

# Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Chapitre

9

## Activités

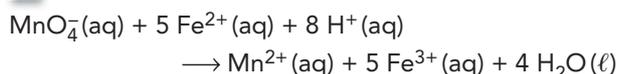
### 1 Réactions rapides, réactions lentes... (p. 230)

#### Matériel et produits

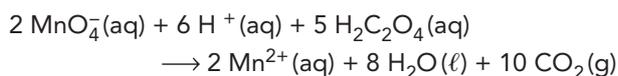
- Deux béchers de 50 mL ;
- deux éprouvettes graduées de 10 mL ;
- deux pipettes graduées de 5 mL ;
- une solution de sulfate de fer (II),  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

- une solution d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$  à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- deux solutions acidifiées de permanganate de potassium  $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$  à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1 Dans le bécher A :



Dans le bécher B :



2 La première est la plus rapide ; c'est dans le bécher A que la coloration violette disparaît le plus rapidement.

3 Les deux réactions ont des cinétiques différentes, car l'évolution dans le temps des deux systèmes où elles se déroulent est différente ; celle-ci est rapide pour le système A, lente pour le système B.

### 2 Facteurs cinétiques (p. 230-231)

#### A Influence des concentrations

#### Matériel et produits

- Des béchers identiques de 100 mL ;
- des éprouvettes graduées de 15 et 25 mL ;
- un chronomètre ;
- des solutions de thiosulfate de sodium  $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$  : la première à  $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la deuxième à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et la troisième à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- des solutions d'acide chlorhydrique  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  : la première à  $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la deuxième à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et la troisième à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### Protocole possible

##### Étude de l'influence de la concentration du thiosulfate de sodium

Disposer sur la paillasse trois papiers portant exactement la même lettre ou le même signe.

Dans trois béchers numérotés (I), (II) et (III), introduire 10 mL de solutions de thiosulfate de sodium  $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ , à  $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (bécher (I)), à

$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (bécher (II)) et à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (bécher (III)).

Déposer chaque bécher sur l'une des trois lettres.

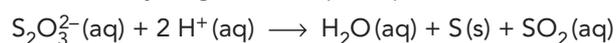
Au même instant, et en déclenchant le chronomètre, verser dans chacun des béchers 25 mL de solution d'acide chlorhydrique,  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Se placer à la verticale des béchers et relever, pour chaque bécher, le temps au bout duquel la lettre n'est plus visible.

##### Étude de l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Recommencer en mettant dans les béchers 25 mL de chacune des solutions d'acide chlorhydrique et verser simultanément, dans les trois béchers, 10 mL de solution de thiosulfate de sodium  $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ , à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**1** Pour la réaction entre les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$  et les ions hydrogène  $H^+(aq)$  d'équation :



le système évolue d'autant plus rapidement que la

concentration en ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$  ou en ions hydrogène  $H^+(aq)$  est élevée.

Si ce résultat est général, on peut conclure : l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées.

## B Influence de la température

### Matériel et produits

- Des béchers identiques de 100 mL ;
- des éprouvettes graduées de 15 et 25 mL ;
- un chronomètre ;
- un bain-marie à 50 °C ;
- un thermomètre ;
- une solution d'acide oxalique  $H_2C_2O_4(aq)$  à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;
- une solution acidifiée de permanganate de potassium  $K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$  à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;
- de la glace pilée.

### Protocole possible

Dans trois béchers numérotés (I), (II) et (III), introduire 10 mL de solution acidifiée de permanganate de potassium  $K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$  à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Laisser le bécher (I) à température ambiante, mettre le bécher (II) dans la glace pilée et le bécher (III) au bain-marie à 50 °C.

Dans trois béchers numérotés (I'), (II') et (III'), introduire 10 mL de solution d'acide oxalique  $H_2C_2O_4(aq)$  à  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

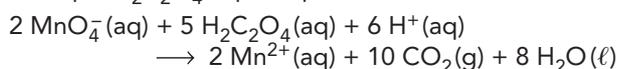
Laisser le bécher (I') à température ambiante, mettre le bécher (II') dans la glace pilée et le bécher (III') au bain-marie à 50 °C.

En déclenchant le chronomètre, verser le bécher (I') dans le bécher (I) ; agiter et observer. Relever le temps lorsque la décoloration est complète.

Vérifier que les contenus des béchers (II) et (II') ont sensiblement la même température et verser le bécher (II') dans le bécher (II) ; agiter et observer. Relever le temps lorsque la décoloration est complète.

Recommencer avec les béchers (III) et (III').

**2** L'étude, à diverses températures, de la réaction entre les ions permanganate  $MnO_4^-(aq)$  et l'acide oxalique  $H_2C_2O_4(aq)$  d'équation :



montre que le système évolue d'autant plus rapidement que sa température est élevée.

Si ce résultat est général, on peut conclure : l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa température est élevée.

## C Influence des catalyseurs

### Matériel et produits

- Des béchers identiques de 100 mL ;
- des éprouvettes graduées de 25 mL ;
- un cylindre de platine utilisé pour la désinfection et le nettoyage des lentilles cornéennes ;
- une solution de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  à 30 volumes ;
- une solution de chlorure ou de sulfate de fer (III) à  $0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ;
- des morceaux de foie découpés en dés.

**3** Le dégagement de dioxygène est faible dans le bécher A, car la réaction étudiée est très lente.

**4** Le platine, les ions fer (III) et la catalase accélèrent la réaction étudiée, ce sont des catalyseurs.

**5** Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.

Une réaction catalysée est une réaction qui est accélérée par l'ajout d'un catalyseur.

La catalyse est hétérogène si le catalyseur et au moins un des réactifs ne sont pas dans la même phase.

La catalyse est homogène si le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase.

La catalyse est enzymatique si le catalyseur est une enzyme.

**6** Exemples d'applications de la catalyse dans la vie quotidienne : pot d'échappement catalytique pour purifier les gaz d'échappement (voir exercice 22, p. 248 du manuel) ; colles ou adhésifs nécessitant l'ajout d'un durcisseur (voir exercice 27, p. 251 du manuel) ; nettoyage de lentilles cornéennes ; etc.

**7** Exemple de catalyse enzymatique dans le cours de SVT : se reporter entre autres dans le programme de 1<sup>re</sup> S au thème : « Des protéines actives dans la catalyse : les enzymes ».

### 3 Suivi temporel d'une synthèse organique par CCM (p. 232)

#### Matériel et produits

- Un montage de chauffage à reflux avec ballon bicol ;
- des plaques à chromatographie de 4 cm × 6 cm et une cuve adaptée ;
- des capillaires ;
- une lampe UV ;
- des éprouvettes graduées de 10 mL, 25 mL et 100 mL ;
- une pipette jaugée de 2,0 mL ;
- un chronomètre ;
- une solution de soude à 0,25 mol · L<sup>-1</sup> ;
- une solution de permanganate de potassium à 0,25 mol · L<sup>-1</sup> ;
- du benzaldéhyde pur ;
- du cyclohexane ;
- de la propanone.

#### Compléments

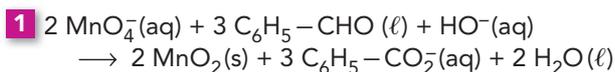
La réaction étudiée est relativement rapide. Aussi doit-on effectuer rapidement les premiers prélèvements pour chromatographie afin de repérer correctement les taches dues au benzaldéhyde.

Afin de pouvoir parler de la durée de la réaction à une température donnée, nous nous sommes placés à l'ébullition du mélange, ce qui explique une durée de réaction assez brève (inférieure à dix minutes).

Si l'on souhaite allonger la durée de la réaction, on pourra travailler à une température plus basse, mais il faut alors disposer d'agitateurs magnétiques chauffants avec turbulents ovoïdes pour bien homogénéiser le mélange qui contient entre autres du dioxyde de manganèse solide.

On peut aussi partir avec un mélange réactionnel contenant, à température ambiante, tous les réactifs dès le départ et chauffer jusqu'à ébullition ; la manipulation est plus facile à conduire, mais le temps de réaction alors trouvé ne peut être rapporté à une température donnée, ce qui peut être gênant après étude du facteur cinétique température.

Afin d'avoir des résultats pertinents, il faut que le benzaldéhyde soit le plus pur possible ; en effet, cet aldéhyde s'oxyde facilement en acide benzoïque, en présence de lumière sous l'action du dioxygène de l'air. Il suffit de faire une chromatographie du réactif pour vérifier qu'il n'a pas déjà été oxydé.



**2** On a  $n(\text{MnO}_4^-) = C \cdot V = 15 \text{ mmol}$ .

$$n(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}) = V \cdot \frac{\rho}{M} = \frac{2 \times 1,042}{106,1} = 19,6 \text{ mmol}.$$

Il y aurait stœchiométrie si :

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 \times n(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO})}{3} = 13,1 \text{ mmol}.$$

Les ions permanganate sont donc en excès et le benzaldéhyde est le réactif limitant.

**3** On peut considérer, vu la température du milieu réactionnel, que l'on effectue une trempe du mélange contenu dans la goutte prélevée et que l'on bloque son évolution.

**4** Lorsque l'on a effectué cette manipulation, on a constaté que les premiers dépôts donnaient, après révélation, deux taches, l'une due au benzaldéhyde  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$  et l'autre due à l'ion carboxylate  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2^-$ . Les derniers dépôts ne donnaient, après révélation, que la tache due à l'ion carboxylate  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2^-$ .

Une étude soignée des taches obtenues montrent que celles dues au benzaldéhyde ont une taille qui diminue dans le temps, alors que celles dues à l'ion carboxylate ont une taille qui croît, puis qui est constante lorsque n'apparaît plus la tache due au benzaldéhyde.

Cette évolution traduit la disparition progressive du benzaldéhyde par oxydation en ion carboxylate.

**5 a.** La tache relative au benzaldéhyde n'a plus semblé être détectable au-delà de dix à douze minutes dans les conditions de cette manipulation. Le système n'évoluait donc plus au-delà de cette durée.

**b.** Pour améliorer la précision de cette mesure on pourrait :

- augmenter le nombre de prélèvements en les resserrant dans le temps ;
- utiliser d'autres techniques d'analyse (spectroscopie IR ou de RMN).

**6** La durée d'une réaction chimique est le temps nécessaire à la consommation totale du réactif limitant.

### 4 Suivi temporel d'une réaction par spectrophotométrie (p. 233)

#### Matériel et produits

- Un erlenmeyer de 150 mL ;
- des éprouvettes graduées de 10 mL et 25 mL ;
- une pipette jaugée de 5,0 mL ;
- un spectrophotomètre et ses cuves ;
- une solution d'iodure de potassium  $\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{I}^- (\text{aq})$  à 0,50 mol · L<sup>-1</sup> ;
- une solution d'acide sulfurique  $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  à 2,0 mol · L<sup>-1</sup> ;
- une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$  à  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## A Réaction étudiée ; méthode d'étude

- 1 a.** Cette réaction est une réaction lente.  
**b.**  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$   
**c.** Les ions hydrogène  $\text{H}^+(\text{aq})$  figurent dans le premier membre de l'équation, ce sont des réactifs et ce ne sont donc pas des catalyseurs de cette réaction.
- 2 a.** Les molécules de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  (ou plus exactement les ions  $\text{I}_3^-(\text{aq})$  formés par la réaction d'équation

$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq})$  sont responsables de la couleur de la solution.

**b.** Le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant ; sa disparition s'accompagne de la formation de diiode. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration du diiode, on peut donc suivre l'évolution du système par spectrophotométrie.

## B Manipulation

- 3 a.** Le graphe est tracé dans le manuel (doc. 17, p. 239).  
**b.** Graphiquement, on obtient  $A_f \approx 1,10$ .  
**c.** Sur le graphe, on lit  $t_f \approx 15$  min.
- 4** Au chapitre 4 (activité 1, p. 88 du manuel), le spectre du diiode est fourni. On constate qu'il présente un maximum pour  $\lambda \approx 400$  nm, c'est-à-dire dans le violet, couleur complémentaire de celle du diiode (jaune), d'où la valeur choisie pour le tracé.
- 5** Loi de Beer-Lambert :  $A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C$ .
- 6 a.**  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25$  mmol ;  $n(\text{I}^-) = 2,5$  mmol ;  $n(\text{H}^+) = 80$  mmol.  
Le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant. Un tableau d'avancement donne  $n(\text{I}_2) = x$  et donc :

$$[\text{I}_2] = \frac{x}{V}$$

- b.** Pour le peroxyde d'hydrogène,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0 - x$ , d'où :

$$x_{\max} = n_0 \quad \text{et} \quad [\text{I}_2]_{\max} = \frac{x_{\max}}{V} = \frac{n_0}{V}$$

- 7** À tout instant  $A(t) = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot [\text{I}_2]$ , soit  $A(t) = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot \frac{x(t)}{V}$ .

Pour  $t = t_f$ ,  $A(t_f) = A_f = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot n_0}{V}$ , d'où :

$$\frac{A(t)}{A_f} = \frac{x}{n_0}$$

- 8 a.** Graphiquement, on a trouvé  $t_{1/2} \approx 2$  min.  
**b.** Il faut utiliser les formules et le tableau (fiche 3, p. 584 du manuel) pour déterminer  $\sigma_{n-1}$ ,  $k$  et  $U(t_{1/2})$  avec un niveau de confiance de 95 %.  
**c.**  $t_f \approx 8 t_{1/2}$ . Le temps de demi-réaction, plus facile à déterminer que la durée de réaction, est un bon indicateur de celle-ci : généralement la durée d'une réaction est de l'ordre de quelques temps de demi-réaction.

## Exercices (p. 241-253)

### QCM

- 1** 1. B et C ; 2. A et C ; **2** 1. C ; 2. A et C ; 3. B ;  
**3** 1. A et C ; 2. A et C ; 3. A ; **4** 1. A et B ; 2. A ; 3. A et C.

### Application immédiate

#### 5 Déterminer une durée de réaction

1.  $t_f = 250$  min.  
2.  $t_{1/2} \approx 30$  min ;  $t_f \approx 8 t_{1/2}$ .  
3.  $m = [\text{Cu}^{2+}] \cdot V \cdot M(\text{Cu}) = 0,95$  g.

#### 6 Étudier des facteurs cinétiques

1. Facteurs cinétiques mis en évidence : température et catalyseur.  
2. (a) :  $\beta$  ; (b) :  $\gamma$  et (c) :  $\alpha$ .

### Pour commencer

#### 7 Classer des réactions chimiques

- (1) : rapide ; (2) : instantanée ; (3) : lente ; (4) : évolution ; (5) : inerte ; (6) : rapide ; (7) : instantanée.

#### 8 Analyser des facteurs cinétiques

1. Au cours du temps, la concentration des réactifs diminue ; pour chacun des mélanges, on constate que :

$$\Delta n_1 > \Delta n_2 > \Delta n_3, \quad \text{soit} \quad \Delta C_1 > \Delta C_2 > \Delta C_3$$

La rapidité d'évolution des systèmes diminue lorsque la concentration des réactifs diminue.

2.  $\theta(\text{II}) > \theta(\text{I})$ . Or,  $\Delta n(\text{II})_i > \Delta n(\text{I})_i$  ;  
soit :  $\Delta C(\text{II})_i > \Delta C(\text{I})_i$  ;

La rapidité d'évolution d'un système est d'autant plus élevée que sa température est élevée.

#### 9 Repérer des facteurs cinétiques

1. a. Le facteur cinétique mis en évidence est la température.

b. La recommandation « À conserver au frais » est justifiée, car la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée.

2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel à 12 °C, car, comme l'indique la courbe verte, la réaction est alors très lente pour cette solution diluée. Le facteur cinétique mis en évidence est donc la concentration du réactif, ici, l'ion hypochlorite.

3. a. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques, car la réaction est accélérée en présence de radiations UV (réaction photochimique).

b. Le facteur cinétique mis en évidence est l'éclaircissement.

c. La recommandation « À conserver à l'abri de la lumière » est en accord avec cette observation.

### 10 Justifier une méthode expérimentale

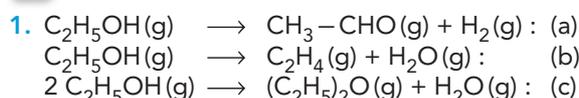
Lors d'une trempe, on exploite deux facteurs cinétiques : la température et la concentration ; l'évolution du système est en effet bloqué par un fort abaissement de la température et par la dilution qui diminue fortement la concentration des réactifs.

### 11 Identifier un catalyseur

1. Les ions hydrogène  $H^+(aq)$  ne figurent pas dans l'équation de déshydratation du propan-1-ol alors qu'ils apparaissent dans le premier membre de l'équation, entre les ions iodate et iodure.

2. Dans la première réaction, ce sont des catalyseurs ; dans la seconde, ce sont des réactifs.

### 12 Repérer des catalyseurs



Le cuivre, l'alumine et l'acide sulfurique favorisent les réactions sans participer aux équations des réactions : ce sont des catalyseurs.

2. (a) et (b) : catalyse hétérogène ; (c) : catalyse homogène.

3. Sélectivité des catalyseurs.

### 13 Déterminer une durée de réaction et un temps de demi-réaction (I)

1. Le chloroéthane est le réactif limitant.

2. a.  $t_f \approx 40$  min

b.  $t_{1/2} \approx 7,5$  min

### 14 Déterminer une durée de réaction et un temps de demi-réaction (II)

1. Sur le graphe, on constate que  $[Ag^+] \approx 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  pour  $t_f \approx 70$  min.

2. De même, on constate que :

$[Ag^+] \approx \frac{1}{2} [Ag^+]_0 \approx 0,040 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  pour  $t_{1/2} \approx 10$  min.

On observe que  $t_f \approx 7 t_{1/2}$ .

## Pour s'entraîner

### 15 De la concentration au temps de demi-réaction

1. On peut suivre l'évolution de cette réaction par spectrophotométrie.

2. Le tracé du graphe  $[MnO_4^-(aq)] = f(t)$  est immédiat à l'aide des données du tableau.

3. L'ion permanganate  $MnO_4^-(aq)$  est le réactif limitant de cette réaction car il disparaît totalement.

4. a. Sur le graphe, on peut lire :

$$t_f \leq 180 \text{ s} \quad \text{et} \quad t_{1/2} \approx 69 \text{ s.}$$

b.  $t_f \approx 2,6 t_{1/2}$  ; la faible valeur trouvée pour le rapport  $\frac{t_f}{t_{1/2}}$  est due au fait que cette réaction est autocatalysée.

### 16 Utilisation de la colorimétrie

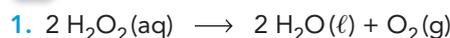
1. On ajoute de l'eau dans les tubes A et B pour que tous les tubes contiennent le même volume de liquide afin de pouvoir comparer la couleur des tubes dans les mêmes conditions.

2.

Concentrations	Tube A	Tube B	Tube C
$[H_2O_2]_0$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	9,0	15,0	27,0
$[I^-]$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,12	0,12	0,12

3. La concentration du peroxyde d'hydrogène est le facteur cinétique mis en évidence.

### 17 Utilisation de la volumétrie



2. a.  $x(t) = n(O_2)(t) = V(O_2)(t)/V_m$

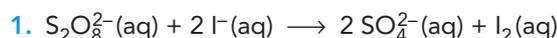
b. À l'aide d'un tableau d'avancement, il vient :

$$n(H_2O_2)(t) = n(H_2O_2)(0) - 2x(t), \quad \text{d'où :}$$

t (min)	0	5	10	15	20	30
V(t) (mL)	0	6,2	10,9	14,6	17,7	21,0
x(t) = n(O <sub>2</sub> )(t) (mmol)	0	0,26	0,45	0,61	0,74	0,88
n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(t) (mmol)	2,00	1,48	1,10	0,78	0,52	0,24

3.  $t_{1/2} \approx 12$  min

### 18 Exploitation de l'avancement



2. Le diiode étant la seule espèce colorée, l'évolution du système peut être suivie par spectrophotométrie.

3. a. Tableau d'avancement :

	$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 I^-(aq) \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$		
Quantités initiales	$n_0(S_2O_8^{2-})$	$n_0(I^-)$	0
Quantités à t	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$n_0(I^-) - 2x$	x

b. Les ions peroxydisulfate constituent le réactif limitant :

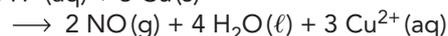
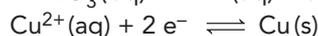
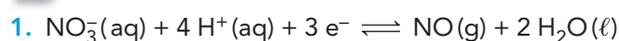
$$x(t) = n_0(S_2O_8^{2-}) - n(S_2O_8^{2-})$$

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
n(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )(mmol)	10,0	9,0	8,3	7,05	6,15	5,4	4,9	4,4
x(t) (mmol)	0	1,0	1,7	2,95	3,85	4,6	5,1	4,6

c. Le tracé de la courbe  $x = f(t)$  est immédiat à l'aide des données du tableau.

On en déduit, pour  $x = 5,0$  mmol,  $t_{1/2} = 24$  min.

### 19 À chacun son rythme



- L'ion hydrogène  $H^+(aq)$  est l'un des réactifs de la réaction.
- L'ion hydrogène  $H^+(aq)$  n'est pas ici un catalyseur, mais un réactif.

## 20 Synthèse chlorophyllienne

- L'éclairement, la température, la concentration du dioxyde de carbone, la présence d'un catalyseur (chlorophylle) sont les facteurs cinétiques évoqués dans ce texte.
- La photosynthèse est d'autant plus rapide que l'éclairement est intense, la température élevée et la concentration de dioxyde de carbone forte.
- « La croissance des végétaux est très lente en hiver et très importante en été », car, en hiver, il fait froid et l'éclairement est faible.

## 21 Designer catalysts

Traduction du texte :

### « Catalyseurs biologiques et biomimétiques »

Les enzymes, qui sont des protéines, sont des catalyseurs naturels. Les enzymes accélèrent sélectivement les réactions dont les cellules vivantes ont besoin. Sans enzymes, les plantes ne peuvent pas photosynthétiser les glucides et les animaux ne peuvent pas métaboliser la nourriture qu'ils mangent.

Ces dernières années, il y a eu de nombreux efforts pour réaliser la synthèse de catalyseurs qui peuvent égaler l'efficacité des enzymes naturelles. Appelés catalyseurs biomimétiques car ils imitent les enzymes naturelles, ils utilisent des astuces chimiques de la nature pour accélérer les réactions dans les êtres humains.

### Copier Mère Nature

Les enzymes, macromolécules contenant des milliers d'atomes, ont des petits sites catalytiques appelés "cavités" qui constituent des points de fixation pour les réactifs considérés. Les cavités ont exactement la forme de la molécule et contiennent des atomes qui portent des charges appropriées pour attirer et modifier les réactifs. Un catalyseur biomimétique typique est beaucoup plus petit que l'enzyme dont il imite la cavité.

Les chimistes ont réussi à imiter certaines familles d'enzymes trouvées dans les plantes, les animaux et les bactéries. Les catalyseurs biomimétiques peuvent être une solution pour répondre à la croissance des besoins énergétiques terrestres et aux problèmes environnementaux.

Par exemple, certains de ces catalyseurs biomimétiques accélèrent l'addition de groupe hydroxyle à une molécule organique et peuvent être utilisés pour "ajouter" OH au méthane, à l'éthane et au propane, principales molécules présentes dans le gaz naturel, et convertir ces molécules en alcools liquides tels que le méthanol, l'éthanol et les propanols qui sont plus faciles à transporter que le gaz naturel.

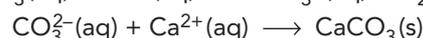
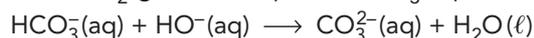
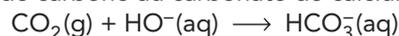
Dans un autre cas, l'enzyme *anhydrase carbonique* est le catalyseur biologique responsable de l'interconversion du dioxyde de carbone  $CO_2$  et de l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  dans les organismes vivants. Les analogues biomimétiques de cette enzyme peuvent être utilisés aujourd'hui pour piéger le dioxyde de carbone de l'air. »

1. Catalyseurs enzymatiques et catalyseurs hétérogènes doivent leur efficacité à la présence d'un grand nombre de sites catalytiques, ils doivent donc avoir une grande surface spécifique.

2. Le mode d'action d'un « *binding pocket* » est présenté au document 13, p. 238 du manuel.

3. Le méthane:  $CH_4$ ; le méthanol:  $CH_3-OH$ ; l'éthane:  $CH_3-CH_3$ ; l'éthanol:  $CH_3-CH_2-OH$ ; le propane:  $CH_3-CH_2-CH_3$ ; le propan-1-ol:  $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ ; le propan-2-ol:  $CH_3-CH(OH)-CH_3$ .

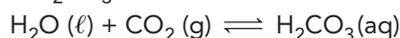
4. a. Équations des réactions permettant de passer du dioxyde de carbone au carbonate de calcium :



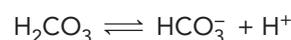
b. On cherche à piéger le dioxyde de carbone, car c'est un gaz à effet de serre et l'accroissement de sa concentration dans l'air contribue au réchauffement climatique.

c. Le carbonate de calcium est solide; piéger le dioxyde de carbone sous forme de carbonate de calcium réduit très fortement le volume occupé par ce gaz.

5. L'anhydrase carbonique est une *enzyme*, constituée d'une chaîne de 264 acides aminés, présente à la surface plasmique intracellulaire des globules rouges qui favorise l'hydratation du dioxyde de carbone  $CO_2$  en acide carbonique  $H_2CO_3$ , mais aussi la réaction inverse :



L'acide carbonique participe alors à l'équilibre acido-basique suivant :



assurant, par exemple, la libération de protons  $H^+$  dans les reins.

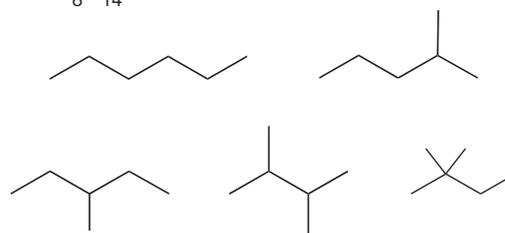
Ces deux réactions permettent de fournir des protons, du dioxyde de carbone et de l'acide carbonique pour leur transport ultérieur à l'intérieur ou à l'extérieur de la cellule. L'anhydrase carbonique participe à des processus physiologiques aussi cruciaux que la respiration, l'homéostasie du pH, la gluconéogenèse ou la résorption des os.

Si l'anhydrase carbonique est déficiente, il est alors possible de suffoquer par empoisonnement au dioxyde de carbone ou souffrir de calcifications cérébrales, rigidité musculaire ou encore de dysfonction rénale.

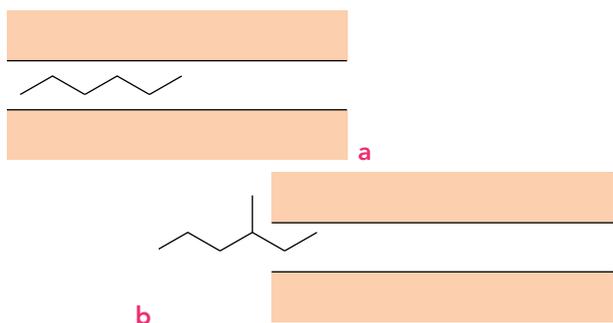
## 22 La catalyse dans le domaine industriel

1. Zéolithe, du grec *zeo* signifiant « qui bout » et *lithos* signifiant « pierre ». Les zéolithes contiennent de l'eau dans leurs pores; lorsqu'elles sont chauffées, cette eau bout, d'où leur nom de pierres qui bouillent.

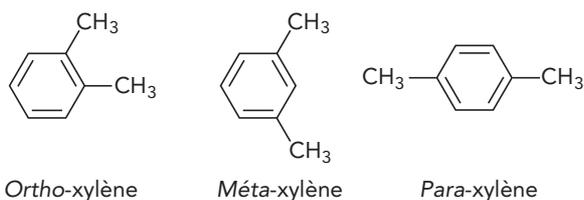
2. a. Formules topologiques des alcanes isomères de formule  $C_6H_{14}$  :



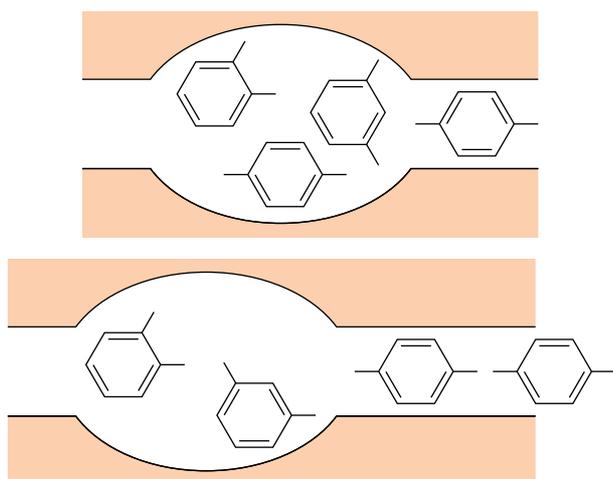
b. Les alcanes linéaires à longues chaînes peuvent pénétrer à l'intérieur des zéolithes (a) pour y être craqués en alcanes correspondant à des molécules plus petites. Les alcanes ramifiés ne peuvent pénétrer à l'intérieur des zéolithes et ne sont pas modifiés (b) :



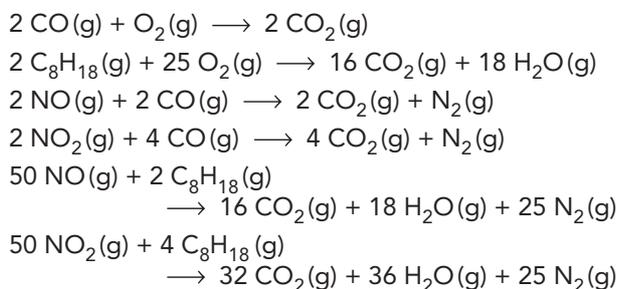
3.



Si la taille des canaux est bien choisie, seul l'isomère *para* peut sortir du catalyseur, les réactions de formation des xylènes étant des équilibres, ceux-ci sont déplacés pour favoriser la formation de l'isomère *para* :

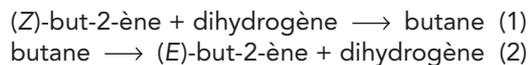


4. Équations permettant de dépolluer les gaz d'échappement :



5. Il est nécessaire d'utiliser un catalyseur très sélectif pour purifier, avec du dioxygène, un mélange contenant du monoxyde de carbone et du dihydrogène, car le mélange dihydrogène et dioxygène est explosif et la réaction d'équation  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  doit être absolument évitée.

6. En présence de platine, on pourra avoir, entre autres, la suite de réactions suivantes :



7. Le paramètre physique déterminant pour l'efficacité d'un catalyseur en catalyse hétérogène est sa surface. Ainsi donne-t-on une surface de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'alumine sur laquelle sont déposés les catalyseurs dans le pot catalytique et parle-t-on de zéolithe offrant une très grande surface de contact.

8. a. Il est nécessaire de recycler les catalyseurs, car ceux-ci sont généralement très coûteux et certains peuvent être très toxiques.

b. La séparation des produits de la réaction et du catalyseur est plus facile en catalyse hétérogène qu'en catalyse homogène, d'où une réduction des coûts de fabrication.

### 23 Fermentation malolactique du vin: suivi par dosage

$$1. \text{ a. } [\text{acide malique}](t) = \frac{n(\text{acide malique})(t)}{V}$$

$$= \frac{m(\text{ac.mal.})(t)}{V \cdot M(\text{ac.mal.})}$$

$$= \frac{C_m(t)}{M(\text{ac.mal.})}$$

$$\text{Or, } M(\text{ac.mal.}) = 4 \times M(\text{C}) + 5 \times M(\text{O}) + 6 \times M(\text{H})$$

$$= 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{d'où: } [\text{acide malique}](t) = \frac{C_m(t)}{134}$$

$$\text{b. } n_{\text{ac.mal.}}(0) = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. a. Avec un tableau d'avancement, il vient :

$$n_{\text{ac.mal.}}(t) = n_{\text{ac.mal.}}(0) - x(t)$$

$$\text{soit: } x(t) = n_{\text{ac.mal.}}(0) - n_{\text{ac.mal.}}(t)$$

$$\text{c'est-à-dire: } x(t) = 2,6 \times 10^{-2} - n_{\text{ac.mal.}}(t)$$

b. Voir le tableau d'avancement, en fin de chapitre.

$$3. \text{ b. } x_{1/2} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol, d'où } t_{1/2} \approx 7 \text{ jours.}$$

### 24 Chimie et spéléologie: suivi volumétrique

$$1. n(\text{CaCO}_3) = 20 \text{ mmol; } n(\text{H}_3\text{O}^+) = 10 \text{ mmol.}$$

2.  $x_{\text{max}} = 5,0 \text{ mmol}$ ; les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  constituent le réactif limitant.

$$3. \text{ a. } x(t) = \frac{P_{\text{atm.}} \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T}$$

t(s)	0	20	40	60	80	100
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	0	29	49	63	72	79
x(t)(mmol)	0	1,2	2,0	2,6	3,0	3,3

t(s)	120	140	160	180	200	220
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	84	89	93	97	100	103
x(t)(mmol)	3,5	3,7	3,8	4,0	4,1	4,2

t(s)	240	260	280	300	320	340
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	106	109	111	113	115	117
x(t)(mmol)	4,4	4,5	4,6	4,7	4,7	4,8

t(s)	360	380	400	420	440
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	118	119	121	121	121
x(t)(mmol)	4,9	4,9	5,0	5,0	5,0

b. Il est alors possible de tracer le graphe  $x(t) = f(t)$ .

$$\text{c. } V(\text{CO}_2)_{\text{max}} = x_{\text{max}} \cdot \frac{R \cdot T}{P_{\text{atm.}}} = 121 \text{ mL, d'où } t_f = 400 \text{ s.}$$

d. Pour  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2} = 2,5 \text{ mmol}$ ,  $t = t_{1/2} = 55 \text{ s}$ .

4. a. Si la température diminue, le système évolue moins rapidement et  $t_{1/2}$  augmente.

b. Le graphe  $x(t) = f(t)$  pour une température inférieure à 25 °C se situe en dessous du graphe tracé en 3b.

## 25 Suivi par spectrophotométrie

1. a. La solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert, car l'absorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration  $C$  de l'espèce colorée.

b.  $k = \frac{A}{C} = 320 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. À l'instant  $t$ :  $[I_2(t)] = \frac{A(t)}{k}$

Or:  $[I_2(t)] = \frac{n(I_2)(t)}{V_{\text{tot}}} = \frac{n(I_2)(t)}{V_1 + V_2}$

d'où:  $n(I_2)(t) = A(t) \cdot \frac{V_1 + V_2}{k}$

d.

t (min)	1	2	4	6	8	10
A(t)	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45
n(I <sub>2</sub> )(t) (μmol)	5	8	14	19	24	28

t (min)	12	14	16	18	20	30
A(t)	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74
n(I <sub>2</sub> )(t) (μmol)	31	34	37	39	41	46

t (min)	40	50	60	90
A(t)	0,77	0,79	0,80	0,80
n(I <sub>2</sub> )(t) (μmol)	48	49	50	50

2. a. Si  $x$  est l'avancement de la réaction d'équation:



alors:  $n(I_2)(t) = x$

b. Le tracé de la courbe  $x = f(t)$  est immédiat à l'aide des données du tableau.

c. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé. C'est aussi le temps au bout duquel:

$$n(I_2)(t_{1/2}) = x_{1/2} = \frac{n(I_2)(t_f)}{2} = \frac{x_f}{2} = 25 \text{ μmol.}$$

Sur le graphe, on lit:  $t_{1/2} \approx 25 \text{ min}$  et  $t_f \approx 60 \text{ min}$ , soit:  $t_f \approx 2,4 t_{1/2}$

## 26 Saponification d'un ester: suivi conductimétrique

1. Le tableau d'avancement s'écrit:

Temps	Avancement	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}(\text{aq})$			
0	0	$C_0 \cdot V$	$C_0 \cdot V$	0	0
t	$x(t)$	$C_0 \cdot V - x(t)$	$C_0 \cdot V - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
$t_\infty$	$x_\infty$	$C_0 \cdot V - x_\infty$	$C_0 \cdot V - x_\infty$	$x_\infty$	$x_\infty$

2. a. Les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution sont les ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$ , hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  et éthanoate  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-(\text{aq})$ .

b. Au cours de la réaction, la concentration des ions  $\text{Na}^+(\text{aq})$  reste constante; en revanche, celle des ions  $\text{HO}^-(\text{aq})$  diminue et celle des ions  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-(\text{aq})$  augmente. Comme tout ion  $\text{HO}^-(\text{aq})$  qui disparaît

est remplacé par un ion  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-(\text{aq})$  et que  $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}$  la conductivité de la solution diminue.

3. a.  $\sigma_t = C_0 \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + \left[ \frac{C_0 \cdot V - x(t)}{V} \right] \cdot \lambda_{\text{HO}^-} + \left[ \frac{x(t)}{V} \right] \cdot \lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}$  (1)

b. À  $t = 0$ :  $x(t) = 0$

d'où:  $\sigma_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot C_0$

alors qu'à  $t_\infty$ :  $x(t) = x_\infty = C_0 \cdot V$

et  $\sigma_\infty = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-}) \cdot C_0$

c. (1) peut s'écrire:

$$\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) + \left[ \frac{x(t)}{V} \right] \cdot (\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$$

soit:  $\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$

$$+ \left[ \frac{x(t)}{V} \right] \cdot (\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{Na}^+})$$

d'où:  $\sigma_t = C_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$

$$+ \left[ \frac{x(t)}{V} \right] \cdot [(\lambda_{\text{CH}_3 - \text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) - (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})]$$

alors:  $\sigma_t = \sigma_0 + \left[ \frac{x(t)}{V} \right] \cdot \frac{[\sigma_\infty - \sigma_0]}{C_0}$

et  $\sigma_t = \sigma_0 + x(t) \cdot \frac{[\sigma_\infty - \sigma_0]}{(C_0 \cdot V)}$

soit enfin:  $x(t) = C_0 \cdot \frac{V(\sigma_t - \sigma_0)}{(\sigma_\infty - \sigma_0)}$

4. La relation trouvée permet de calculer les valeurs de l'avancement  $x(t)$  à chaque instant:

t (min)	0	5	9	13	20	27	$t_\infty$
$\sigma$ (Sm <sup>-1</sup> )	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091
x(t) (mmol)	0	0,252	0,365	0,453	0,566	0,642	1,00

Le tracé de la courbe  $x = f(t)$  est immédiat à l'aide des données du tableau.

a. Avancement maximal:  $x_{\max} = x_\infty = 1,00 \text{ mmol}$ .

b. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé. C'est aussi le temps au bout duquel:

$$x(t) = x_{1/2} = 0,5 = \frac{x_\infty}{2} = 0,500 \text{ mmol.}$$

Sur le graphe, on lit  $t_{1/2} = 16 \text{ min}$ .

## 27 Étude d'un durcisseur de colle à bois

1. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé. C'est aussi le temps au bout duquel:

$$[\text{H}^+(t)] = [\text{H}^+(t_{1/2})]_1 = \frac{[\text{H}^+]_{\max}}{2} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Sur le graphe, on lit  $t_{1/2} = 1,8 \text{ min}$ .

2. Lorsque la température croît, l'évolution du système est plus rapide, c'est donc la courbe  $G_3$  qui correspond à une température supérieure à  $\theta_1 = 20 \text{ °C}$ .

3. a. Lorsque  $t$  devient très grand et tend vers l'infini,  $\exp(-t/\tau)$  tend vers zéro, alors  $[\text{H}^+(\text{aq})]$  tend vers sa valeur maximale. La constante  $A$  correspond donc à  $[\text{H}^+(\text{aq})]_{\max}$ .

b.  $\tau$  est homogène à un temps, il doit ici être exprimé en minute.

Lorsque  $t = t_{1/2}$ ,  $[\text{H}^+(\text{aq})]_{1/2} = 0,5 A$ , alors que lorsque  $t = \tau$ ,  $[\text{H}^+(\text{aq})] = A(1 - \exp(-1)) = 0,63 A$ ;

$\tau$  est donc plus grand que  $t_{1/2}$ .

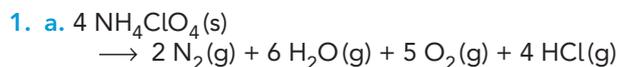
c.  $A = [\text{H}^+(\text{aq})]_{\max} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\tau$  est la valeur de  $t$  pour laquelle  $[\text{H}^+(\text{aq})] = 0,63 A$ ; sur le graphe, on lit  $\tau = 2,6 \text{ min}$ .

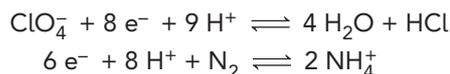
d. A est indépendant de la température contrairement à  $\tau$  qui diminue lorsque la température croît.

## Retour sur l'ouverture du chapitre

### 28 Des réactions d'oxydoréduction plus ou moins vives...



b. On vérifie qu'il est possible d'écrire des demi-équations électroniques faisant intervenir les ions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NH}_4^+$ :

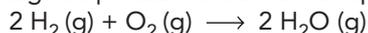


2. Dans l'étage principal cryotechnique (EPC):

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = 1,3 \times 10^7 \text{ mol};$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = 4,14 \times 10^6 \text{ mol}.$$

Dans cet étage se produit la réaction d'équation:



On constate que  $n(\text{H}_2) > 2 n(\text{O}_2)$ , le dihydrogène est en excès.

3. Masse de perchlorate d'ammonium réagissant par unité de temps:

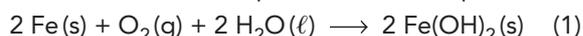
$$m(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = \frac{0,68 \times 474}{130} = 2,48 \text{ tonnes par seconde}.$$

Masse de dioxygène réagissant par unité de temps:

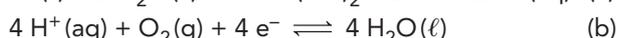
$$m(\text{O}_2) = \frac{132,5}{570} = 0,232 \text{ tonne par seconde}.$$

Ces deux réactions sont très rapides.

4. Les équations des étapes (1) et (2) sont des combinaisons de deux demi-équations électroniques:

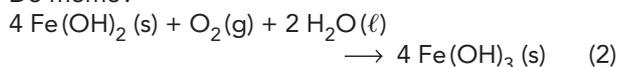


résultant de la combinaison de:

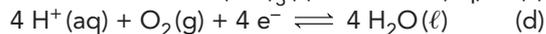
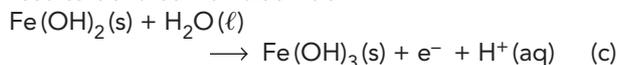


Ainsi:  $(1) = 2 \times (\text{a}) + (\text{b})$

De même:



résulte de la combinaison de:



Ainsi:  $(2) = 4 \times (\text{c}) + (\text{d})$

5. a. Le temps en abscisse est en année, ce qui est l'indication d'une réaction lente, voire très lente.

b. Les paramètres favorisant la formation de la rouille mis en évidence dans ces graphes sont:

- la présence d'eau ;
- la présence d'espèces ioniques (atmosphère marine, atmosphère polluée).

c. Une tôle en acier d'épaisseur  $e = 25 \mu\text{m}$ , soit  $0,025 \text{ mm}$ , est entièrement rouillée:

- en 1,5 mois en atmosphère humide et polluée ;
- en 2,1 ans en atmosphère pure et humide.

Ces résultats mettent en évidence le rôle de la pollution de l'atmosphère, source d'espèces ioniques.

6. Il est nécessaire de connaître la masse volumique  $\rho_{\text{Fe}}$  du fer pour passer de la perte de masse par unité de surface à la perte d'épaisseur.

$$m = V \cdot \rho_{\text{Fe}} = S \cdot e \cdot \rho_{\text{Fe}} \quad \text{d'où } \rho_{\text{Fe}} = \frac{m/S}{e}$$

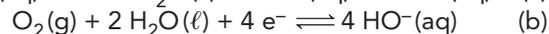
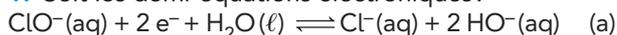
En utilisant le couple de valeurs  $(m/S) = 14 \text{ g/dm}^2$  et  $e = 0,18 \text{ mm} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ dm}$ , on obtient:

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{14}{1,8 \times 10^{-3}} = 7,8 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

## Comprendre un énoncé

### 29 Décomposition d'une eau de Javel

1. Soit les demi-équations électroniques:



On vérifie que:  $(1) = (\text{a}) - \frac{(\text{b})}{2}$

2.  $n(\text{O}_2)_\infty = 13,2 \text{ mmol}$  ;

$n(\text{ClO}^-)_0 = 2 n(\text{O}_2)_\infty = 26,3 \text{ mmol}$ , d'où:  
 $[\text{ClO}^-]_0 = 263 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3. a. À l'instant  $t$ ,  $n(\text{ClO}^-)(t) = n(\text{ClO}^-)_0 - 2 n(\text{O}_2)(t)$ , avec  $n(\text{O}_2)(t) = V(\text{O}_2) / V_m$

d'où:  $[\text{ClO}^-] = [\text{ClO}^-]_0 - \frac{2 (V(\text{O}_2) / V_m)}{V}$

b. À l'instant  $t = 180 \text{ s}$ :

$$[\text{ClO}^-] = 263 - 2 \times \frac{189}{0,100} = 94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. a. Le tracé de la courbe  $x = f(t)$  est immédiat à l'aide des données du tableau.

b. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant, ici,  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ , est consommé. Sur le graphe, on lit  $t_{1/2} = 129 \text{ s}$ .

5. En l'absence de catalyseur, la réaction est beaucoup moins rapide; aussi, la courbe représentant l'évolution de  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  en l'absence d'ions cobalt se situera au-dessus de celle obtenue en présence de catalyseur.

### Exercice 23, question 2.

t(jours)	0	4	8	12	16	20	28
$C_m(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
[acide malique](t) ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0
x(t)(mol)	0	$9,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$

### Bibliographie et sitographie

- A. DURUPHTY (dir.), *Chimie PCSI*, Hachette, collection HPrépa, 2003.
- P. GRÉCIAS, *Chimie PCSI*, Tec et Doc, 2008.
- H. R. HORTON (dir.), *Principes de Biochimie*, De Boeck, 1994.
- J.-C. CHOTARD (dir.), *Chimie fondamentale : Réactions organiques et enzymatiques*, Hermann, 1982.
- Site Wikipédia : Catalyse.