

QCM

1. C ; 2. A ; 3. B et C ; 4. A et C ; 5. B ; 6. A ; 7. B ; 8. C ; 9. C ; 10. A et C ; 11. B.

2 Justifier une méthode expérimentale

- I_2 est l'espèce qui donne la couleur à la solution.
- A et B : quand on divise par 2 la concentration initiale en ions iodure I^- de la solution (expérience B), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience A.
B et C : quand on divise par 2 la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (expérience C), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience B.
A et D : quand on divise par 2 la concentration initiale en ion hydrogène H^+ (expérience D), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience A.
Ainsi, quand la concentration des réactifs diminue, le système évolue plus lentement.

3 Déterminer des facteurs cinétiques

- 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.
- 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 Déterminer un temps de demi-réaction

- $t_f = 60$ min.
- a. Méthode 1 : les ions argent Ag^+ sont limitants et leur quantité initiale est égale à $0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour une concentration égale à $0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t_{1/2} = 10$ min.
Méthode 2 : la quantité finale d'ions fer (II) Fe^{2+} est égale à $0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
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 $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $t_{1/2} = 10$ min.
- b. $t_f = 6 \times t_{1/2}$. La réaction est achevée.

8 Déterminer une vitesse d'apparition

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

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

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.

11 Vérifier un ordre de réaction

- Solution A : la concentration initiale en arsenic (III) $As(III)$ est égale à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction correspond au temps pour lequel la concentration en arsenic (III) $As(III)$ a été divisée par deux par rapport à la concentration initiale. Cela correspond sur le graphe à $t_{1/2} = 20$ min.

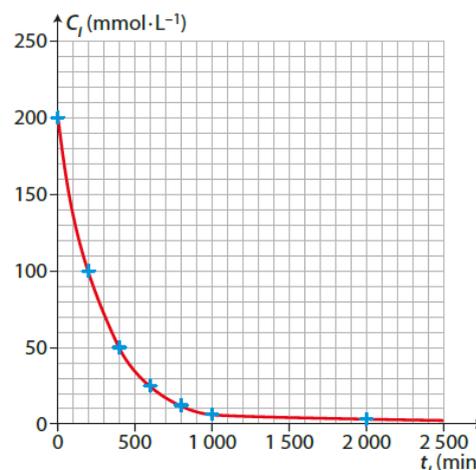
Solution B : la concentration initiale en arsenic (III) $As(III)$ vaut $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction correspond au temps pour lequel la concentration en arsenic (III) $As(III)$ a été divisée par deux par rapport à la concentration initiale. Cela correspond sur le graphe à $t_{1/2} = 20$ min.

- On remarque que $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en arsenic (III) $As(III)$. La réaction suit donc une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'arsenic (III) $As(III)$.

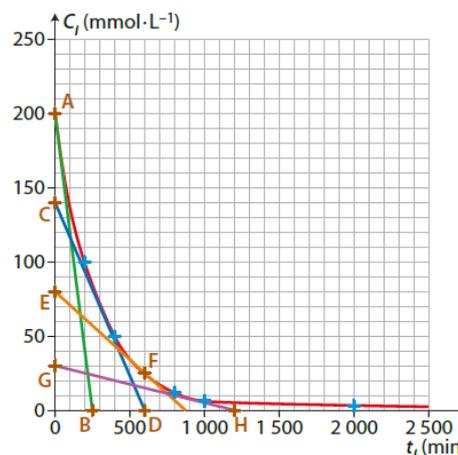
13 Connaître les critères de réussite

Hydrolyse du saccharose

- Tracé de la courbe $C_i = f(t_i)$.



- On trace les tangentes aux points 0, 300, 600 et 900 min.



La vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

- Calcul de la pente en $t = 0$ min grâce au segment AB :
 $\frac{0 - 200}{250 - 0} = -0,80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
Donc $v_{disp}(0) = 0,80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Calcul de la pente en $t = 300$ min grâce au segment CD :
 $\frac{0 - 140}{600 - 0} = -0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
Donc $v_{disp}(300) = 0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

- Calcul de la pente en $t = 600$ min grâce au segment EF :

$$\frac{0 - 80}{850 - 0} = -0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(300) = 0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

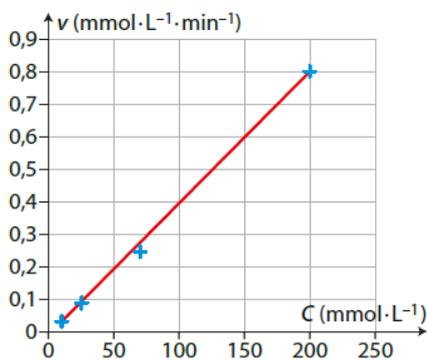
- Calcul de la pente en $t = 900$ min grâce au segment GH :

$$\frac{0 - 30}{1200 - 0} = -0,03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(900) = 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. Pour les valeurs 300 et 900 min, on lit la valeur de la concentration sur le graphe précédent :

t (min)	Concentration (mmol · L ⁻¹)	Vitesse disparition (mmol · L ⁻¹ · min ⁻¹)
0	200	0,80
300	70	0,23
600	25	0,09
900	10	0,03



On constate que la vitesse volumique de disparition du saccharose est proportionnelle à la concentration de saccharose au cours du temps. La réaction suit donc un ordre 1 par rapport au saccharose.

14 À chacun son rythme

Modélisation d'une courbe

1. On utilise la loi de Beer Lambert : $A = \epsilon \times \ell \times C$ 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

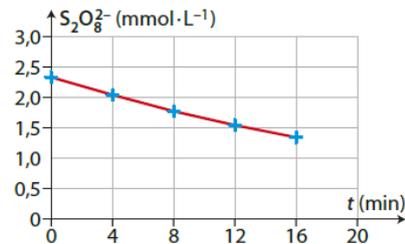
2. D'après l'équation bilan, quand une molécule de $S_2O_8^{2-}$ disparaît, une molécule de I_2 apparaît.

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

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

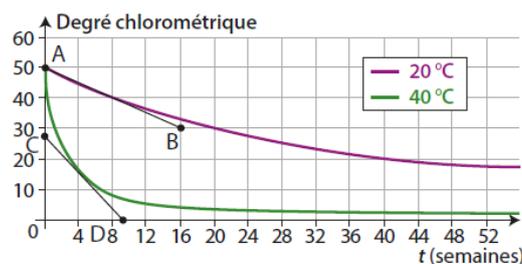
4.



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

15 L'eau de Javel

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 :

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

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

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

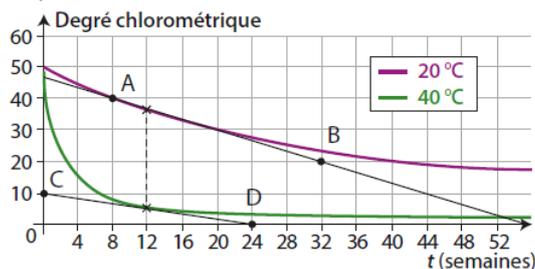
$$-\frac{0 - 25}{10 - 0} = -2,5 \text{ degré} \cdot \text{semaine}^{-1}$$

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

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 :

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

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

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

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

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

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.

19) Analyse médicale

1. Le PNP est la seule espèce colorée de la réaction.

2. D'après l'équation de la réaction, on peut déduire :

$$[\text{PNPP}](t) = [\text{PNPP}]_0 - [\text{PNP}](t).$$

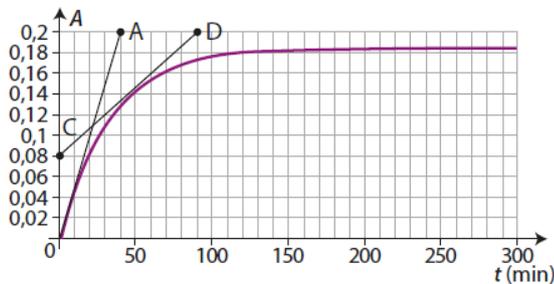
$$[\text{PNPP}](t) = [\text{PNPP}]_0 - \frac{A}{k}$$

3. a. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction car il est consommé puis régénéré totalement.

b. L'enzyme PAL est un catalyseur car en sa présence, la vitesse de la réaction est augmentée, et elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

c. On parle de catalyse enzymatique.

4. a. On mesure la pente de la tangente aux points considérés :



Pour $t = 0$ min : $\frac{0,2 - 0}{40 - 0} = 5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Or $[\text{PNP}] = \frac{A}{k}$

Donc $v_{\text{app}}(\text{PNP}) = 2,7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour $t = 50$ min, $\frac{0,2 - 0,08}{90 - 0} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Or $[\text{PNP}] = \frac{A}{k}$

Donc $v_{\text{app}}(\text{PNP}) = 7,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

b. La vitesse d'apparition diminue avec le temps, car la concentration en réactif diminue.

5. Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la quantité de produit atteigne la moitié de la quantité maximale. Or la concentration est proportionnelle à l'absorbance.

On lit $A_{\text{max}} = 0,18$. On cherche donc le temps pour avoir $A = 0,09$: graphiquement, $t_{1/2} = 22$ min.

6. Le temps de demi-réaction est de 22 minutes, ce qui est relativement long.

7. On constate que lorsqu'on se place à $t = 2 \times t_{1/2} = 44$ min, l'absorbance vaut 0,13.

Donc entre $t_{1/2}$ et $2 \times t_{1/2}$, l'absorbance a augmenté de $(0,13 - 0,09) = 0,04$, ce qui représente environ $\frac{A_{\text{max}}}{4}$.

Idem entre $2 \times t_{1/2}$ et $3 \times t_{1/2}$, l'absorbance a augmenté de $(0,155 - 0,13) = 0,025$, ce qui représente environ $\frac{A_{\text{max}}}{8}$.

Cela est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

23) Ordre d'une réaction

1. La relation $v = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$ montre que la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène est proportionnelle à sa concentration. La réaction est donc d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

2. Le programme simule l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène pour des intervalles de temps $\Delta t = 0,01$ h. Pour comparer avec l'expérience faite pendant 6 h, on choisit donc de faire le calcul sur $N = 600$ points afin que la durée totale soit égale à $0,01 \times 600 = 6$ h.

3. La vitesse de disparition est définie par :

$$v_{\text{disp}} = - \frac{C[i+1] - C[i]}{t[i+1] - t[i]}$$

Or $v_{\text{disp}} = k \times C[i]$ donc $C[i+1] = C[i] - (t[i+1] - t[i]) \times k \times C[i]$ qui est la relation de la ligne 11 du programme.

4. Ce sont les lignes 13 à 15 qui conduisent au tracé de l'évolution de la concentration mesurée expérimentalement en fonction du temps.