

- Ne rien écrire dans la partie barrée -

EXERCICE 1

Les lucioles sont des coléoptères qui émettent de la lumière grâce à une réaction chimique se produisant dans leur abdomen.

Ainsi l'organe photophore de l'abdomen dispose de deux types de molécules :

- Une protéine : la luciférine
- Une enzyme : la luciférase

À son gré, la luciole provoque la mise en contact de ces deux molécules qui, en présence d'oxygène, vont former de l'hydroxyluciférine (notée HL), instable, qui se décompose en émettant de l'énergie sous forme de lumière réagir.

Schématisons cette dernière étape de la réaction que nous allons étudier par :



Cette réaction suit une cinétique d'ordre 2 par rapport à l'hydroxyluciférine (HL).

- 1) Indiquer l'équation de vitesse, l'équation de vitesse intégrée et le graphe caractéristiques de cette réaction

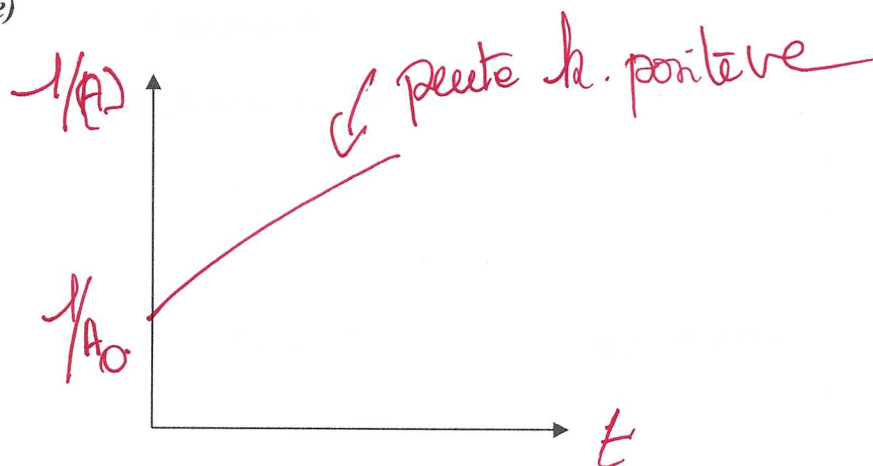
Equation de vitesse :

$$v = k [HL]^2$$

Equation de vitesse intégrée :

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[HL]} = kt + \frac{1}{[HL]_0}$$

Représenter et légender le graphe caractéristique de l'ordre 2 (en relation avec l'équation de vitesse intégrée)



- Ne rien écrire dans la partie barrée -

- 2) On détermine à la température $T_1 = 25^\circ\text{C}$ la constante de vitesse de cette réaction :
 $k_1 = 70 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Donnée :

Concentration initiale en hydroxyluciférine : $[\text{HL}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Calculer au bout de combien de temps (exprimé en heure (h)) 80% de l'hydroxyluciférine se seront transformés en lumière.

0,5 →

$$[\text{HL}] = 20\% [\text{HL}]_0$$
$$\frac{1}{[\text{HL}]} - \frac{1}{[\text{HL}]_0} = kt \Rightarrow \frac{[\text{HL}]_0 - [\text{HL}]}{[\text{HL}][\text{HL}]_0} = kt$$

$$\frac{[\text{HL}]_0 - 0,2[\text{HL}]_0}{0,2[\text{HL}]_0[\text{HL}]_0} = kt$$

$$\frac{1 - 0,2}{0,2[\text{HL}]_0} = kt \Rightarrow \frac{0,8}{0,2 \times 1} = kt$$

$$kt = 4 \Rightarrow t = \frac{4}{70} \times 10^6$$

$$= 57142 \text{ s} \div 3600$$
$$\approx 16 \text{ h}$$

- 3) Quel est pour cette réaction le temps de demi-réaction ?

Formule utilisée

0,5

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{HL}]_0} = \frac{1}{k[\text{HL}]_0}$$

- Ne rien écrire dans la partie barrée -

Comment définissez-vous le temps de demi-réaction ?

95 temps au bout duquel 50% de la concentration initiale a réagi

Calcul du temps de demi-réaction (en heure (h))

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{70 \times 10^{-6} \times 1}$$

$$= \frac{1}{70} \times 10^{-6} \approx 14286 \text{ s} \approx 3600 \text{ s} \approx 1 \text{ h}$$

- 4) Supposons que l'on réalise maintenant cette réaction avec une concentration en hydroxyluciférine qui soit le double de celle utilisée à la réaction précédente :

$$[HL]'_0 = 2[HL]_0$$

Le temps de demi réaction sera-t-il le même que celui que vous avez déterminé à la question précédente ?

Expliquer et calculer (si besoin) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[HL]_0} = \frac{1}{2k[HL]_0} = \frac{1}{2 \times 70} \times 10^{-6}$$

Si la concentration initiale est doublée alors $t_{1/2}$ est divisé par 2

- Ne rien écrire dans la partie barrée -

(2)

- 5) Au laboratoire on souhaite étudier cette réaction dans d'autres conditions de température. On montre que cette réaction suit la loi d'Arrhénius.

Déterminer l'énergie d'activation (E_a) à la température $T_2 = 310$ K sachant que la constante de vitesse $k_2 = 4k_1$

Données :

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$k_1 = 70 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Relation utilisée :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Définition de la notion d'énergie d'activation

= C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'ils parviennent à l'état de transition.

Détermination de l'énergie d'activation :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \frac{k_1}{4k_1}$$

$$-\ln 4 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{-R \ln 4}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = E_a$$

$$E_a = \frac{-11,52}{-0,00013} = 88615 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow 88,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

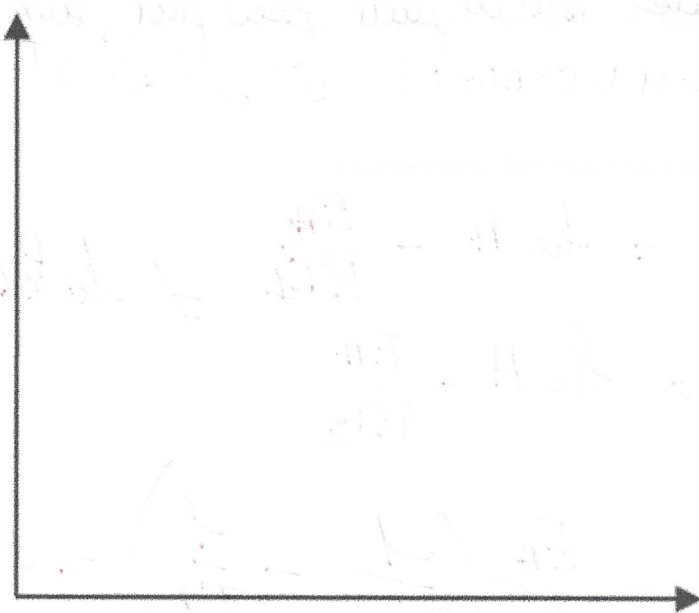
- Ne rien écrire dans la partie barrée -

6) En fait il est préférable d'utiliser un catalyseur pour réaliser cette réaction.

Quel est le rôle d'un catalyseur (ou enzyme dans ce cas) au cours de la réaction ?

Permet de baisser l'énergie d'activation sans participer à la réaction

Dessiner et légender (en vous appliquant) le profil énergétique d'une réaction réalisée sans catalyseur et avec un catalyseur



- Ne rien écrire dans la partie barrée -

EXERCICE 2

L'action du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) sur l'acide acétique (CH_3COOH) en milieux aqueux est réalisée selon le schéma réactionnel :



Données :

Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Na : 23

Volume molaire à 298 K : $24,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Au cours d'une expérience, on fait réagir 5 g de bicarbonate de sodium avec 120 ml d'acide acétique dont la concentration est de $3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Equilibrer la réaction (Compléter la réaction suivante).

Etablir le tableau d'avancement.

Déterminer quel est le réactif limitant.



$$t_0. \quad n = \frac{m}{M} \quad n = eV$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 23 + 1 + 12 + (3 \times 16) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{5}{84} = 0,06 \text{ mol}$$

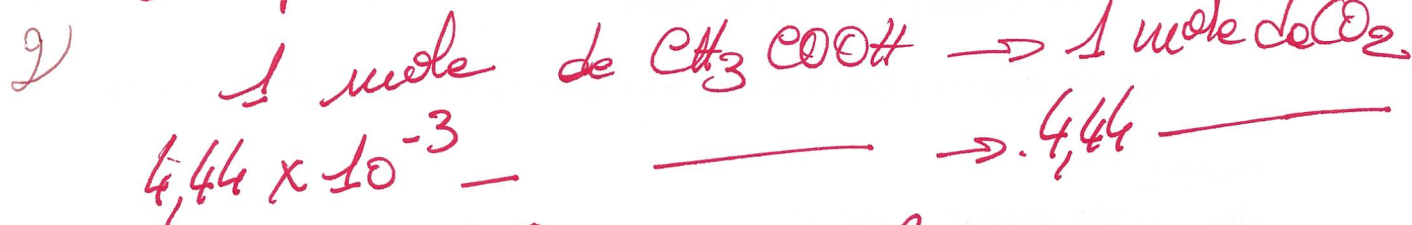
$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 120 \times 10^{-3} \times 3,7 \times 10^{-2} = 4,44 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{NaHCO}_3} - n &= 0 \Rightarrow n = 6 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_3\text{COOH}} - n &= 0 \Rightarrow \boxed{n = 4,44 \times 10^{-3} \text{ mol}} \end{aligned}$$

- Ne rien écrire dans la partie barrée -

Quel volume théorique en CO_2 (g) peut être recueilli à $T = 298 \text{ K}$?

D'après la réaction =



Donc $V_{\text{th. } \text{CO}_2} = n V_{\text{M}}$
 $= 4,44 \times 10^{-3} \times 24,5$
 $= 0,108 \text{ dm}^3$

Quel sera alors le volume expérimental recueilli en CO_2 (g) sachant que le rendement en CO_2 (g) de cette réaction est de 75 % ?

2) $R_{\text{dt}} = \frac{V_{\text{exp.}}}{V_{\text{th.}}}$

$V_{\text{exp.}} = 0,75 \times 0,108$
 $= 0,08 \text{ dm}^3$

Fin de l'épreuve