

Exercices d'application

5 minutes chrono !

1. Mots manquants

- durée d'une transformation chimique
- temps de demi-réaction
- facteurs cinétiques
- élevée
- catalyseur

2. QCM

- Du chlorométhane CH_3Cl .
- $t_d = 1,4$ min
- 0,4 min
- Hétérogène.

Compétences exigibles

3. Les deux premiers dépôts correspondent aux deux réactifs. La représentation de la plaque montre que seul le *para*aminophénol est visible après révélation. L'intensité de la tache correspondante diminue au cours du temps.

On peut définir la durée de la transformation comme étant la durée nécessaire pour que, dans les mêmes conditions de dépôt, cette tache ne soit plus visible, ce qui correspond au dépôt 5 et donc à une durée de 15 min.

(Une seconde tache apparaît au cours de la réaction, son intensité augmente. On en déduit qu'il s'agit du produit, le paracétamol).

4. La réaction libère du diazote gazeux qui gonfle l'airbag.

La réaction doit donc être très rapide pour que le passager soit protégé du choc.

5. a. Notons RCl le 2-chloro-2-méthylpropane et ROH le 2-méthylpropan-1-ol.

Le tableau d'évolution de la réaction est :

	Avancement	$\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$				
EI	0	$n_0 = 2 \text{ mol}$	excès	0	0	0
en cours	x	$n_0 - x$	excès	x	x	x

L'avancement maximal x_{max} est égal à n_0 .

La durée de la transformation t_d correspond à la date où l'avancement vaut $0,9x_{\text{max}}$ donc $0,9n_0$.

À cette date, la quantité de RCl restante est $n_0 - 0,9n_0 = 0,1n_0 = 0,2 \text{ mol}$.

Pour mesurer t_d , on lit sur le graphique, pour chaque courbe, l'abscisse des points d'ordonnée 0,2 mol. On obtient :

Courbe	Propanone	Eau	t_d
rouge	50 %	50 %	4,5 min
bleue	25 %	75 %	3,4 min
verte	0	100	2,4 min

b. t_d dépend de la nature du solvant qui constitue donc un facteur cinétique.

**Sirius T^{erm} S -Chapitre 13. Temps et évolution chimique.
Cinétique et catalyse.**

6. En $t_{1/2} x = \frac{x_{\max}}{2}$. Or $x_{\max} = 2$ mol donc en $t_{1/2} x = 1$ mol.

Rouge : 1,4 min ; Bleu : 1,1 min ; vert : 0,7 min.

7. a. Homogène.
b. Hétérogène.
c. Homogène.
d. Enzymatique.
e. Hétérogène.

Compétences générales

8. Lors de cette expérience, on voit la couleur de la solution évoluer sur plusieurs minutes. Le suivi cinétique est donc réalisable par un spectrophotomètre : la réaction est lente. D'autre part, on constate une évolution des couleurs qui semble périodique dans le temps. Cette transformation est souvent qualifiée de transformation oscillante.

9. a. On peut choisir $x_d = 0,375$.
b. Bleu $t_d = 14$ min, rouge $t_d = 22$ min.
c. Plus la température θ est élevée, plus t_d est faible : donc la courbe bleue correspond à $\theta = 30^\circ\text{C}$ et la rouge à $\theta = 20^\circ\text{C}$.

10. a. Pour étudier l'influence de la concentration initiale c_1 en ion éthanolate, Félix doit la modifier sans modifier la concentration initiale c_2 en iodométhane. Il peut par exemple modifier le volume V_1 de l'échantillon de solution (S_1) d'ion éthanolate, mais conserver le volume V_2 de l'échantillon de l'autre solution (S_2) ainsi que le volume total V_{tot} en adaptant le volume V_e d'éthanol versé. ([l'éthanol joue, ici, le rôle de solvant](#))

Il peut choisir, par exemple, de réaliser les expériences 2 ou 3 (ou les deux) décrites dans le tableau ci-dessous.

Expérience	V_1	V_2	V_e	V_{tot}	$c_1 = c \frac{V_1}{V_{\text{tot}}}$	$c_2 = c \frac{V_2}{V_{\text{tot}}}$
1	10 mL	10 mL	20 mL	40 mL	$0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
2	5,0 mL	10 mL	25 mL	40 mL	$0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
3	20 mL	10 mL	10 mL	40 mL	$1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'expérience 1 correspond à l'expérience décrite dans l'énoncé.

- b. Il suffit d'échanger le rôle des solutions (S_1) et (S_2).

Exercices de méthode

11. Exercice résolu.

12. a. Les conditions initiales diffèrent par la concentration initiale en éthène qui est le paramètre étudié.

b. L'éthène est peu soluble dans l'eau donc même si augmenter sa concentration permet de diminuer la durée de la transformation, l'industriel sera limité par cette faible solubilité.

c. Il faut réaliser la réaction avec une concentration initiale en dioxygène dissous différentes, toutes autres choses égales par ailleurs. La concentration en dioxygène aqueux est proportionnelle à la pression de l'air qui surmonte la solution ; pour la modifier, il faut donc modifier la pression. On peut par exemple choisir les conditions de l'expérience 3 du tableau ci-dessous.

d. Il faut de nouveau répéter l'expérience en ne modifiant qu'un paramètre (expériences 5 et 6).

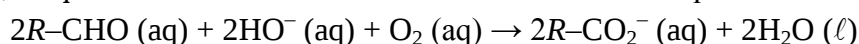
e. Il faut une expérience témoin (ici l'expérience 1), puis une expérience par paramètre à tester (pour chaque expérience, on ne fait varier qu'un seul paramètre par rapport à l'expérience témoin). Il faut donc $k + 1$ expériences.

Expérience	1	2	3	4	5
Pression	10 bar	10 bar	5 bar	10 bar	10 bar
Concentration initiale en éthène	1,0 mmol·L ⁻¹	0,1 mmol·L ⁻¹	1,0 mmol·L ⁻¹	1,0 mmol·L ⁻¹	1,0 mmol·L ⁻¹
Concentration en chlorure de palladium	2,0 mmol·L ⁻¹	2,0 mmol·L ⁻¹	2,0 mmol·L ⁻¹	5,0 mmol·L ⁻¹	2,0 mmol·L ⁻¹
Température	40°C	40°C	40°C	40°C	30°C
Paramètre étudié		concentration initiale en éthène	concentration initiale en O ₂	concentration en chlorure de palladium	température

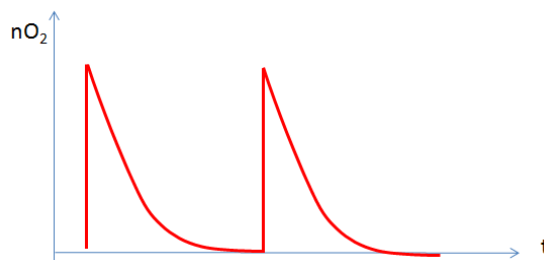
13. a. La dissolution du dioxygène dans l'eau, obtenue par agitation, colore la solution en bleu. Lorsqu'on agite, l'apparition de la couleur bleue est immédiate. La dissolution est donc très rapide.

b. Tant que la solution est bleue, il reste du dioxygène en solution. La disparition de la couleur est lente (on l'observe à l'œil), donc cette réaction est lente. Il faut 20 s pour observer la disparition de la couleur, durée que l'on peut définir comme étant la durée de la transformation.

c. Noter qu'au début de la vidéo, la solution est incolore, la quantité de dioxygène aqueux est donc nulle. Après une agitation, la solution est bleue, donc la quantité de dioxygène aqueux prend une valeur non nulle. On observe ensuite la disparition de la couleur bleue, donc celle du dioxygène, ce qui traduit sa consommation selon la réaction d'équation :



Par conséquent, la concentration en dioxygène aqueux est décroissante et tend vers zéro. Le phénomène est répétitif : à chaque agitation, du dioxygène se dissout rapidement, il est ensuite lentement consommé.



d. L'équation de la réaction montre qu'une mole de dioxygène est consommée lorsque 2 moles de glucose le sont. On dispose de 1 mol de glucose. Pour le consommer entièrement, il faut 0,5 mol de dioxygène. Or initialement, la quantité de O_2 est $n_0 = 2 \text{ mmol} < 0,5 \text{ mol}$. Le dioxygène est donc le réactif limitant. À chaque agitation, on introduit une quantité n_a de dioxygène. On peut réaliser cette opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dioxygène disponible, soit :

$$\frac{n_0}{n_a} = \frac{2}{0,15} = 13,3$$

On peut donc le faire 14 fois (la dernière agitation dissoudra une quantité de dioxygène inférieure à 0,15 mmol).

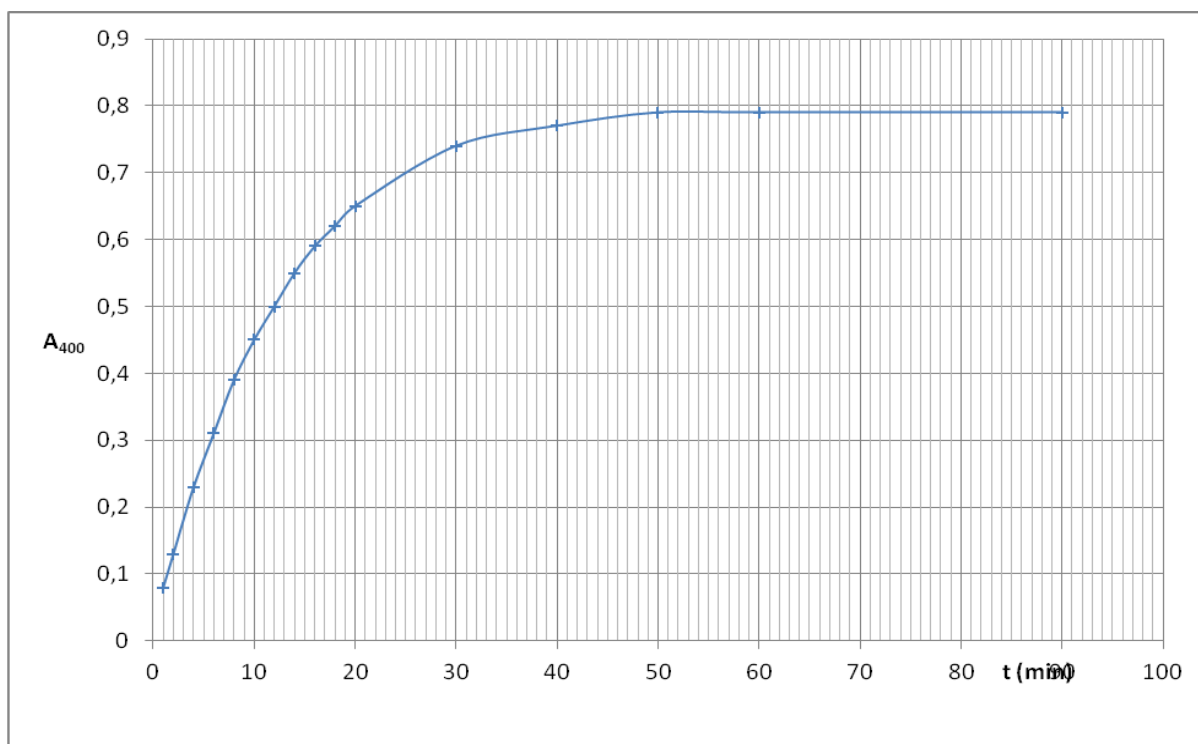
Exercices d'entraînement

14. a. Le tableau d'évolution de la réaction est :

	$2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$			
EI	excès	n_0	0	0
en cours	excès	$n_0 - x$	x	$2x$

L'avancement de la réaction est égal à la quantité x de diiode formée. La seule espèce colorée est le diiode. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance mesurée est donc proportionnelle à la concentration $\frac{x}{V}$ en diiode et donc également à l'avancement x de la réaction puisque le volume V est constant. L'avancement maximal de la réaction est n_0 . Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement sera égale à $\frac{n_0}{2}$, ce qui correspondra à une valeur d'absorbance égale à la moitié de sa valeur maximale, qui est également sa valeur finale.

Sur le graphe $A(t)$ tracé ci-dessous on mesure $A_{\max} = 0,8$ et $t_{1/2} = 8$ min pour $A = 0,4$.



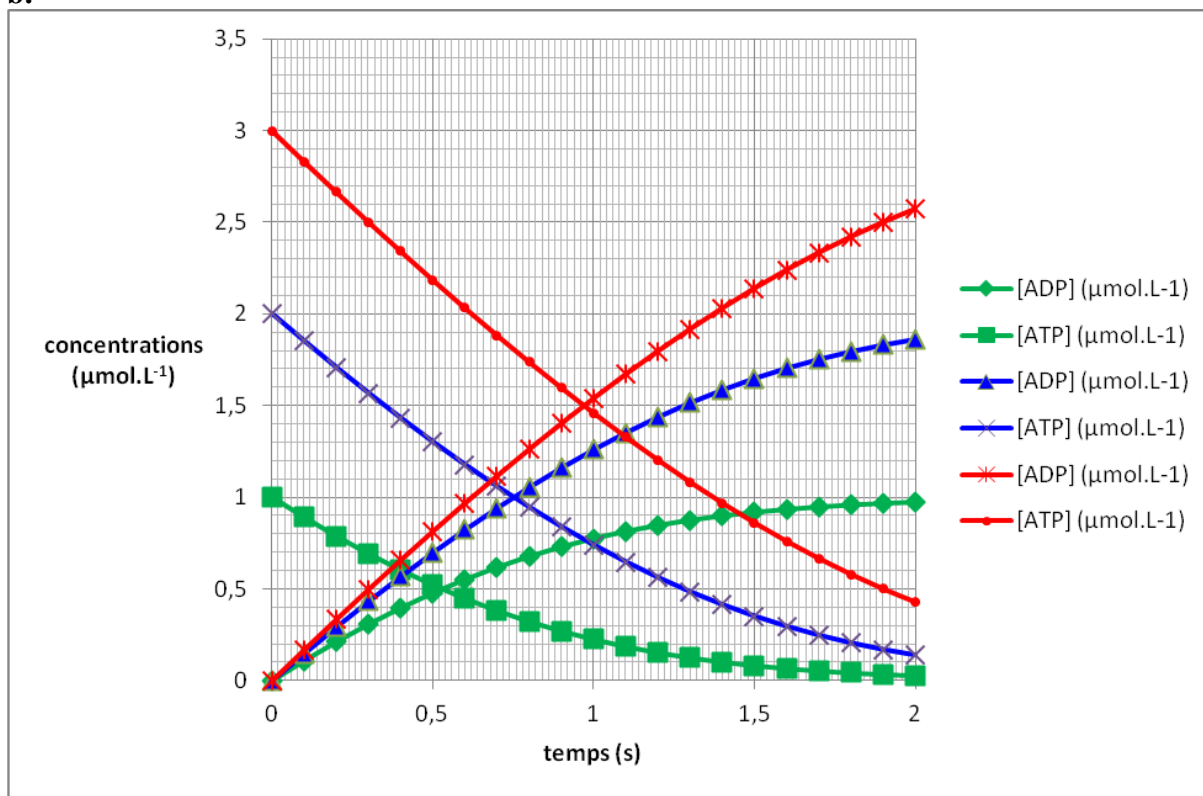
b. Pour réduire $t_{1/2}$, on peut augmenter la température. On peut également modifier les concentrations initiales en réactif mais on ne peut prévoir l'effet de ces modifications sur $t_{1/2}$.

15. a. À $t = 15$ h, Les pics mettent en évidence la présence des produits B et C recherchés mais également celle du réactif A qui n'a pas été consommé. Thomas décide de rajouter le second réactif (BAIB) pour consommer tout le réactif A restant. À $t = 18$ h, il n'y a plus de A, la réaction est donc terminée.

b. La molécule donc le temps de rétention est 2,4 min est présente à tout instant de la transformation : il peut s'agit du catalyseur TEMPO, qui est consommé mais régénéré.

16. a. Les données du tableau permettent de calculer à chaque instant la concentration en ATP restante : $[ATP] = [ATP]_0 - [ADP]$ où $[ATP]_0$ est la concentration initiale en ATP.

b.



Pour cette réaction, le temps de demi-réaction est la durée nécessaire à la consommation de la moitié de l'ATP. Expérience 1 : 0,5 s ; expérience 2 : 0,75 s ; expérience 3 : 0,95 s.

c. La concentration initiale en ATP est un facteur cinétique : plus elle est grande, plus le temps de demi-réaction est grand.

17. a. Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal, ce qui correspond ici à la date où la concentration en S est égale à la moitié de sa concentration initiale.

Concentration initiale en enzyme	$2c$	c	$0,5c$
$t_{1/2}$ (s)	0,15	0,3	0,6

b. Plus la concentration initiale en enzyme est importante, plus le temps de demi-réaction est court.

c. Le rôle catalytique de l'enzyme est interprété par la formation d'une espèce intermédiaire appelée complexe enzyme-substrat qui s'établit par formation de liaisons faibles entre le substrat (ici le saccharose) et l'enzyme. La réaction est d'autant plus rapide que de nombreuses molécules d'enzyme sont présentes pour accueillir les molécules de substrat.

Exemples de liens Internet :

http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072507470/student_view0/chapter25/animation_enzyme_action_and_the_hydrolysis_of_sucrose.html,
http://chimie.scola.ac-paris.fr/sitedechimie/chi_orga/bioorga/enzymes.htm

18. a. Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal, ce qui correspond ici à la date où la concentration en H_2O_2 est égale à la moitié de sa concentration initiale.

Courbe	a	b	c	d(e)
$t_{1/2}$ (s)	30	20	30	20

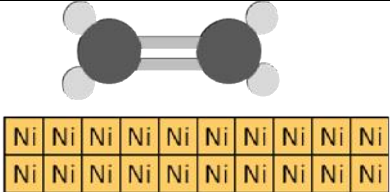
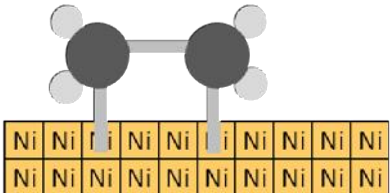
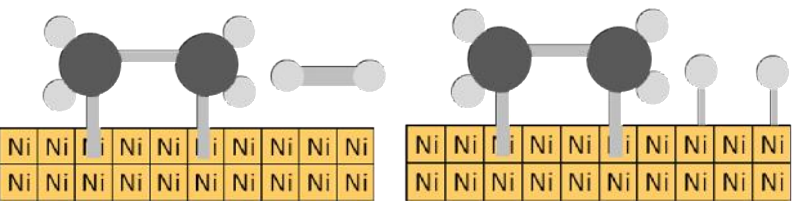
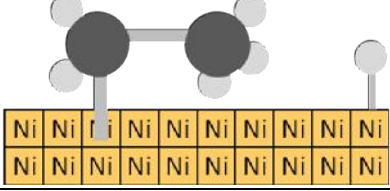
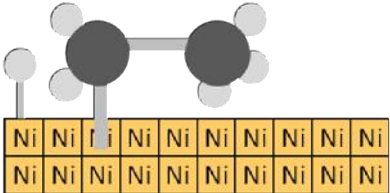
b. Pour attribuer les courbes aux expériences, on tient compte des concentrations initiales en H_2O_2 que l'on retrouve sur le graphique et de la température. Plus la température est élevée, plus le temps de demi-réaction est faible (la température est un facteur cinétique).

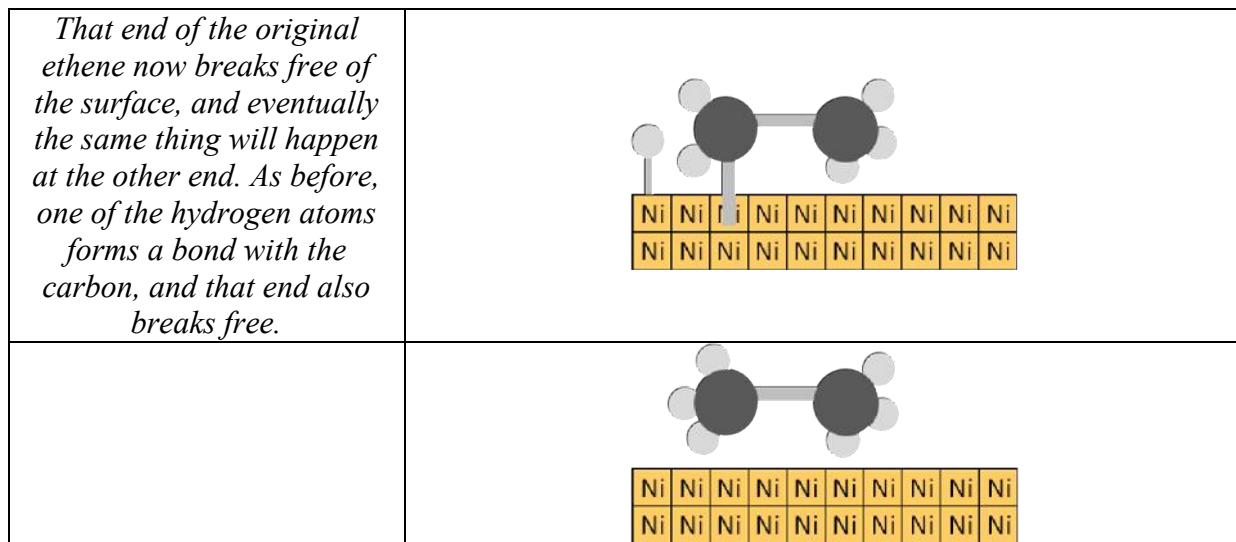
D'où :

Courbe	a	b	c	d(e)
Expérience	2	4	1	3

c. Pour deux concentrations initiales différentes et deux températures identiques (expériences 1 et 2 ou 3 et 4), le temps de demi-réaction est le même. La concentration initiale en H_2O_2 n'a donc pas d'influence sur le temps de demi-réaction.

19.

	
<i>Ethene molecules are adsorbed on the surface of the nickel. The double bond between the carbon atoms breaks and the electrons are used to bond it to the nickel surface.</i>	
<i>Hydrogen molecules are also adsorbed on to the surface of the nickel. When this happens, the hydrogen molecules are broken into atoms.</i>	
<i>These can move around on the surface of the nickel.</i>	
<i>If a hydrogen atom diffuses close to one of the bonded carbons, the bond between the carbon and the nickel is replaced by one between the carbon and hydrogen.</i>	



20. Deux grandeurs sont proportionnelles si leur quotient est constant. Deux grandeurs sont inversement proportionnelles si leur produit est constant.

Pour la réaction 1

$$\frac{52}{0,40} = 130$$

$$\frac{103}{0,80} = 128,8$$

$$\frac{155}{1,2} = 129$$

On peut considérer que ce quotient est constant, donc $t_{1/2}$ est proportionnel à c_0 .

La dernière valeur $t_{1/2}$ du tableau (en s) doit vérifier $\frac{t_{1/2}}{0,2} = 129$; d'où $t_{1/2} = 26$ s.

Pour la réaction 2

$$10 \times 8,4 = 84$$

$$20 \times 4,2 = 84$$

$$50 \times 1,7 = 85$$

On peut considérer que ce produit est constant, donc $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à c_0 .

La dernière valeur $t_{1/2}$ du tableau (en s) doit vérifier $t_{1/2} \times 0,2 = 84$ d'où $t_{1/2} = 420$ s.

21. a. Pour un patient de 70 kg, la quantité d'antibiotique dans le corps (en le supposant uniformément réparti) doit être de $70 \times 2 = 140$ mg.

S'il prend un comprimé de 400 mg (ce qui correspond à une concentration c_0), l'antibiotique n'est plus efficace lorsque sa concentration correspond à une masse de 140 mg d'antibiotique

réparti dans le corps, ce qui correspond à une concentration c vérifiant $\frac{c}{c_0} = \frac{140}{400} = 0,35$.

Sur le graphique, déterminons la durée t_d pour laquelle $\frac{c}{c_0} = 0,35$.

On lit 9,6 h, ce qui correspond à l'instant où le patient doit reprendre de l'antibiotique.

Le patient doit donc prendre un comprimé de 400 mg toutes les 9 à 10 h.

b. La lecture de t_d sur la courbe à 39°C conduit à $t_d = 7,5$ h. Cet intervalle de temps est plus court parce qu'à une température plus élevée, les réactions de dégradation de l'antibiotique par l'organisme sont plus rapides.

22. a. On observe qu'une solution d'ions permanganate est colorée, c'est la seule espèce qui le soit. On pourra donc suivre l'évolution de la concentration en ions MnO_4^- en mesurant l'absorbance de la solution.

Étude préliminaire

- Réaliser le spectre d'une solution de permanganate de potassium pour déterminer la longueur d'onde à laquelle seront effectuées les mesures. Cette mesure permet aussi de déterminer la concentration de la solution de MnO_4^- qui permettent d'obtenir une mesure d'absorbance convenable (autour d'une valeur de 1 par exemple) (il est possible que la concentration c_1 soit trop élevée).
- Évaluer la durée de la réaction en introduisant dans un tube à essai des volumes égaux des solutions S_1 et S_2 (ceci permet d'avoir une idée de la durée pendant laquelle il faudra faire les mesures d'absorbance).

Plan d'expérience (cf. exercice 12 page 275)

Expérience	1	2	3	4
Volume de S_1^* (mL)	2	1	1,5	0,5
Volume de S_2 (mL)	1	1	1	1
Volume d'eau (mL)	0	1	0,5	1,5

*éventuellement diluée si les mesures préliminaires ont montré qu'elle était trop concentrée.

Remarques

- Seules deux expériences (1 et 2) sont nécessaires si l'on veut effectuer une étude qualitative de l'influence de la concentration des ions permanganate ; pour une étude quantitative, il en faut davantage.
- Le volume total est toujours le même, le volume de S_2 versé également. Ainsi, seule la concentration initiale en ion permanganate varie d'une expérience à l'autre.
- La concentration de S_2 est très supérieure à celle de S_1 , quelles que soient les expériences, le réactif limitant sera toujours l'ion MnO_4^- .
- On suppose que la solution S_1 est suffisamment acidifiée pour fournir les ions H^+ nécessaires à la transformation.

Protocole

- Préparer le spectrophotomètre.
- Dans une cuve de spectrophotomètre introduire la solution de permanganate et l'eau comme indiqué dans le plan d'expérience.
- Ajouter l'acide oxalique. Boucher avec un parafilm, retourner la cuve pour homogénéiser puis la placer dans le spectrophotomètre et déclencher une mesure de l'absorbance à des intervalles de temps définis pendant la préparation.
- Tracer la courbe $A(t)$ et mesurer le temps $t_{1/2}$ pour lequel l'absorbance est égale à la moitié de l'absorbance initiale.
- Recommencer avec les autres expériences planifiées.

**Sirius T^{erm} S - Chapitre 13. Temps et évolution chimique.
Cinétique et catalyse.**

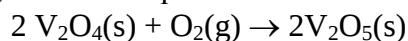
b. Matériel

- Spectrophotomètre + cuve.
- 3 pipettes graduées de 2 mL pour prélever les solutions et l'eau (ou 3 burettes).
- 1 propipette.
- Quelques petits béchers et tubes à essais.
- Du papier parafilm.

23. a. La température est un facteur cinétique. Plus elle est élevée, plus la durée de la transformation est courte. La synthèse industrielle n'est pas réalisée à température trop élevée parce que le coût énergétique est trop important et parce que, d'après le document, au-delà de 700 °C le rendement de la synthèse n'est pas suffisant.

b. Les réactifs sont gazeux et le catalyseur est solide, il est donc dans une phase différente des réactifs. Il s'agit de catalyse hétérogène.

c. L'équation de la première étape traduit la consommation d'une molécule de SO₂ et la formation d'une molécule de SO₃. La régénération du catalyseur doit s'accompagner de la consommation de O₂ qui figure dans l'équation de la réaction. On peut donc proposer :



L'équation de la réaction s'obtient en faisant deux fois la première étape et une fois la seconde

d. L'oxyde de vanadium est probablement moins coûteux que le platine.

Exercices de synthèse

24. Lorsque la réaction (1) se produit, elle produit du diiode qui devrait colorer la solution en bleu. Toutefois, le diiode produit est très rapidement consommé par la réaction (2) qui consomme également le thiosulfate introduit. Lorsque tout le thiosulfate a été consommé, le diiode formé par (1) colore la solution en bleu.

La durée de la réaction est donc définie comme l'instant où le diiode produit par (1) a permis la consommation totale de la quantité n_0 d'ions thiosulfate introduits.

D'après l'équation de la réaction (2), pour consommer tous les ions thiosulfate, il faut une quantité de I_2 égale à $\frac{n_0}{2}$.

Il est donc nécessaire que la quantité d'ions iodure introduite soit suffisante pour former cette quantité de diiode.

Or, la quantité maximale de diiode produite par la réaction (1) est égale à $\frac{c_1 V_1}{2}$.

Le protocole n'a donc de sens que si $\frac{c_1 V_1}{2} > \frac{n_0}{2}$, soit $n_0 < c_1 V_1$.

25. a. Une levure est un champignon unicellulaire.

b. Les levures sont observables au microscope optique (taille d'environ 10 μm).

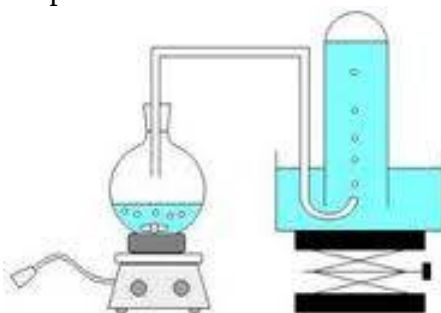
c. Le sucre est transformé en deux molécules : éthanol et dioxyde de carbone ; pour Pasteur, il se dédouble.

d. La levure produit une enzyme qui catalyse la réaction de dédoublement du sucre, ce qui correspond à l'hypothèse de Pasteur selon laquelle « la levure produit une matière telle que la pepsine qui agit sur le sucre ». Toutefois, elle ne disparaît pas aussitôt, elle est régénérée, mais sa quantité est tellement faible, qu'à l'époque de Pasteur on ne pouvait pas mettre en évidence sa présence.

e. Les fermentations utilisent des enzymes produites par des levures comme catalyseurs. Toutefois, seules les enzymes sont nécessaires, la présence des levures qui les produisent n'est pas nécessaire. La fermentation peut donc s'opérer sans phénomène physiologique.

f. Une démarche scientifique consiste en l'observation de processus, la proposition de modèles pour les expliquer et la validation de ces modèles par la réalisation d'expérience. C'est bien la démarche de Pasteur, qui propose plusieurs modèles pour justifier ce qu'il observe, et n'en réfute aucun a priori, tant que des expériences ne viennent les confirmer ou les invalider.

26. a. On peut recueillir le gaz par déplacement d'eau :



**Sirius T^{erm} S - Chapitre 13. Temps et évolution chimique.
Cinétique et catalyse.**

Un tube à essai gradué rempli d'eau est renversé sur une cuve remplie d'eau. Un tube soudé relie le ballon fermé dans laquelle la réaction a lieu et conduit le gaz formé dans le tube. Le gaz déplace l'eau qui descend dans la cuve. Si le tube est gradué en volume, le volume de dioxygène formé peut être mesuré.

b.

	avancement	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$		
état initial	0	$n_0 = c_0 V_0$	0	excès
en cours	x	$n_0 - 2x$	x	excès
état final	x_{max}	$n_0 - 2x_{\text{max}} = 0$	x_{max}	excès

c. L'avancement maximal vérifie $x_{\text{max}} = \frac{n_0}{2} = \frac{c_0 V_0}{2} = 0,48 \text{ mmol}$, ce qui correspond à un volume de dioxygène formé $V_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}} RT}{P} = 11,7 \text{ mL}$.

d. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de son avancement maximal, soit $x = \frac{x_{\text{max}}}{2}$ et $V = \frac{V_{\text{max}}}{2} = 5,8 \text{ mL}$.

e. D'après le tableau, $t_{1/2}$ est voisin de 47 s.

f. L'enzyme est le catalyseur qui diminue la durée d'une transformation. Le temps de $\frac{1}{2}$ réaction diminue lorsque l'on ajoute de l'enzyme. La température est un facteur cinétique, sa diminution entraîne l'augmentation de $t_{1/2}$.

27. 1. a. Le diiode donne une couleur jaune à la solution (en réalité le diiode est dissous dans une solution d'iodure de potassium afin d'augmenter sa solubilité, c'est l'ion triiodure I_3^- qui donne sa couleur jaune à la solution). On peut donc suivre l'évolution de la concentration en I_2 en mesurant l'absorbance, qui lui, est proportionnelle.

b. Il faut réaliser le spectre de la solution et déterminer la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. On se place ensuite à cette longueur d'onde pour réaliser les mesures.

2. a. Les échantillons de volume $V = 5,0 \text{ mL}$ seront prélevés à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL. L'échantillon de volume V_a sera mesuré à l'aide d'une burette (qui permet d'introduire facilement et précisément des échantillons de volume variable entre 2,0 et 10,0 mL). Enfin, le volume V_e d'eau distillée sera mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 50 mL.

b. Matériel :

- spectrophotomètre
- cuves
- 2 pipettes jaugées de 5,0 mL
- 1 burette graduée et son support
- 1 éprouvette graduée de 50 mL
- 4 béchers de 100 mL
- 1 agitateur magnétique
- 1 barreau magnétique

3. a. Le volume d'eau est choisi de sorte que le volume total soit toujours égal à 50 mL pour toutes les expériences. Ainsi, les concentrations initiales en propanone et en diiode seront toujours égales, seule la concentration en acide chlorhydrique variera.

**Sirius T^{erm} S - Chapitre 13. Temps et évolution chimique.
Cinétique et catalyse.**

b. Soit V_t le volume total ($V_t = 2V + V_a + V_e$) :

- la concentration initiale en diiode $[I_2]_0$ est égale à $\frac{cV}{V_t}$;
- la concentration initiale en acide chlorhydrique $[H_3O^+]_0$ est égale à $\frac{c'V_a}{V_t}$;
- la concentration initiale en propanone $[C_3H_6O]_0$ est égale à $\frac{\rho V}{V_t}$ où $\frac{\rho V}{M}$ est la quantité de propanone dans un échantillon de volume V).

Concentration initiale	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
$[I_2]_0$ (mmol.L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10
$[C_3H_6O]_0$ (mmol.L ⁻¹)	1,3	1,3	1,3	1,3
$[H_3O^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,04	0,1	0,14	0,2

c. La concentration initiale en catalyseur est très supérieure à celle des réactifs, de sorte que, même si le catalyseur est consommé puis régénéré au cours de l'expérience, on peut supposer que les variations de sa concentration sont très faibles et considérer que sa concentration reste constante.

4. a. Le réactif limitant est le diiode (plus faible quantité introduite alors que les nombres stœchiométriques valent tous 1).

b. La réaction sera terminée lorsque l'absorbance sera nulle, ou prendra une valeur constante proche de 0.

c. Pour mesurer le temps de demi-réaction, il faut déterminer le temps au bout duquel l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal. Or, le réactif limitant est I_2 . Le temps de demi-réaction est donc égal à la durée nécessaire pour que sa concentration soit divisée par 2 ou encore que l'absorbance initiale soit divisée par 2.

d. $t_{1/2}$ est proportionnel à $[H_3O^+]_0$ si le quotient de ces deux grandeurs est constant. Les élèves ont donc calculé ce quotient pour tous les essais et mis en évidence qu'il prenait toujours la même valeur.

28. 1. a. Un cube d'arête a a pour surface $S = 6a^2$, donc :

$$a = \sqrt{\frac{S}{6}} = \sqrt{\frac{400}{6}} = 8,1 \text{ m}$$

Son volume est a^3 et sa masse $m = \rho a^3 = 1,1 \times 10^3 \text{ tonnes} = 1,1 \times 10^9 \text{ g}$.

b. Sa surface active est :

$$S_a = \frac{S}{m} = 3,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Elle est très petite devant celle du catalyseur !

2. a. Un petit cube a une arête égale à $\frac{a}{2}$, une surface de $\left(\frac{a}{2}\right)^2$.

La surface de l'ensemble des 8 petits cubes est égale à :

$$8\left(\frac{a}{2}\right)^2$$

Sirius T^{erm} S - Chapitre 13. Temps et évolution chimique. Cinétique et catalyse.

ce qui conduit à une surface active :

$$S_{a,1} = \frac{8\left(\frac{a}{2}\right)^2}{m} = \frac{2a^2}{m} = 2S_a$$

b. Après 1 division, on dispose de 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$, après 2 divisions de 8×8 cubes d'arête $\frac{a}{4}$, après 3 divisions de $8 \times 8 \times 8$ cubes d'arête $\frac{a}{8}$... et après n divisions de 8^n cubes d'arête $\frac{a}{2^n}$ et de surface totale : $S_{a,n} = 8^n \times 6\left(\frac{a}{2^n}\right)^2 = \frac{2^{3n}}{2^{2n}} \times 6a^2 = 2^n S_a$.

3. a. $n = \frac{\ln\left(\frac{S_{a,n}}{S_a}\right)}{\ln 2} = 30$.

b. Les cubes ont alors une arête de $\frac{a}{2^{30}} = 7,5 \times 10^{-9}$ m.

4. La surface active est beaucoup plus grande pour un catalyseur en poudre. Pour une même masse de catalyseur, on dispose d'une surface de contact entre le catalyseur et la solution, ou la phase gazeuse, bien plus grande, ce qui permet d'augmenter l'efficacité du catalyseur.

29. Exemple de synthèse de documents

Ces documents rappellent les grandes notions sur les catalyseurs étudiées en classe.

Une introduction possible peut se faire en citant quelques polluants présents dans les gaz d'échappement (voir le document 1) et en donnant l'équation de la réaction de leur transformation en gaz non polluants (comme le diazote ou l'eau) et en gaz à effet de serre (le dioxyde de carbone).

Dans son développement, l'élève peut présenter quelques caractéristiques d'un catalyseur, développées dans le document 3 : le catalyseur permet d'accélérer les transformations chimiques. Il s'agit ici d'une catalyse hétérogène puisque les réactifs sont gazeux et que les catalyseurs sont solides. D'autre part, la catalyse est d'autant plus efficace que le catalyseur est dans un grand état de division ; ceci est réalisé dans le cas des pots catalytiques en déposant des métaux nobles sur des « oxydes ». Les élèves ayant connaissance de la notion de surface spécifique peuvent développer ce thème avec leurs propres connaissances.

En conclusion, l'élève peut développer une ouverture sur les problèmes de société : les pots catalytiques permettent d'épurer les gaz d'échappement des véhicules consommant des hydrocarbures, mais ils n'empêchent pas la formation du principal gaz à effet de serre qu'est le dioxyde de carbone.
