Corrigé et barème – Cinétique chimique

Suivi d'une transformation lente, vitesses volumiques, temps de demi-réaction, loi de vitesse d'ordre 1 (Python, méthode d'Euler), facteurs cinétiques, catalyse et mécanisme réactionnel.

Durée : 90 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Exercice 1 – Le dioxyde d'azote se décompose ★★ *(4 pts)*

a) NO_2 est la seule espèce colorée : son absorbance est proportionnelle à sa concentration (loi de Beer-Lambert). On suit la transformation par **spectrophotométrie** (0,5 pt), à une longueur d'onde absorbée par NO_2 (0,5 pt). (1)

b) $v = \dfrac{10{,}0 - 8{,}0}{20 - 0} = 0{,}10$ mmol·L^{-1}·s^{-1} = $\mathbf{1{,}0 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}}$ (0,5 pt). La vitesse diminue : à t = 0, la pente de la tangente est **plus grande** que celle de la corde (0,5 pt). (1)

c) $[NO_2]$ baisse de 0,8 mmol·L^{-1} ; un O_2 se forme pour deux NO_2 consommés : $[O_2]$ augmente de 0,4 mmol·L^{-1} (0,5 pt). $v_{app}(O_2) = \dfrac{0{,}4}{20} = 0{,}020$ mmol·L^{-1}·s^{-1} = $2{,}0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}, × 60 : $\mathbf{1{,}2 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}min^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

d) Totale : $[NO_2]_0 \div 2 = 5{,}0$ mmol·L^{-1} est atteint à $\mathbf{t_{1/2} = 80\ s}$ (0,5 pt). La vitesse diminue sans cesse (2,0 mmol·L^{-1} consommés de 0 à 20 s, 0,8 de 60 à 80 s) : les 5,0 derniers mmol·L^{-1} mettront plus de 80 s à disparaître ; $t_{1/2}$ n'est pas la moitié de la durée (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Oublier le rapport des nombres stœchiométriques : O_2 apparaît deux fois moins vite que NO_2 ne disparaît.

Exercice 2 – La décomposition de l'azométhane ★★ *(4 pts)*

a) ln c vaut 3,219 ; 2,809 ; 2,407 ; 2,001 ; 1,589 (c en mmol·L^{-1}) : les écarts $-0{,}410$; $-0{,}402$; $-0{,}405$; $-0{,}412$ sont constants à pas constant (0,5 pt). ln c est une fonction affine du temps, la loi est d'ordre 1 (0,5 pt). (On peut aussi montrer que le rapport de deux concentrations successives vaut environ 0,665.) (1)

b) Pente : $\dfrac{1{,}589 - 3{,}219}{40 - 0} \approx -0{,}0407$ min^{-1} = $-$k, donc $\mathbf{k \approx 4{,}1 \times 10^{-2}\ min^{-1}}$ (0,5 pt), et par seconde 60 fois moins : $0{,}0407 \div 60 \approx \mathbf{6{,}8 \times 10^{-4}\ s^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

c) $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} = \dfrac{0{,}693}{0{,}0407} \approx \mathbf{17\ min}$ (0,5 pt). Cohérent : $c_0 \div 2 = 12{,}5$ mmol·L^{-1} est atteint entre 10 et 20 min, plus près de 20 min (0,5 pt). (1)

d) Un N_2 formé par azométhane consommé : c = 25,0 − 20,0 = 5,0 mmol·L^{-1} (0,5 pt). $e^{-kt} = 0{,}20$ et $t = \dfrac{\ln 5}{k} = \dfrac{1{,}609}{0{,}0407} \approx \mathbf{39{,}5\ min}$ (39 avec k arrondi), cohérent avec le tableau (0,5 pt). $e^{-kt} = 20{,}0 \div 25{,}0$ donnerait à tort 5,5 min. (1)

Le point clé — Une décroissance ne suffit pas : c'est la constance des écarts de ln c (ou du rapport $c(t + \Delta t) \div c(t)$) qui prouve l'ordre 1.

Exercice 3 – Un mécanisme en trois actes ★★ *(4 pts)*

a) Somme : $2\ NO + N_2O_2 + 2\ H_2 + N_2O \rightarrow N_2O_2 + N_2O + N_2 + 2\ H_2O$ (0,5 pt) ; on retire N_2O_2 et N_2O : $\mathbf{2\ NO + 2\ H_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O}$ (0,5 pt). (1)

b) $\mathbf{N_2O_2}$ **et** $\mathbf{N_2O}$ sont formés puis consommés : ce sont des intermédiaires (0,5 pt). Aucune espèce n'est consommée puis régénérée : il n'y a pas de catalyseur (0,5 pt). (1)

c) Un intermédiaire est formé puis consommé (0,5 pt). L'eau est formée aux actes 2 et 3 et jamais consommée dans le mécanisme : c'est un **produit**, présent dans l'équation (0,5 pt). (1)

d) H–O–H avec deux doublets non liants sur O ; la flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène (site donneur) et pointe vers H^+ (site accepteur) (0,5 pt). Une flèche courbe déplace un doublet : elle part d'un doublet, jamais d'une charge « + » ; H^+ n'a aucun électron (0,5 pt). (1)

Méthode — On additionne les actes et on barre ce qui apparaît des deux côtés : formé puis consommé = intermédiaire ; consommé puis régénéré = catalyseur.

Exercice 4 – Pourquoi chauffer avant de titrer l'acide oxalique ? ★★ *(4 pts)*

a) La **température** (0,5 pt). À 60 °C, les entités sont plus rapides : les chocs sont plus fréquents et surtout plus souvent efficaces (0,5 pt). (1)

b) Avec des ions Mn^{2+} dès le départ, la décoloration est bien plus rapide (0,5 pt) ; Mn^{2+} n'est pas consommé par la transformation, dont il est un produit : c'est une **autocatalyse**, homogène (0,5 pt). (1)

c) MnO_4^- limitant : $n(CO_2) = 5 \times 2{,}0 \times 10^{-4} = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-3}\ mol}$ dans A et dans B, le catalyseur ne change pas l'état final (0,5 pt) ; dans D, $5 \times 1{,}0 \times 10^{-4} = \mathbf{5{,}0 \times 10^{-4}\ mol}$: la quantité du réactif limitant, elle, change l'état final (0,5 pt). (1)

d) La réaction support d'un titrage doit être rapide : chaque goutte de permanganate doit réagir aussitôt (0,5 pt). À froid, la décoloration est lente et la teinte violette apparaîtrait avant l'équivalence ; le chauffage accélère la transformation (0,5 pt). (1)

À retenir — La température ou un catalyseur change la durée ; à la fin d'une transformation totale, les quantités formées ne dépendent que du réactif limitant.

Exercice 5 – Le vert de malachite se décolore ★★★ *(4 pts)*

a) Leur concentration reste presque constante pendant la transformation (0,5 pt) : la vitesse ne dépend plus que de $[M^+]$, et l'on peut observer une loi d'ordre 1 par rapport à M^+ (0,5 pt). (1)

b) Le programme calcule le rapport de deux absorbances successives, $A(t + 60\ s) \div A(t)$ (0,5 pt). Il vaut toujours 0,75 : A, donc $[M^+]$, est multipliée par le même facteur toutes les 60 s ; décroissance exponentielle, loi d'ordre 1 (0,5 pt). (1)

c) $e^{-60\,k} = 0{,}75$ donne $k = -\dfrac{\ln 0{,}75}{60} \approx \mathbf{4{,}8 \times 10^{-3}\ s^{-1}}$ (0,5 pt). $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} \approx \mathbf{145\ s}$ (144 s avec k arrondi) ; cohérent : $A_0 \div 2 = 0{,}360$ est atteint entre 120 s (0,405) et 180 s (0,304) (0,5 pt). (1)

d) **Plus long** : la concentration est un facteur cinétique ; moins d'ions hydroxyde par unité de volume, les chocs sont moins fréquents (0,5 pt). L'absorbance finale reste **nulle** : M^+ est entièrement consommé dans les deux cas, seule la durée change (0,5 pt). (1)

Repère — L'absorbance étant proportionnelle à la concentration, elle suit la même loi exponentielle : on peut raisonner directement sur A.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).