

# Evolution temporelle système chimique – Exercices – Devoirs

## Exercice 1 corrigé disponible

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

.....  
 .....

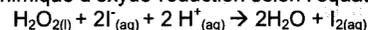
Q2. Que faut-il faire pour suivre la cinétique d'une transformation chimique ?

.....  
 .....

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.

.....  
 .....

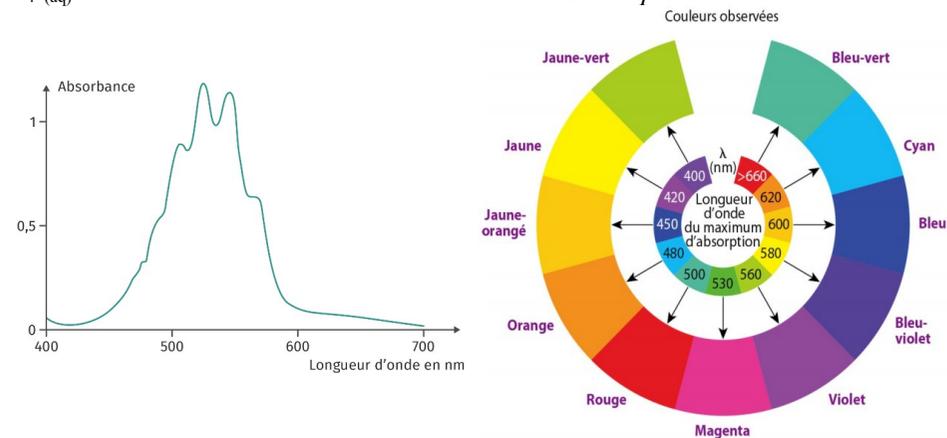
Q6. Dire quelle catégorie de catalyse est illustrée dans les exemples suivants.

- 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 2 corrigé disponible

Les mesures sont réalisées à une longueur d'onde où l'absorbance A est la plus grande possible afin d'avoir la meilleure précision. Pour choisir cette longueur d'onde, on réalise le spectre d'absorption d'une solution diluée de permanganate de potassium  $\text{K}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)}$  ci-dessous. On donne aussi le « *cercle chromatique* ».



Spectre absorption permanganate de potassium

Cercle chromatique

1. A quelle longueur d'onde doit-on régler le spectrophotomètre pour être le plus précis possible
2. Quelle est la couleur de la solution aqueuse contenant comme seule espèce chimique l'ion permanganate ?

Dans un bécher on introduit un volume  $V_1 = 100$  mL d'une solution de permanganate de potassium acidifié de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en ions permanganate. A l'instant  $t=0$ , on ajoute  $10^{-2}$  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 de la solution et on note les résultats dans la tableau suivant :

t (en s)	0	25	50	75	100	125	150	200	250
A	1,92	0,92	0,45	0,21	0,11	0,05	0,02	0	0

3. Ecrire l'équation d'oxydoréduction entre les ions permanganates et le propanol

Données : la transformation chimique fait intervenir les couples suivants :  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  et  $C_3H_7O / C_3H_8O$

4. Rappeler la loi de Beer-Lambert et deux conditions de sa validité .

5.1. Déterminer la constante de la loi de Beer Lambert

5.2. Calculer la vitesse volumique de disparition de l'ion permanganate

5.3. Représenter  $v([MnO_4^-])$  ; quel est l'ordre de cette réaction ?

5.4. Déterminer la constante de réaction

5.5. Représenter l'allure de  $[MnO_4^-](t)$  ; déterminer  $t_{1/2}$  comment évolue cette courbe si l'on ajoute du propanol dans le mélange réactionnel ?

### Exercice 3 corrigé disponible

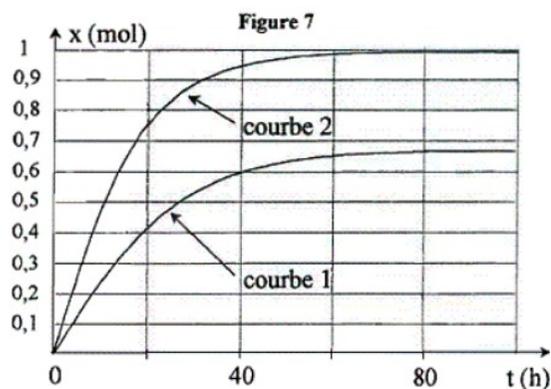
• La courbe 1 de la figure 7 représente l'évolution au cours du temps de l'avancement de la réaction entre une mole d'acide éthanóïque et une mole d'éthanol à 100°C sans catalyseur. La réaction conduit à un équilibre chimique.

**Affirmation 14** : à l'instant de date  $t = 0$  h, la vitesse de la réaction est nulle.

**Affirmation 15** : une élévation de température du milieu réactionnel modifie la vitesse de réaction.

**Affirmation 16** : la vitesse de la réaction diminue au cours du temps.

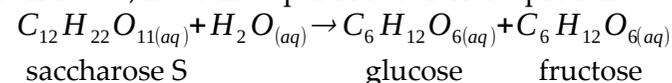
**Affirmation 17** : l'ajout d'un catalyseur dans le milieu réactionnel permet d'obtenir la courbe 2.



### Exercice 4 corrigé disponible

Les sodas sont des solutions acides constituées principalement d'eau, de dioxyde de carbone et de saccharose dissous. Lors de leur fabrication, les industriels indiquent sur l'emballage une date de durabilité minimale (DDM). Après cette date, le produit pourrait ne plus correspondre aux standards de qualité. Pour un soda, la DDM est généralement de 3 mois. Un soda acheté depuis longtemps est moins « riche en bulles » mais ce n'est pas la seule altération constatable.

En effet, le saccharose subit, en milieu acide, une hydrolyse qui est une transformation totale conduisant à la formation de deux autres sucres, le glucose et le fructose, modélisée par la réaction d'équation :



Le mélange de glucose et de fructose a un pouvoir sucrant différent de celui du saccharose d'où une modification de la saveur sucrée de la boisson. La problématique de cet exercice est de déterminer le pourcentage de saccharose restant dans la boisson lorsque la DDM est atteinte. On réalise en laboratoire la réaction d'hydrolyse du saccharose à une température constante de 20°C et dans une solution tampon fixant le pH à 2,5. On effectue un suivi de la réaction par une méthode physique pour déterminer la concentration en saccharose, notée [S].



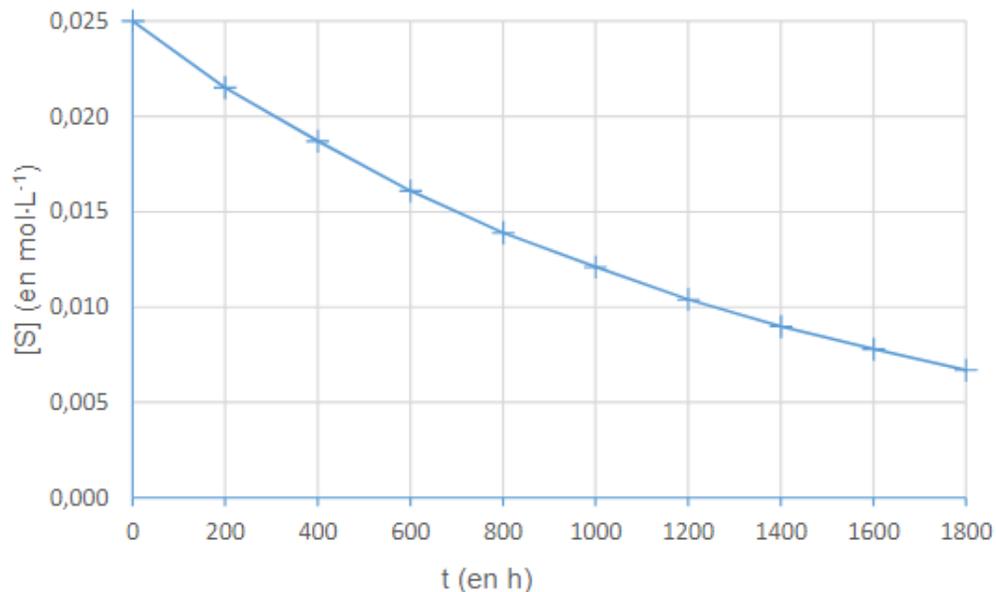


Figure 1: évolution temporelle de la concentration [S] du saccharose

1. Proposer une justification de l'utilisation d'une solution tampon de pH inférieur à 7 pour réaliser cette expérience.
2. Expliquer pourquoi les mesures effectuées ne permettent pas de répondre directement à la problématique.

Pour pouvoir estimer le pourcentage de saccharose restant lorsque la DDM est atteinte, on souhaite modéliser l'évolution temporelle de sa concentration [S]. On émet l'hypothèse que cette évolution suit une loi de vitesse d'ordre 1 et on souhaite vérifier cette hypothèse.

3. Définir la vitesse volumique  $v$  de disparition du saccharose.
4. Soit  $\tau$  la durée séparant 2 mesures consécutives ; expliquer comment obtenir une estimation de la valeur de la vitesse volumique de disparition du saccharose à un instant  $t$  donné à partir des mesures réalisées.
5.  $[S]_0$  désigne la concentration initiale en saccharose. Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1, rappeler la relation existant entre la vitesse volumique de disparition  $v$  du saccharose, la concentration en saccharose [S] et une constante de vitesse notée  $k$ . Résoudre cette équation différentielle

Sur le graphique de la figure 2, l'évolution de la vitesse volumique  $v$  de disparition du saccharose est représentée en fonction de la concentration en saccharose [S]

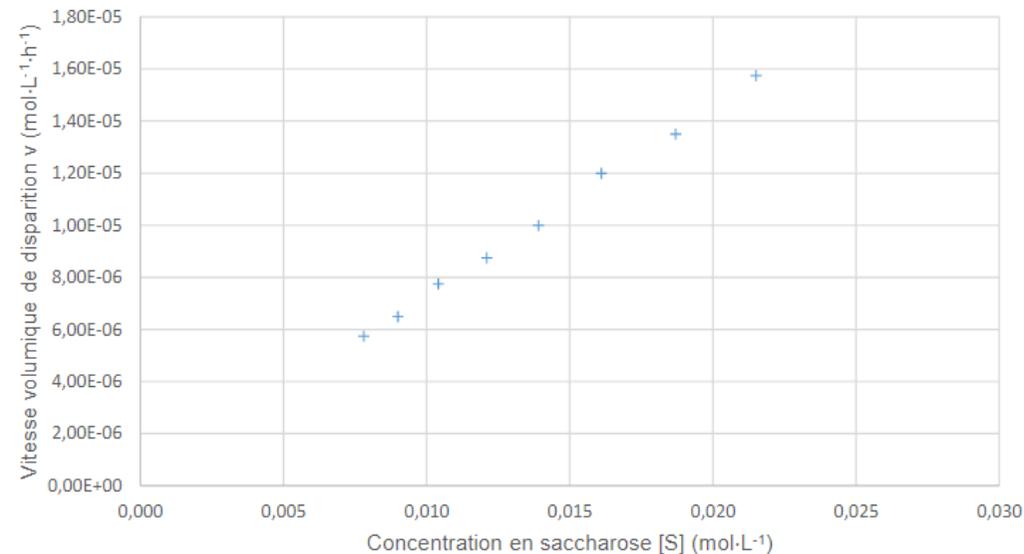
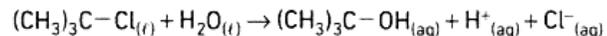


Figure 2 : évolution de la vitesse  $v$  de disparition du saccharose en fonction de la concentration [S] en saccharose

6. Discuter de l'accord des mesures avec une loi de vitesse d'ordre 1.
7. Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
8. Rappeler la définition du temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  et calculer sa valeur en utilisant le résultat de la question 7.
9. Vérifier la valeur du temps de demi-réaction en utilisant une méthode graphique. On comparera le résultat obtenu avec celui de la question 8 par un calcul d'écart relatif.
10. Estimer le pourcentage de saccharose restant dans le soda lorsque la DDM de 3 mois est atteinte.

## Exercice 5 corrigé disponible

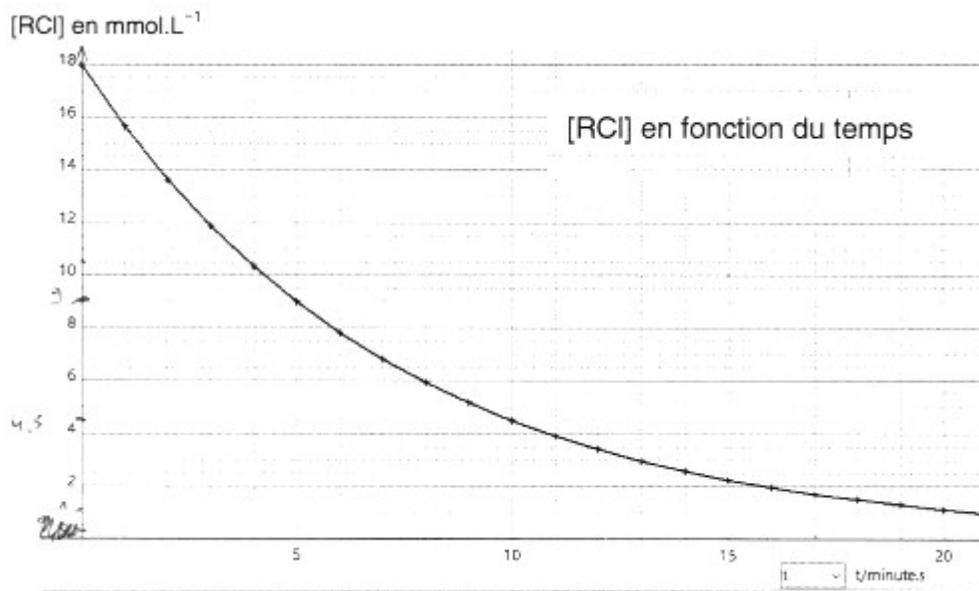
Le chlorure de tertibutyle a pour formule  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$  et peut réagir avec l'eau (réaction d'hydrolyse) :



Pour simplifier, on notera le chlorure de tertibutyle RCl et l'alcool formé ROH. On plonge une cellule conductimétrique dans un bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de mélange d'eau et d'acétone à  $20^\circ\text{C}$  et sous agitation. On ajoute alors  $n_0 = 1,8 \text{ mmol}$  de chlorure de tertibutyle et on déclenche l'enregistrement de la conductivité  $\sigma$  en fonction du temps  $t$ . Le suivi cinétique est mené pendant environ 29 min. On obtient le graphique ci-contre représentant la conductivité  $\sigma$  en fonction du temps.

1. Construire le tableau d'avancement en notant  $x$  l'avancement de la réaction. Sachant que l'eau est en large excès, en déduire l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .
2. Exprimer la conductivité  $\sigma$  à la date  $t$  en fonction de  $V$ ,  $x$  et des conductivités molaire ioniques  $\lambda_{\text{H}^+}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}$ .
3. Exprimer  $\sigma_{\text{max}}$ , conductivité à la fin de la réaction, en fonction de  $n_0$ ,  $V$ ,  $\lambda_{\text{H}^+}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}$ . En déduire que  $x = n_0 \times \frac{\sigma}{\sigma_{\text{max}}}$ .
4. Montrer que la concentration restante en RCl a pour expression :  $[\text{RCl}]_t = \frac{n_0}{V} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{\text{max}}}\right)$ .

A partir de la relation précédente, on calcule la concentration de RCl à différentes dates et on trace la courbe représentant son évolution en fonction du temps.



5. Définir et déterminer le temps de réaction  $t_{1/2}$ .
6. Donner l'expression de la vitesse de disparition de RCl et expliquer son évolution au cours du temps.
7. En utilisant la courbe [RCl] en fonction du temps, déterminer la vitesse de disparition de RCl à la date  $t = 10 \text{ min}$ .

Nous souhaitons savoir si la loi de vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport à RCl. Pour cela, nous avons besoin de connaître la vitesse de disparition de RCl à différentes dates. Ces informations sont regroupées dans le tableau suivant que vous pourrez compléter avec le résultat obtenu à la question 7.

t en min	0	5	10	15	20
[RCl] en mmol.L <sup>-1</sup>	18,0	8,98	4,48	2,24	1,12
$v_{\text{disp}}(\text{RCl})$ en mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	2,45	1,26		0,314	0,157

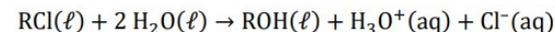
8. La loi de vitesse est-elle d'ordre 1 par rapport à RCl. Justifier votre réponse en traçant un graphe et en l'interprétant.
9. En déduire la constante de vitesse notée  $k$  en  $\text{min}^{-1}$ .

## Exercice 6

Le 2-méthylpropan-2-ol est utilisé comme solvant dans les dissolvants pour peintures, dans le carburant pour augmenter l'indice d'octane et comme intermédiaire dans la synthèse d'autres produits chimiques comme les parfums.

On se propose d'étudier la synthèse du 2-méthylpropan-2-ol à partir d'un halogénoalcane : le 2-chloro-2-méthylpropane.

Le 2-chloro-2-méthylpropane (noté RCl par la suite) réagit avec l'eau et cette hydrolyse conduit à la formation de 2-méthylpropan-2-ol (noté ROH) et d'acide chlorhydrique modélisée par une réaction dont l'équation est la suivante :



La transformation chimique est supposée totale.

**Donnée :**

- loi de Kohlrausch.  $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ , avec  $\lambda_i$  la conductivité ionique molaire ( $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $[X_i]$  la concentration molaire ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Le protocole expérimental, décrit ci-après, est mis en œuvre.

- Dans une fiole jaugée de  $100,0 \text{ mL}$ , introduire  $4,0 \text{ mL}$  de 2-chloro-2-méthylpropane et compléter avec de l'acétone jouant le rôle de solvant afin d'obtenir un volume de  $100,0 \text{ mL}$  d'une solution S.
- Dans un bécher, introduire  $8,0 \text{ mL}$  de solution S à l'aide d'une pipette graduée de  $10,0 \text{ mL}$ .
- Immerger la sonde conductimétrique dans un bécher contenant  $32,0 \text{ mL}$  d'eau distillée et la relier à une carte d'acquisition.
- Verser la solution S dans le bécher contenant l'eau et déclencher en même temps l'acquisition.
- Arrêter l'acquisition lorsque la conductivité n'augmente plus.

### B1. Suivi temporel de la transformation par conductimétrie

1. Justifier qu'un suivi temporel de la transformation peut se faire à l'aide de mesures conductimétriques.
2. Donner l'expression littérale reliant la conductivité  $\sigma(t)$  de la solution et les concentrations en quantité de matière des espèces chimiques concernées.

À chaque instant, on calcule la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane par la relation :

$$[\text{RCl}](t) = C_0 \times \left(1 - \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\text{finale}}}\right).$$

$\sigma_{\text{finale}}$  est la valeur de la conductivité de la solution lorsque la transformation est achevée et  $C_0$  la concentration initiale en RCl.

Cette relation permet de tracer les graphiques donnant l'évolution à 25 °C et à 30 °C de la concentration en RCl en fonction du temps. Ces courbes sont représentées en **annexe 2 à rendre avec la copie, graphiques 1 et 2**.

3. Déterminer la valeur de la vitesse volumique de disparition du réactif RCl à la date  $t = 1$  min et à 25 °C. Justifier la réponse par un tracé graphique sur **l'annexe 2 à rendre avec la copie**.
4. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction à 30 °C, en explicitant la démarche suivie, et la comparer à celle de l'expérience à 25 °C. Proposer une interprétation.

### B2. Hypothèse sur l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce chimique RCl.

Si l'eau est en large excès, la vitesse volumique  $v$  de disparition de RCl s'écrit :  
 $v = k \times [\text{RCl}](t)$ , où  $[\text{RCl}](t)$  est la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane à la date  $t$ ,  $k$  est la constante de vitesse à la température de l'expérience.

5.
  - 5.1. Donner la définition de la vitesse volumique  $v$  de disparition de RCl.
  - 5.2. Dédire l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par  $[\text{RCl}](t)$ .

La solution de cette équation s'écrit  $[\text{RCl}](t) = [\text{RCl}]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$  où  $[\text{RCl}]_0$  est la concentration du composé RCl à la date  $t = 0$ .

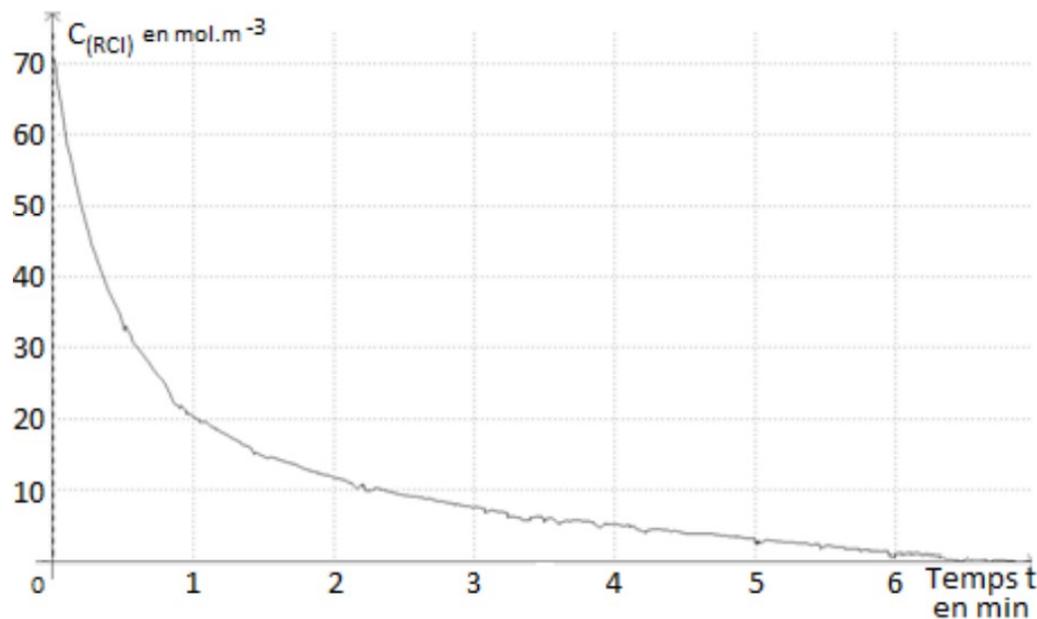
- 5.3. En déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de la constante de vitesse  $k$ .

6. On souhaite comparer, à 30 °C, le temps de demi-réaction expérimental déterminé graphiquement à la question 4 et le temps de demi-réaction calculé dans le cadre du modèle de la question précédente.

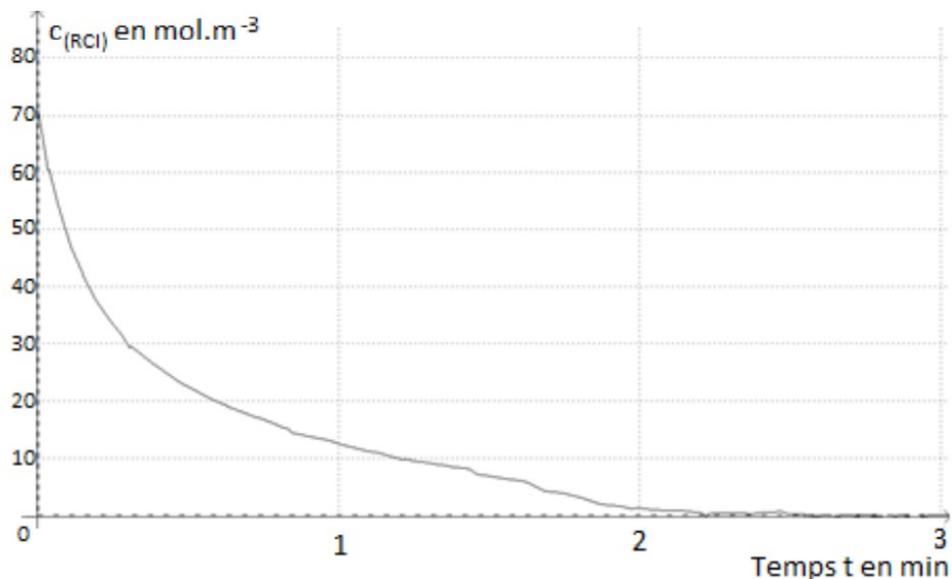
- 6.1. La vitesse initiale de disparition de RCl à 30 °C, déterminée sur le graphique 2, étant égale à  $3,9 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ , déterminer la valeur de  $k$  dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1.
- 6.2. En déduire la valeur du temps de demi-réaction calculée dans le cadre du modèle de la question 5. Commenter.

### ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

Graphique 1. Concentration en RCl en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  en fonction du temps en min à 25 °C



Graphique 2. Concentration en RCl en mol·m<sup>-3</sup> en fonction du temps en min à 30 °C



## Exercice 7



La « Pizza Napoletana » se présente comme un aliment de forme arrondie cuit au four, au diamètre variable qui ne doit pas dépasser 35 cm, au bord surélevé et dont la partie centrale est garnie. La partie centrale a une épaisseur de 0,4 cm, avec une tolérance admise de ± 10 %, et le bord de 1 à 2 cm. La pizza dans son ensemble est tendre, élastique, facilement pliable en quatre.

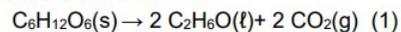
*D'après Journal Officiel de l'Union européenne 14.2.2008*

Pour réussir une bonne pizza napolitaine, le repos de la pâte s'avère crucial.

Lors de ce repos, la pâte gonfle : elle « s'aère » et les arômes se développent.

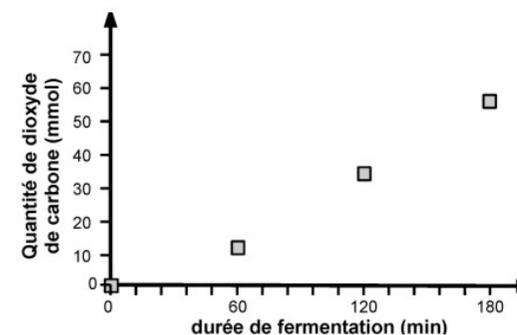
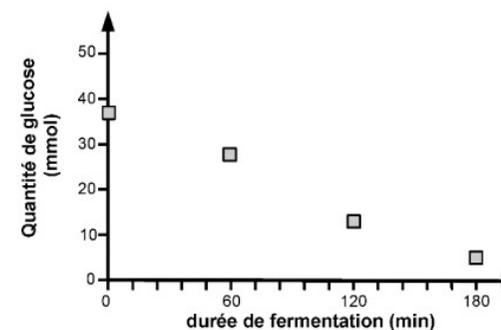
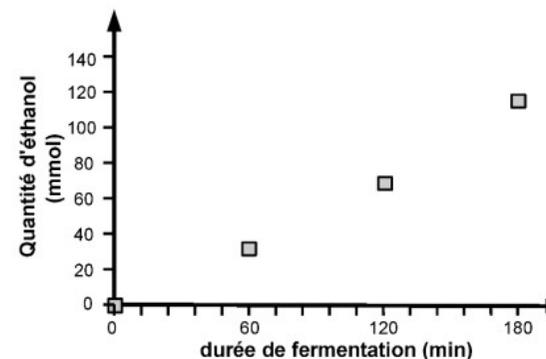
Les ingrédients de base d'une pâte à pizza napolitaine sont la farine, l'eau, le sel et la levure de boulanger. Cette dernière est composée de plusieurs souches de *Saccharomyces cerevisiae*, un champignon unicellulaire. Utilisée dans la fabrication de la pâte, la levure permet la dégradation des différents sucres présents (saccharose, glucose et maltose notamment) non seulement en dioxyde de carbone mais aussi en de nombreux composés aromatiques (dont des aldéhydes) responsables du goût de la pâte.

L'une des transformations chimiques responsables du gonflement de la pâte est la fermentation éthanolique, qui produit de l'éthanol et du dioxyde de carbone à partir de glucose ; elle est modélisée par la réaction dont l'équation est la suivante :

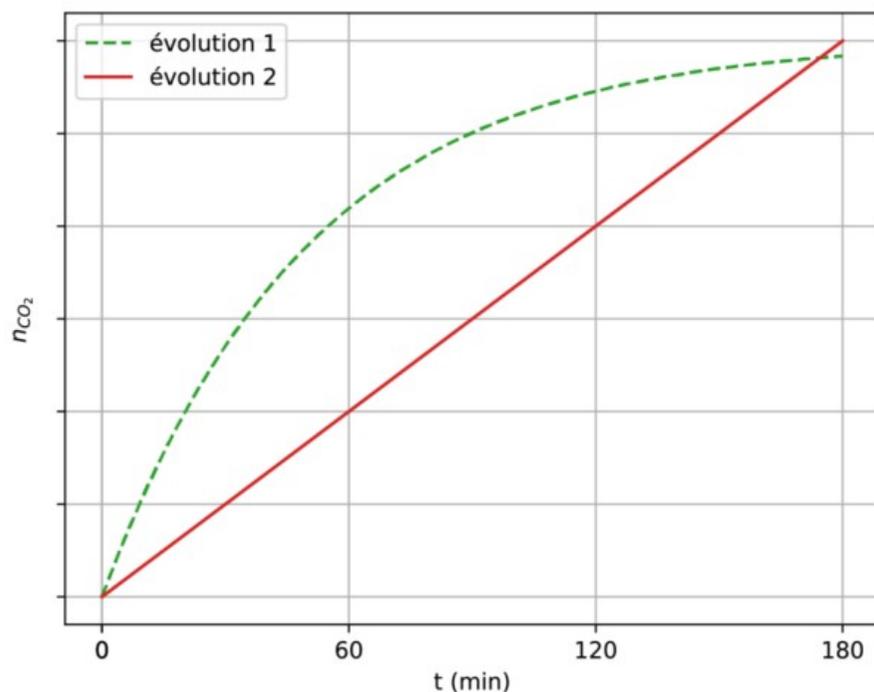


## 1. Gonflement de la pâte et production de dioxyde de carbone

Les évolutions temporelles des quantités d'éthanol, de glucose et de dioxyde de carbone, lors d'un essai de fermentation à partir de 100 g de farine, sont représentées graphiquement par les trois courbes ci-dessous.



- 1.1. Vérifier qualitativement la cohérence des évolutions temporelles présentées avec la modélisation de la fermentation proposée.
- 1.2. La hauteur de la pâte augmente au cours du temps. Identifier l'espèce chimique qui en est responsable.
- 1.3. On admet pour simplifier que la réaction est étudiée dans un milieu réactionnel de volume constant  $V = 1 \text{ L}$ . Déterminer la valeur de la vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol sur une durée de 3 h. Déterminer également la vitesse volumique moyenne de disparition du glucose pour une même durée.
- 1.4. Effectuer le rapport entre ces deux valeurs de vitesse et indiquer si ce rapport est cohérent ou non avec la modélisation de la fermentation proposée.
- 1.5. La vitesse de disparition du glucose est-elle plus élevée ou plus faible que celle attendue ? Proposer une explication à cette observation expérimentale en relation avec la composition de la pâte.
- 1.6. Modélisation de la vitesse de la réaction
  - 1.6.1. Parmi les deux modèles d'évolution temporelle de la quantité de dioxyde de carbone représentés ci-après, indiquer celui qui modélise le mieux les résultats expérimentaux.



- 1.6.2. Dans le cadre du modèle choisi, préciser, en justifiant la réponse, si la vitesse d'apparition du dioxyde de carbone a une valeur constante ou non pendant la durée de l'expérience.
- 1.6.3. À l'aide de la définition d'une loi de vitesse d'ordre 1, expliquer qualitativement comment varie au cours du temps la vitesse d'apparition d'une espèce chimique qui suit une loi de vitesse d'ordre 1.
- 1.6.4. En raisonnant sur le coefficient directeur des tangentes aux courbes, expliquer, parmi les évolutions présentées à la question 1.6.1, laquelle peut modéliser une loi de vitesse d'ordre 1.
- 1.6.5. En déduire si la réaction de production de dioxyde de carbone dans la pâte suit une loi de vitesse d'ordre 1.