Devoir surveillé – 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

Nom : _____ Date : _____ Note : _____ / 20

Tous les calculs doivent figurer sur la copie. Les résultats seront donnés sous la forme la plus simple possible.

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

À haute température et à volume constant, le dioxyde d'azote, gaz brun-roux, se décompose : $2\,\mathrm{NO_2(g)} \rightarrow 2\,\mathrm{NO(g)} + \mathrm{O_2(g)}$. Le monoxyde d'azote et le dioxygène sont incolores ; on admet que la transformation est totale.

t (s)	0	20	40	60	80
$[\mathrm{NO_2}]$ (mmol·L^{-1})	10,0	8,0	6,7	5,8	5,0

a) Proposer une méthode physique pour suivre cette transformation et justifier ce choix.

b) Calculer la vitesse moyenne de disparition de $\mathrm{NO_2}$ entre 0 et 20 s. La vitesse à $t = 0$ est-elle plus grande ou plus petite ? Justifier.

c) Calculer la vitesse moyenne d'apparition du dioxygène entre 60 et 80 s, en mol·L^{-1}·min^{-1}.

d) Déterminer $t_{1/2}$. Un élève affirme que la transformation sera achevée à $2\,t_{1/2}$: le réfuter.

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

À température et volume constants, l'azométhane se décompose : $\mathrm{CH_3N_2CH_3(g)} \rightarrow \mathrm{C_2H_6(g)} + \mathrm{N_2(g)}$.

t (min)	0	10	20	30	40
c (mmol·L^{-1})	25,0	16,6	11,1	7,4	4,9

a) Montrer que la transformation suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'azométhane.

b) En déduire la constante de vitesse k, en min^{-1} puis en s^{-1}.

c) Calculer le temps de demi-réaction et vérifier sa cohérence avec le tableau.

d) Déterminer la date à laquelle la concentration du diazote formé atteint 20,0 mmol·L^{-1}.

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

Le monoxyde d'azote réagit avec le dihydrogène selon le mécanisme : $2\,\mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{N_2O_2}$ (acte 1) ; $\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{N_2O} + \mathrm{H_2O}$ (acte 2) ; $\mathrm{N_2O} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{N_2} + \mathrm{H_2O}$ (acte 3). En solution aqueuse, on observe aussi l'acte $\mathrm{H_2O} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{H_3O^+}$; dans l'eau, l'oxygène porte deux doublets non liants.

a) Établir l'équation de la réaction modélisée par ce mécanisme.

b) Identifier les intermédiaires réactionnels ; justifier l'absence de catalyseur.

c) Un élève affirme que l'eau, présente dans deux actes, est un intermédiaire réactionnel. Le réfuter.

d) Écrire l'acte $\mathrm{H_2O} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{H_3O^+}$ avec le schéma de Lewis de l'eau et la flèche courbe. Pourquoi une flèche partant de $\mathrm{H^+}$ serait-elle fausse ?

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

En milieu acide, les ions permanganate, violets, oxydent l'acide oxalique : $2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$; les ions Mn^{2+} sont pratiquement incolores. Dans trois béchers, on mélange $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'ions permanganate et un excès d'acide oxalique. Durée de la décoloration : bécher A, à 20 °C : 15 min ; bécher B, à 20 °C avec quelques cristaux de sulfate de manganèse(II) : 2 min ; bécher C, à 60 °C : 1 min.

a) Quel facteur cinétique les béchers A et C mettent-ils en évidence ? L'interpréter par les chocs.

b) Montrer que les ions Mn^{2+} sont un catalyseur. Comment nomme-t-on cette catalyse, Mn^{2+} étant aussi un produit ?

c) Calculer la quantité de CO_2 formée dans A, dans B, puis dans un bécher D à 20 °C avec $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'ions permanganate.

d) Pourquoi chauffe-t-on vers 60 °C pour titrer l'acide oxalique par le permanganate ?

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

Le vert de malachite M^+, seule espèce colorée, réagit avec les ions hydroxyde, en large excès ; la transformation, totale, donne un produit incolore. L'absorbance A, mesurée à 620 nm, est proportionnelle à $[M^+]$.

t (s)	**0**	**60**	**120**	**180**	**240**
A	0,720	0,540	0,405	0,304	0,228

Le programme ci-dessous affiche 0.75, 0.75, 0.751 et 0.75.

```
A = [0.720, 0.540, 0.405, 0.304, 0.228]
for i in range(4):
    print(round(A[i + 1] / A[i], 3))
```

a) Expliquer pourquoi les ions hydroxyde sont introduits en large excès.

b) Dire ce que calcule le programme et montrer que la loi est d'ordre 1.

c) Calculer k, puis $t_{1/2}$; vérifier $t_{1/2}$ sur le tableau.

d) On recommence avec des ions hydroxyde deux fois moins concentrés, toujours en large excès. $t_{1/2}$ est-il plus court ou plus long ? L'absorbance finale change-t-elle ? Justifier.

Bon courage !

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).