

QCM

Choisir la ou les bonnes réponses. En cas d'erreur, revoir le

QCM

10 B et C

11 A et B

12 C

13 C

14 C

15 B et C

16 C

17 B et C

18 A

19 A et B

20 C

21 B

A

B

C

Transformations lentes et rapides, facteurs cinétiques, catalyse ► Cours 1 p. 122 et 2 p. 123

BC

10 Pour ralentir l'évolution d'une réaction chimique on peut :

augmenter la concentration des réactifs.

diminuer la température.

diluer le mélange réactionnel.

AB

11 Un catalyseur :

diminue la durée d'une réaction chimique.

n'apparaît pas dans l'équation de réaction.

modifie l'état final du système chimique.

Vitesses volumiques, temps de demi-réaction ► Cours 3 p. 123 et 4 p. 125

C

12 La vitesse volumique de disparition d'un réactif :

s'exprime en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

est sans unité.

est positive.

C

13 Les vitesses d'apparition de tous les produits dans une réaction non catalysée et à température constante :

sont toutes égales.

restent constantes au cours du temps.

diminuent au cours du temps.

C

14 Pour une réaction chimique totale, le temps de demi-réaction représente :

la moitié de la durée totale de la réaction.

la durée nécessaire à la consommation de la moitié de la quantité initiale du réactif en excès.

la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité finale des produits est apparue.

Loi de vitesse d'ordre 1 ► Cours 5 p. 125

BC

15 Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif A, la vitesse de disparition de A est :

égale à $\frac{d[A]}{dt}$.

égale à $-\frac{d[A]}{dt}$.

proportionnelle à la concentration [A].

C

16 Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif A :

la courbe de $\ln([A])$ en fonction de $\ln(t)$ est une droite.

la courbe de [A] en fonction de t est une droite.

la courbe de $\ln([A])$ en fonction de t est une droite.

BC

17 La concentration en réactif A d'une réaction d'ordre 1 a pour expression $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$.

La constante de vitesse k s'exprime en s.

La constante de vitesse k s'exprime en s^{-1} .

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ vérifie $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$.

★ Modélisation microscopique ► Cours 6 p. 126

A

18 Un mécanisme réactionnel :

décompose une réaction en actes élémentaires.

ne fait intervenir que les réactifs et produits de la réaction.

présente des actes élémentaires dans un ordre quelconque.

AB

19 Un acte élémentaire :

résulte d'un choc efficace entre deux réactifs.

peut produire une espèce absente dans l'état initial et dans l'état final.

ne peut jamais faire intervenir un catalyseur.

C

20 Un site donneur de doublet :

est toujours un ion négatif.

est situé à la pointe d'une flèche courbe.

peut être un doublet non liant.

B

21 Plus la fréquence des chocs entre les réactifs est grande :

plus la réaction est lente.

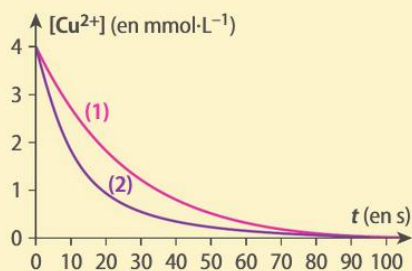
plus la durée de la transformation est courte.

plus le nombre d'étapes du mécanisme est grand.

22 Influence de la température sur une réaction

On considère la réaction totale $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. On réalise deux expériences (1) et (2) avec la même concentration initiale en Cu^{2+} et du fer en excès, mais à des températures différentes, T_1 et T_2 .

Un suivi spectrophotométrique permet de déterminer l'évolution de la concentration $[\text{Cu}^{2+}]$ en fonction du temps t . Les courbes obtenues pour ces deux expériences sont présentées ci-contre.



- Calculer le quotient des temps de demi-réaction : $\frac{t_{1/2(2)}}{t_{1/2(1)}}$.
- Comparer, sans les calculer, les vitesses volumiques initiales de disparition $v_{\text{D}(\text{Cu}^{2+})}(0)$ dans les deux expériences.
- A-t-on $T_1 > T_2$ ou $T_2 > T_1$? Justifier.

Analyser SES ERREURS



Un exemple de mauvaise réponse

- On lit sur le graphique $t_{1/2(1)} = \frac{100}{2} = 50$ s et

$$t_{1/2(2)} = \frac{80}{2} = 40 \text{ s donc le quotient vaut } 0,8.$$

- La courbe 1 est plus verticale que la 2 donc $v_2 > v_1$.

- $v_2 > v_1$ donc $T_2 > T_1$.

Rédaction

Chaque réponse doit être introduite avec une phrase.

Justification

L'énoncé demande de justifier.

Cours

Le temps de demi-réaction n'est pas égal à la moitié du temps de réaction.

Rédaction

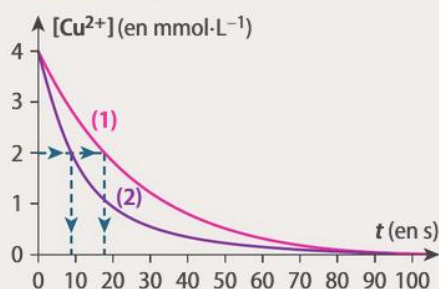
La notion de « verticalité » n'est pas rigoureuse mathématiquement.

Acquérir LES BONS RÉFLEXES



Un exemple de bonne réponse

- Le temps de demi-réaction est la date à laquelle la concentration de Cu^{2+} , réactif limitant, est égale à la moitié de sa valeur initiale, soit $[\text{Cu}^{2+}] = 2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. On reporte cette valeur sur le graphique et on lit le temps de demi-réaction en abscisse : $t_{1/2(1)} = 18$ s et $t_{1/2(2)} = 9$ s donc leur quotient vaut 0,5.



- La vitesse volumique de disparition de Cu^{2+} à l'instant initial est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe en $t = 0$. On lit sur le graphique $v_2 > v_1$.
- La température est un facteur cinétique : plus elle est grande, plus la vitesse de disparition est grande et plus le temps de demi-réaction est petit. On en déduit $T_2 > T_1$.

Rédaction

Si l'énoncé fournit le graphique d'évolution de la concentration en fonction du temps, il faut l'utiliser en effectuant les constructions (temps de demi-réaction ici) directement sur le graphique.

► Cours 5 p. 125



Astuce

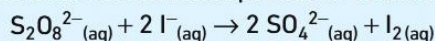
Pour comparer deux vitesses volumiques de disparition, une estimation qualitative des coefficients directeurs des tangentes peut suffire.

► Dérivée p. 16

23 Vitesse volumique et temps de demi-réaction

À la date $t = 0$, on introduit dans un bécher un volume $V_1 = 60,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant des ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de concentration $c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions iodure I^- de concentration $c_2 = c_1$.

La réaction est lente et totale. L'équation de réaction s'écrit :

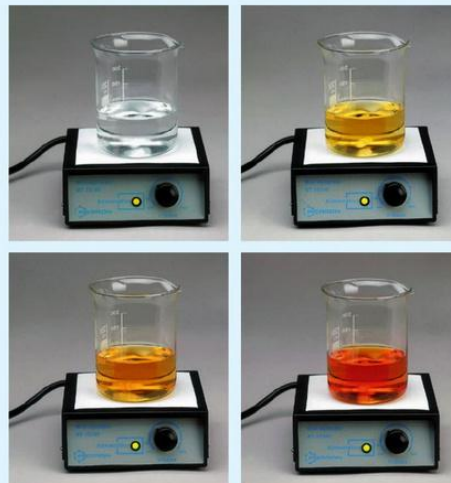


- Calculer les quantités de matière des réactifs à l'état initial.
- Construire le tableau d'avancement. En déduire la concentration finale en diiode dans la solution.
- Les valeurs de concentration en diiode formé au cours du temps sont rassemblées dans le tableau suivant.

t (en s)	0	20	40	60	80	100	120	150
$[\text{I}_2]$ ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	4,4	9,1	13,0	15,9	18,0	19,5	20,0

Tracer la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.

- Déterminer la vitesse volumique d'apparition de I_2 à $t = 0$.
- Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



La couleur du mélange réactionnel évolue au cours du temps, de gauche à droite, lors de l'apparition du diiode I_2 .

- On calcule les quantités de matière initiales :

- $n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},0} = c_1 \times V_1 = 1,0 \times 10^{-1} \times 60 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$;
- $n_{\text{I}^-,0} = c_2 \times V_2 = 1,0 \times 10^{-1} \times 40 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

- On construit le tableau d'avancement.

* Av : avancement		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+	$\text{I}_2(\text{aq})$
Av.*	Quantité de matière...	...de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		...de I^-		...de SO_4^{2-}		...de I_2
0	...apportée	$6,0 \times 10^{-3}$		$4,0 \times 10^{-3}$		0		0
x	...en cours	$6,0 \times 10^{-3} - x$		$4,0 \times 10^{-3} - 2x$		$2x$		x
x_f	...finale	$6,0 \times 10^{-3} - x_f$		$4,0 \times 10^{-3} - 2x_f$		$2x_f$		x_f

Si $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est le réactif limitant, $6,0 \times 10^{-3} - x_f = 0$ donc $x_f = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Si c'est I^- alors $4,0 \times 10^{-3} - 2x_f = 0$ donc $x_f = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On en déduit que $x_f = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La concentration finale en diiode vaut donc $[\text{I}_2]_f = \frac{x_f}{V_1 + V_2} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- La courbe d'évolution $[\text{I}_2] = f(t)$ est tracée ci-contre.

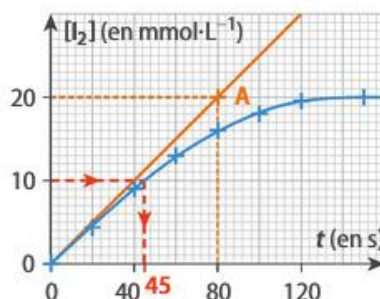
- La vitesse volumique d'apparition de I_2 est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe en $t = 0$:

$$v_{\text{A}(\text{I}_2)}(0) = \frac{20 \times 10^{-3} - 0}{80 - 0}$$

donc $v_{\text{A}(\text{I}_2)}(0) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Le temps de demi-réaction est la date à laquelle

$[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_f}{2} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on lit sur le graphique $t_{1/2} = 45 \text{ s}$.



Aide n° 1

Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques dans le calcul des quantités de matière dans le tableau d'avancement.

- Révisions p. 116
- Fiche 15 p. 615

Aide n° 2

L'exploitation du graphique nécessite :

- Le tracé de la tangente à la courbe à l'origine pour la détermination de la vitesse volumique de réaction.

- Cours 3c p. 124
- Fiche 8 p. 605

- Le tracé de la droite $[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_f}{2}$ pour la détermination du temps de demi-réaction.

- Cours 4 p. 125

- Représentations graphiques p. 14

À votre tour

- Exercice 43 p. 136

24 Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane

L'hydrolyse d'une molécule est une réaction entre l'eau et cette molécule. On étudie la réaction entre l'eau et le 2-bromo-2-méthylpropane en solution à 20 °C dans un mélange eau-acétone :

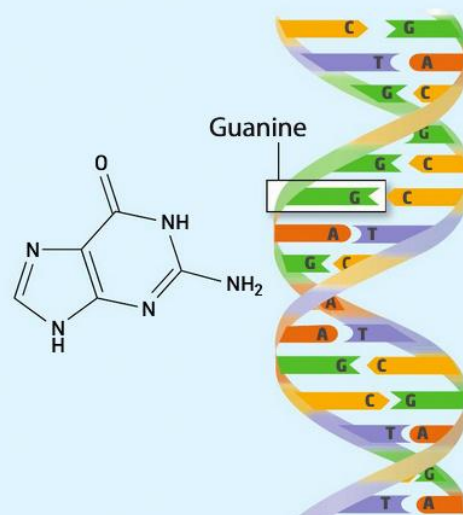


Partie 1. Étude cinétique expérimentale

Le 2-bromo-2-méthylpropane est noté ici RBr. On prélève une petite quantité du mélange réactionnel à différentes dates t , on réalise une trempe et on dose le RBr. On en déduit le tableau suivant.

t (en h)	0	3	6	10	13	18	26	31	40
$[\text{RBr}]$ (en mmol·L ⁻¹)	104	90	78	64	54	42	27	21	11

- Comment déterminer $[\text{RBr}]$ en fonction de t à partir d'un suivi conductimétrique ?
- Tracer la courbe de $[\text{RBr}]$ en fonction de t .
- Déterminer la vitesse volumique de disparition de RBr à $t = 0$ h puis à $t = 15$ h. Comparer ces deux vitesses. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?
- Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



Le 2-bromo-2-méthylpropane est un agent susceptible de provoquer la dégradation (on parle de déadénylation) de la guanine, l'une des quatre bases fondamentales de l'ADN (avec l'adénine, la cytosine et la thymine)

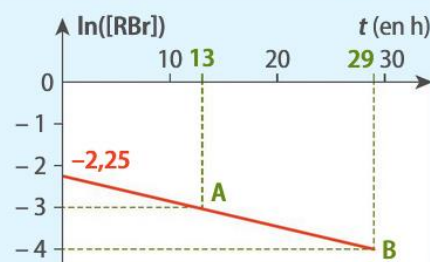
Partie 2. Ordre de la réaction

- On fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à RBr :

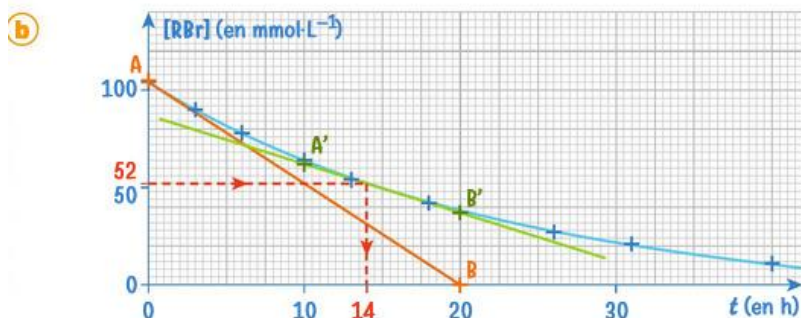
$$v_{\text{D(RBr)}} = k[\text{RBr}]$$

Montrer que $[\text{RBr}](t) = [\text{RBr}]_0 e^{-kt}$.

- Le tracé de $\ln([\text{RBr}])$ en fonction de t est donné ci-contre. En déduire que la réaction est bien d'ordre 1 et calculer la constante de vitesse k .



- a La mesure de la conductivité σ permet de déterminer $[H^+]$ et $[Br^-]$, on en déduit $[RBr]$ grâce à un tableau d'avancement.



- c On trace les tangentes à la courbe aux deux dates données. On calcule leurs coefficients directeurs en identifiant deux points sur chaque droite.

• À $t = 0$, on repère les points A (0 h, 105 mmol·L⁻¹) et B (20 h, 0 mmol·L⁻¹). On calcule le coefficient directeur

$$\frac{0 - 105}{20 - 0} = -5,3 \text{ mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1} \text{ donc } v_{D(RBr)}(0) = 5,3 \text{ mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1}.$$

• À $t = 15$ h, on repère les points A' (10 h, 62 mmol·L⁻¹) et B' (20 h, 37 mmol·L⁻¹). On calcule le coefficient directeur

$$\frac{37 - 62}{20 - 10} = -2,5 \text{ mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1} \text{ donc } v_{D(RBr)}(15 \text{ h}) = 2,5 \text{ mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1}.$$

On remarque que $v_{D(RBr)}(15 \text{ h}) < v_{D(RBr)}(0)$. On met ainsi en évidence le facteur cinétique « concentration des réactifs » : la vitesse volumique de disparition de RBr diminue au cours du temps car la concentration en RBr diminue au cours de la transformation.

- d RBr étant le réactif limitant, le temps de demi-réaction est la date à laquelle $[RBr] = \frac{[RBr](0)}{2} = 52 \text{ mmol·L}^{-1}$. On lit sur le graphique $t_{1/2} = 14 \text{ h}$.

Aide n° 1

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est positive, même si le coefficient directeur de la tangente à la courbe d'évolution de la concentration du réactif étudié est négative.

► Cours 3d p. 124

Aide n° 2

Pour une réaction totale, le temps de demi-réaction est estimé par lecture graphique de la date à laquelle la concentration du réactif limitant est égale à la moitié de sa valeur initiale.

► Cours 4 p. 125

► Représentations graphiques p. 14

- a Par définition, la vitesse volumique d'apparition est égale à :

$$v_{A(RBr)} = -\frac{d[RBr]}{dt}$$

On en déduit que $-\frac{d[RBr]}{dt} = k[RBr]$

donc $\frac{d[RBr]}{dt} + k[RBr] = 0$

C'est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants, dont la solution s'écrit : $[RBr](t) = Ae^{-kt}$

En utilisant la condition initiale à $t = 0$:

$$[RBr]_0 = Ae^0 = A$$

donc

$$[RBr](t) = [RBr]_0 e^{-kt}$$

- b Les points sont alignés, ce qui confirme que la réaction est d'ordre 1 par rapport à RBr.
La droite passe par A (13 h ; -3,0) et B (29 h ; -4,0) donc son coefficient directeur vaut :

$$\frac{-4,0 - (-3,0)}{29 - 13} = -0,062 \text{ h}^{-1}$$

En prenant le logarithme de la relation de la question b, on a :

$$\ln([RBr](t)) = \ln([RBr]_0) - kt$$

Le coefficient directeur de la droite vaut donc $-k$

soit $k = 0,062 \text{ h}^{-1} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Aide n° 1

Les deux relations

- pour u réel quelconque : $\ln(e^u) = u$
- pour a et b réels strictement positifs :

$$\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$$

permettent d'écrire que pour tout réel u et tout a réel strictement positif,

$$\ln(ae^u) = \ln(a) + u$$

► Fonctions exponentielle et logarithme népérien p. 22 à 25

Aide n° 2

La constante de vitesse est exprimée en s⁻¹. Pour la conversion, on peut écrire :

$$1 \text{ h}^{-1} = \frac{1}{1 \text{ h}} = \frac{1}{3600 \text{ s}} = \frac{1}{3600} \text{ s}^{-1}$$

► Cours 5 p. 125

► Fiche 4 p. 600