La catalyse homogène

Bac S 2004 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

I.1.a Relever les erreurs du tableau d'évolution dressé par l'élève, sachant que $n_1 < 5\,n_2$.

L'élève a oublié le nombre stœchiométrique 5 de H_2O_2 :

- état intermédiaire : $n(H_2O_2) = n_1 - 5x$ et non $n_1 - x$;
- avancement maximal : $n_1 < 5\,n_2$ donne $\frac{n_1}{5} < n_2$, donc H_2O_2 est le réactif limitant : $n_1 - 5x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \frac{n_1}{5}$ et non n_1 ;
- état final : $n(C_4H_4O_6{}^{2-}) = n_2 - \frac{n_1}{5}$ et $n(CO_2) = \frac{4\,n_1}{5}$.

Trois lignes sont à corriger : $n_1 - 5x$; $x_{max} = \frac{n_1}{5}$; état final $n_2 - \frac{n_1}{5}$ et $\frac{4\,n_1}{5}$.

MÉTHODE
Pour trouver le réactif limitant, comparer les quotients quantité initiale sur nombre stœchiométrique : ici $\frac{n_1}{5}$ et $\frac{n_2}{1}$. Le plus petit donne x_{max}.

Avancement	(mol)	5 H_2O_2	+ $C_4H_4O_6{}^{2-}$	+ 2 H_3O^+	= 10 H_2O	+ 4 CO_2
État initial	0	n_1	n_2	excès	excès	0
État intermédiaire	x	$n_1 - 5x$	$n_2 - x$	excès	excès	4x
État final	$x_{max} = n_1/5$	0	$n_2 - n_1/5$	excès	excès	$4n_1/5$

I.1.a · Tableau d'évolution corrigé (corrections en orange)

I.1.b Pourquoi le milieu doit-il être légèrement acidifié ?

Les ions H_3O^+ figurent parmi les réactifs de l'équation : sans eux, la transformation ne peut pas se faire.

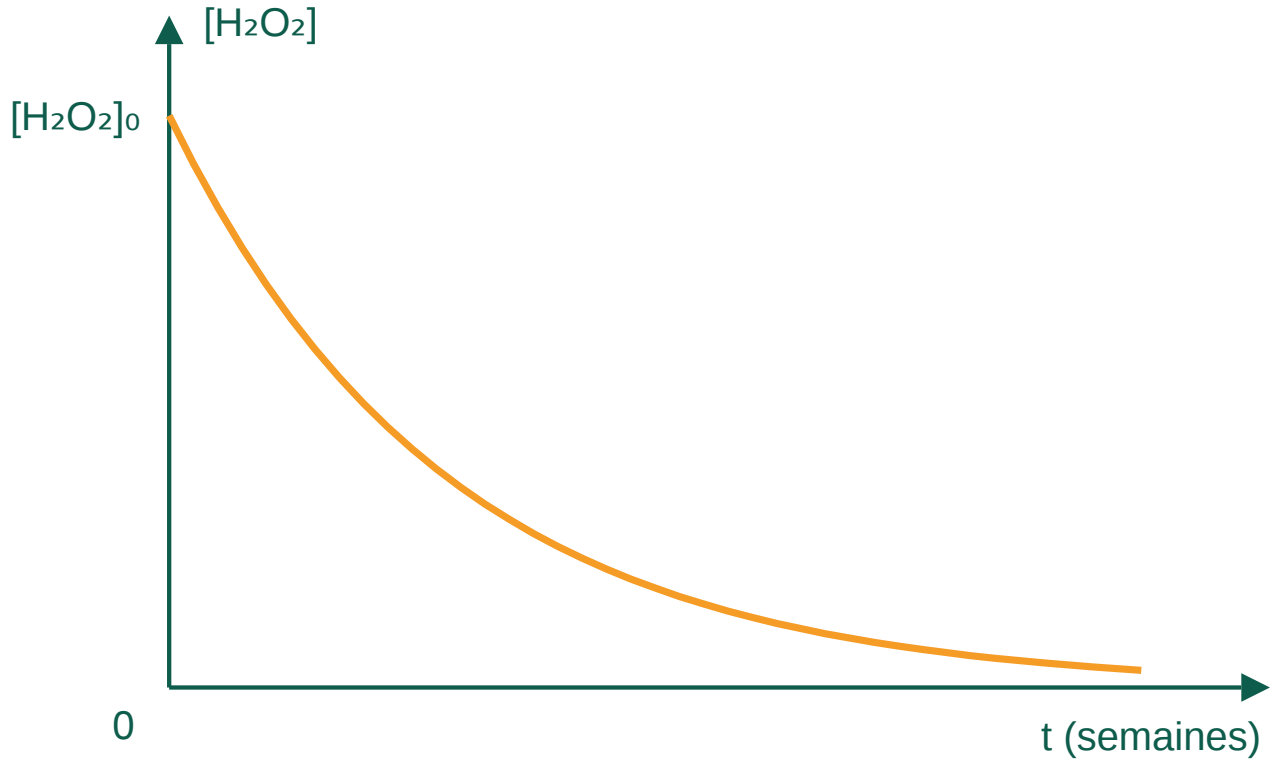
Acidifier apporte les ions H_3O^+ que la réaction consomme.

I.1.c Donner l'allure de la courbe représentant la concentration en eau oxygénée en fonction du temps. Justifier.

H_2O_2 est un réactif : sa concentration diminue. C'est le réactif limitant d'une réaction totale : elle tend vers zéro.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : la baisse est rapide au début, puis de plus en plus lente.

Courbe décroissante partant de $[H_2O_2]_0$, de moins en moins pentue, qui tend vers 0 au bout de plusieurs semaines.



I.1.c · Allure de la concentration en eau oxygénée au cours du temps

I.2.a Définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction de l'avancement x.

V étant le volume (constant) du mélange réactionnel :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

COMPRENDRE
Le programme actuel de spécialité utilise plutôt la vitesse volumique de disparition d'un réactif, ici $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$. Elle vaut $5v$: la question suivante fait le lien.

I.2.b Montrer que $v = -\frac{1}{5}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$.

D'après le tableau corrigé : $n(\mathrm{H_2O_2}) = n_1 - 5x$, donc $[\mathrm{H_2O_2}] = \frac{n_1 - 5x}{V}$.

n_1 et V sont constants ; on dérive par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{5}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -5\,v$$

$$v = -\frac{1}{5}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$$, expression attendue.

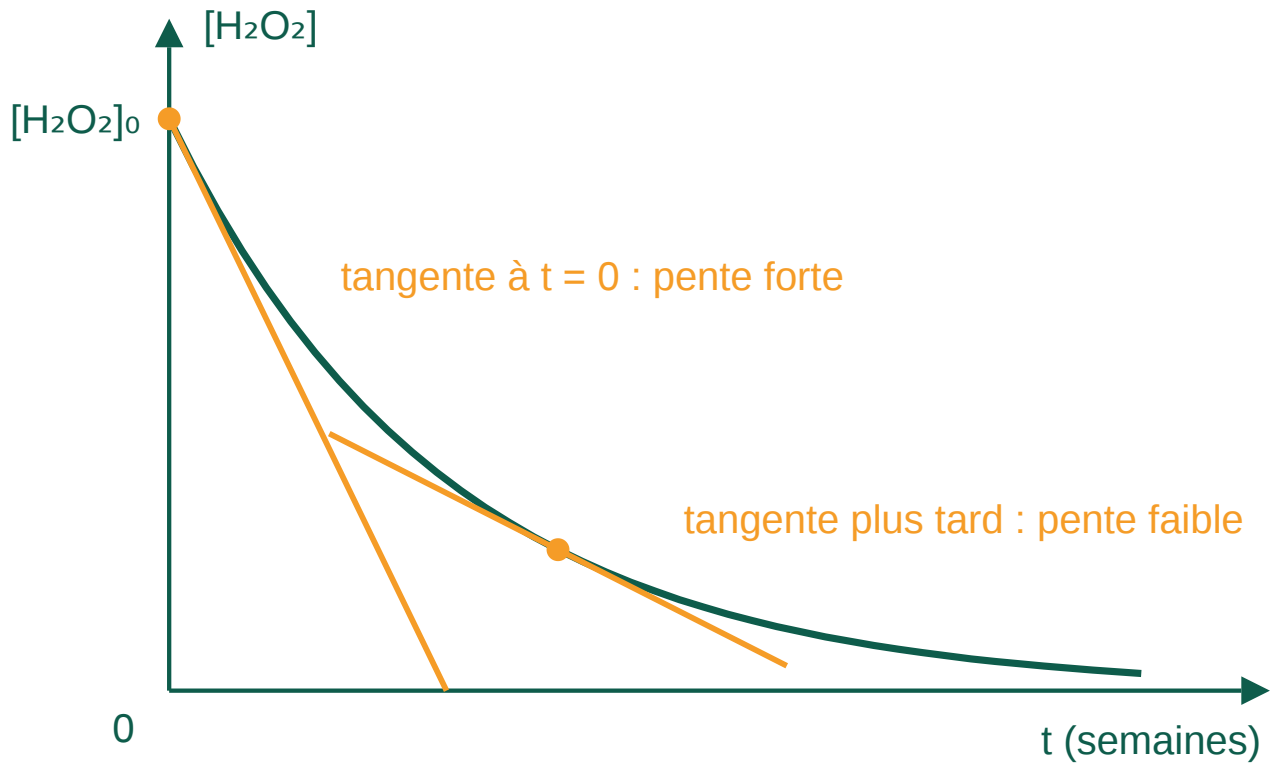
PIÈGE
Oublier le signe « − » : la concentration d'un réactif décroît, sa dérivée est négative, alors que v est positive.

I.2.c Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Justifier graphiquement sans calcul, puis expliquer cette évolution.

$\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[H_2O_2] = f(t)$. Les tangentes, très inclinées au début, se rapprochent de l'horizontale : leur pente, négative, tend vers zéro, donc v aussi.

Explication : les réactifs sont consommés, leur concentration baisse, les chocs efficaces entre eux deviennent moins fréquents.

La vitesse volumique diminue au cours du temps et tend vers zéro, car la concentration des réactifs diminue.



I.2.c · Tangentes à la courbe à deux dates : la pente s'adoucit

II.1.a Quelle méthode physique est la plus adaptée au suivi temporel de la concentration en ions Co^{3+} ? Justifier.

Les ions Co^{3+} sont colorés (verts) : ils absorbent une partie de la lumière visible. À une longueur d'onde où ils absorbent fortement, l'absorbance est proportionnelle à leur concentration (loi de Beer-Lambert, $A = k\,[Co^{3+}]$).

La spectrophotométrie : mesurer l'absorbance au cours du temps donne $[Co^{3+}]$.

PIÈGE
Les ions Co^{2+}, roses, sont colorés eux aussi : il faut régler l'appareil sur une longueur d'onde où ils n'absorbent presque pas.

II.1.b Le mélange est verdâtre dans les zones 2 et 4. Quelle est sa couleur dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier.

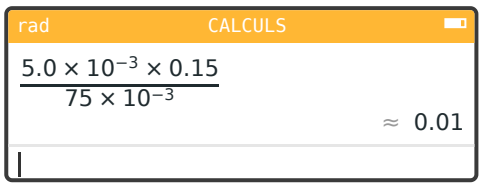
Données utiles Co^{2+} : rose ; Co^{3+} : vert ; solution de Co^{2+} : 5,0 mL à 0,15 mol·L^{-1} ; volume total : $60 + 10 + 5{,}0 = 75$ mL

- Zone 1 : $[Co^{3+}] \approx 0$, le cobalt est sous forme Co^{2+} : mélange **rose**.
- Zone 3 : $[Co^{3+}]$ est maximale, proche de 10 mmol·L^{-1}. Or le cobalt apporté correspond à $\dfrac{5{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}15}{75 \times 10^{-3}} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} : tout le cobalt est sous forme Co^{3+}, mélange **vert**.
- Zone 5 : $[Co^{3+}]$ est redevenue très faible, le cobalt est de nouveau sous forme Co^{2+} : mélange **rose**.

Zone 1 : rose ; zone 3 : vert ; zone 5 : rose.

COMPRENDRE
Le verdâtre des zones 2 et 4 est un mélange des deux teintes : les ions Co^{2+} et Co^{3+} coexistent en quantités comparables.

À LA CALCULATRICE



II.1.c Laquelle des réactions (R1) et (R2) a lieu dans la zone 2 ? dans la zone 3 ? dans la zone 4 ? Justifier.

- Zone 2 : $[Co^{3+}]$ augmente très vite. Les ions Co^{3+} sont formés : c'est **(R1)**.
- Zone 3 : $[Co^{3+}]$ a atteint son maximum, il ne reste plus d'ions Co^{2+} et (R1) s'arrête. La légère baisse en fin de palier montre que **(R2)** commence, lentement.
- Zone 4 : $[Co^{3+}]$ diminue nettement. Les ions Co^{3+} sont consommés : c'est **(R2)**.

Zone 2 : (R1) ; zone 3 : (R2) débute ; zone 4 : (R2).

MÉTHODE
Lire le sens de variation : une espèce dont la concentration augmente est produite, donc à droite de l'équation en cours ; si elle diminue, elle est à gauche.

II.2 Exposer la méthode permettant de déterminer la vitesse volumique v à un instant $t_3 > t_2$ à partir de la courbe 1, sachant que $v = -\dfrac{1}{10}\dfrac{\mathrm{d}[Co^{3+}]}{\mathrm{d}t}$.

1. Tracer la tangente à la courbe 1 au point d'abscisse t_3. 2. Calculer son coefficient directeur à l'aide de deux points éloignés de cette droite : il est égal à $\dfrac{\mathrm{d}[Co^{3+}]}{\mathrm{d}t}$ à la date t_3, et il est négatif. 3. Le multiplier par $-\dfrac{1}{10}$.

$v(t_3) = -\dfrac{1}{10} \times$ (coefficient directeur de la tangente en t_3), en mmol·L^{-1}·min^{-1}.

PIÈGE
Calculer $\dfrac{[Co^{3+}]}{t_3}$ avec les coordonnées du point : c'est la pente de la tangente qu'il faut, pas celle de la droite passant par l'origine.

II.3.a Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction. Comment la courbe 1 met-elle cette propriété en évidence ?

À $t = 0$, $[Co^{3+}] = 0$: le cobalt est introduit sous forme Co^{2+}. En fin d'évolution (zone 5), $[Co^{3+}]$ retourne vers zéro : les ions Co^{3+} formés par (R1) ont été retransformés en Co^{2+} par (R2).

Les ions Co^{2+} consommés sont entièrement régénérés : il y en a autant à la fin qu'au début, ils n'apparaissent donc pas dans le bilan.

COMPRENDRE
En additionnant (R1) et (R2), les ions cobalt se simplifient, ainsi que 8 H_3O^+ et 10 H_2O : on retrouve exactement l'équation de départ.

II.3.b La quantité finale de dioxyde de carbone est-elle plus grande, plus petite ou inchangée en présence du catalyseur ? Justifier.

La réaction est totale : $n_f(CO_2) = 4\,x_{max}$, et x_{max} ne dépend que des quantités initiales des réactifs. Le catalyseur raccourcit la durée de la transformation sans modifier son état final.

La quantité finale de CO_2 est inchangée.

II.3.c Pourquoi peut-on parler de catalyse homogène ?

Les ions cobalt et les réactifs (H_2O_2, ions tartrate, H_3O^+) sont tous dissous dans la même solution aqueuse.

Le catalyseur et les réactifs forment une seule phase : la catalyse est homogène.