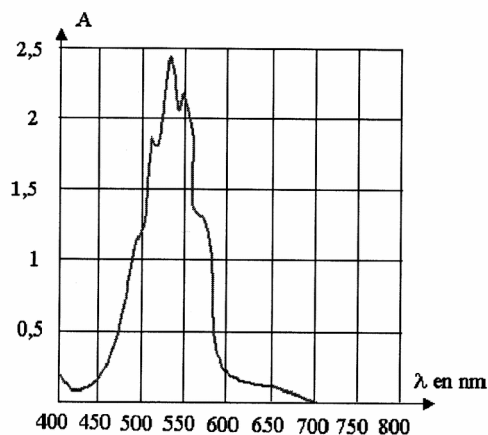


# Cinétique chimique - Exercices

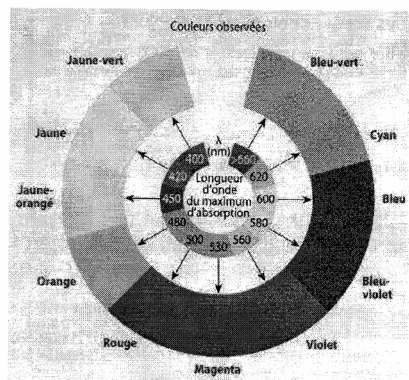
## Exercice 1

- Les mesures sont réalisées à une longueur d'onde où l'absorbance A est la plus grande possible afin d'avoir une meilleure précision. Pour choisir cette longueur d'onde, on réalise le spectre d'absorption d'une solution diluée de permanganate de potassium ( $K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ ) ci-dessous. On donne aussi un « cercle chromatique ».

spectre d'absorption d'une solution diluée de permanganate de potassium ↴



**Au centre** : longueur d'onde du maximum d'absorption  
**A l'extérieur** : couleur observée ↴



400 450 500 550 600 650 700 750 800

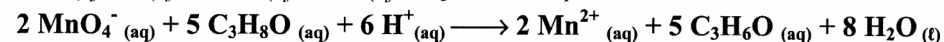
- A quelle longueur d'onde doit-on régler le spectrophotomètre pour être le plus précis ?
- Quelle est la couleur d'une solution aqueuse contenant comme seule espèce colorée l'ion permanganate ? Justifier à partir des spectres d'absorption ci-dessus et du « cercle chromatique ».

### 3. Suivi de la transformation

- Dans un bécher, on introduit un volume  $V_1 = 100,0$  mL d'une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.  $L^{-1}$  en ions permanganate. A l'instant  $t = 0$ , on ajoute  $2,0 \times 10^{-3}$  mol d'alcool (sans variation de volume).
- On homogénéise le mélange et on en verse rapidement une partie dans une cuve de spectrophotomètre. On mesure toutes les 25 secondes l'absorbance A de la solution et on note les résultats dans le tableau ci-dessous. La courbe  $A = f(t)$  est en annexe **doc.4 page 13**

t (en s)	0	25	50	75	100	125	150	200	250
A	2,40	1,40	0,93	0,69	0,59	0,53	0,50	0,48	0,48

- La réaction d'oxydoréduction associée à cette transformation lente et totale fait intervenir les couples suivants :  $MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $C_3H_6O_{(aq)}/C_3H_8O_{(aq)}$ . L'équation chimique de la réaction est alors :

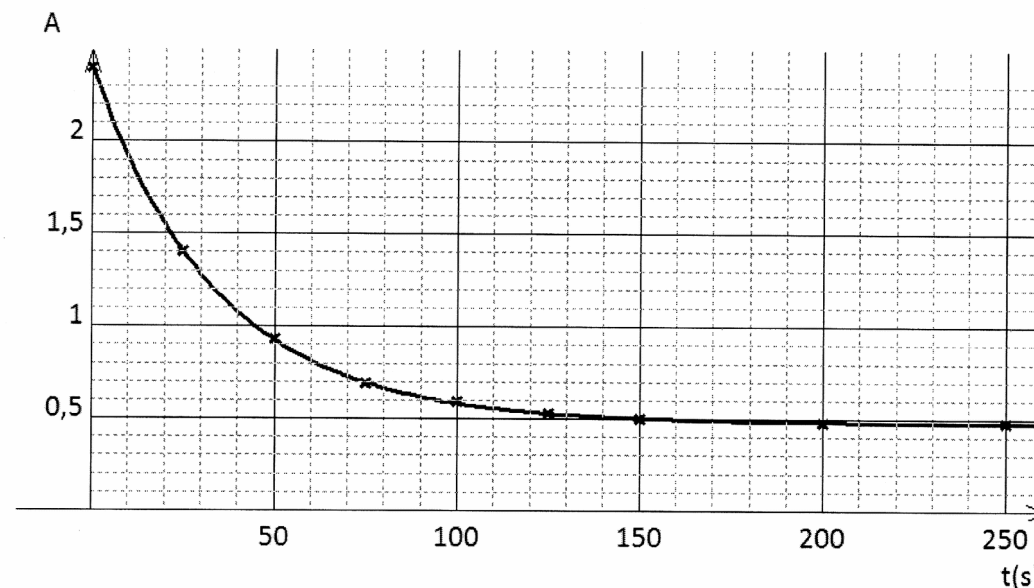


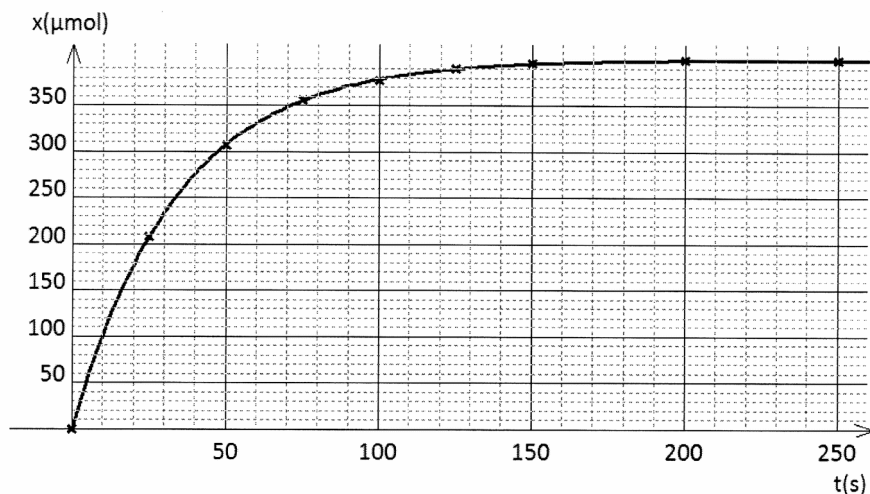
- Rappeler la loi de Beer-Lambert et deux conditions de sa validité.
- Justifier qualitativement l'évolution de la courbe  $A = f(t)$  (la courbe est donnée en annexe **doc.4 page 13**.)
- Calculer la quantité de matière initiale  $n_0$  en ion permanganate  $MnO_4^-$ .
- A partir du tableau ci-dessus, calculer l'avancement  $x(t = 125$  s) sachant que  $x(t)$  (en mol) =  $5,0 \times 10^{-4} \times (1 - A(t)/A_0)$ . Vérifier la véracité de cette valeur en utilisant le **doc.5 page 13**. Faire apparaître les traits de constructions.
- Pourquoi peut-on dire que l'alcool est le réactif limitant ?

### 4. Cinétique

- Déterminer le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  (tracé apparent sur le graphe **du doc.5 page 13**).
- Rappeler la définition d'un catalyseur.
- L'acide sulfurique est-il un catalyseur ? Justifier.
- Expliquer pourquoi la réaction est plus rapide en chauffant le mélange réactionnel.
- Sur le graphe **du doc.5 page 13**, tracer l'allure de l'avancement  $x(t)$  si la réaction est faite avec une solution plus concentrée en ions  $MnO_4^-$ . L'alcool est toujours le réactif limitant.

Document 4 ↴ : Absorbance de la solution au cours du temps





### Exercice 2

#### Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



#### 1. Étude théorique de la réaction

Donner la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur. (2 pts)

Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations électroniques correspondantes. (4 pts)

#### 2. Suivi de la réaction

À la date  $t = 0$  s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

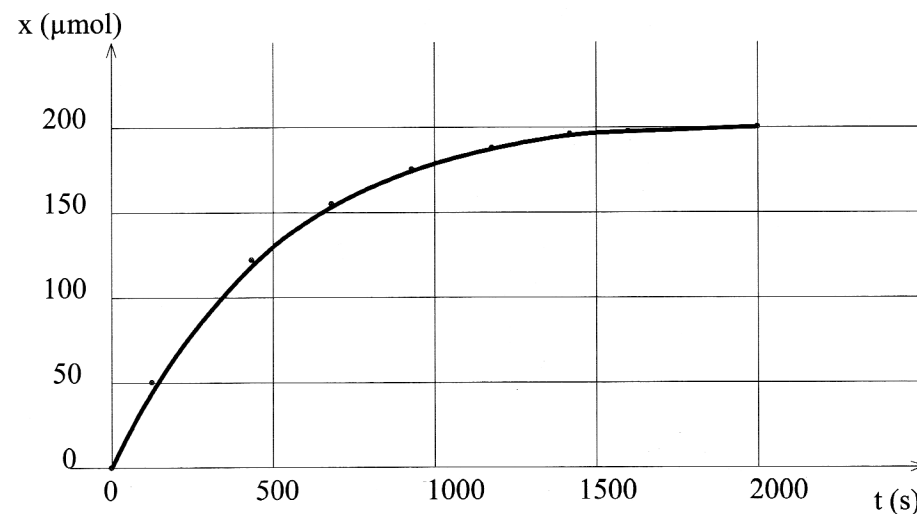
Le tableau suivant donne l'évolution de la concentration molaire volumique en diiode formé  $\text{I}_2$  en fonction du temps :

$t$ (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	$\infty$
$[\text{I}_2]$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	$[\text{I}_2]_\infty$

- Calculer les quantités de matière de réactifs initialement introduites. (2 pts)
- Établir le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation). (2 pts)
- Le mélange initial est-il stœchiométrique ? (1 pt)
- Établir la relation entre la concentration molaire volumique effective en diiode  $[\text{I}_2]$  et l'avancement  $x$  de la transformation. (1 pt)
- Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée  $[\text{I}_2]_\infty$ . (3 pts)

#### 3. Exploitation des résultats

La courbe tracée ci-dessous représente les variations de l'avancement  $x$  de la transformation en fonction du temps.



- Donner la composition du mélange réactionnel pour  $t = 300$  s. (3 pts)
- Comment varie la vitesse de réaction ? Justifier. Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ? (2 pts)

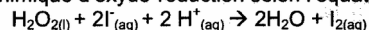
### Exercice 3

Q1. Qu'est-ce qu'une transformation rapide (ou instantanée) ?

Q2. Que faut-il faire pour suivre la cinétique d'une transformation chimique ?

Q3. A quelle condition peut-on utiliser la mesure d'une pression pour suivre la cinétique d'une transformation chimique ? Expliquer.

Q4. On étudie la transformation chimique d'oxydo-réduction selon l'équation :



Quelle méthode peut-on utiliser pour faire le suivi cinétique de cette réaction ? Expliquer.

Q5. Citer 5 facteurs cinétiques.

Q6. Dire quelle catégorie de catalyse est illustrée dans les exemples suivants.

- Les ions Fer III catalysent la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
- Dans le pot catalytique, le platine ou le rhodium catalyse de l'oxydation des gaz polluants.
- L'amylase, présente dans la salive, accélère l'hydrolyse des sucres lents

### Exercice 4

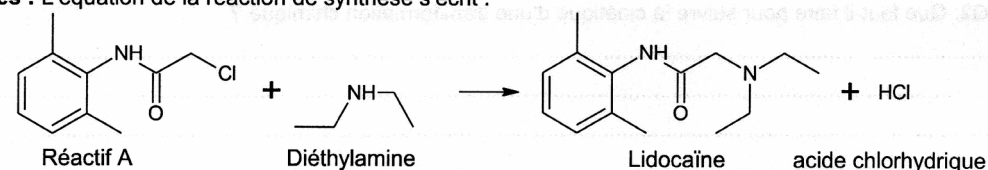
La lidocaïne est un anesthésique local de type amino-amide souvent employé en sirop, spray ou comprimés pour lutter contre les maux de gorge, les aphtes et plaies à la bouche. Il existe aussi en crème pour apaiser les brûlures du Soleil ou les piqûres de moustiques. Elle est aussi appelée xylocaïne ou lignocaïne du grec « xylon » et du latin « ligno » signifiant « bois », son action étant réputée pour rendre les membres insensibles... comme du bois.

On réalise un suivi temporel de la réaction de synthèse de la lidocaïne.

A la date  $t_1 = 0$  min, on introduit, dans un ballon bicol de 100 mL, une masse  $m_1 = 5,00$  g de N-chloroacétyl-2,6-diméthylaniline à l'état solide, que l'on notera par la suite réactif A et un volume  $V_2 = 10,0$  mL de diéthylamine. On ajoute un volume  $V_3 = 50$  mL de toluène : solvant permettant de favoriser le contact entre les espèces chimiques du mélange réactionnel. On chauffe à reflux le mélange précédent. Le suivi de la réaction de synthèse est réalisé par prélèvement successifs à instants donnés, trempe et dosage de l'acide formé. On obtient alors les valeurs de l'avancement en fonction du temps de réaction.

Une fois la transformation achevée, on extrait la lidocaïne du mélange réactionnel par distillation.

Données : L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :



$M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique diéthylamine :  $\rho = 0,707 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

#### 1) Analyse du protocole expérimental

- a) Parmi la liste de matériel ci-dessous, choisir la verrerie adaptée au prélèvement des volumes  $V_2$  et  $V_3$  et justifier.

Bécher de 10 mL ou 50 mL ; fiole jaugée de 10,0 mL, de 50,0 mL ; pipette jaugée de 10,0 mL, de 50,0 mL ; éprouvette graduée de 10mL, de 50 mL.

- b) La trempe consiste à placer le prélèvement dans un tube à essais plongé dans un mélange eau + glace. Quel est le but de cette étape ? Quels est le facteur cinétique qui intervient ? Détailler.

#### 2) Etude quantitative de la transformation chimique

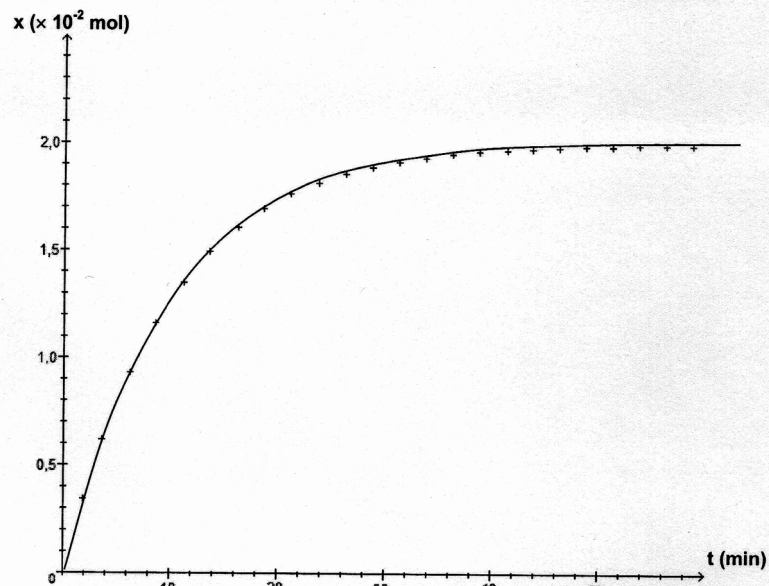
- a) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.  
b) Compléter le tableau d'avancement (penser à rendre son énoncé...).

	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	+	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	=	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	+	HCl
Etat initial							
Etat intermédiaire							
Etat final							

- c) Déterminer l'avancement maximal ainsi que le réactif limitant.  
d) Après distillation, on récupère une masse  $m' = 3,96$  g de lidocaïne. Quel est le rendement  $r$  de la synthèse ? (On donne :  $r = \frac{x_{\text{exp}}}{x_{\text{max}}}$ )

### 3) Etude cinétique de la transformation chimique

Le suivi temporel et son exploitation ont permis de tracer la courbe suivante :



- a) Donner la définition puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en montrant soigneusement la méthode employée
- b) La réaction est menée une seconde fois en ajoutant un catalyseur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	4	8	12	16	20	25	30	50
x (x10 <sup>-2</sup> mol)	0	1,0	1,6	1,8	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0

Placer les points expérimentaux sur le graphique précédent et en déduire le nouveau temps de demi-réaction  $t'_{1/2}$ . Qu'en déduire concernant l'utilisation d'un catalyseur ?

### Exercice 5

On attaque une masse  $m = 0,40$  g de copeaux de magnésium pur ( $Mg$ ,  $M = 24,3$  g/mol) par  $V_A = 20,0$  mL d'acide chlorhydrique ( $H^+_{aq}$ ;  $Cl^-$ ) de concentration molaire  $c_A = 0,100$  mol/L et on recueille par déplacement d'eau le dihydrogène formé.

On note  $V_g$  le volume de gaz recueilli à la date  $t$ . La courbe de la figure 1 donne l'évolution de  $V_g$  en fonction du temps. Volume molaire des gaz :  $24,0$  L/mol.

- 1/ Etablir l'équation bilan de la réaction, supposée totale.
- 2/ Calculer les quantités de matière initiales de réactifs.
- 3/ Déterminer alors le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction.
- 4/ Votre résultat est-il cohérent avec la courbe de la figure 1 ?
- 5/ Définir le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction  $t_{1/2}$  et déterminer sa valeur.
- 6/ Calculer l'avancement  $x$  de la réaction à la date  $t = 200$  s.
- 7/ Compléter les graphiques des figures 2,3 et 4 en indiquant comment serait modifiée la courbe  $V_g = f(t)$  si on modifiait l'un des paramètres de l'expérience selon les indications suivantes (justifier).

Figure 2 : on utilise du magnésium en poudre à la place de magnésium en copeaux

Figure 3 : la température est maintenue à  $10^\circ C$  au lieu des  $20^\circ C$  habituels en salle de TP

Figure 4 : le volume de solution d'acide chlorhydrique est de  $10,0$  mL au lieu de  $20,0$  mL

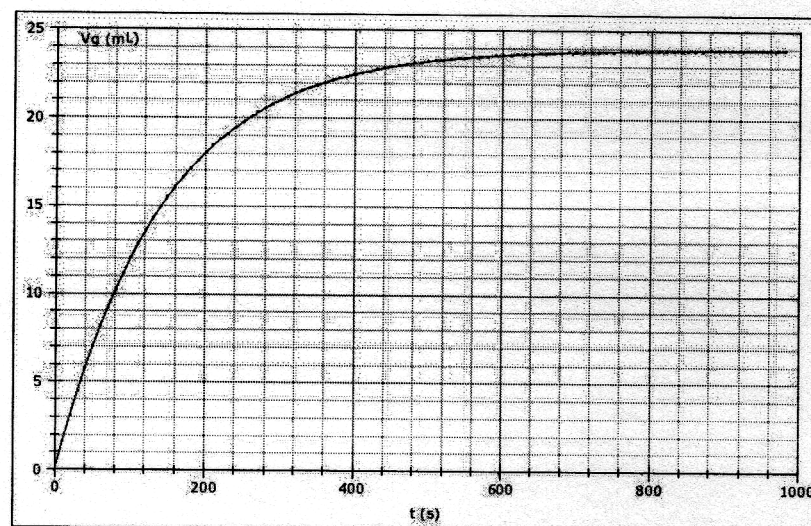


figure 1

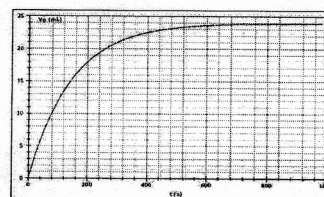


Figure 2

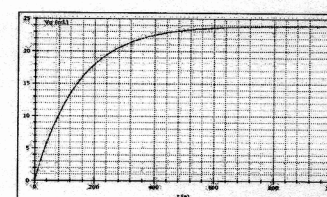


Figure 3

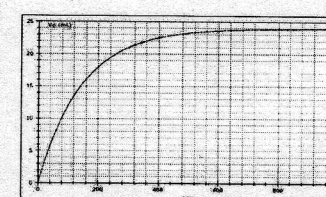


Figure 4

## Exercice 6

L'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  décolore les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . La réaction est lente et je l'ai présentée en cours. La seule espèce colorée est  $\text{MnO}_4^-$ . Le spectre d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium est donné ci-contre.

- 1/ Etablir l'équation bilan de la réaction.
- 2/ Justifier simplement que l'on puisse suivre l'évolution de cette réaction par spectrophotométrie.
- 3/ Préciser la longueur d'onde à laquelle on doit régler le spectrophotomètre et pourquoi on décide de choisir cette longueur d'onde.

Pour commencer on mesure l'absorbance de solutions de concentrations connues en ion permanganate pour la longueur d'onde précédente :

A	1,01	0,705	0,198
$[\text{MnO}_4^-]$ en mmol/L	0,500	0,350	0,100

- 4/ En précisant la loi utilisée et les 3 mesures précédentes, donner le lien numérique entre A et  $[\text{MnO}_4^-]$ .

Le suivi spectrophotométrique conduit à la courbe de la figure 5.

- 5/ A partir de la courbe, justifier que les ions permanganate sont le réactif limitant. L'un des produits de la réaction est en fait un catalyseur de la réaction (cas particulier d'autocatalyse)

- 6/ Définir un catalyseur.
- 7/ S'agit-il dans cette expérience d'une catalyse homogène ou hétérogène ?

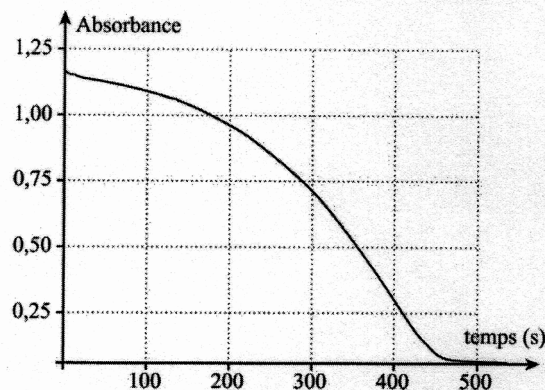
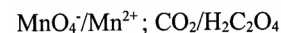
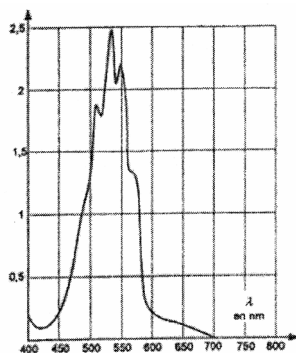
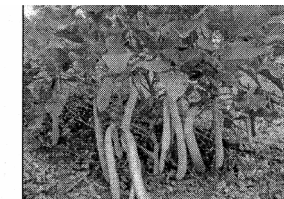


Figure 5

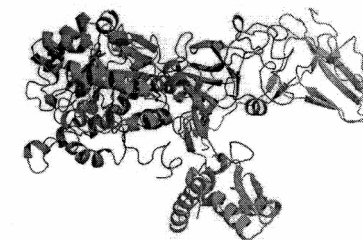


## Exercice 7

L'uréase est une enzyme découverte par J-B Summer en 1926. Elle joue un rôle important au sein des organismes vivants dans la décomposition d'une molécule organique, l'urée. On trouve l'uréase dans des organismes végétaux (comme le haricot sabre) mais également dans des bactéries pathogènes (telles que *Helicobacter pylori*).



Haricot sabre



Structure 3D de l'uréase

Une enzyme est une macromolécule. Les différentes parties de cette molécule sont liées entre elles notamment par des liaisons hydrogène qui se forment plus ou moins facilement suivant la température. Ces liaisons conduisent à la formation d'une structure tridimensionnelle présentant de nombreux replis (voir image ci-contre). La réaction, que catalyse l'enzyme, se produit au sein de l'un de ces replis appelé alors site actif.

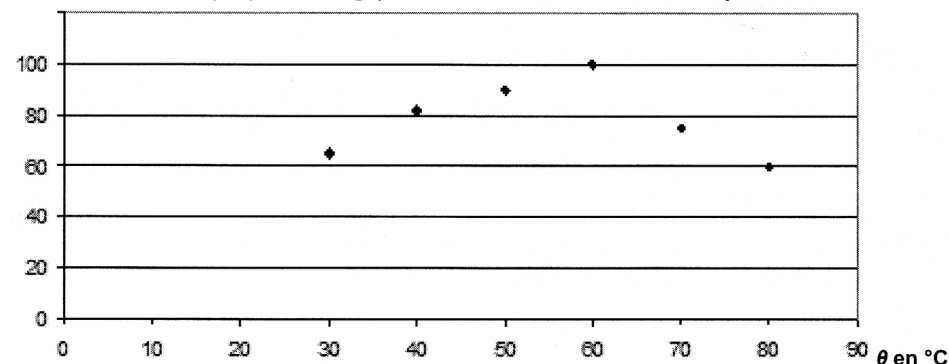
### Document 1. Influence de la température sur l'activité enzymatique

La cinétique de la réaction catalysée est directement liée à l'activité de l'uréase : plus l'activité est grande, plus la réaction est rapide. L'activité relative, représentée sur le graphe ci-dessous, est le rapport de l'activité de l'enzyme sur son activité maximale, dans des conditions fixées de température, de pH et pour une quantité d'enzyme donnée.

Condition expérimentale :

pH = 7,0 (solution tampon au phosphate de concentration molaire  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ )

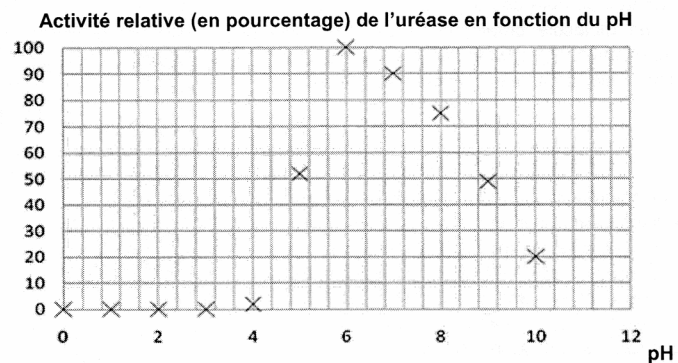
#### Activité relative (en pourcentage) de l'uréase en fonction de la température



D'après le site <http://www.toyobospusa.com/enzyme-URH-201.html>

## Document 2. Influence du pH sur l'activité enzymatique

Condition expérimentale : température  $\theta = 30^\circ\text{C}$



D'après le site <http://www.toyobospusa.com/enzyme-URH-201.html>

### 1. Activité enzymatique de l'uréase

L'urée ( $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$ ) réagit avec l'eau pour former de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et du dioxyde de carbone.

Au laboratoire, on réalise deux expériences :

- On dissout de l'urée dans de l'eau. Aucune réaction ne semble avoir lieu. Le temps de demi-réaction est estimé à 60 ans.
- On dissout de l'urée dans de l'eau en présence d'uréase. Il se forme quasi-immédiatement les produits attendus. Le temps de demi-réaction vaut  $2 \times 10^{-5}$  s.

#### 1.1. L'uréase, un catalyseur

- 1.1.1. Écrire l'équation de la réaction chimique entre l'urée et l'eau.
- 1.1.2. Rappeler la définition du temps de demi-réaction.
- 1.1.3. En quoi les résultats des expériences permettent-ils de considérer l'uréase comme un catalyseur ?

#### 1.2. Effet de la température sur l'activité enzymatique

- 1.2.1. Quelle est en général l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction chimique ?
- 1.2.2. En utilisant le **document 1**, décrire l'influence de la température sur la cinétique de la réaction catalysée.
- 1.2.3. À l'aide du texte introductif, comment peut-on expliquer la différence entre le cas général (question 1.2.1) et celui décrit à la question 1.2.2. ?