

C4 CINETIQUE CHIMIQUEEXERCICE 1

On veut étudier à température constante, la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée.

L'équation-bilan s'écrit : $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.

1. A la date $t = 0$, début de l'expérience, la solution, de volume constant $V_s = 1 \text{ L}$, contient $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'eau oxygénée. Pour étudier l'avancement de la réaction on mesure, à pression constante, le volume de dioxygène $V(\text{O}_2)$ formé au cours du temps. On donne $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.1. Exprimer la quantité de matière de dioxygène $n(\text{O}_2)$, formée à la date t en fonction de $V(\text{O}_2)$.

1.2. Montrer alors qu'à la même date t la concentration en eau oxygénée restante, notée C , s'écrit : $C = 6 \cdot 10^{-2} - \frac{V(\text{O}_2)}{12}$.

1.3. La courbe ci-contre représente les variations de la concentration C en fonction du temps t .

Définir la vitesse instantanée $V(t)$ de disparition de l'eau oxygénée à la date t et calculer sa valeur à la date $t = 30 \text{ min}$.

1.4. Comment évolue la vitesse $V(t)$ de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier la réponse et donner la cause de cette évolution.

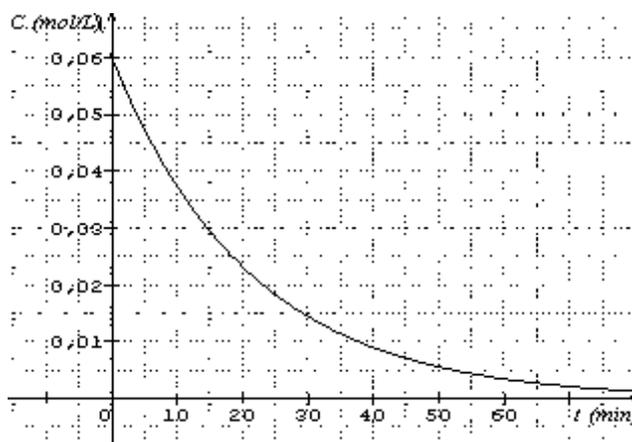
2. Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

3. L'étude complète de cette réaction montre que la vitesse de disparition $V(t)$ de l'eau oxygénée est liée à la concentration C par $V = KC$ avec

$K = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.I.}$

3.1. Quelle est l'unité de cette constante K dans le système international ?

3.2. Cette relation est-elle compatible avec un des résultats de la question 1.4. ? Justifier.

EXERCICE 2

Lors de l'introduction de $0,02 \text{ mol}$ de magnésium dans $0,5 \text{ L}$ d'acide chlorhydrique à $\theta_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, il se produit la réaction : $\text{Mg} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

1. Des mesures ont permis de tracer la courbe C de la figure ci-contre, qui représente la variation de la concentration des ions Mg^{2+} formés.

1.1. Définir la vitesse instantanée de formations des ions Mg^{2+} ; la calculer à la date $t = 2 \text{ min}$ et en déduire la vitesse de disparition des ions hydronium à la même date.

1.2. A partir de la même courbe déterminer la concentration finale des ions Mg^{2+} et montrer que le magnésium est le réactif en excès.

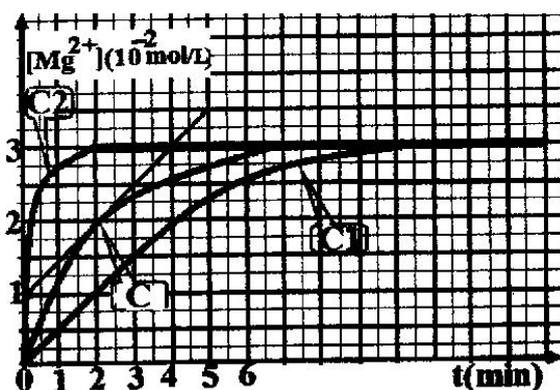
1.3. En déduire la concentration initiale de l'acide chlorhydrique.

2. On recommence l'expérience dans deux autres conditions expérimentales :

- En diminuant la température qui devient $\theta_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- En utilisant un catalyseur approprié à la température $\theta_3 = \theta_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

On trouve les courbes C_1 et C_2 ; attribuer à chaque expérience la courbe correspondante.

3. Pourquoi les courbes C , C_1 et C_2 tendent-elles vers la même limite ?



EXERCICE 3

Au cours d'une séance de travaux pratique, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. Pour cela le préparateur dissout $n = 0,25$ mol d'éthanoate d'éthyle dans de l'eau de façon à obtenir 500 ml de solution notée S_0 .

Chaque groupe d'élèves prélève 100ml de la solution S_0 qu'il répartit dans 10 tube (de 10ml chacun maintenu à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date $t = 0$).

A chaque date t , on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide formé dans le tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium.

Pour la durée impartie de la séance de TP, un groupe d'élèves a pu obtenir les résultats suivants :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V_b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
$n_E(10^{-3} \text{ mol})$	5								

Dans ce tableau, n_E représente la quantité de matière d'ester restant dans un tube à la date t .

1.1. Ecrire, à l'aide des formules semi-développées, l'équation bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Nommer les produits de la réaction. Préciser les caractéristiques de celle-ci.

1.2 Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?

1.3 Le groupe d'élèves a reporté dans le tableau la valeur $5 \cdot 10^{-3}$ mol pour la quantité de matière n_0 d'ester présent dans chaque tube à la date $t = 0$. Vérifier, par un calcul simple, que cette valeur correspond bien à celle de n_0 .

1.4 Montrer que la quantité n_E d'ester restant dans un tube à la date t est donnée par la relation

$$n_E = n_0 - C_b V_b$$

Calculer n_E à chaque date t ; recopier et compléter le tableau

1.5 Tracer la courbe représentative $n_E = f(t)$ avec les échelles suivantes : 1cm pour 10mn en abscisses 2,5 cm pour 10^{-3} mol en ordonnées

1.6 Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date t . Calculer cette vitesse à la date $t_1 = 50$ mn en utilisant la courbe, expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps

1.7 Citer deux méthodes utilisables pour augmenter la vitesse de cette réaction

EXERCICE 4

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160mg d'élément fer sous forme d'ion fer. Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume $V = 200$ ml avec cette solution on rempile une série de tube qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à 37° C .

A des dates données il se produit une réaction d'équation bilan :



t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$\text{Mn}^{2+}(10^{-3} \cdot \text{mol.L}^{-1})$	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

1.1- Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.

Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèses aux du temps
Echelle : $1\text{cm} \rightarrow 2\text{min}$ et $1\text{cm} \rightarrow 0,3 \cdot 10^{-3} \text{mol}^{-1}$.

- 1.2- Déterminer graphiquement les valeurs de la vitesse instantanées de formation des ions manganèses aux instants $t_1 = 12 \text{min}$ et $t_2 = 19\text{min}$.
- 1.3- Etablir la relation entre la vitesse instantanée de formation des ions manganèse et la vitesse de disparition des ions fer. En déduire la vitesse de disparition des ions fer aux instants t_1 et t_2
- 1.4- Calculer la concentration initiale des ions fer dans la solution S. en déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré.

On donne : Masse molaire atomiques : $M(\text{Fe}) = 56 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

EXERCICE 5

L'acétone ou propanone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$), liquide à température ordinaire, est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire. On l'utilise en particulier comme dissolvant de colles ou pour le dégraissage industriel. L'acétone permet également de fabriquer des matières plastiques et des médicaments.

Un laborantin met au point un protocole expérimentale permettant de synthétisé la propanone et de suivre l'évolution de la réaction de synthèse au cours du temps.

1.1- Il réalise la synthèse de la propanone par oxydation du propan-2-ol par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide.

1.1.1- Ecrire le groupement fonctionnel de la propanone et dire à quelle famille elle appartient

1.1.2- Montrer à partir des demi-équations des couple mise s en jeu que l'équation bilan de la réaction chimiques s'écrit : $3 \text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Couples oxydants / réduction mis en jeu :

- Couple ion dichromate/ion chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$)
- Couple propanone/propan-2-ol ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O} / \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)

1.2- Pour suivre l'évolution, au cours du temps de la quantité de matière n de propanone formé, le laborantin introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 50 \text{mL}$ de solution de dichromate de potassium de concentration molaire $C_1 = 2.10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, un volume $V_a = 49\text{ml}$ d'une solution d'acide sulfurique concentrée et un volume $V_2 = 1 \text{mL}$ de propan-2-ol. Le mélange est ensuite immédiatement réparti équitablement dans 10 tubes à essaie.

1.2.1- calculer les quantités de matière initiale d'ion dichromate et n_{02} de propan-2-ol présent dans un tube à essai. En déduire le réactif limitant.

Données : masse volumique du propan-2-ol $\rho = 0,785 \text{g} / \text{mL}$; masse molaire $M = 60,0 \text{g} / \text{mol}$.

1.2.2- Une méthode approprié de dosage à permis de déterminer la quantité de matière n_r d'ion dichromate restant dans un tube à l'instant t.

Montrer que la quantité de matière n de propanone s'exprime par : $n \text{ (mmol)} = 3(1 - n_r)$ avec n_r en mmol.

1.2.3- Reproduit le tableau ci-après sur la copie et le compléter

t (min)	0	1	2	3	4	6	10	15	20	25
n_r (mmol)	1,00	0,92	0,87	0,83	0,81	0,78	0,74	0,72	0,71	0,71
n (mmol)										

1.2.4- Tracer le graphe $n = f(t)$. Echelle : $1\text{cm} \rightarrow 2\text{min}$; $1\text{cm} \rightarrow 0,1 \text{mmol}$.

1.2.5- Déterminer les vitesses instantanées de formation aux dates $t_1 = 3 \text{min}$ et $t_2 = 15 \text{min}$. Justifier brièvement l'évolution de cette vitesse.

1.3. Déterminer le temps de demi-réaction.

EXERCICE 6 : oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$. Dosage rapide de I_2 formé

1- A l'instant $t=0$, on réalise le mélange M de $V=100\text{mL}$ de solution S de peroxydisulfate d'ammonium ($C=10^{-1}\text{ mol/L}$) et $V'=100\text{ mL}$ de solution S' d'iodure de potassium ($C'=0,2\text{ mol.L}^{-1}$).
Ecrire l'équation bilan de la réaction, lente, qui se produit.

Quelle est, à la date $t=0$, la concentration molaire en ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$, notée $[S_2O_8^{2-}]_0$, dans le mélange réalisé ?

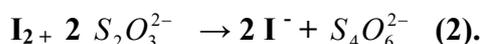
On donne les potentiels rédox : $E^0(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-})=2,01\text{ V}$ et $E^0(I_2 / I^-)=0,62\text{ V}$

2- On prélève, à différentes dates t , des volumes $V_1=10\text{mL}$ de ce mélange M, que l'on refroidit dans l'eau glacée

a) Pourquoi prend-on la précaution de refroidir le prélèvement ?

b) Dans chaque prélèvement on dose le diiode I_2 formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{ Na}^+ ; S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_2=0,010\text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon.

La réaction de dosage, rapide et totale est la suivante :



Dans le tableau ci-dessous, on a noté les différentes valeurs V_2 du volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage des différents prélèvements :

t'(min)	0	4,5	8	16	20
V_2 (mL)	0	1,8	2,4	4	4,8
$[I_2]$ (mmol/L)
$[S_2O_8^{2-}]$ (mmol/L)

25	30	36	44	54	69
5,6	6,1	6,9	7,4	8,4	9,2
.
.

Exprimer la relation entre la quantité de matière de diiode $n(I_2)$, présent dans le prélèvement, et la quantité de matière thiosulfate $n(S_2O_3^{2-})$ nécessaire à ce dosage.

En déduire en fonction de C_1 , V_1 et V_2 , la concentration $[I_2]$ contenu dans chaque prélèvement de volume V_1 .

c) Montrer qu'à l'instant t la concentration en ion peroxydisulfate est :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]$$

d) Complété le tableau proposé.

3- Tracer le graphe $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$.

En abscisse, on part de $t=0\text{ min}$ et en ordonné de $[S_2O_8^{2-}] = 45\text{ mmol.L}^{-1}$.

4- calcul de vitesses.

a- Définir et calculer la vitesse de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à la date $t=20\text{ min}$ ainsi que celle des ions I^- à la même date

b- Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ entre les dates $t_1=10\text{ min}$ et $t_2=30\text{ min}$

5- La réaction de dosage (2) est rapide et totale mais la réaction (1) est lente. Quels moyens connaissez-vous pour augmenter la vitesse de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$.