

Cinétique chimique

Correction des exercices

Exercice 4

1. D'après le tableau, l'état final est atteint à la date $t = 400$ s.
2. a. Graphiquement, on obtient $t_{1/2} = 60$ s.
b. L'état final du système chimique est atteint au terme d'une durée environ égale à 6,5 fois le temps de demi-réaction.

Exercice 5



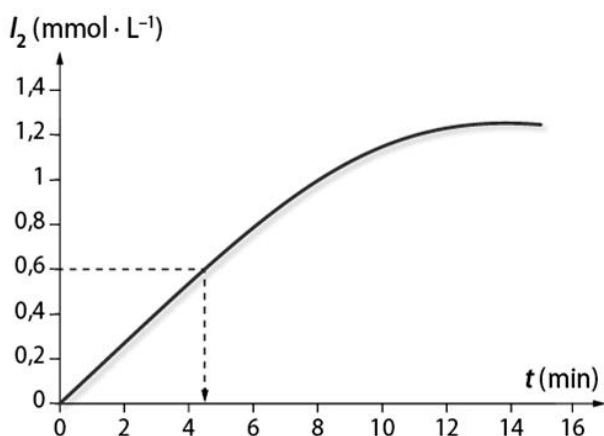
2. C'est la coloration du milieu réactionnel en jaune orange, puis brun au fur et à mesure de la formation du diiode.

3. $n(\text{I}^-) = c_1 \cdot V_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-3} = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = c_2 \cdot V_2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 2,50 \cdot 10^{-2} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

En regard de la stœchiométrie de la réaction, les ions iodure sont limitants et $x_m = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$

4.



5. A la date 14 min, $[\text{I}_2] = 1,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit : $n(\text{I}_2) = [\text{I}_2] \cdot V = 1,25 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = x_m$

L'état final du système chimique est donc atteint à cette date.

6. Graphiquement, $t_{1/2} = 4,5$ min.

Exercice 8

1. C'est le dégagement gazeux de dihydrogène qui nous renseigne sur l'avancement de la réaction, et donc l'évolution temporelle du système chimique.

2. L'état de division d'un réactif est un facteur cinétique : plus le réactif est divisé (poudre, grenaille, fil ou plaque), plus la durée d'évolution du système chimique entre son état initial et son état final est courte. À l'échelle microscopique, la division revient à la multiplication des lieux de réaction. L'état final est atteint plus

rapidement sur la courbe « a » qu'il ne l'est sur la courbe « b » : à la courbe « a » correspond donc le zinc le plus divisé, soit la poudre, à la courbe « b », la grenaille.

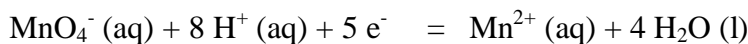
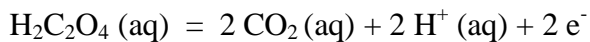
Exercice 11

1. L'avancement final de la réaction considérée correspond à l'asymptote horizontale de la courbe « a », soit $x_f = 0,66$ mol.
2. Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère ou oriente une réaction chimique sans modifier l'état final du système chimique.
3. L'acide sulfurique est un catalyseur adapté aux réactions d'estérification. En modifiant le pH du solvant, il favorise la réaction.
4. En ajoutant un catalyseur dans le milieu réactionnel, l'état final du système chimique demeure inchangé mais est atteint plus rapidement : c'est donc la courbe « b » qui traduirait l'évolution d'un tel système au cours du temps.

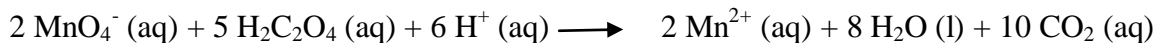
Exercice 13 Une réaction autocatalytique

En milieu acide, les ions permanganate MnO_4^- (aq) oxydent lentement l'acide oxalique $C_2H_2O_4$ (aq). On prépare une même solution dans deux béchers distincts, puis l'on ajoute une spatule de sulfate de manganèse $MnSO_4$ (s) au second bécher. La coloration violette de la solution disparaît alors plus rapidement.

1. *Ecrire les demi-équations redox, puis l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule.*



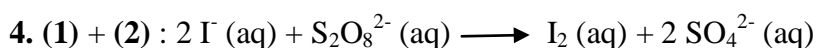
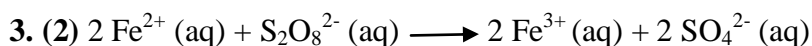
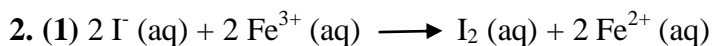
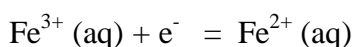
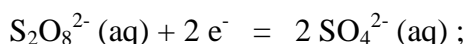
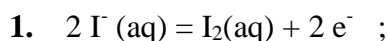
On peut donc écrire :



2. *On dit de cette réaction qu'elle est « autocatalytique ». Expliquer pourquoi.*

Si la coloration violette disparaît plus rapidement dans le bécher dans lequel on ajoute une pointe de spatule de dioxyde de manganèse, c'est que ce dernier catalyse la réaction de réduction des ions permanganate. Dans la mesure où les ions manganèse sont produits par cette réaction de réduction, on peut donc penser qu'elle est autocatalysée par l'un de ses produits de réaction.

Exercice 14



On retrouve bien l'équation de la réduction des ions peroxodisulfate par les ions iodure.

5. Un catalyseur, en catalyse homogène, participe activement à la réaction qu'il catalyse. Pour autant, dans la mesure où il y est produit dans les mêmes proportions qu'il y est consommé, il ne figure pas dans son bilan.

Exercice 17

1. L'acide sulfurique est un catalyseur de réaction.

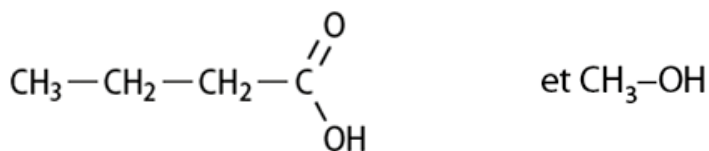
2. Le montage à reflux permet d'augmenter la température du milieu réactionnel et donc de diminuer la durée de son évolution sans perdre aucun réactif ou produit.

3. La réaction considérée est lente. Pour autant, la connaissance du système chimique, à une date donnée, nécessite de stopper l'évolution de ce système à cette date. On procède donc à son refroidissement.

4. Le prélèvement 1 laisse apparaître le seul acide salicylique. Celui-ci ayant disparu dans le prélèvement 3, on peut considérer que l'état final est certainement atteint à la date $t = 15$ min.

Exercice 21

1. L'acide butanoïque est un acide carboxylique et le méthanol un alcool de formules semi-développées respectives :



2. En regard de la stœchiométrie de la réaction, on peut écrire : $n_C(t) = x(t)$ et $n_A(t) = n_A(0) - x(t)$

$$\text{donc } n_C(t) = n_A(0) - n_A(t).$$

3. a. La courbe « verte », puisque croissante, figure l'évolution de la quantité de matière de butanoate de méthyle au cours du temps.

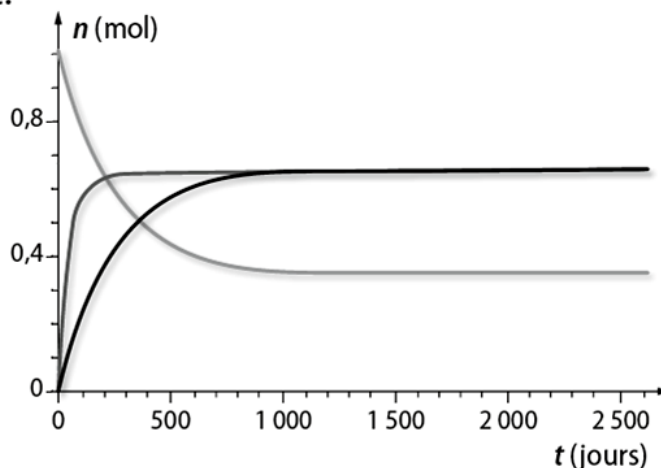
b. Graphiquement, l'état final correspond à l'asymptote horizontale à la courbe « verte ». On peut considérer qu'il est atteint à la date 1 500 jours. L'avancement final est $x_f = 0,67$ mol.

c. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale. $x(t_{1/2}) = 0,33$ mol, soit $t_{1/2} = 140$ jours.

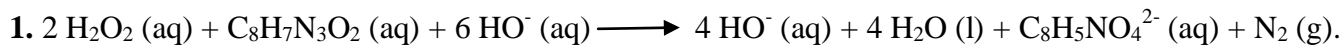
4. a. A température ambiante, cette réaction est beaucoup trop lente pour présenter un quelconque intérêt industriel.

b. Pour écourter la durée de cette synthèse, on peut ajouter au milieu réactionnel un catalyseur de réaction ou travailler à température plus élevée.

c.



Exercice 22



2. Le dégagement gazeux de diazote.

3. D'après la loi des gaz parfaits, on peut écrire :

$$n_{\text{air}} = \frac{p_0 \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T}$$

4. a.
$$p = \frac{(n_{\text{air}} + n_{\text{N}_2}) \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$$

b.
$$p - p_0 = \frac{(n_{\text{air}} + n_{\text{N}_2}) \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}} - \frac{n_{\text{air}} \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$$
$$= \frac{n_{\text{N}_2} \cdot R \cdot T}{V_{\text{gaz}}}$$

5.
$$n(\text{luminol}) = \frac{m(\text{luminol})}{M(\text{luminol})} = \frac{1,0}{177}$$
$$= 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = c \cdot V = 5,6 \times 0,50 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

En regard de la stœchiométries de la réaction, le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant et :

$$x_{\text{max}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

6. a. En regard de la stœchiométrie de la réaction :

$$x(t) = n_{\text{N}_2}(t)$$

On a donc
$$x(t) = \frac{(p - p_0) \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T}$$

b.
$$x_{\text{max}} = \frac{1\,660 \times 2,1 \times 10^{-3}}{8,314 \times 300} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

7. Graphiquement, on lit $t_{1/2} = 3,0 \text{ s}$.

8. Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère ou oriente une réaction chimique sans modifier l'état final du système chimique qui en est le siège.

9. L'hémoglobine transporte des ions fer (II). Des traces de sang sont donc susceptibles de catalyser la réaction entre l'eau oxygénée et le luminol : l'émission de lumière bleutée révèle leur présence.