

Chapitre 9 : Temps et évolution chimique

<p>Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique.</p> <p>Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction.</p> <p>Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.</p>	<p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant. Déterminer un temps de demi-réaction.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur. Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.</i></p>
--	---

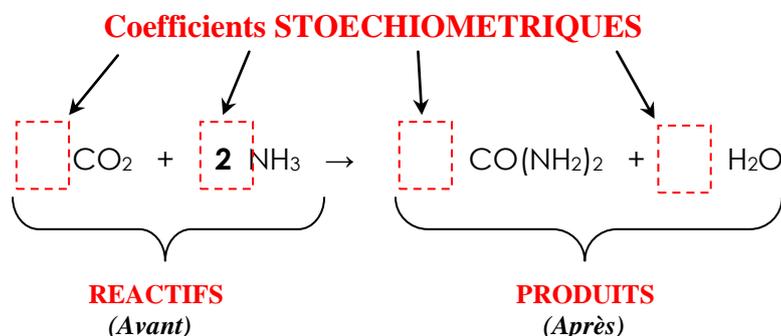
Introduction : La plupart des transformations chimiques ne sont pas **instantanées** . Est-il possible d'évaluer la durée d'une transformation, voire éventuellement influencer sur son évolution ?

1) Rappels

1.1. Transformation, réaction et équation bilan

- Un **système chimique** est constitué de l'ensemble des espèces chimiques pouvant interagir pendant une transformation chimique.
- Ce système chimique évolue au cours d'une **transformation chimique** d'un **état initial** à un **état final**. Dans ce dernier état, le système ne semble plus évoluer macroscopiquement.
- Ce qui se passe entre ces deux états est extrêmement complexe et on modélise la transformation chimique par une **réaction chimique** à laquelle on associe une **équation de réaction chimique**.
- Pour décrire généralement l'évolution d'un système chimique, on a coutume de ne s'intéresser qu'aux **réactifs** dont les quantités au cours du temps diminuent et les **produits** dont les quantités au cours du temps augmentent.

Exemple :



Une équation chimique doit être équilibrée :

- les coefficients stœchiométriques doivent être tels qu'on retrouve toujours autant d'atomes de chaque élément chimique avant et après la réaction.
- En présence d'ions, il faut veiller à ce que la charge totale du côté des réactifs soit égale à la charge totale du côté des produits.



1.2. Le tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement** permet de connaître la quantité de produits formés au cours d'une réaction mais aussi de savoir si l'un des réactifs n'a pas été introduit en quantité insuffisante (réactif en défaut).

Exemple :

On fait réagir **3 mol** de gaz carbonique avec **5 mol** d'ammoniac.

Etat du système	Avancement	CO ₂ + 2 NH ₃ → CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O			
initial	x = 0	3	5	0	0
intermédiaire	x	3 - x	5 - 2x	0 + x	0 + x
final	x _{max} =				

Pour trouver l'état final, on résout les équations du côté des réactifs exclusivement :

$$3 - x = 0 \Leftrightarrow x = 3 \text{ mol}$$

$$5 - 2x = 0 \Leftrightarrow x = 2,5 \text{ mol}$$

La bonne solution est toujours la plus petite, ici : **x_{max} = 2,5 mol**

On remplace alors x dans la dernière ligne du tableau et on obtient l'état du milieu réactionnel en fin de réaction :

final	x _{max} = 2,5	3 - 2,5 = 0,5 mol	5 - 2×2,5 = 0 mol	0 + 2,5 = 2,5 mol	0 + 2,5 = 2,5 mol
-------	-------------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

Ainsi cette réaction a produit **2,5 mol** d'urée et **2,5 mol** d'eau.

Il reste **0,5 mol** de gaz carbonique qui n'a pas réagi = **réactif en excès**.

L'ammoniac est le **réactif en défaut**.

Exercice 1:

On brûle **2 mol** de butane C₄H₁₀ dans **4,5 mol** de dioxygène. Il se forme de l'eau et du gaz carbonique.

- Etablir l'équation bilan de la réaction chimique qui se produit lors de cette combustion.
- A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant
- Déduire du tableau les masses d'eau et de gaz carbonique obtenues.

2) Cinétique chimique

2.1. Transformations rapides ou lentes

- La cinétique chimique étudie l'évolution dans le temps des systèmes chimiques. On peut suivre l'évolution temporelle de ce système en connaissant à chaque instant sa composition.
- Définition :** Une réaction est dite rapide lorsqu'elle est achevée dès que les réactifs sont mis en contact.

Exemple : Réaction entre le nitrate de plomb et l'iodure de potassium.

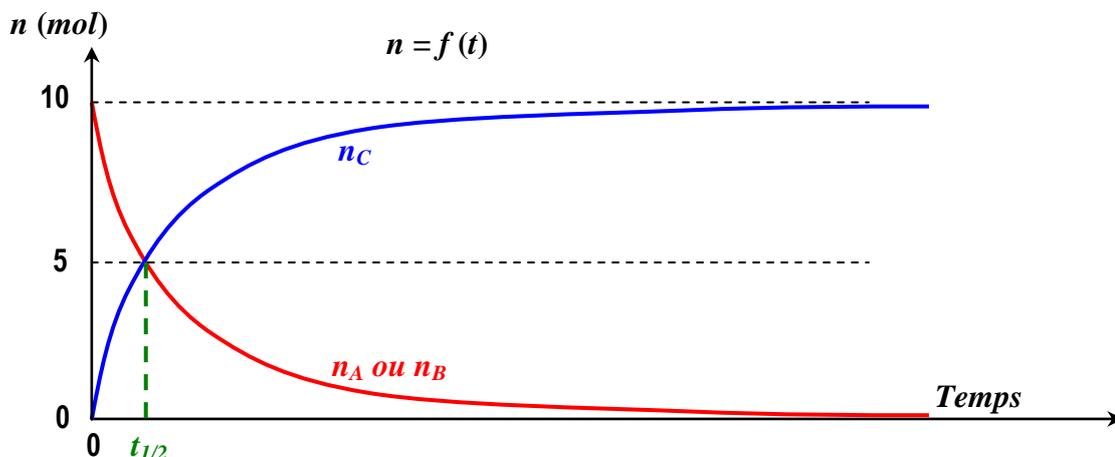
- Définition :** Une réaction est dite lente lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

Exemple : Réaction entre le permanganate de potassium dilué et acidifié et le sulfate de Fer

2.2. Temps de demi-réaction

- Considérons la réaction suivante : $1 A + 1 B \rightarrow 1 C$

On mélange à l'origine du temps ($t_0 = 0$) 10 mol de A avec 10 mol de B.
L'évolution du système chimique est alors telle que :



- On remarque que la pente de $n = f(t)$ est variable : maximale au début, elle diminue au cours du temps
- On peut définir (par analogie avec la mécanique), une grandeur définie à partir de la pente de la courbe : **la vitesse de réaction.**
- **La vitesse est maximale au début et décroît au cours du temps.**
- De même ,on remarque que :
 - La quantité de réactifs **diminue de moins en moins vite** au fil du temps.
 - La quantité de produits **augmente de moins en moins vite** au fil du temps.
 - **La durée de la réaction n'est pas clairement définissable car les courbes sont asymptotiques.**
 - **A la date $t = t_{1/2}$ le réactif limitant a été à moitié consommé.**

Exercice 2:

En étudiant la courbe précédente :

- Quel est la valeur de l'avancement maximal x_{max} ?
- Définir l'avancement $x_{1/2}$ de la réaction à la date $t_{1/2}$ en fonction de x_{max} .

Exercice 3:

17 Utilisation de la volumétrie

COMPÉTENCES Calculer; construire et exploiter un graphique.

On étudie l'évolution temporelle de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau et dioxygène, en présence d'un catalyseur. À l'instant $t = 0$, la concentration en H_2O_2 est égale à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La température du système est maintenue constante pendant toute la durée de l'opération. On mesure le volume $V(t)$ de dioxygène dégagé, sous une pression constante et égale à 101,3 kPa.

Pour un volume de solution $V_s = 20,0 \text{ mL}$, on obtient les résultats suivants :

t (min)	0	5	10	15	20	30
$V(t)$ (mL)	0	6,2	10,9	14,6	17,7	21,0

1. Écrire l'équation de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. a. Établir un tableau d'avancement, puis déterminer l'avancement $x(t)$ de la réaction aux divers instants considérés dans le tableau ci-dessus.

b. Montrer que :

$$n(H_2O_2)(t) = n(H_2O_2)(0) - 2x(t)$$

3. Tracer sur papier millimétré, ou à l'aide d'un tableur, le graphique $n(H_2O)(t) = f(t)$ et en déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Donnée : Dans les conditions de l'expérience, une mole de gaz occupe un volume $V_m = 24,0 \text{ L}$.

Définition :

Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur maximale.

3) Facteurs cinétiques

- Si on veut modifier la vitesse d'une transformation, on peut agir sur certains paramètres contrôlables : les **FACTEURS CINÉTIQUES**
- Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction, il faut prendre garde à ne faire varier que ce paramètre.

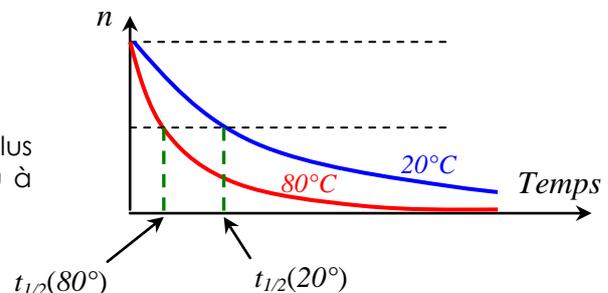
3.1. La concentration des réactifs

- Dans un même volume de solvant, plus la concentration des réactifs est élevée, plus la probabilité qu'ils ont de se rencontrer pour réagir est grande.
- **La concentration des réactifs est un facteur cinétique.**
Plus la concentration des réactifs est grande plus l'évolution du système chimique est rapide.

3.2. La température

- Dans un solvant donné, plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules (agitation thermique) est grande et leurs déplacements facilités. Ainsi la probabilité que les réactifs ont de se rencontrer pour réagir est augmentée.
- **La température est un facteur cinétique. Plus la température est élevée plus l'évolution du système chimique est rapide.**

- On voit ici que $t_{1/2}(80^\circ) < t_{1/2}(20^\circ)$
La même transformation chimique se fait donc plus rapidement dans un milieu à 80°C que dans un milieu à 20°C .



- **Remarques :**
 - Lorsqu'on refroidit un milieu réactionnel on obtient donc un ralentissement voire un arrêt de l'évolution du système. C'est un procédé de conservation des aliments : les réactions de décomposition des matières organiques sont ralenties voire stoppées dans les réfrigérateurs et les congélateurs.
 - **En chimie, pour ralentir un milieu réactionnel on peut effectuer une trempe :** on ajoute de l'eau très froide avec de la glace dans le milieu réactionnel. Les réactifs deviennent ainsi moins concentrés (facteur cinétique) et le milieu est refroidi (facteur cinétique).

Exercice 4:

- 1 Généralement, lorsqu'on abaisse la température, on
 a diminue b augmente
la vitesse des réactions chimiques.
- 2 Si l'on dilue une solution dans laquelle se produit une réaction lente, on accélère cette réaction.
 a vrai b faux
- 3 Si la vitesse volumique d'une réaction est $60 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, alors en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, elle vaut :
 a 1 b 60 c 3600
- 4 Plus la concentration d'un soluté est grande, plus son absorbance est :
 a grande b petite

- 5 On considère la réaction lente suivante, qui a lieu à volume et température constants :

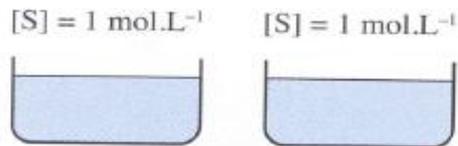


Au cours de la réaction, la pression du milieu réactionnel

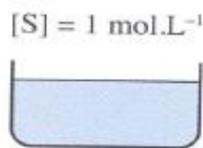
- a) diminue b) augmente

- 6 Classer par ordre d'absorbance croissante, sans poser les calculs, les dispositifs suivants, dans lesquels on a une, deux ou trois cuves l'une à la suite de l'autre. Le soluté est le même dans tous les cas. Chaque cuve a pour longueur 10 cm. On néglige l'absorbance du solvant.

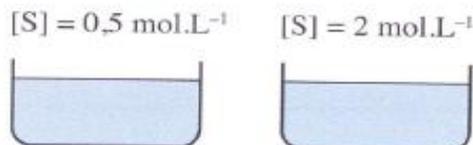
a)



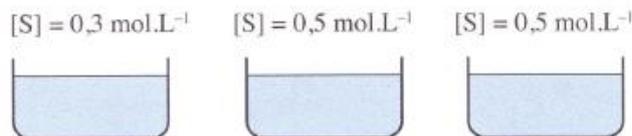
b)



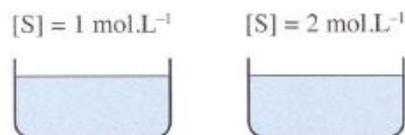
c)



d)



e)



3.3. Autres facteurs

- **L'état physique des réactifs est un facteur cinétique.** Un morceau de cuivre de 1g réagira moins vite avec de l'acide nitrique qu'un gramme de cuivre en poudre. Dans le cas de la poudre, la surface de contact entre les deux réactifs (cuivre et acide nitrique) est plus importante et donc la réaction plus rapide.
- Certaines réactions sont sensibles à la lumière (réactions photochimiques) et la **quantité de lumière devient alors un facteur cinétique.** (ex : photosynthèse, synthèse de la vitamine D sous la peau ...)
- **La nature du solvant est un facteur cinétique,** certains solvants facilitant davantage le déplacement des réactifs et donc leur rencontre.

Exercice 5:

L'eau de Javel est un antiseptique. Elle contient de l'hypochlorite de sodium (NaClO).

- 1 Écrire les demi-équations électroniques des couples ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^- .
- 2 En déduire l'équation de la réaction de dismutation du dichlore, grâce à laquelle on fabrique l'eau de Javel.
- 3 Relier la vitesse de réaction à la dérivée temporelle de la concentration en ions hypochlorite.

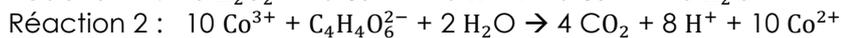
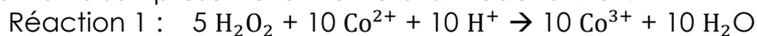
4) La catalyse**4.1. Définitions**

- **Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans l'équation bilan.**

Exemple : Les ions tartrates $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ réagissent avec l'eau oxygénée selon le bilan :



Cette réaction lente est catalysée par les ions Cobalt (III) qui participent 2 réactions rapides dont la combinaison présente le même bilan réactionnel :



- **Selon la nature du catalyseur, un système chimique peut évoluer différemment : on parle de sélectivité du catalyseur.**

Exemple : La décomposition à chaud de l'éthanol est différente selon le catalyseur :

Si le catalyseur est du **Cuivre** : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ Déshydrogénation

Si le catalyseur est Al_2O_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Déshydratation

4.2. Différents types de catalyses

- **Lorsque le catalyseur est dans le même état physique que les réactifs, on parle de catalyse HOMOGENE.**

Exemple : La synthèse d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool est une réaction lente (plusieurs heures) qui est catalysée, en solution aqueuse, par les ions H_3O^+

Rem : La catalyse est d'autant plus efficace que la concentration en catalyseur est grande.

- **Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans 2 phases distinctes, on parle de catalyse HETEROGENE.**

Exemple : le platine est un excellent catalyseur de nombreuses transformations, celle-ci se déroulant à sa surface.

Rem : Le catalyseur est souvent sous forme de mousse ou de poudre (jusqu'à $1400 \text{ m}^2/\text{g}$)

La catalyse est d'autant plus efficace que la surface du catalyseur est grande.

- **Lorsque le catalyseur est une enzyme (=protéine) on parle de catalyse ENZYMATIQUE.**

Remarques :

- Le catalyseur interagit toujours avec les réactifs. Néanmoins il est toujours présent en début et en fin de réaction dans le même état physique et en même quantité.
- Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction qui sans lui ne se fait pas.
- Les catalyses enzymatiques sont parmi les plus efficaces (augmentent la vitesse d'un facteur allant jusqu'à 10^{17} !!!) . Le catalyseur est alors une protéine dont le nom finit généralement par « ase ». (ex : amylase salivaire, uréase, ...)
- Industriellement, quasiment toutes les réactions sont catalysées !
- **Une réaction catalysée utilise un chemin réactionnel différent de la réaction non catalysée**

Exercice 6:

Dire, parmi les exemples donnés ci-dessous, lesquels correspondent à une catalyse homogène ou hétérogène.

- 1 Dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions Fe^{2+} .
- 2 Synthèse de l'ammoniac catalysée par le fer.
- 3 Catalyse d'une réaction d'estérification par les ions H_3O^+ .
- 4 Toute réaction enzymatique.
- 5 Oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone dans un pot d'échappement catalytique.

Exercice 7:

23 Bac Fermentation malolactique du vin : suivi par dosage

COMPÉTENCES Calculer ; construire et exploiter un graphique.

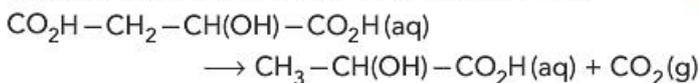


« Le vin est une boisson provenant exclusivement de la fermentation du raisin frais ou du jus de raisin frais ». Telle est la définition légale du vin. En fait, derrière le terme « fermentation » se cachent des transformations que les chimistes ont mis des années à découvrir.

Dans les années 1960, on commença à s'intéresser à une autre fermentation, la fermentation malolactique, qui consiste en une transformation totale de l'acide malique présent dans le jus de raisin en acide lactique sous l'action de bactéries.

Cette fermentation, longtemps ignorée, a une influence reconnue sur la qualité gustative de certains vins à condition de la conduire convenablement.

L'équation de la fermentation malolactique est :



Un dosage enzymatique de l'acide malique restant dans le vin permet d'obtenir la concentration massique en acide malique $C_m(t)$ en fonction du temps, la température de fermentation étant maintenue à 20 °C :

t (jours)	0	4	8	12	16	20	28
C_m (g · L ⁻¹)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
[acide malique](t) (mol · L ⁻¹)							
x(t) (mol)							

1. a. Montrer que la concentration molaire en acide malique restant dans le vin à l'instant t s'exprime par :

$$[\text{acide malique}](t) = \frac{C_m(t)}{134}$$

- b. En déduire la quantité initiale d'acide malique $n_{ac. mal.}(0)$ dans un litre de ce vin.

2. a. À l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, montrer que l'avancement à l'instant t de cette réaction pour un litre de vin se met sous la forme :

$$x(t) = 2,6 \times 10^{-2} - n_{ac. mal.}(t)$$

- b. Compléter le tableau ci-dessus après l'avoir recopié.
 3. a. Tracer sur papier millimétré, ou à l'aide d'un tableur, le graphique $x(t) = f(t)$.
 b. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le comparer à la durée t_f de la réaction.

Exercice 8:

24 Bac Chimie et spéléologie : suivi volumétrique

COMPÉTENCES Calculer; construire et exploiter un graphique.

Dans certaines grottes, les spéléologues risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone CO_2 . À teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort. Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium CaCO_3 présent dans les roches calcaires. Cette réaction peut être étudiée au laboratoire.



Dans un ballon, on réalise la réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et l'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Le dioxyde de carbone formé est recueilli par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

Un élève verse dans le ballon, un volume $V_S = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À la date $t = 0 \text{ s}$, il introduit rapidement dans le ballon $2,0 \text{ g}$ de carbonate de calcium, $\text{CaCO}_3(\text{s})$, tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps. Elles sont reportées dans le tableau ci-après, p. 250. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique P_{atm} et la température est maintenue constante à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La réaction chimique étudiée a pour équation :



- Déterminer les quantités de matière initiales de chacun des réactifs.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur x_{max} de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant?

- Comme ceci est précisé dans la **fiche n° 12**, p. 597, pression P (en Pa), le volume V (en m^3), la quantité n (en mol) et la température T (en K) d'un gaz sont liés par la relation :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

avec $R = 8,314$ unités SI.

- Exprimer l'avancement $x(t)$ de la réaction à une date t en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Recopier le tableau ci-dessus et le compléter avec les diverses valeurs de $x(t)$.
- Tracer sur papier millimétré, ou à l'aide d'un tableur, le graphe $x(t) = f(t)$.
- Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience. En déduire la durée t_f de la réaction.
- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le déterminer graphiquement.

- La température de la grotte explorée est inférieure à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la valeur de $t_{1/2}$?
- Superposer l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps obtenu dans ce cas au graphe tracé à la question 3b.

Donnée : Pression atmosphérique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) : $P_{\text{atm}} = 1,02 \times 10^5 \text{ Pa}$.

t (s)	0	20	40	60	80	100
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79
$x(t)$ (mmol)						

t (s)	120	140	160	180	200	220
V_{CO_2} (mL)	84	89	93	97	100	103
$x(t)$ (mmol)						

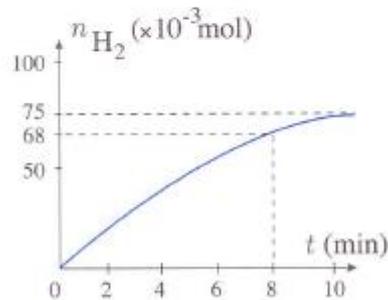
t (s)	240	260	280	300	320	340
V_{CO_2} (mL)	106	109	111	113	115	117
$x(t)$ (mmol)						

t (s)	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (mL)	118	119	121	121	121
$x(t)$ (mmol)					

Exercice 9 :TS Star :

On verse $v = 200$ mL d'acide chlorhydrique ($c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) sur de la poudre de zinc de masse $m = 4,8$ g. Les ions H_3O^+ réagissent avec la poudre de zinc Zn pour donner des ions Zn^{2+} et du dihydrogène H_2 .

- 1** Écrire l'équation de la réaction.
- 2** Les quantités introduites sont-elles stœchiométriques ? Réécrire l'équation avec un bilan de matière :
 - (a) à $t = 0$.
 - (b) à $t \rightarrow +\infty$.
 - (c) à $t_{1/2}$.
- 3** Le volume molaire vaut, dans les conditions de l'expérience, $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$. Calculer le volume de dihydrogène final.
- 4** La courbe ci-après donne l'allure de la quantité de matière en dihydrogène n_{H_2} dégagée en fonction du temps.



- (a) Donner le volume de dihydrogène dégagé à $t = 0$ min et à $t = 8$ min.
- (b) Donner la valeur de $t_{1/2}$.
- (c) Proposer une définition de la vitesse moyenne de formation du dihydrogène, entre les instants $t = 0$ et $t = 8$ min. Faire l'application numérique.
- (d) Tracer l'allure de n_{Zn} et n_{H^+} en respectant le $t_{1/2}$.

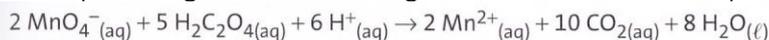
Donnée :

$$M(\text{Zn}) = 64 \text{ g.mol}^{-1}.$$

5) Exercice BAC N°11 : Suivi spectrophotométrique d'une réaction

ENONCE :

Les ions permanganate MnO_4^- réagissent avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ en milieu acide selon l'équation chimique :



(réaction 1)

Toutes les espèces chimiques intervenant dans cette réaction sont incolores, sauf les ions permanganate.

Un volume $V_1 = 1,00$ mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire en soluté $c_1 = 9,50 \cdot 10^{-4}$ mol/L, acidifiée en excès par de l'acide sulfurique, est mélangé à un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire en soluté $c_2 = 2,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Le volume total du mélange réactionnel est $V = V_1 + V_2$. Ce volume reste constant au cours de la transformation étudiée. La température est fixée à 20 °C.

La transformation chimique est lente et son évolution est suivie par spectrophotométrie. La courbe ci-contre a été obtenue (Fig. 2).

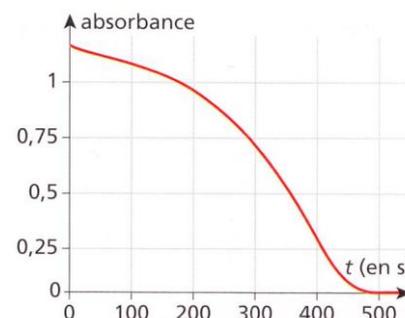


Fig. 2 Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique.

- 1) a) À l'aide d'un tableau d'avancement, établir la relation entre la quantité de matière n d'ions MnO_4^- et l'avancement x de la réaction dans un état intermédiaire quelconque.
- b) En déduire l'expression de la concentration $[MnO_4^-]$ en ions permanganate en fonction de l'avancement x de la réaction dans un état intermédiaire quelconque.
- c) Dans les conditions de l'expérience, l'absorbance A est liée à cette concentration :

$$A = k \times [MnO_4^-] \text{ où } k = 2,53 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Déduire de ce qui précède une expression de l'avancement x de la forme $aA + b$ où a et b sont des constantes dont on donnera la valeur et l'unité.

d) Montrer que la courbe ci-dessus est bien en accord avec le fait que les ions permanganate sont le réactif limitant de la réaction.

2) La relation établie à la question 1.c. permet d'obtenir le tableau suivant.

Date t (s)	0	200	400	500	550	600	650
Avancement x ($\times 10^{-9}$ mol)	0	88,9	374	472	475	475	475

- a. Tracer la courbe représentant l'avancement x en fonction du temps.
 - b. Déterminer graphiquement puis par le calcul la valeur de l'avancement final X_f .
 - c. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer sa valeur en montrant graphiquement comment l'obtenir.
- 3) Dessiner sur le graphe de la question 2.a., en justifiant, l'allure de la courbe donnant l'avancement en fonction du temps pour une température plus élevée, toutes choses étant égales par ailleurs.
 - 4) Les ions Mn^{2+} sont produits par la réaction et catalysent celle-ci. Qu'est-ce qu'un catalyseur ? De quel type de catalyse s'agit-il ici ?

SOLUTION :
1 a.

État	Avancement (en mol)	$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 10 \text{CO}_2 (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
État initial	0	c_1V_1	c_2V_2	excès	0	0	solvant
État intermédiaire	x	$c_1V_1 - 2x$	$c_2V_2 - 5x$	excès	$2x$	$10x$	solvant
État final	x_f	$c_1V_1 - 2x_f$	$c_2V_2 - 5x_f$	excès	$2x_f$	$10x_f$	solvant

Dans un état intermédiaire quelconque $n = c_1V_1 - 2x$.

b. $[\text{MnO}_4^-] = \frac{n}{V}$ donc $[\text{MnO}_4^-] = \frac{c_1V_1 - 2x}{V}$.

c. D'après la question **b.**, $A = k[\text{MnO}_4^-] = k \frac{c_1V_1 - 2x}{V}$ soit $x = \frac{1}{2}(c_1V_1 - \frac{AV}{k})$

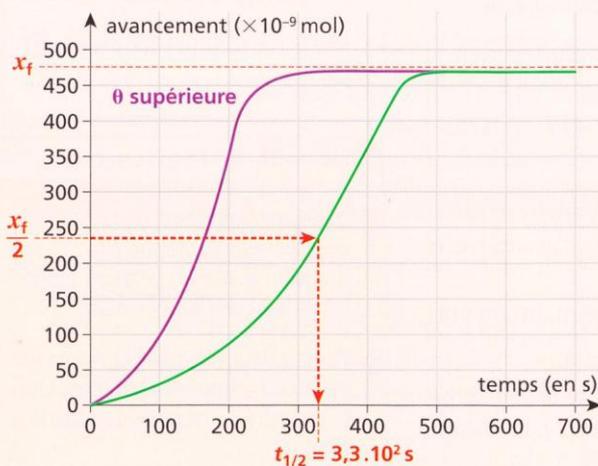
$$x = -\frac{V}{2k}A + \frac{c_1V_1}{2}$$

$$x = -3,95 \cdot 10^{-7}A + 4,75 \cdot 10^{-7}$$

Cette expression est bien de la forme $aA + b$ avec $b = -\frac{V}{2k} = -3,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ et $a = \frac{c_1V_1}{2} = 4,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ (car c_1V_1 est homogène à une quantité de matière).

d. À l'état final, la courbe montre que l'absorbance s'annule donc les ions permanganate sont entièrement consommés.

2 a. Courbe représentant l'avancement x en fonction du temps (en vert) :



b. La valeur de l'avancement final correspond à la valeur du palier sur le graphe précédent : $x_f = 475 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$. Cette valeur est obtenue quand il n'y a plus de MnO_4^- :

$$c_1V_1 - 2x_f = 0 \text{ donc } x_f = \frac{c_1V_1}{2} = 475 \cdot 10^{-9} \text{ mol.}$$

c. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale. Sur le graphe, il correspond donc à l'abscisse de $\frac{x_f}{2}$.

Ici, $t_{1/2} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ s}$.

3 Toutes choses étant égales par ailleurs, si la température augmente, l'évolution du système chimique est plus rapide. Il faut donc tracer une courbe similaire, mais où le palier est atteint pour un temps plus court (voir la courbe en violet sur la **figure** de la question **2.a.**).

4 Un catalyseur est une espèce chimique, différente des réactifs, dont la présence accélère une réaction chimique. Le catalyseur n'étant pas un réactif, il n'est pas consommé par la réaction. Il s'agit ici de catalyse homogène puisque réactifs et catalyseur forment un mélange homogène.