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et 50 mmol d'ions I^- qui réagissent selon l'équation :

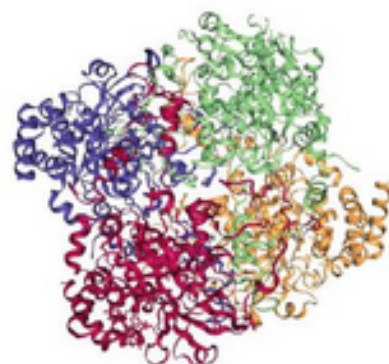


t (en min)	0	2,5	5,0	10	15	20	25
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	100	90	83	70	61	53	47

- Établir le tableau d'avancement de la réaction et en déduire le réactif limitant.
- Exprimer à partir du tableau l'avancement $x(t)$ puis la concentration $[\text{I}_2]$ formée en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. Calculer $[\text{I}_2]$ aux différentes dates données.
- Tracer la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$, en déduire la composition du mélange à la date $t = 7,5 \text{ min}$.

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 héminique appelée « catalase », présente dans le foie des animaux.



Modèle moléculaire de catalase.

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

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 : $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = [\text{H}_2\text{O}_2](0) - \frac{2x(t)}{V_s}$

f. Tracer la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ 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.

46 Énigme

Faire une démonstration • Utiliser un modèle

Une réaction totale $A \rightarrow B + C$, d'ordre 1 par rapport au réactif A, a pour loi d'évolution : $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la date à laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final. Le temps de trois quarts de réaction $t_{3/4}$ est la date à laquelle l'avancement est égal à trois quarts de l'avancement final.

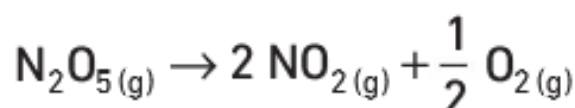
- Quelle est la relation algébrique simple entre $t_{3/4}$ et $t_{1/2}$?

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.

49 Décomposition de l'eau de Javel

Schématiser une situation



L'eau de Javel est utilisée depuis sa découverte par le chimiste français Claude Louis Berthollet à la fin du XVIII^e siècle pour ses pouvoirs blanchissants du linge comme en témoigne cette publicité en 1910.

L'eau de Javel se décompose lentement selon une transformation totale : $2 \text{ClO}_{(aq)} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(aq)} + \text{O}_{2(g)}$

On dilue une solution commerciale S_0 d'eau de Javel afin d'obtenir un volume $V = 250 \text{ mL}$ d'une solution S_1 dix fois moins concentrée que S_0 . On verse $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 dans un ballon. Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure la pression P du gaz dans le ballon, tout en maintenant constants la température $T = 296 \text{ K}$ et le volume occupé par le gaz dans le ballon $V_{\text{gaz}} = 275 \text{ mL}$.

t (en min)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
P (en hPa)	1 020	1 038	1 043	1 055	1 064	1 070

t (en min)	8,0	10	14	150	500	1 000
P (en hPa)	1 080	1 084	1 087	1 103	1 109	1 112

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

a. Rédiger un protocole de préparation de la solution S_1 .

b. Les quantités initiales dans le ballon sont :

- n_1 moles d'ions ClO_2^- dans le volume V_1 ;
- $n_2 = 0$ mol d'ions Cl^- dans le volume V_1 ;
- n_3 moles de dioxygène (c'est le seul gaz présent ici).

On note $x(t)$ l'avancement de la réaction à la date t . Construire le tableau d'avancement de la réaction en utilisant ces notations.

c. On assimile le dioxygène à un gaz parfait donc $PV_{\text{gaz}} = n_{\text{gaz}}RT$. Montrer que :

$$x(t) = \frac{(P(t) - P(0))V_{\text{gaz}}}{RT}$$

d. Calculer la valeur de x à la date $t = 1 000 \text{ min}$.

On suppose la réaction terminée à cette date. En déduire la valeur de n_1 , la concentration $[\text{HClO}_2]$ dans la solution S_1 et celle dans la solution S_0 .

e. Calculer les valeurs de x aux dates $t = 4,0 \text{ min}$ et $t = 5,0 \text{ min}$. En déduire une estimation du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.