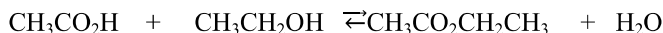


SERIE CINETIQUE CHIMIQUE



Exercice 1:

L'acide acétique et l'éthanol peuvent réagir l'un sur l'autre selon la réaction lente d'estérification d'équation-bilan :



On réalise, à température constante, l'estérification d'un mélange d'éthanol et d'acide éthanóique.

Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant chacune 1,00 mol d'éthanol et 1,00 mol d'acide acétique que l'on porte à la température choisie.

On arrête la réaction à une date déterminée et l'on dose l'acide restant à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

ampoule n°	1	2	3	4	5	6	7	8
temps (h)	0	1	3	10	25	50	75	100
n _{acide restant} (mol)	1,00	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
n _{ester formé} (mol)								



- Justifier la nécessité d'arrêter la réaction avant le dosage. Indiquer comment on peut réaliser cette opération.
- Compléter le tableau ci-dessus, tracer la courbe représentant la quantité d'ester formé en fonction du temps.
Echelle : 2 cm pour 10 h et 10 cm pour 0,5 mol d'ester.
- En utilisant la courbe, déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester, exprimée en mol/h, pour t = 5 h et t = 30 h. Interpréter la variation observée.
Que vaut cette vitesse à la date t = 100 h ? Quelle est alors la composition du mélange réactionnel

Exercice 2 : Les ions permanganates $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+_{aq} + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2$.

On considère un volume $V_0 = 20 \text{cm}^3$ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $C_a = 0,2 \text{mol/L}$ et un volume $v_i = 20 \text{cm}^3$ de solution d'oxalate de concentration $C_i = 0,5 \text{mol/L}$. On mélange rapidement ces deux solutions et l'on acidifie par addition d'acide sulfurique. On détermine la concentration molaire volumique C des ions permanganates restant dans le mélange au cours du temps. On obtient le tableau suivant :

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C=[MnO ₄ ⁻]]mol/L	0,100	0,096	0,086	0,060	0,030	0,012	0,005	0,003	0,002

- Calculer la quantité n₀, d'ions permanganate initialement présente dans le mélange. Reste-t-il des ions oxalate à la fin de la réaction ?
- Tracer la courbe représentant les variations de C au cours du temps.
- On rappelle que la vitesse de disparition de l'ion permanganate est la grandeur définie par la relation $v = - \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}$
 - Déduire du graphique la valeur de cette vitesse à la date t = 25mn.
 - Que peut-on dire de l'évolution de cette vitesse au cours du temps ? Comment peut-on l'interpréter ?

Exercice 3 :

On veut étudier la cinétique de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié.

A l'instant de date t= 0, chaque réactif a pour concentration molaire 5.10^{-2}mol/L .

- Ecrire l'équation de la réaction.
- le mélange est maintenu dans un bain à la température constante CO_3^{2-} et des prises d'essai de volume $v_e = 10 \text{cm}^3$ sont effectuées de temps en temps.



On dose les ions OH⁻ restants par l'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A = 10⁻² mol/L. L'indicateur coloré étant la phénophtaléine, préciser les couleurs observées.

3. Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant. On appelle V_A le volume de l'acide chlorhydrique.

Date(min)	4	9	15	24	37	53	83	143
Volume(cm ³)d'acide chlorhydrique à 10 ⁻² mol/L	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer pour chaque prélèvement la concentration molaire d'ester restant :

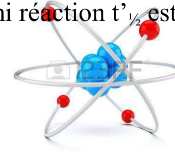
C_E = [R-COOR]. On expliquera les calculs pour le premier prélèvement, puis on donnera les autres valeurs sous la forme d'un tableau.

4-a) Tracer la courbe C_E = [R-COOR] = f(t).

b) On appelle temps de demi réaction (notée t_{1/2}) le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifié. A l'aide de la courbe déterminer le temps de demi réaction et le pourcentage d'ester saponifié à la date t = 2t_{1/2}.

5- On réalise une nouvelle étude, avec les mêmes réactifs, ayant à la date t = 0 la même concentration que précédemment. Seule, la température du bain. Soit θ' cette valeur telle que 0' > θ. On constate que le temps de demi réaction t'_{1/2} est différent de t_{1/2}.

Est-il inférieur ou supérieur à t_{1/2} ? Justifier votre réponse.



Exercice 4 :

Dans un récipient, on réalise le mélange A suivant : 50 cm³ de solution de peroxydisulfate de potassium de (concentration 2,6.10⁻² mol/L) et 500 cm³ de solution d'iodure de potassium (de concentration 2,0. 10⁻² mol/L). Les ions iodures I⁻ et les ions peroxydisulfate S₂O₈²⁻ donnent une réaction lente du diiode I₂ selon l'équation bilan suivante : S₂O₈²⁻ + 2I⁻ → I₂ + 2SO₄²⁻

On se propose d'étudier la vitesse de formation diiode

1- Pour déterminer les valeurs de la concentration dans le mélange A on prélève à différentes dates t un volume v₁ = 10 cm³ de ce mélange. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée. Le diiode I₂ contenu dans les différents échantillons est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C₂ = 1,0.10⁻² mol/L. L'équation bilan de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate est : 2 S₂O₈²⁻ + I₂ → 2I⁻ + S₄O₆²⁻

Le volume V₂ de solution de thiosulfate qu'il faut ajouter est déterminé par la disparition de la teinte brune du diiode. Pourquoi chaque prélèvement est-il versé dans l'eau glacée ? Exprimer la concentration C₁ de diiode à l'instant t en fonction de v₁, v₂ et C₂.

2- Les valeurs du volume v₂ correspondant aux dates t de prélèvement des échantillons sont portés dans le tableau ci-dessous :

Date(mn)	5	10	15	20	30	40	50	60
V ₂ (cm ³)	4,0	7,6	10,6	13,2	17,6	20,4	22,2	23,2

a) Calculer la valeur de concentration C₁ du diiode aux dates t.

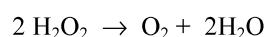
b) Tracer la courbe représentative C₁ en fonction du temps

Echelles : $\begin{cases} 1cm \rightarrow 10^3 mol.l^{-1} \\ 1cm \rightarrow 5minutes \end{cases}$

c) Définir la vitesse instantanée de formation du diiode. Déterminer graphiquement cette vitesse aux dates t = 0 et t = 50 min. Comment justifier cette diminution de la vitesse de formation du diiode au cours du temps ?

Exercice 5 :

L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) H₂O₂ se décompose spontanément mais lentement selon la réaction :

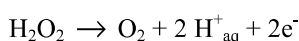


1- On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction dans le cas de la catalyse par les ions Fe³⁺

a) Qu'entend-on par catalyseur ?

On effectue des prélèvements du mélange réactionnel échelonnés dans le temps. On y dose immédiatement H₂O₂ restant à l'aide d'une solution de permanganate KMnO₄. On opère en milieu acide : MnO₄⁻ (couleur rose) est réduit en Mn²⁺ (incolore) par H₂O₂ on verse la solution de permanganate jusqu'à l'obtention d'une solution rose persistante. Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction de MnO₄⁻ sur H₂O₂.

On donne le couple oxydant réducteur de H₂O₂ qui intervient dans cette réaction :



2- A chaque essai, on opère sur $v_n = 10$ ml de prélèvement et on utilise v (ml) de solution de permanganate de potassium de concentration $C = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

On obtient le tableau suivant :

t(s)	0	230	330	570	735	910	1055
V(ml)	12,3	7,8	5,7	4,0	2,9	2,0	1,55

a) Exprimer la concentration $[H_2O_2]$ restant avant dosage en fonction de $C \cdot V$ et V_n
Tracer la courbe donnant $[H_2O_2]$ en fonction du temps.

Echelle : $\begin{cases} 1\text{cm} \rightarrow 5 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ 1\text{cm} \rightarrow 100\text{s} \end{cases}$

- b) En déduire la vitesse instantanément de disparition de H_2O_2 à $t = 0$.
c) On appelle temps de demi-réaction t_d le temps nécessaire à la disparition de la moitié de H_2O_2 présent à $t = 0$. Déterminer t_d pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène. Calculer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 entre $t = 0$ et t_d .

