

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Trois courbes, deux facteurs

1. La courbe **b** part de la même valeur initiale ($0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mais décroît plus lentement que la référence : l'évolution est plus lente, donc la température est **plus basse** que 20°C (la température est un facteur cinétique). **2.** La courbe **c** part de $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} > 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la concentration initiale est plus grande. Sa décroissance est plus rapide (pente initiale plus raide, $t_{1/2}$ plus court) : la concentration des réactifs est un facteur cinétique. **3.** Moitié de la valeur initiale : $0,050$ (a et b) et $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c). Lectures : $t_{1/2}(\text{a}) \simeq 140 \text{ s}$, $t_{1/2}(\text{b}) \simeq 350 \text{ s}$, $t_{1/2}(\text{c}) \simeq 90 \text{ s}$. **4.** Le réactif R est totalement consommé dans les trois cas : les facteurs cinétiques changent la rapidité de l'évolution, pas l'état final — toutes les courbes tendent vers $[\text{R}] = 0$.

Corrigé de l'exercice 2 — Vitesse d'apparition du diiode

1. Le diiode est la seule espèce colorée du milieu et sa quantité varie : l'absorbance, proportionnelle à $[\text{I}_2]$ (loi de Beer-Lambert), permet un suivi non destructif. **2.** $[\text{I}_2] = A \times 9,25 \times 10^{-4} : 4,63 \times 10^{-4} ; 5,79 \times 10^{-4}$ et $6,83 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 1,5 ; 2,0 et 2,5 min. **3.** Taux de variation entre la mesure à $t = 2,0 \text{ min}$ et la mesure suivante :

$$v_{\text{app}}(\text{I}_2) \simeq \frac{6,83 \times 10^{-4} - 5,79 \times 10^{-4}}{(2,5 - 2,0) \times 60 \text{ s}} = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

4. Elle diminue : les réactifs se raréfient, or la concentration des réactifs est un facteur cinétique — l'évolution ralentit d'elle-même.

Corrigé de l'exercice 3 — Suivi conductimétrique

1. La transformation crée des ions (H_3O^+ et Cl^-) dans un milieu qui n'en contenait pas : la conductivité, somme des contributions ioniques (loi de Kohlrausch), augmente au fil de la transformation — capteur adapté, suivi non destructif. **2.** À la date t , $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = x/V$, d'où $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x/V$: σ est proportionnelle à x . **3.** σ étant proportionnelle à l'avancement, $t_{1/2}$ est la date à laquelle $\sigma = \sigma_\infty/2 = 1,20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$: lecture $t_{1/2} \simeq 210 \text{ s}$.

Corrigé de l'exercice 4 — Ordre 1 et température

1. Plus k est grand, plus l'évolution est rapide : la courbe 3 (la plus raide) correspond à $k = 0,173 \text{ min}^{-1}$, la courbe 2 à $0,091 \text{ min}^{-1}$, la courbe 1 à $0,044 \text{ min}^{-1}$. **2.** Horizontale à $0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $t_{1/2} \simeq 16 \text{ min}$ (courbe 1), 8 min (courbe 2), 4 min (courbe 3). **3.**

$0,044 \times 16 = 0,70$; $0,091 \times 8,0 = 0,73$; $0,173 \times 4,0 = 0,69$: produit constant, égal à $\ln 2 = 0,69$ aux incertitudes de lecture près — conforme à $t_{1/2} = \ln 2/k$. **4.** Oui : k augmente avec la température (l'évolution est plus rapide), c'est le facteur cinétique température. La **forme** de la loi ($v = k[R]$, ordre 1) est la même aux trois températures : seule la **valeur** de k change.

Corrigé de l'exercice 5 — Suivi par titrage et trempe

1. La trempe agit sur les **deux** facteurs cinétiques : la dilution dans un grand volume diminue fortement les concentrations des réactifs, et l'eau glacée abaisse fortement la température. L'évolution du prélèvement devient infiniment lente : sa composition reste pratiquement celle de la date du prélèvement. **2.** Chaque point de mesure consomme 10,0 mL du milieu réactionnel (le prélèvement titré est perdu), alors que la spectrophotométrie mesure sans rien prélever. **3.** À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}} = 2n(\text{I}_2)$, soit $c_t \cdot V_E = 2[\text{I}_2] \cdot V_p$, d'où $[\text{I}_2] = \frac{c_t \cdot V_E}{2V_p}$. **4.** Application ($c_t/2V_p = 0,25 \text{ L}^{-1}$ en unités cohérentes) :

t (min)	2	5	10	15	20	30	∞
$[\text{I}_2]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,0	6,8	11,3	14,3	16,3	18,3	20,0

La courbe croît vers $[\text{I}_2]_{\infty} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'horizontale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $V_E = 4,0 \text{ mL}$) est franchie entre 5 et 10 min : $t_{1/2} \simeq 8,6 \text{ min}$, soit environ 9 min.

Corrigé de l'exercice 6 — Qui catalyse la décomposition de l'eau oxygénée ?

1. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (oxydant du premier couple) et $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$ (réducteur du second). Somme : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ — l'eau oxygénée réagit avec elle-même (dismutation). **2.** Les trois espèces accélèrent la transformation sans figurer dans l'équation et sans être consommées : ce sont des **catalyseurs**. Fe^{3+} en solution : catalyse **homogène**; platine solide dans la solution : catalyse **hétérogène**; catalase (enzyme) : catalyse **enzymatique**. **3.** Non : le catalyseur ne modifie pas l'état final; les quatre tubes dégageront à terme la même quantité de O_2 — le tube (a) mettra simplement beaucoup plus longtemps. **4.** « Moins de 30°C » et « ne pas exposer à la chaleur » : la température est un facteur cinétique de la décomposition; « pas d'outil en métal » : certains métaux et ions métalliques catalysent la dismutation. Toutes trois visent à garder la décomposition infiniment lente.

Corrigé de l'exercice 7 — Une loi qui n'est pas d'ordre 1

1. Les rapports, en s^{-1} , valent $1,0 \times 10^{-3}$; $1,4 \times 10^{-3}$; $1,8 \times 10^{-3}$ et $2,2 \times 10^{-3}$. **2.** Pour une loi d'ordre 1, $v_{\text{disp}}/[\text{X}] = k$ doit être constant : ce n'est pas le cas ici. Les points de $v_{\text{disp}} = f([\text{X}])$ ne sont donc pas alignés sur une droite passant par l'origine; l'évolution ne suit pas une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à X.

Corrigé de l'exercice 8 — Constante de vitesse et temps de demi-réaction

1. Pour une évolution d'ordre 1, $[R](t) = [R]_0 e^{-kt}$. À $t = t_{1/2}$, $[R](t_{1/2}) = [R]_0/2$, donc $1/2 = e^{-kt_{1/2}}$. En prenant le logarithme népérien : $-\ln 2 = -kt_{1/2}$, d'où

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{6,0} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

2.

$$[R](15) = 8,00 \times 10^{-3} e^{-0,1155 \times 15} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2} = \ln 2/k$ ne dépend pas de la concentration initiale. La température et les autres conditions étant inchangées, k reste identique et le temps de demi-réaction vaut encore 6,0 min.

Corrigé — Exercice de réflexion — Possible, mais invisible

La constante d'équilibre décrit **où va** le système (l'état final), pas **à quelle vitesse** il y va. Une transformation peut être thermodynamiquement très favorisée (K gigantesque, quotient de réaction initial très inférieure à K) et pourtant **cinétiquement bloquée** : à température ambiante et sans catalyseur, la fréquence des chocs efficaces est si faible que l'évolution est infiniment lente à notre échelle.

L'eau oxygénée en flacon, le diamant et le sucre à l'air sont dans cette situation : l'état final est très favorable, mais l'accès à cet état est trop lent dans les conditions ordinaires. Il suffit de lever ce blocage — par un catalyseur pour l'eau oxygénée, ou par une flamme pour le sucre — pour que la transformation se produise.

Prévoir une transformation exige donc **deux** réponses : est-elle possible (chapitres 3 à 6), et est-elle rapide (ce chapitre) ?

Corrigé — Problème de Fermi — Des molécules par seconde

Un flacon courant contient environ $V = 0,10 \text{ L}$, soit près de 100 g de solution. À 3 % en masse, il contient environ $m = 3 \text{ g}$ de peroxyde d'hydrogène. Avec $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$n \simeq \frac{3}{34} = 9 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad N \simeq nN_A \simeq 5 \times 10^{22} \text{ molécules}.$$

Trente jours représentent $t \simeq 2,6 \times 10^6 \text{ s}$. Le nombre moyen de molécules qui disparaissent chaque seconde est donc

$$\frac{N}{t} \simeq \frac{5 \times 10^{22}}{2,6 \times 10^6} \simeq 2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}.$$

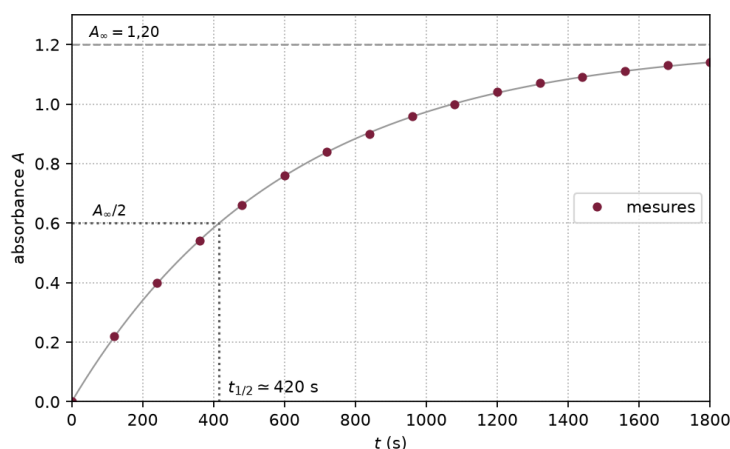
Même une transformation lente à notre échelle met ainsi en jeu de l'ordre de 10^{16} molécules par seconde.

E.C.E. — Exploitation

1. Le diiode est la seule espèce colorée : $A = k_e [I_2]$ (Beer-Lambert). Or $n(I_2) = x$, donc

$$x(t) = [I_2](t) \cdot V = \frac{A(t) \cdot V}{k_e} :$$

l'absorbance suit l'avancement en temps réel, à un facteur constant près. 2. Réactif limitant $S_2O_8^{2-}$: $x_{\max} = 1,00 \times 10^{-4}$ mol, d'où $[I_2]_{\infty} = x_{\max}/V = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $A_{\infty} = k_e [I_2]_{\infty} = 240 \times 5,00 \times 10^{-3} = 1,20$: c'est bien la valeur mesurée le lendemain — transformation totale et limitant confirmés. 3. A étant proportionnelle à x , l'horizontale à $A_{\infty}/2 = 0,60$ coupe la courbe entre 360 et 480 s : $t_{1/2} \simeq 420$ s (7 min).



Courbe $A(t)$ exploitée : asymptote A_{∞} , lecture de $t_{1/2}$ à $A_{\infty}/2$.

4. Tangente à l'origine, estimée par le taux de variation sur le premier intervalle :

$$v_{\text{app}}(I_2) \simeq \frac{A(120) - A(0)}{k_e \times 120} = \frac{0,22}{240 \times 120} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \simeq 8 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

5. Les deux mesures sont

$$t_{1/2,1} = (440 \pm 30) \text{ s} \quad \text{et} \quad t_{1/2,2} = (400 \pm 30) \text{ s}.$$

Pour comparer deux mesures indépendantes, l'incertitude-type sur leur écart vaut $\sqrt{u_1^2 + u_2^2}$. L'écart normalisé est donc

$$z = \frac{|440 - 400|}{\sqrt{30^2 + 30^2}} = 0,94 \leq 2.$$

Les deux lectures sont **compatibles** avec la même valeur de $t_{1/2}$.

Programmation Python

1. La ligne complétée :

```
v.append(-(c[i + 1] - c[i]) / (t[i + 1] - t[i]))
```

(le signe $-$ rend positive la vitesse de **disparition**; sans lui, le nuage du bloc 3 serait sous l'axe). **2.** Un taux de variation relie deux mesures **consécutives** : n mesures donnent $n - 1$ intervalles, donc v a un élément de moins que c . Pour tracer v contre la concentration, il faut des listes de même longueur : la boucle construit c_v avec les $\text{len}(v)$ premières concentrations (chaque vitesse est associée à la concentration au **début** de son intervalle). **3.** Le nuage ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]; v$) est aligné sur une droite passant par l'origine : la vitesse est proportionnelle à la concentration, la réaction suit une loi d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. **4.** La pente de la droite donne $k \simeq 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, d'où $t_{1/2} = \ln 2/k \simeq 4,6 \times 10^2 \text{ s}$, contre $\simeq 420 \text{ s}$ lus au §4 — accord à 10 % près. L'écart est systématique : le taux de variation sur 120 s est une pente **moyenne** sur l'intervalle, plus faible (courbe qui s'aplatit) que la pente de la tangente au début de l'intervalle ; k est donc légèrement sous-estimé. Resserrer les mesures (fiche **M5** : plus h est petit, meilleure est l'estimation) rapprocherait les deux valeurs.