

Cénétique I

3 Déterminer des facteurs cinétiques

1. Lors de l'expérience A, la quantité de diiode I_2 formé diminue au cours du temps. Pendant 60 s, les quantités produites sont moins importantes : plus la concentration des réactifs diminue, moins on forme de produits, donc plus l'évolution du système est lente. Le raisonnement est identique pour l'expérience B.

2. Les deux expériences A et B partent des mêmes quantités initiales de réactifs. Lors de l'expérience B, il est produit plus de diiode I_2 à chaque intervalle de temps, donc l'évolution du système lors de l'expérience B est plus rapide. Or, l'expérience B est réalisée à une température supérieure à celle de A. On en conclut que la température augmente la rapidité d'évolution du système.

6 1. $t_f = 60$ min.

2. a. Méthode 1 : les ions argent Ag^+ sont limitants et leur quantité initiale est égale à $0,080 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Pour une concentration égale à $0,040 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $t_{1/2} = 10$ min.

Méthode 2 : la quantité finale d'ions fer (II) Fe^{2+} est égale à $0,040 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Le temps de demi-réaction correspond au moment où la quantité d'ions fer (II) Fe^{2+} atteint la moitié de sa quantité maximale, soit $0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Donc : $t_{1/2} = 10$ min.

2. b. $t_f = 6 \times t_{1/2}$. La réaction est achevée.

7 Exploiter un temps de demi-réaction

Le réactif limitant est l'ion permanganate MnO_4^- (aq) Sa concentration initiale est $2 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. 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 $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. Cela correspond à un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ compris dans l'intervalle [60 s ; 70 s]. La durée de la réaction est environ égale à trois fois le temps de demi-réaction.

8 À $t_1 = 0$ min : $v_{app}(I_2)(t_1) = 1,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 À $t_2 = 10$ min : $v_{app}(I_2)(t_2) = 0,2 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

La vitesse d'apparition diminue quand t augmente. Or, quand t augmente, la quantité des réactifs diminue. Donc la baisse de concentration des réactifs ralentit l'évolution du système.

9 Déterminer une vitesse de disparition

1. $2 N_2O_5 = 4 NO_2 + O_2$

2. À partir du tableau : la vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de la pente de la courbe au point considéré.

Calcul de la pente en $t_1 = 5$ min :

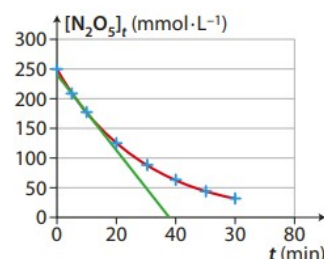
$$\frac{176 - 210}{10 - 5} = -6,8 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Donc $v_{disp}(N_2O_5)(t_1) = 6,8 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Graphiquement : on trace la courbe $[N_2O_5]_t = f(t)$ et on calcule la pente de la tangente au point $t_1 = 5$ min qui vaut environ :

$$\frac{250 - 0}{0 - 35} = -7,1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

donc $v_{disp}(N_2O_5)(t_1) = 7,1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.



3. Les écarts proviennent de la manière de calculer la pente. Dans le premier cas, on utilise deux points expérimentaux, dans l'autre cas on trace une tangente au point $t = 5$ min. La deuxième méthode est généralement plus précise.

14 À chacun son rythme

Modélisation d'une courbe

1. On utilise la loi de Beer Lambert : $A = \varepsilon \times \ell \times C$ pour déterminer $[I_2]_t$.

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178
$[I_2]_t$ (mmol · L ⁻¹)	0	0,293	0,563	0,790	0,990

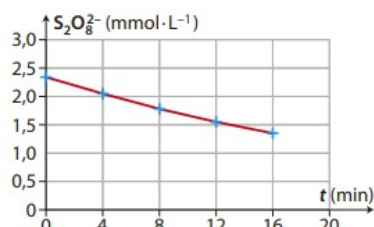
2. D'après l'équation bilan, quand une molécule de $S_2O_8^{2-}$ disparaît, une molécule de I_2 apparaît.

$$\text{Donc } [S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t.$$

3.

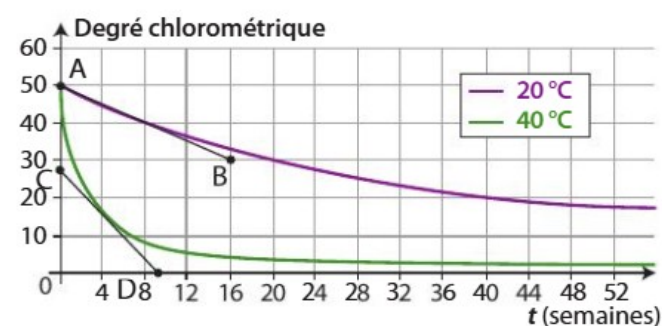
t (min)	0	4	8	12	16
$[I_2]_t$ (mmol · L ⁻¹)	0	0,293	0,563	0,790	0,990
$[S_2O_8^{2-}]_t$ (mmol · L ⁻¹)	2,34	2,05	1,78	1,55	1,35

4.



5. Les points expérimentaux suivent le modèle mathématique exponentiel avec $k = 0,034 \text{ min}^{-1}$.

15 1. a. On trace la tangente à chaque courbe au point $t = 4$ semaines.



Pour la courbe à 20 °C, la pente calculée graphiquement grâce au segment AB :

$$-\frac{30 - 48}{16 - 0} = -1,1 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}.$$

Donc $v_{\text{disp}}(ClO^-) = 1,1 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}$.

Pour la courbe à 40 °C, la pente calculée graphiquement grâce au segment CD :

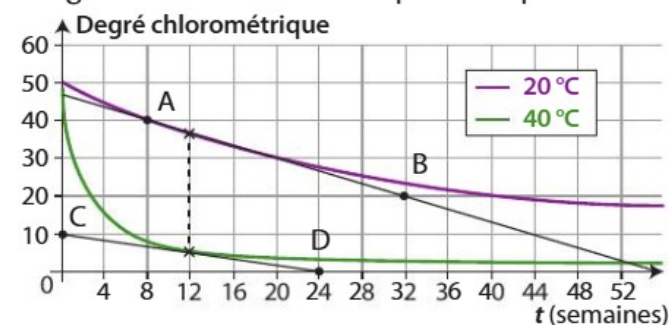
$$-\frac{0 - 25}{10 - 0} = -2,5 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}.$$

Donc $v_{\text{disp}}(ClO^-) = 2,5 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}$.

b. On constate donc que quand la température augmente, la vitesse de disparition augmente considérablement. C'est le facteur cinétique « température » qui est donc mis ici en évidence.

c. La recommandation « à conserver au frais » est donc justifiée pour limiter la vitesse de disparition des ions hypochlorite.

2. a. Comme à la question 1. a., on détermine la vitesse de disparition par mesure de la pente de la tangente en $t = 12$ semaines pour chaque courbe.



Pour la courbe à 20 °C, la pente calculée graphiquement grâce au segment AB :

$$-\frac{20 - 40}{32 - 8} = -0,8 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}.$$

Donc $v_{\text{disp}}(ClO^-) = 0,8 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}$.

Pour la courbe à 40 °C, la pente calculée graphiquement grâce au segment CD :

$$-\frac{0 - 10}{24 - 0} = -0,4 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}.$$

Donc $v_{\text{disp}}(ClO^-) = 0,4 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}$.

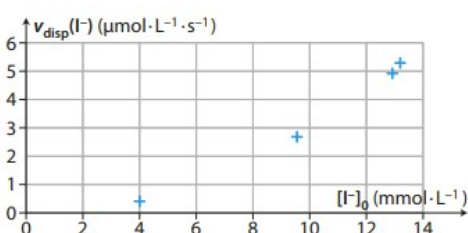
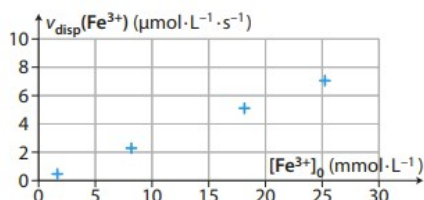
2. b. On constate que pour chaque courbe, la vitesse de disparition diminue avec le temps. Or la concentration en ions hypochlorite diminue également avec le temps. On en conclut que la vitesse de disparition diminue avec la concentration en réactif.

3. La lumière doit être un catalyseur qui accélère la vitesse de disparition des ions hypochlorite.

16 Oxydation des ions iodure

On trace pour chaque série de mesures la courbe donnant la vitesse de disparition en fonction de la concentration du réactif introduit en quantité variable.

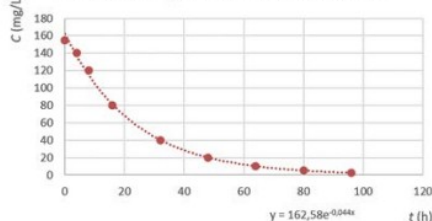
Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif, la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration de ce réactif. Il suffit donc de déterminer laquelle des deux courbes est une droite.



On conclut donc que la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport aux ions fer (III) Fe^{3+} (aq).

21 Administration d'un médicament

1. Evolution temporelle de la concentration



2. En modélisant, par une exponentielle $C = C_0 \times \exp(-k \times t)$, l'évolution de cette concentration, on trouve une ordonnée à l'origine égale à $C_0 = 163 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. $V_D = \frac{m_0}{C_0} = \frac{2,0}{0,163} = 12 \text{ L}$.

Le volume est faible, ce qui signifie que le médicament est peu absorbé par les tissus. Si on définit la biodisponibilité comme étant la fraction de la dose de médicament administré qui atteint la circulation sanguine, et dans la mesure où le médicament est peu absorbé par les tissus, on peut dire que la biodisponibilité semble faible pour ce médicament.

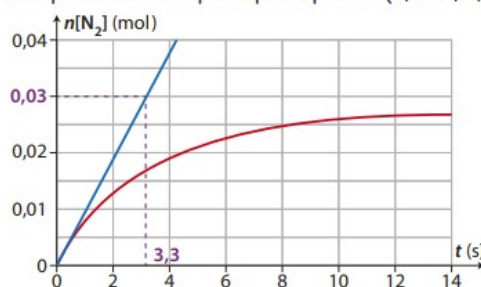
24 Vitesse d'une réaction

1.a. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique. Au cours de la transformation, il est consommé puis régénéré totalement. Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

b. « ...métaux nobles tels que le Pt qui accélèrent notamment la réaction de réduction des oxydes d'azote... »
« ...les métaux nobles, bien que non consommés, ... »

2. Le diazote étant un gaz, on peut utiliser comme capteur un pressiomètre.

3. La vitesse peut être déterminée graphiquement : c'est la pente de la tangente à la courbe donnant l'évolution de $n_{\text{N}_2}(t)$. On trace la tangente au point $t = 0$. Elle passe par le point A(3,33 s ; 0,03 mol).



La vitesse instantanée d'apparition du diazote est égale à :

$$v(0) = \frac{0,03 - 0}{3,33 - 0} = 0,009 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Remarque : la vitesse s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ et non en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ car les données sont exprimées en mol et non en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. D'après l'énoncé, $5 \times 10^4 \text{ L}$ de gaz sortent en moyenne du pot d'échappement par heure, soit approximativement $14 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Le volume molaire étant égal à $30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, cela représente une quantité de gaz de $\frac{14}{30} = 0,47 \text{ mol}$ par seconde.

La moitié du gaz est du monoxyde d'azote soit une quantité d'environ $0,23 \text{ mol}$ par seconde.

La vitesse de production de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ par le pot d'échappement est donc approximativement de $0,23 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Or la question 3.b. nous a montré que la vitesse d'apparition de diazote $\text{N}_2(\text{g})$ est égale approximativement à $0,009 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. D'après l'équation de réaction, quand une mole de diazote $\text{N}_2(\text{g})$ est formée, deux moles de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ sont consommées. Donc la vitesse de disparition du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ est environ égale à $0,009 \times 2 = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

On constate donc que la vitesse de production de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ par le pot d'échappement est $\frac{0,23}{0,018} = 12,7$,

soit environ 13 fois plus grande que la vitesse de disparition du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ par la réaction proposée. On ne peut donc pas remplacer le pot catalytique par cette réaction.