

Séquence 4	Cinétique chimique	Exercices
------------	--------------------	-----------

Exercice 1

(1) On détermine la vitesse de disparition du médicament à la date $t = 2,0$ h, en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = 2,0$ h (= le nombre dérivé de la fonction au point A)

Soient 2 points sur la tangente : A (2 ; 4) et B (5 ; 1)

Pente de la tangente $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{1 - 4}{5 - 2} = -1$

$V(2) = -\frac{dC}{dt}(2) = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

(2) Equation de la réaction

Couple I_2/I^-	$2I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$
Couple H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$
$2I^- + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow I_2 + 2 H_2O$	

Vitesse volumique d'apparition du diiode

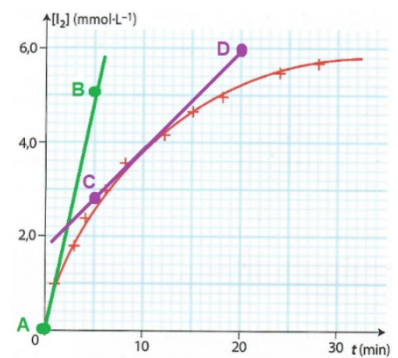
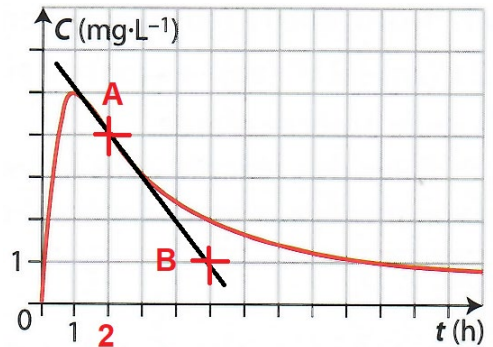
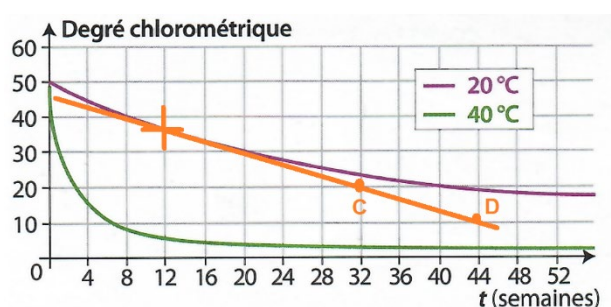
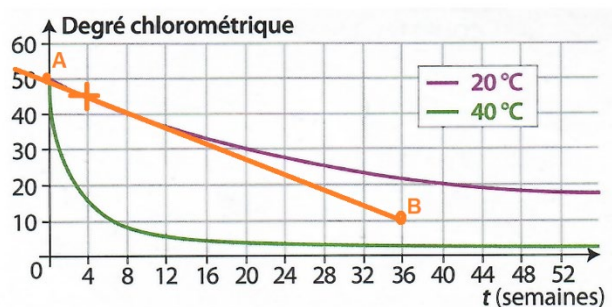
On détermine la vitesse d'apparition du diiode à la date $t_0 = 0$ min et $t_1 = 10$ min, en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe aux points d'abscisse $t_0 = 0$ min et $t_1 = 10$ min

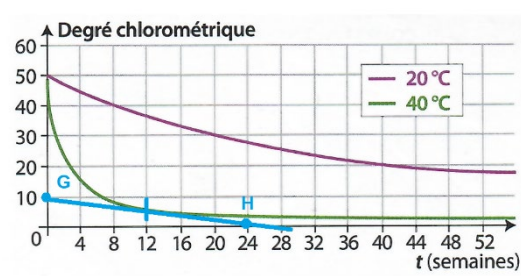
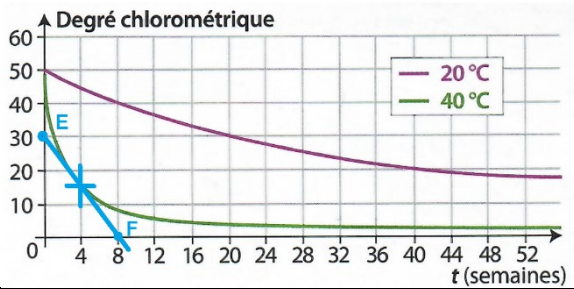
Vitesse d'apparition du diiode à la date $t_0 = 0$ min	Vitesse d'apparition du diiode à la date $t_1 = 10$ min
La tangente à la courbe à l'instant $t_0 = 0$ min passe par les points A (0 ; 0) et B (5 ; 5)	La tangente à la courbe à l'instant $t_1 = 10$ min passe par les points C (5 ; 2,8) et D (20 ; 6)
Pente de la tangente : $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{5 - 0}{5 - 0} = 1$	Pente de la tangente : $a = \frac{y_D - y_C}{x_D - x_C} = \frac{6 - 2,8}{20 - 5} = 0,21$
$V(0) = \frac{d[I_2]}{dt}(0) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$V(10) = \frac{d[I_2]}{dt}(10) = 0,21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Exercice 2

(1) *Vitesse de perte du degré chlorométrique*

On détermine la vitesse de perte du degré chlorométrique à la date $t = 4$ semaines et $t = 12$ semaines, en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe aux points d'abscisse $t = 4$ semaines et $t = 12$ semaines





Vitesse de perte du degré chlorométrique à la date de 4 semaines	Vitesse de perte du degré chlorométrique à la date de 12 semaines
A 20°C	
La tangente à la courbe à l'instant t = 4 semaines passe par les points A (0 ; 50) et B (36 ; 10) <u>Pente de la tangente :</u> $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{10 - 50}{36 - 0} = -1,11$ $V(4 \text{ s}) = -\frac{d[\text{degré chloro}]}{dt}(4 \text{ s}) =$ 1,11 °Chl.semaine⁻¹	La tangente à la courbe à l'instant t = 12 semaines passe par les points C (32 ; 20) et D (44 ; 10) <u>Pente de la tangente :</u> $a = \frac{y_D - y_C}{x_D - x_C} = \frac{10 - 20}{44 - 32} = -0,83$ $V(12 \text{ s}) = -\frac{d[\text{degré chloro}]}{dt}(12 \text{ s}) =$ 0,83 °Chl.semaine⁻¹
A 40°C	
La tangente à la courbe à l'instant t = 4 semaines passe par les points E (0 ; 30) et F (8 ; 0) <u>Pente de la tangente :</u> $a = \frac{y_F - y_E}{x_F - x_E} = \frac{0 - 30}{8 - 0} = -3,75$ $V(4 \text{ s}) = -\frac{d[\text{degré chloro}]}{dt}(4 \text{ s}) =$ 3,75 °Chl.semaine⁻¹	La tangente à la courbe à l'instant t = 12 semaines passe par les points G (0 ; 10) et H (24 ; 0) <u>Pente de la tangente :</u> $a = \frac{y_H - y_G}{x_H - x_G} = \frac{0 - 10}{24 - 0} = -0,42$ $V(12 \text{ s}) = -\frac{d[\text{degré chloro}]}{dt}(12 \text{ s}) =$ 0,42 °Chl.semaine⁻¹

(2) facteur cinétique

Les expériences précédentes permettent de montrer l'influence de la température sur la décomposition de l'eau de Javel

(3) Précautions de conservation

L'eau de Javel se décompose très rapidement dans les 1eres semaines si elle est conservée dans un endroit chaud

Exercice 3

On détermine la vitesse d'apparition du diiode à la date t₀ = 0 min, en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe aux points d'abscisse t₀ = 0 min

La tangente à la courbe à l'instant t₀ = 0 min passe par les points A (0 ; 0) et B (2,5 ; 0,5)

Pente de la tangente : $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{0,5 - 0}{2,5 - 0} = 0,2 \Rightarrow V(0) = \frac{dC}{dt}(0) = \mathbf{0,2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$

Expression de la dérivée : $c(t) = \frac{1}{50}(-t^3 + 10t^2 + 10t) \rightarrow c'(t) = \frac{1}{50}(-3t^2 + 10 \times 2t + 10)$

$c'(t) = \frac{1}{50}(-3t^2 + 20t + 10) \quad V(0) = \frac{dC}{dt}(0) = \frac{10}{50} = \mathbf{0,2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$

Exercice 4

1) Equation différentielle

Vitesse de disparition de N_2O_5 en fonction de sa concentration $[N_2O_5]$: $V = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$

Equation de la courbe 2: $V = f(t)$: $[N_2O_5] = 250,5 \times e^{-0,035t}$

$$V = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -(-0,035) \times 250,5 \times e^{-0,035t} = 8,77 \times e^{-0,035t}$$

Equation différentielle entre la concentration $[N_2O_5]$ et sa dérivée

$$\left. \begin{aligned} V &= 0,035 \times [N_2O_5] \\ V &= -\frac{d[N_2O_5]}{dt} \end{aligned} \right\} -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 0,035 \times [N_2O_5] \Rightarrow \boxed{\frac{d[N_2O_5]}{dt} + 0,035 \times [N_2O_5] = 0}$$

2) Loi de vitesse

Loi de vitesse d'ordre n : une réaction suit une loi de vitesse d'ordre n si on : $v = k \times [R]^n$

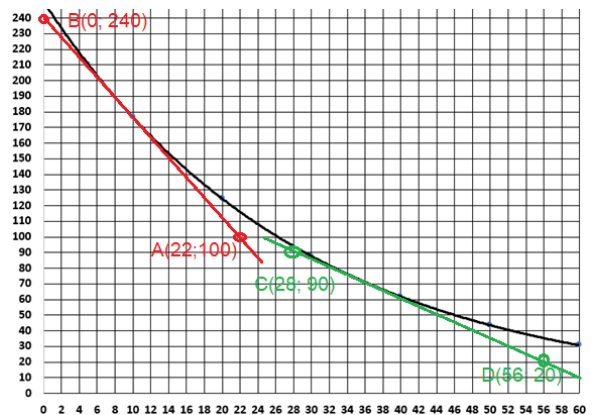
Ordre de la réaction de décomposition de N_2O_5 : Dans le cas présent on a $v = 0,035 \times [N_2O_5]$

On a donc une réaction qui suit d'ordre 1 ; la constante de vitesse est $k = 0,035 \text{ min}^{-1}$

3) Détermination de la vitesse volumique à une date précise

On désire déterminer les vitesses volumiques (notées V_1 et V_2) de disparition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 à $t_1 = 10 \text{ min}$ et à $t_2 = 40 \text{ min}$ en utilisant 3 méthodes

3.1. 1^{ère} méthode : A l'aide de la courbe $[N_2O_5] = f(t)$



Vitesse de disparition à la date $t_{10} = 10 \text{ min}$	Vitesse de disparition à la date $t_{40} = 40 \text{ min}$
La tangente à la courbe à l'instant $t_{10} = 10 \text{ min}$ passe par les points A(22 ; 100) et B (0 ; 240)	La tangente à la courbe à l'instant $t_2 = 40 \text{ min}$ passe par les points C(28 ; 90) et D (56 ; 20)
Pente de la tangente : $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{240 - 100}{0 - 22} = -6,36$	Pente de la tangente : $a = \frac{y_D - y_C}{x_D - x_C} = \frac{20 - 90}{56 - 28} = -2,5$
$V(10) = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}(10) = 6,36 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$V(40) = \frac{d[I_2]}{dt}(40) = 2,5 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

3.2. 2^{ème} méthode : A l'aide des valeurs du tableau

t (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[N_2O_5]$ (mmol.L ⁻¹)	250	210	176	125	89	62	43	31

$v_i = \frac{[N_2O_5]_{i+1} - [N_2O_5]_i}{t_{i+1} - t_i}$	
$V_{10} = \frac{[N_2O_5]_{t=20\text{min}} - [N_2O_5]_{t=10\text{min}}}{20 - 10} = \frac{125 - 176}{10}$ $V_{10} = -5,1 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$V_{40} = \frac{[N_2O_5]_{t=50\text{min}} - [N_2O_5]_{t=40\text{min}}}{50 - 40} = \frac{43 - 62}{10}$ $V_{40} = -1,9 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

3.3. 3^{ième} méthode : A l'aide de l'équation de la courbe 2, déterminer les deux vitesses V_1 et V_2

$V = 8,77 \times e^{-0,035t}$	
$v_{10} = 8,77 \times e^{-0,035 \times 10} = 6,2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$v_{40} = 8,77 \times e^{-0,035 \times 40} = 2,16 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

4) Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la concentration initiale a été divisée par deux. On peut le lire directement sur le graphique ou le déterminer par le calcul

Graphiquement, on trouve un temps de demi réaction de **20 min**

On veut déterminer le temps t pour lequel : $[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_{t_0}}{2} = \frac{250,5}{2} = 125,25$

$[N_2O_5] = 250,5 \times e^{-0,035t}$ $125,25 = 250,5 \times e^{-0,035t}$ $\frac{125,25}{250,5} = e^{-0,035t}$	$0,5 = e^{-0,035t}$ $\ln(0,5) = \ln(e^{-0,035t})$ $-0,69 = -0,035t \Leftrightarrow t = \frac{0,69}{0,035} = 19,7 \text{ min}$
--	---

Exercice 5

(1) Temps de demi-réaction : Le temps de demi-réaction d'un système est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.

Le réactif limitant est l'ion permanganate MnO_4^- . Sa concentration initiale est 2 mmol.L^{-1} . Le temps de demi-réaction correspond au moment où la concentration en ions permanganate MnO_4^- a été divisée par deux, donc ici lorsqu'elle atteint 1 mmol.L^{-1} . Cela correspond à un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ proche de 70s

(2) Réaction d'ordre 1 : Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à un réactif, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif

Dans le cas présent, le temps de demi-réaction est de 20 min indépendamment de la concentration : la réaction est donc bien d'ordre 1

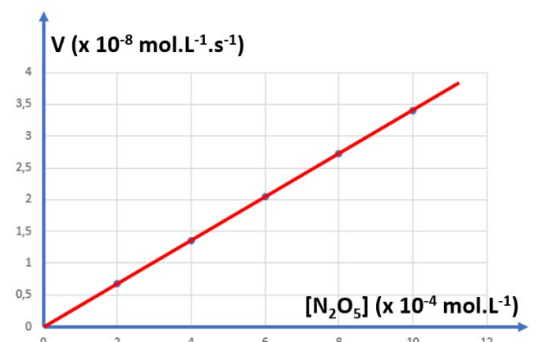
Exercice 6

$[N_2O_5] (x 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
$V (x 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

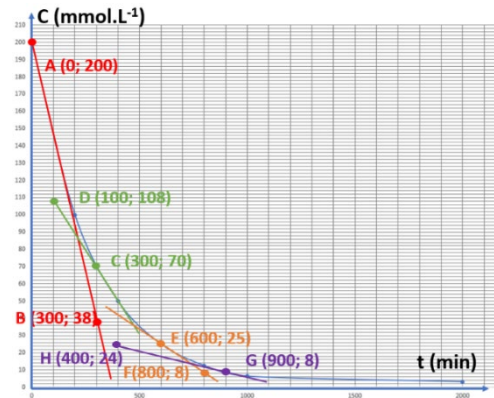
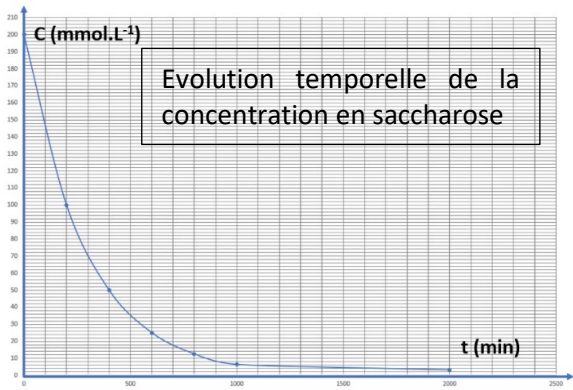
X 0,34

La réaction est d'ordre 1 par rapport au pentaoxyde de diazote car la vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote est proportionnelle à sa concentration. On a $v = 0,34 \times [N_2O_5]$

De plus si on trace la courbe représentant les variations de la vitesse de disparition du pentaoxyde en fonction de sa concentration, on obtient une droite qui passe par l'origine : les deux grandeurs sont donc proportionnelles



Exercice 7



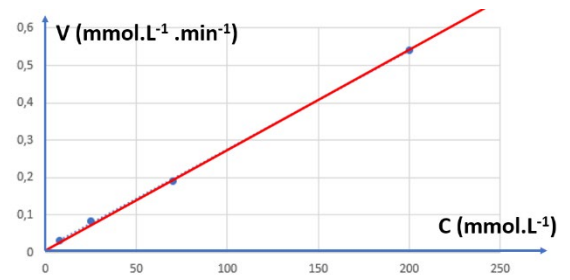
A t = 0 min	A t = 300 min	A t = 600 min	A t = 900 min
La tangente à la courbe passe par les 2 points :			
A (0 min ; 200 mmol.L ⁻¹) B (300 min ; 38 mmol.L ⁻¹)	C (300 min ; 70 mmol.L ⁻¹) D (100 min ; 108 mmol.L ⁻¹)	E (600 min ; 25 mmol.L ⁻¹) F (800 min ; 8 mmol.L ⁻¹)	G (900 min ; 8 mmol.L ⁻¹) H (400 min ; 24 mmol.L ⁻¹)
Pente de la tangente			
$a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$ $a = \frac{38 - 200}{300 - 0} = -0,54$	$a = \frac{y_C - y_D}{x_C - x_D}$ $a = \frac{70 - 108}{300 - 100} = -0,19$	$a = \frac{y_F - y_E}{x_F - x_E}$ $a = \frac{8 - 25}{800 - 600} = -0,085$	$a = \frac{y_G - y_H}{x_G - x_H}$ $a = \frac{8 - 24}{900 - 400} = -0,032$
Vitesse de disparition du saccharose (mmol.L⁻¹ min⁻¹)			
0,54	0,19	0,085	0,032

t (min)	0	300	600	900
C (mmol.L ⁻¹)	200	70	25	8
V (mmol.L ⁻¹ min ⁻¹)	0,54	0,19	0,085	0,032

X 2,7.10⁻³

La réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose car **la vitesse de disparition du saccharose est proportionnelle à sa concentration**. On a $v = 2,94 \times [N_2O_5]$

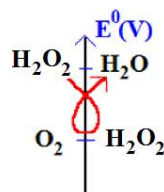
On constate que le graphe $v_i = f(C_i)$ est une droite passant par l'origine, **donc la vitesse volumique de disparition du saccharose est proportionnelle à sa concentration au cours du temps**. La réaction suit donc une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au saccharose



Exercice 8

(1) Equation de la réaction

réduction	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2 H_2O$
oxydation	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$
BILAN	$2 H_2O_2 = 2H_2O + O_2$



(2) Le platine est un catalyseur pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène

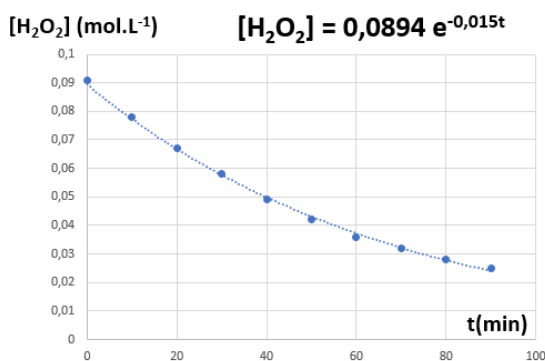
2.1. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur accélère une réaction chimique et n'entre pas dans le bilan de la réaction (équation de réaction). Il est régénéré en fin de réaction

2.2. Catalyse hétérogène par le platine

Le platine est un solide alors que le reste des réactifs est sous forme liquide. Catalyseur et réactifs ne sont pas dans le même état physique : **la catalyse est hétérogène.**

2.3. La décomposition du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente. Même catalysée, il faut attendre suffisamment pour que la concentration en H_2O_2 soit suffisamment faible pour que les lentilles puissent être mises sur les yeux.

(3) Etude cinétique de la transformation à température ambiante

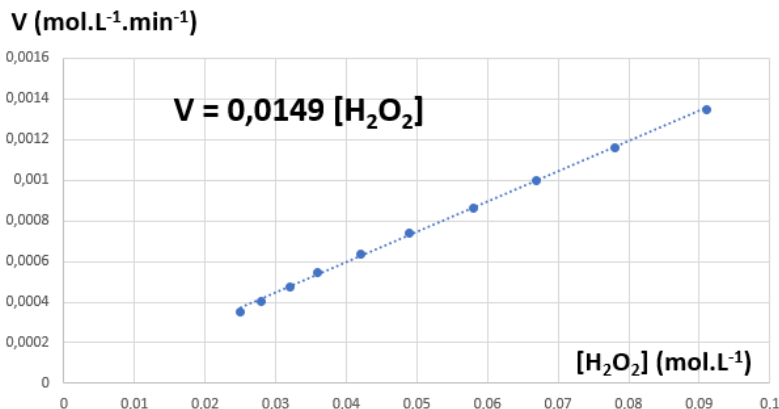
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,090 \times e^{-0,015t}$$

Vitesse de disparition de l'eau oxygénée : $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0,090 \times (-0,015) \times e^{-0,015t} = -1,35 \cdot 10^{-3} \times e^{-0,015t}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 1,35 \cdot 10^{-3} \times e^{-0,015t}$$

$$\boxed{V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,35 \cdot 10^{-3} \times e^{-0,015t}}$$



La réaction de décomposition de l'eau oxygénée suit une loi de vitesse d'ordre 1 car la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration :

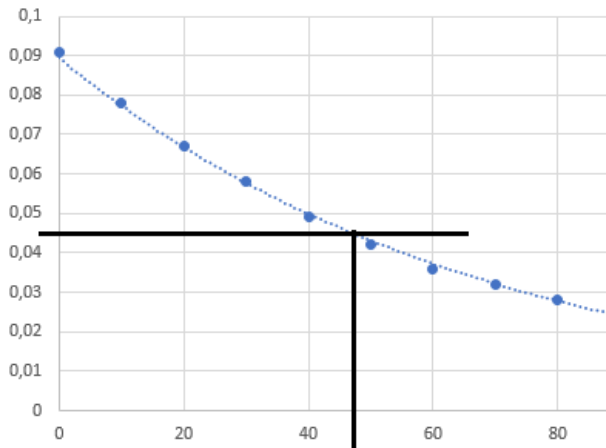
$$\text{on a } V_{\text{H}_2\text{O}_2} = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,0149 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Constante de vitesse : $K = 0,0149 \text{ min}^{-1}$

Equation différentielle

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0,015[\text{H}_2\text{O}_2] \rightarrow -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0,015[\text{H}_2\text{O}_2] \rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + 0,015[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$$



Temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la concentration initiale a été divisée par deux. On peut le lire directement sur le graphique ou le déterminer par le calcul

On veut déterminer le temps t pour lequel :

$$[H_2O_2] = \frac{[H_2O_2]_{t_0}}{2} = \frac{0,09}{2} = 0,045$$

$$[H_2O_2] = 0,090 \times e^{-0,015t}$$

$$0,045 = 0,090 \times e^{-0,015t}$$

$$\frac{0,045}{0,090} = e^{-0,015t}$$

$$0,5 = e^{-0,015t}$$

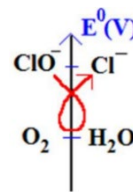
$$\ln(0,5) = \ln(e^{-0,015t})$$

$$-0,69 = -0,015t \Leftrightarrow t = \frac{0,69}{0,015} = 46 \text{ min}$$

Exercice 9

(1) Réaction de décomposition de l'ion hypochlorite

Réduction	$ClO^- + 2 H^+ + 2 e^- = Cl^- + H_2O$	X2
Oxydation	$2 H_2O = O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	
BILAN	$2 ClO^- = 2 Cl^- + H_2O$	
	$ClO^- = Cl^- + \frac{1}{2} H_2O$	



La règle du gamma est applicable : la réaction entre l'ion hypochlorite et l'eau est possible.

(2) Etude cinétique de la réaction de décomposition

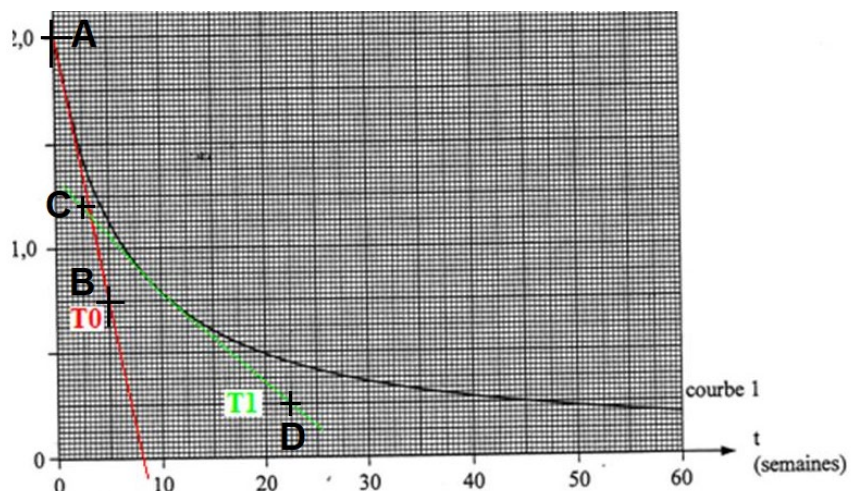
Expression de la vitesse V de disparition de l'ion hypochlorite en fonction de $[ClO^-]$

$$V(t) = -\frac{d[ClO^-]}{dt}(t) \text{ ou plus simplement}$$

$$V = -\frac{d[ClO^-]}{dt}$$

Valeur de cette vitesse à chacune des dates $t = 0$ semaine et $t = 10$ semaines

On détermine pour cela les coefficients directeurs des tangentes à la courbe $[ClO^-] = f(t)$ aux points considérés.



A t = 0 semaine	A t = 300 min
La tangente à la courbe passe par les 2 points :	
A (0 semaine ; 2 mol.L ⁻¹) B (5 semaines ; 0,75 mol.L ⁻¹)	C (2,5 semaine ; 1,2 mol.L ⁻¹) D (22,5 semaines ; 0,25 mol.L ⁻¹)
Pente de la tangente	
$a_0 = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{0,75 - 2}{5 - 0} = \frac{-1,25}{5} = -0,25$	$a_{10} = \frac{y_D - y_C}{x_D - x_C} = \frac{0,25 - 1,2}{22,5 - 2,5} = \frac{-0,95}{20} = -0,048$
Vitesse de disparition du saccharose (mmol.L⁻¹ min⁻¹)	
V(t0) = 0,25 mol.L⁻¹.semaine⁻¹	V(t10) = 0,0485 mol.L⁻¹.semaine⁻¹

Evolution de la valeur de la vitesse v au cours du temps ?

On remarque que V diminue au cours du temps. Il y a de moins en moins de réactifs, donc de moins en moins de chances qu'ils puissent réagir.

Réaction d'ordre 2

Soit une réaction chimique du type « $R \rightarrow P_1 + P_2$ » au cours de laquelle un réactif R se transforme en produits P₁ et P₂

On dit qu'une réaction suit une loi de vitesse d'ordre n lorsque la vitesse de disparition du réactif R est proportionnelle à sa concentration à la puissance n : $v_R = k \times [R]^n$

Donc ici la réaction est d'ordre 2 si on a $V = k \times [ClO^-]^2 \rightarrow k = \frac{V}{[ClO^-]^2}$

t	[ClO ⁻]	[ClO ⁻] ²	v	K
6,5	1	1	0,076	0,076
19,5	0,5	0,25	0,019	0,076

L'hypothèse de l'ordre 2 est bien vérifiée pour les deux valeurs données.