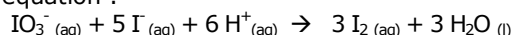


## Ch.9. Exercices. CINETIQUE ET CATALYSE

### p : 245 n°11 : Identifier un catalyseur.

- Chauffé en présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , le propan-1-ol se déshydrate pour donner le propène et de l'eau, selon la réaction d'équation :  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$
- En ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à une solution d'iodate de potassium, le mélange obtenu jaunit très faiblement (a) par formation de diiode, selon la réaction d'équation :



En présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , cette coloration devient rapidement très intense (b).



1. Pourquoi peut-on affirmer que les ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$  ne jouent pas le même rôle dans ces deux réactions ?
2. Préciser leur rôle dans chaque cas.

1. et 2. Dans le cas de la déshydratation du propan-1-ol :

- Les ions  $H^+$  n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction  
Donc les ions  $H^+$  sont catalyseurs de cette réaction

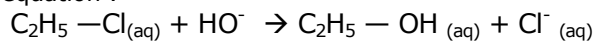
Dans le cas de l'oxydation des ions iodure :

- les ions  $H^+$  apparaissent dans le premier membre de l'équation  
Donc les ions  $H^+$  sont un des réactifs
- Sans rajout d'ions  $H^+$  la réaction serait très lente.

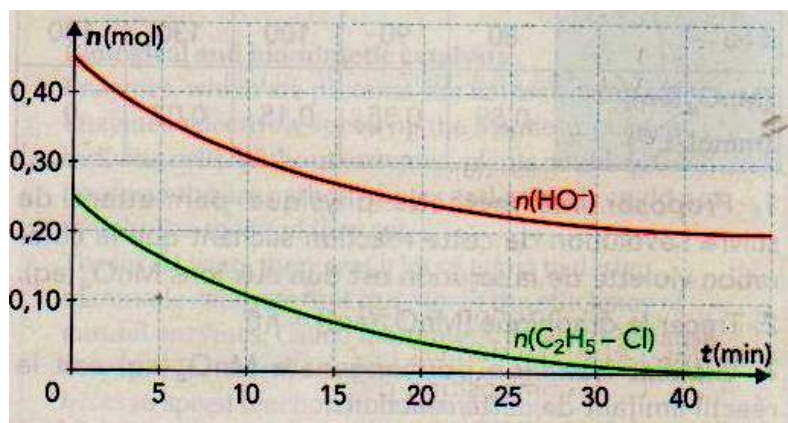
### Comment suivre l'évolution d'un système?

#### p : 245 n°13 : Déterminer une durée de réaction et un temps de demi-réaction :

Le document ci-dessous donne l'évolution en fonction du temps des quantités de chloroéthane  $C_2H_5-Cl_{(aq)}$  et d'ions hydroxyde  $HO^-_{(aq)}$  au cours de la réaction d'équation :



1. Quel est le réactif limitant ?
2. En déduire :
  - a. la durée de la réaction,  $t_f$
  - b. Le temps de demi-réaction,  $t_{1/2}$ .



#### 1. Réactif limitant :

Le chloroéthane est le réactif limitant car ce réactif a totalement disparu. La réaction est totale.

#### 2. a. Durée de la réaction, $t_f$ :

$t_f = 40$  min : durée au bout de laquelle le réactif limitant disparaît totalement.

#### b. Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ :

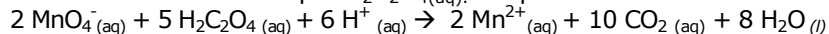
On a :  $x_{max} = 0,25$  mol. Donc :  $\frac{x_{max}}{2} = \frac{0,25}{2} = 0,125$  mol. On reporte sur le graphique : on lit  $t_{1/2} \approx 8$  min

## Ch.9. Exercice p : 245 n°15 . CINETIQUE ET CATALYSE

### p : 245 n°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  $\text{MnO}_4^-$  (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	80	90	100	130	180
$[\text{MnO}_4^-] (\text{mmol.L}^{-1})$	2,00	1,92	1,68	1,40	0,95	0,59	0,35	0,15	0,07	0

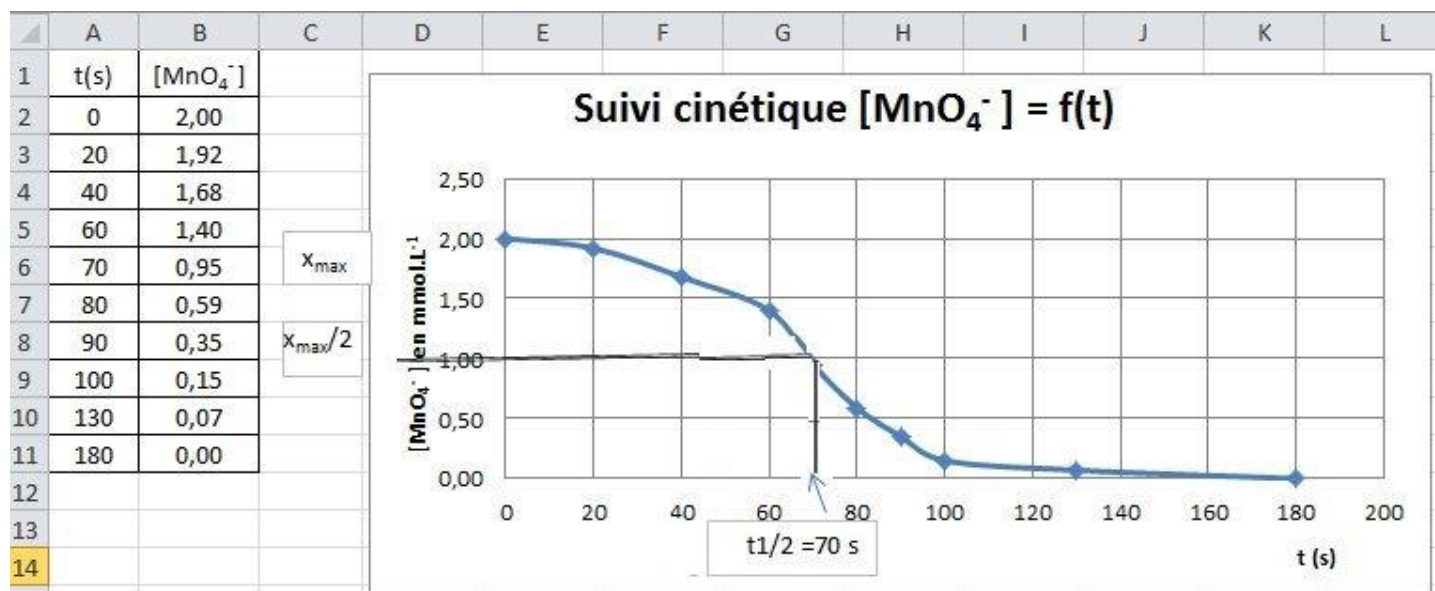
1. Proposer une méthode physique permettant de suivre l'évolution de cette réaction sachant que la coloration violette de la solution est due aux ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq).
2. Tracer le graphique  $[\text{MnO}_4^-] = f(t)$ .
3. Justifier que l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) soit le réactif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

### 1. Plusieurs méthodes physiques pour suivre l'évolution de la réaction :

On peut suivre l'évolution de cette réaction par spectrophotométrie car les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) sont colorés : mesure de l'absorbance A en fonction du temps.

Eventuellement, on pourrait suivre le pH de la solution du fait de la présence des ions  $\text{H}^+$  (ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

### 2. Tracé du graphe $[\text{MnO}_4^-] = f(t)$ :



### 3. Montrons que l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-$ (aq) est le réactif limitant de cette réaction.

A  $t = 180 \text{ s}$ ,  $n(\text{MnO}_4^-) = 0$  :

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  ont totalement disparu : L'ion permanganate est donc le réactif limitant de cette réaction. La réaction est totale.

### 4. a. En déduire la durée de la réaction, $t_f$ , et le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ .

L'état final est obtenu au bout de  $t_f = 180 \text{ s}$ , temps au bout duquel les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) ont totalement disparu.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel  $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} = \frac{2,00}{2} = 1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Par lecture graphique :

$t_{1/2} = 70 \text{ s}$ .

b. Comparer  $t_f$  et  $t_{1/2}$  :  $\frac{t_f}{t_{1/2}} = \frac{180}{70} = 2,6$  soit  $t_f = 2,6.t_{1/2}$

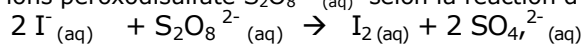
Remarque :  $t_{1/2}$  n'est pas égal à  $\frac{t_f}{2}$ . Pour  $t = t_{1/2}$ , c'est  $x_{1/2}$  qui est égal à  $\frac{x_f}{2}$ .

## Ch.9. Exercice p : 250 n°25 . CINETIQUE ET CATALYSE

### p : 250 n°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  $C_1 = 5,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> 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  $C_2 = 5,0 \times 10^{-3}$  mol .L<sup>-1</sup>.

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	16	18	20	30	40	50	60	90
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,80	0,80
n(I <sub>2</sub> )(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 x 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et A = 1,60.

- Pourquoi dit-on que la solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert?
- Déterminer la valeur de k en précisant son unité.
- 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 :

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

- 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.

- Relier n(I<sub>2</sub>)(t) et x(t).
- Tracer, sur papier millimétré ou à l'aide d'un tableur, le graphique x(t) = f(t).
- Définir le temps de demi-réaction t<sub>1/2</sub>.  
Le déterminer graphiquement et le comparer à la durée de la réaction t<sub>f</sub>.

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. A est proportionnelle à C : A = k.C donc  $k = \frac{A}{c} = \frac{1,60}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . **k = 3,2 x 10<sup>2</sup> L.mol<sup>-1</sup>**

c. n(I<sub>2</sub>)(t) = [I<sub>2</sub>]<sub>t</sub> · V avec V = V<sub>1</sub> + V<sub>2</sub> : volume réactionnel. De plus : A(t) = k [I<sub>2</sub>]<sub>t</sub> soit [I<sub>2</sub>]<sub>t</sub> =  $\frac{A(t)}{k}$  donc

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

- d. On a V<sub>1</sub> + V<sub>2</sub> = 10,0 + 10,0 mL = 20,0 mL = 20,0 · 10<sup>-3</sup> L. On calcule : n(I<sub>2</sub>)(t) = A(t) ·  $\frac{V_1 + V_2}{k}$

Ex : pour t = 1 min, n(I<sub>2</sub>) = 0,08 x  $\frac{20,0 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^2} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} = 5,0 \mu\text{mol}$ . On complète le tableau.

t (min)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50	60	90
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,80	0,80
n(I <sub>2</sub> )(t) en μmol	5	8	14	19	24	28	31	34	37	39	41	46	48	49	50	50

- 2.a. Si x est l'avancement de la réaction d'équation :  $2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$   
alors n(I<sub>2</sub>)(t) = x. Avec le tableau d'avancement :

	Avancement	2 I <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>	→	I <sub>2(aq)</sub>	+	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>
Etat initial	x = 0	n <sub>1</sub> = c <sub>1</sub> V <sub>1</sub>		n <sub>2</sub> = c <sub>2</sub> V <sub>2</sub>		0		0
Au cours de la transformation	x	n(I <sup>-</sup> ) = n <sub>1</sub> - 2x		n(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) = n <sub>2</sub> - x		n(I <sub>2</sub> ) = x		n(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) = 2x
Etat final	x <sub>max</sub>	n <sub>1</sub> - 2x <sub>max</sub>		n <sub>2</sub> - x <sub>max</sub>		x <sub>max</sub>		2 x <sub>max</sub>

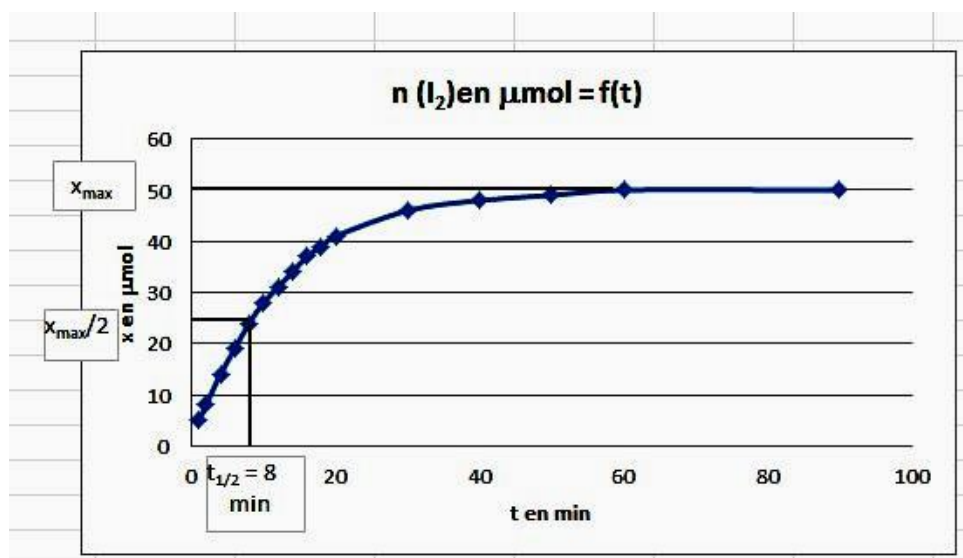
- 2.b.

t (min)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50	60	90
n(I <sub>2</sub> )(t) en μmol	5	8	14	19	24	28	31	34	37	39	41	46	48	49	50	50

**p : 250 n°25 (suite) :**

2b. **Le tracé de la courbe  $x = f(t)$**  est immédiat à l'aide des données du tableau.

$$n(I_2) = x$$



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

$$\text{C'est aussi le temps au bout duquel : } n(I_2)(t_{1/2}) = x_{1/2} = \frac{n(I_2)(t_f)}{2} = \frac{x_f}{2}$$

Par lecture graphique :  $x_f = 50 \mu\text{mol}$  donc  $x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 25 \mu\text{mol}$ . On reporte sur le graphe, on lit :  **$t_{1/2} \approx 8 \text{ min}$**

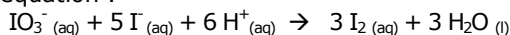
**Comparons  $t_f$  et  $t_{1/2}$  :**

$$t_f \approx 60 \text{ min}, t_{1/2} \approx 8 \text{ min} \text{ donc : } \frac{t_f}{t_{1/2}} = \frac{60}{8} = 7,5 \text{ donc } \boxed{t_f \approx 7,5 t_{1/2}} \text{ mais surtout } t_f \neq t_{1/2}.$$

## Ch.9. Exercices. CINETIQUE ET CATALYSE

### p : 245 n°11 : Identifier un catalyseur.

- Chauffé en présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , le propan-1-ol se déshydrate pour donner le propène et de l'eau, selon la réaction d'équation :  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$
- En ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à une solution d'iodate de potassium, le mélange obtenu jaunit très faiblement (a) par formation de diiode, selon la réaction d'équation :



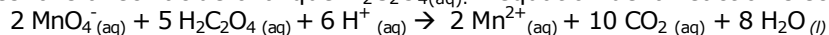
En présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , cette coloration devient rapidement très intense (b).

1. Pourquoi peut-on affirmer que les ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$  ne jouent pas le même rôle dans ces deux réactions ?
2. Préciser leur rôle dans chaque cas.



### p : 245 n°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  $H_2C_2O_{4(aq)}$ . L'équation de la réaction s'écrit :



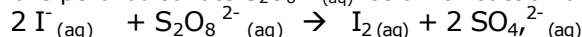
t (s)	0	20	40	60	70	80	90	100	130	180
$[MnO_4^-_{(aq)}]$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	2,00	1,92	1,68	1,40	0,95	0,59	0,35	0,15	0,07	0

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

### p : 250 n°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  $C_1 = 5,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> 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  $C_2 = 5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

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	16	18	20	30	40	50	60	90
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,80	0,80
n(I <sub>2</sub> )(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  $C = 5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> 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  $\mu$ mol) 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  $t_f$ .