

Correction exercices cinétique P 278 et autres...

Exercice n°11

On constate que pour le 5^{ème} dépôt, la quantité de paraaminophénol a entièrement disparu (réactif). La réaction s'est donc arrêtée entre le 4^{ème} et le 5^{ème} dépôt ; sa durée est donc de 10 à 15min.

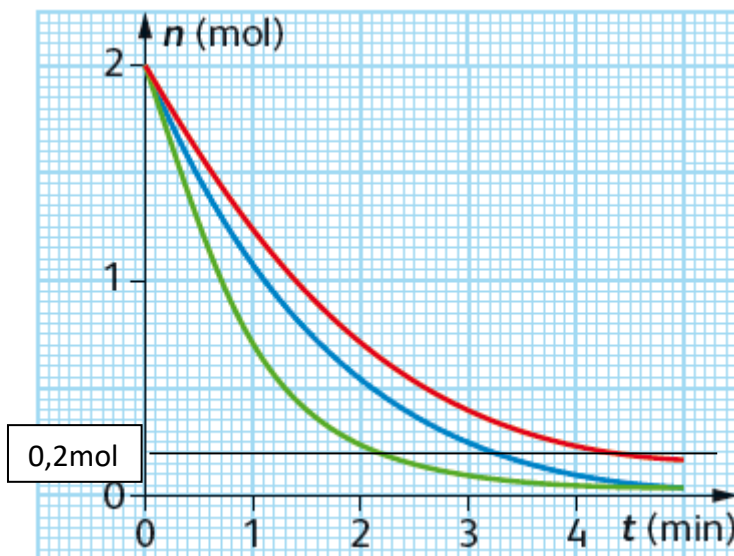
Exercice n° 12

- a. Le critère choisit pour la durée de transformation peut se traduire pour la disparition du réactif limitant : durée au bout de laquelle il reste $(100-90)=10\%$ du réactif limitant. Le réactif limitant est le 2-chloro-2-méthylpropane, l'eau étant le réactif en excès (constitue une partie du solvant).

Démonstration avec un tableau d'avancement :

	R - Cl	+	H ₂ O	→
x = 0	n			
x	n - x			
x _{max}	n - x _{max} = 0			

si $x(\Delta t) = 0,90 x_{\max}$ alors $n(\Delta t) = n - x(\Delta t) = n - 0,90 x_{\max}$
 or $x_{\max} = n$
 d'où $n(\Delta t) = n - 0,90n = 0,10n$



D'après le graphique $10/100 \times n = 0,1 \times 2 = 0,2\text{mol}$ est atteint au bout des durées suivantes :

$\Delta t = 4,5\text{min}$ pour la courbe rouge

$\Delta t = 3,2\text{min}$ pour la courbe bleue

$\Delta t = 2,2\text{min}$ pour la courbe verte

Ce choix est assez très pertinent car les durée correspondantes sont très différentes (plus qu'avec le temps de demi-réaction).

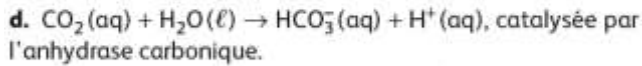
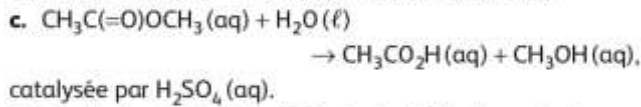
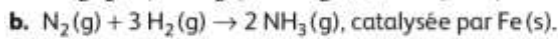
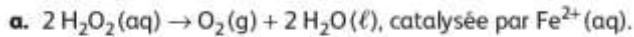
- b. Temps de demi-réaction :

	Verte	Bleue	Rouge
t _{1/2}	0,7 min = 42 s	1,1 min = 90s	1,4 min = 100 s

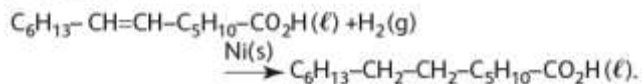
Exercice

7 Déterminer un type de catalyse

Préciser si les réactions dont les équations sont présentées ci-dessous ont lieu en catalyse homogène, hétérogène ou enzymatique.



e. La préparation des margarines est réalisée par hydrogénation catalytique des acides gras insaturés selon la réaction d'équation :

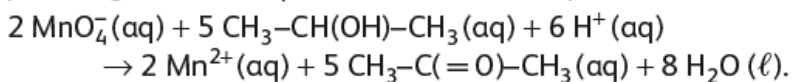


- Catalyse homogène
- Catalyse hétérogène (réactions entre gaz à la surface du métal fer solide)
- Catalyse homogène (réactifs et catalyseur sont en solution aqueuse)
- Catalyse enzymatique (anhydrase carbonique)
- Catalyse hétérogène (réactifs liquide et gazeux interagissant à la surface d'un solide)

Exercice

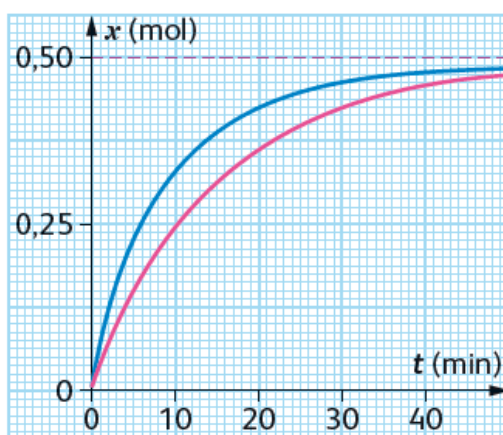
9 Lire un graphique

On étudie la réaction d'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate MnO_4^- selon la réaction d'équation :



Le graphique ci-dessous représente l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps pour deux expériences réalisées à deux températures différentes :

$$\theta_1 = 20^\circ\text{C} \text{ et } \theta_2 = 30^\circ\text{C}.$$



- Proposer une valeur d'avancement x_d permettant de définir la durée de la transformation.
- Mesurer alors la durée de la transformation pour les deux expériences.
- Quelle courbe représente l'évolution de l'avancement pour la température θ_1 ? pour la température θ_2 ?

- On mesure le temps de demi-réaction : durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de l'avancement maximal : $x(t_{1/2}) = x_{\max}/2$
- Pour la courbe bleue : $t_{1/2} = 6\text{min}$
Pour la courbe rouge : $t_{1/2} = 10\text{min}$
- La température est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la réaction est rapide et donc plus $t_{1/2}$ est faible.
La courbe bleue correspond au suivi de la réaction à la température de 30°C .
La courbe rouge correspond au suivi de la réaction à la température de 20°C .

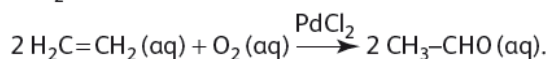
Exercice n°27

Modification du protocole : mélanger des volumes différents de réactifs, tout en gardant le volume total du mélange constant.

	Volume d'ions éthanolate	Volume d'iodométhane	Volume d'éthanol
Mélange stoechiométrique de référence	V	V	2V
a. Influence de la concentration d'ions éthanolate	2V	V	V
b. Influence de la concentration d'iodométhane	V	2V	V

Exercice

L'une des synthèses industrielles de l'éthanal se fait en solution aqueuse par oxydation de l'éthène par le dioxygène, catalysée par le chlorure de palladium PdCl_2 en solution. L'équation de la réaction s'écrit :



Afin de déterminer les conditions optimales de la transformation, on procède à deux suivis cinétiques. Les conditions expérimentales de ces deux expériences sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Expérience	1	2
Pression	10 bar	10 bar
Concentration initiale en éthène	$1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
Concentration en chlorure de palladium	$0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
Température	40°C	40°C

Ces deux suivis cinétiques constituent un plan d'expériences.

Données

- La concentration molaire en dioxygène aqueux est proportionnelle à la pression de l'air qui surmonte la solution.
- L'éthène est peu soluble dans l'eau.

- Quel facteur cinétique est étudié au travers de ces deux expériences ?
- Pourquoi un industriel ne se focalisera pas sur ce facteur cinétique pour améliorer la rentabilité de sa production ?
- Proposer des conditions expérimentales permettant d'analyser l'influence de la concentration en dioxygène aqueux sur la cinétique de la transformation.
- Même question pour l'influence de la concentration en catalyseur, puis pour l'influence de la température.
- Plus généralement, combien de mesures doit comporter un plan d'expériences pour l'étude de k facteurs cinétiques ?

Conseils Les expériences de cinétique chimique dépendent de nombreux facteurs cinétiques. Pour comparer l'influence de ces facteurs, il faut comparer des expériences dans lesquelles on ne fait varier qu'un seul paramètre à la fois.

- On étudie l'influence de la concentration d'un des réactifs : l'éthène
- Le coût de la matière première (ici de l'éthène) est important dans l'industrie. Si on augmente la quantité d'éthène pour qu'il devienne le réactif en excès, on augmentera peut-être la vitesse de la réaction mais également le coût de revient de la production. L'éthène en excès n'aura cependant pas conduit à fabriquer davantage de produit (éthanal) ; il aura simplement permis de le fabriquer plus rapidement.

c. et d. Conditions expérimentales :

Expérience	1	2	3	4
Influence étudiée	Référence	Concentration en éthène	Concentration en dioxygène	Concentration en palladium
Pression (bar)	10	10	20	10
Concentration initiale en éthène (mmol.L ⁻¹)	1,0	2,0	1,0	1,0
Concentration en chlorure de palladium (mmol.L ⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,2
Température (°C)	40	40	40	80

Remarque : en doublant la pression en dioxygène, on double la quantité de dioxygène dissoute puisqu'il y a proportionnalité en la concentration en dioxygène aqueux et la pression de l'air qui surmonte la solution.

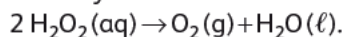
d. Pour étudier l'influence de k facteurs, il faut réaliser k+1 expériences.

Exercice

18 ★ Utilisation d'un temps de demi-réaction

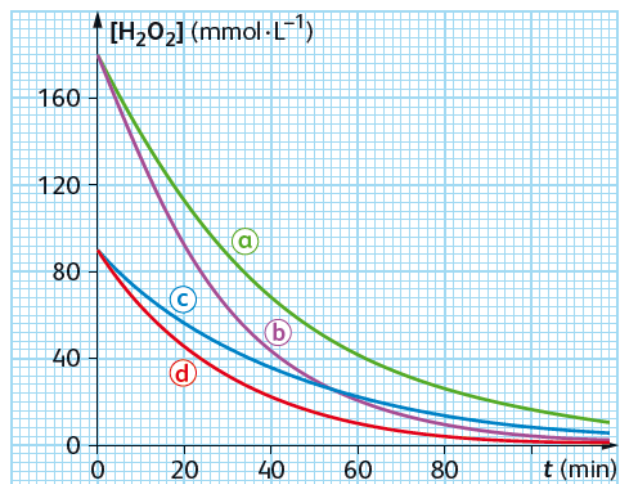
Compétence générale Effectuer un raisonnement scientifique

On étudie la décomposition du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ en présence d'un catalyseur selon la réaction d'équation :



Plusieurs expériences ont été réalisées dans des conditions différentes.

Expérience	Concentration initiale en H ₂ O ₂ (aq) (mmol·L ⁻¹)	Température (°C)
1	90	24
2	180	24
3	90	28
4	180	28



- Déterminer, pour chaque courbe, le temps de demi-réaction.
- Attribuer chaque courbe à une expérience en justifiant la réponse.
- Quelle est l'influence de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène H₂O₂ sur le temps de demi-réaction ?

a. Temps de demi-réaction :

H₂O₂ étant le réactif limitant, le temps de demi-réaction correspond à la durée de laquelle la moitié du H₂O₂ a réagi.

Démonstration :

	2 H ₂ O ₂ (aq)	→	2 H ₂ O(l)	+	O ₂ (g)
x=0	n				
x	n - 2x				
x _{max}	n - 2x _{max} = 0				

si $x(\Delta t) = 0,50 x_{\text{max}}$

alors $n(\Delta t) = n - 2x(\Delta t) = n - 0,50 \times 2 x_{\text{max}} = n - x_{\text{max}}$

or $x_{\text{max}} = n/2$

d'où $n(\Delta t) = n - n/2 = 0,50 n$

Courbe	t _{1/2} (min)
--------	------------------------

a	30
b	20
c	30
d	20

b. Attribution des courbes :

Courbe	Expérience	Justification
a	2	Les concentrations initiales en H ₂ O ₂ sont 180 mmol.L ⁻¹ t _{1/2} (a) > t _{1/2} (b) : b est plus rapide que a donc θ _b > θ _a
b	4	
c	1	Les concentrations initiales en H ₂ O ₂ sont 90 mmol.L ⁻¹ t _{1/2} (c) > t _{1/2} (d) : d est plus rapide que c donc θ _d > θ _c
d	3	

- c. En comparant Les expériences 1 et 2 qui sont réalisées à la même température, on peut constater que : t_{1/2}(1c) = t_{1/2}(2a)
De la même façon, en comparant les temps de demi-réaction des expériences 3 et 4 qui sont également réalisées à la même température, on a : t_{1/2}(3d) = t_{1/2}(4b)
La concentration du réactif n'aurait donc aucune influence sur la vitesse de réaction.

Exercice n°29

Il faut que la première prise dépasse la masse minimale de : 2×70 = 140mg. C'est le cas si la prise initiale est de 1 comprimé de m₀=400mg. Raisonnons avec une prise initiale de 1 comprimé :

- Soit m la masse d'antibiotique présent dans le corps à l'instant t. Exprimons la relation entre $\frac{m}{m_0}$ et

$$\frac{c}{c_0} :$$

On considère que le patient est une solution de volume V ; la masse molaire de l'antibiotique est M

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{or} \quad n = \frac{m}{M} \quad \text{d'où} \quad c = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\text{De la même façon, on exprime} \quad c_0 = \frac{m_0}{M \cdot V}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{c}{c_0} = \frac{m}{m_0}$$

- Calculons $\frac{c_{\min}}{c_0} = \frac{m_{\min}}{m_0}$ où m_{min} correspond à la masse minimale d'antibiotique requise dans

$$\text{l'organisme : } \frac{c_{\min}}{c_0} = \frac{m_{\min}}{m_0} = \frac{2 \times 70}{400} = 0,35$$

- A partir du graphique, on peut établir la durée Δt pour laquelle $\frac{c}{c_0}$ diminue de 1 à 0,35 : Δt = 10h

- La 2^{ème} prise change la concentration initiale et donc le rapport initial :
en effet m'₀ = 2×70 + 400 = 540mg

$$\text{et donc} \quad \frac{c_{\min}}{c'_0} = \frac{m_{\min}}{m'_0} = \frac{2 \times 70}{540} = 0,26$$

Valeur atteinte au bout de 12h.

- Conclusion : posologie possible :

1^{ère} prise = 1 comprimé ; 2^{ème} comprimé : 10 heures après le 1er, puis 1 comprimé toutes les 12 heures

Raisonnons avec une prise initiale de 2 comprimés.

- Dans ce cas :

$$\frac{c_{\min}}{c_0} = \frac{m_{\min}}{m_0} = \frac{2 \times 70}{800} = 0,175$$

ce qui est atteint au bout de $\Delta t = 16h$

- Remarque : la prise des deux comprimés suivants conduit à une masse initiale :
 $m'_0 = 2 \times 70 + 800 = 940mg$

$$\frac{c_{\min}}{c'_0} = \frac{m_{\min}}{m'_0} = \frac{2 \times 70}{940} = 0,180$$

ce qui est à nouveau atteint au bout de $\Delta t = 16h$

- Conclusion : posologie : 2 comprimés toutes les 16 heures

Posologie choisie : 1 comprimé toutes les 12 heures (matin et soir)

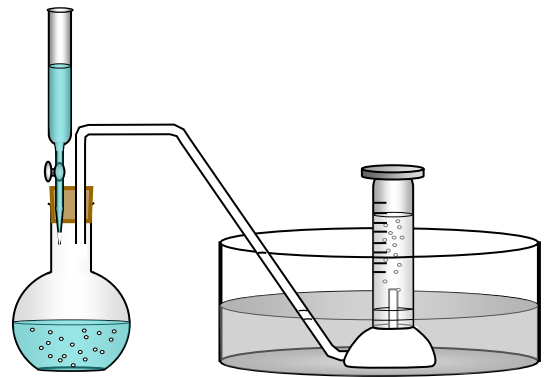
Pour un patient fébrile, on constate que la disparition de l'antibiotique est plus rapide ($t_{1/2}$ plus court). Il s'agit donc de rapprocher les prises.

D'après le graphe : 1 comprimé toutes les 8 heures

Exercice n°32

- a. Protocole expérimental :

- Retourner l'éprouvette graduée remplie d'eau sur le cristalliseur et adapter le tube à dégagement sous l'éprouvette
- Introduire l'eau oxygénée dans le ballon à fond plat
- Placer l'ampoule de coulée et le tube à dégagement sur le bouchon
- Introduire la solution contenant la catalase dans l'ampoule de coulée (fermée)
- Laisser couler la solution contenant la catalase dans le ballon et déclencher simultanément le chronomètre
- Relever la valeur du volume de gaz accumulé dans l'éprouvette graduée à intervalles de temps réguliers.



- b. Tableau d'évolution de la réaction :

	$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
$x = 0$	$n_0 = C_0 \cdot V_0$	0	0
x	$n_0 - 2x$	$2x$	x
x_{\max}	$n_0 - 2x_{\max} = 0$	$2x_{\max}$	x_{\max}

Détermination de x_{\max} :

$$n_0 - 2x_{\max} = 0 \quad \text{d'où} \quad x_{\max} = n_0/2 \quad \text{soit} \quad x_{\max} = C_0 \cdot V_0 / 2 \quad \text{A.N.} \quad x_{\max} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Volume maximal de dioxygène récupérable :

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{mol}}$$

avec $V_{\text{mol}} = RT/P$ d'après la relation des gaz parfait proposé (volume d'1 mole)

et $n_{\text{O}_2} = x_{\max}$ d'après le tableau d'évolution établie

$$\text{On a donc :} \quad V_{\text{O}_2} = x_{\max} \cdot RT/P$$

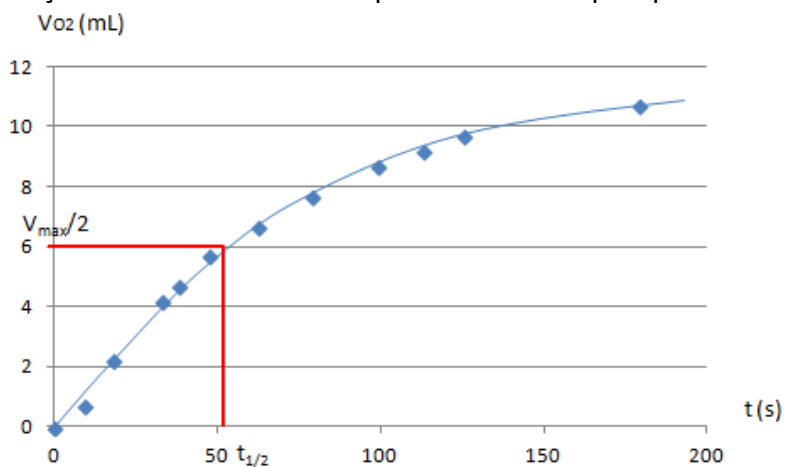
$$\text{A.N.} \quad V_{\text{O}_2} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad \text{soit} \quad 12 \text{ mL}$$

c. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle on atteint la moitié de l'avancement maximal : $x(t_{1/2}) = x_{\max}/2 = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans les conditions de l'expérience.

$$V_{O_2}(t_{1/2}) = 6 \text{ mL}$$

d. A partir du tableau, on établit que $47 \text{ s} < t_{1/2} < 62 \text{ s}$

Traçons V_{O_2} en fonction de t pour un résultat plus précis :



$$t_{1/2} = 51 \text{ s}$$

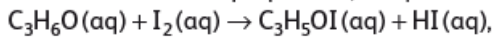
e. Lorsqu'on ajoute du catalyseur, la réaction s'accélère ; $t_{1/2}$ diminue.
Lorsqu'on abaisse la température, la réaction ralentie ; $t_{1/2}$ augmente.

Exercice

27 ★★ Analyser un protocole expérimental

Compétences générales Justifier un protocole expérimental – Effectuer un raisonnement scientifique

La réaction d'iodation de la propanone, d'équation :



est catalysée par les ions H_3O^+ .

Des élèves ont établi le protocole suivant, en vue d'étudier l'influence de la concentration en ions H_3O^+ sur la valeur du temps de demi-réaction.

• Préparation des solutions

Pour chacun des quatre essais, introduire dans un bécher :

- un échantillon de volume $V = 5,0 \text{ mL}$ de la solution mère de diiode à la concentration molaire $c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- un échantillon de volume V_a d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) à la concentration $c' = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- un échantillon de volume V_e d'eau distillée.

Essai	V_a (mL)	V_e (mL)
1	2,0	38
2	5,0	35
3	7,0	33
4	10,0	30

• Réalisation de la mesure

Introduire un barreau magnétique dans le bécher, le placer sur l'agitateur magnétique. Y verser l'échantillon de volume $V = 5,0 \text{ mL}$ de propanone, homogénéiser.

Remplir la cuve du spectrophotomètre avec le mélange et démarrer l'acquisition de la mesure d'absorbance.

- a.** Faire une recherche pour justifier l'utilisation de la spectrophotométrie pour suivre cette transformation.
b. Comment choisir la longueur d'onde à laquelle effectuer les mesures ?
- a.** Quel instrument de verrerie choisir pour réaliser les différentes mesures de volume ?
b. Faire la liste du matériel nécessaire pour réaliser ces expériences.
- a.** Justifier le choix de la valeur du volume d'eau à ajouter pour chaque essai.

b. Calculer les concentrations initiales en réactif et en catalyseur.

c. Justifier que dans les conditions de l'expérience, on peut considérer que la concentration en ions H_3O^+ reste constante.

4. a. Quel est le réactif limitant ?

b. Comment savoir que la réaction est « terminée » ?

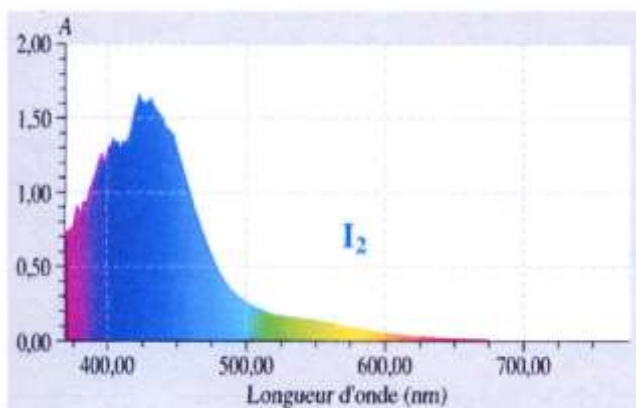
c. Comment les élèves vont-ils mesurer le temps de demi-réaction ?

d. Les élèves sont arrivés à la conclusion que $t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale en acide chlorhydrique. Comment ont-ils exploité les résultats pour le montrer ?

Données : masse molaire de la propanone, $M = 58,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
masse volumique de la propanone, $\rho = 0,783 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

1. La réaction ne fait intervenir qu'une seule espèce colorée : le diiode.

Pour suivre l'évolution de la réaction par spectrophotométrie, on mesure l'absorbance de la radiation la plus absorbée par le diiode. On a donc besoin du spectre d'absorption du diiode :



La radiation la plus absorbée a une longueur d'onde de 430 nm. On effectuera les mesures avec cette longueur d'onde.

2. V_a sera mesuré à la pipette jaugée (ou graduée pour 7,0mL) (précision au $10^{\text{ème}}$ de millilitre)
 V_e sera mesuré à l'éprouvette graduée (précision au millilitre)
3. On ajoute le volume d'eau qui permet de garder le volume identique d'une expérience à l'autre.
 Concentration initiale en réactif du catalyseur :

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_{sol}} = \frac{c \cdot V_a}{V_a + V_e + V_{I_2} + V_{prop}}$$

Applications numériques :

Essai	$[H_3O^+]$ mol.L ⁻¹
1	0,040
2	0,94
3	0,14
4	0,20

Au cours de l'expérience, la quantité de H_3O^+ peut être considéré comme constante puisqu'il n'est pas consommé par la réaction (ce n'est pas un réactif)

4.
 a. Recherche du réactif limitant : on utilise un tableau d'avancement :

	$I_2(aq)$	$+ C_3H_6O(aq)$	\rightarrow	$C_3H_5OI(aq)$	$+ HI(aq)$
$x = 0$	n_1	n_2		0	0
x	$n_1 - x$	$n_2 - x$		x	x
x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - x_{max}$		x_{max}	x_{max}

Calcul de la quantité initiale de diiode : $n_1 = c \cdot V$ A.N. $n_1 = 1 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-6} mol$

Calcul de la quantité initiale de propanone : $n_2 = \frac{m}{M}$ avec $m = \rho \cdot V$ soit $n_2 = \frac{\rho \cdot V}{M}$

$$\text{A.N. } n_2 = \frac{0,783 \times 5,0 \times 10^{-3}}{58} = 6,8 \times 10^{-5} mol$$

Détermination de x_{max} et du réactif limitant :

Si I_2 est limitant : $n_1 - x_{max} = 0$ et $x_{max} = n_1 = 5 \times 10^{-6} mol$

Si C_3H_6O est limitant : $n_2 - x_{max} = 0$ et $x_{max} = n_2 = 6,8 \times 10^{-5} mol$

On garde $x_{max} = 5 \times 10^{-6} mol$ et donc I_2 est le réactif limitant.

- b. La réaction sera terminée lorsque l'absorbance de la solution n'évoluera plus.
- c. Le temps de demi réaction est atteint lorsque l'avancement aura atteint la moitié de sa valeur maximale ; en effet :

Selon la loi de Beer-Lambert : $A = k \cdot [I_2]$

$$\text{or } [I_2] = \frac{x}{V_{sol}}$$

$$\text{d'où } A = k \cdot \frac{x}{V_{sol}}$$

A étant proportionnel à x, $A(t_{1/2})$ est atteint lorsque $x = x(t_{1/2})$

- d. Ils ont tracé $t_{1/2}$ en fonction de $[H_3O^+]$. Ils ont obtenu une droite croissante passant par l'origine.