



**Série C<sub>4</sub> : CINÉTIQUE CHIMIQUE**

**EXERCICE 1 (N° 10 page 121 Collection KANDIA)**

**EXERCICE 2 (Extrait du Bac S2 2009)**

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

Chaque groupe d'élèves prélève 100 mL de la solution  $S_0$  qu'il répartit dans 10 tubes (de 10 mL chacun) maintenus 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 à 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
$n_E$ ( $10^{-3}$ 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 de 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  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  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 : 1 cm pour 10 min en abscisses et 2,5 cm pour  $10^{-3} \text{ mol}$  en ordonnées

**1.6** Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date  $t$ . Calculer cette vitesse à la date  $t_1 = 50$  min.

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 3**

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) et de chlorure de sodium. A la maison, elle est surtout utilisée comme antiseptique ou comme décolorant dans le blanchissage. Elle doit être conservée en emballage opaque à l'abri de la chaleur pour éviter l'accélération de sa décomposition.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition d'une eau de Javel catalysée par des ions cobalt  $\text{Co}^{2+}$ . L'équation de cette réaction est :  $2 \text{ClO}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$ .

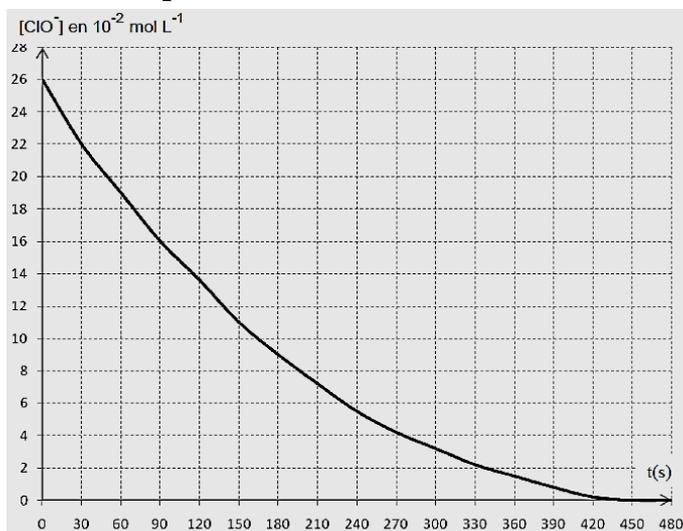
A une date  $t = 0$  s, on dispose d'une eau de Javel catalysée par des ions  $\text{Co}^{2+}$ , de volume  $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ , de concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_0 = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Afin de suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes, le volume  $V(\text{O}_2)$  de dioxygène dégagé au cours du temps, en  $\text{cm}^3$ , dans des conditions où le volume molaire est  $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ .

**1** Montrer que la réaction de décomposition de l'eau de Javel est une réaction d'oxydo-réduction. **(0,5**

**2** On détermine, à divers instants, le volume  $V(\text{O}_2)$  de dioxygène dégagé et on en déduit la concentration  $[\text{ClO}^-]$  restant en fonction du temps ; on obtient la courbe  $[\text{ClO}^-](t) = f(t)$  ci-jointe.

**2.1** Etablir la relation qui permet de calculer la concentration  $[\text{ClO}^-](t)$  en fonction de  $[\text{ClO}^-]_0, V(\text{O}_2), V_1$  et  $V_m$ .



**2.2** Définir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'ion hypochlorite à la date  $t$  ; la calculer à  $t = 240$  s. **(0,5 point)**

**2.3A** quelle date le volume  $V(O_2)$  de dioxygène est-il égal à  $200 \text{ cm}^3$  ? **(0,75 point)**

**3** Sur le graphe, à rendre avec la copie, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de  $[ClO^-] = f(t)$  en l'absence d'ions cobalt. Justifier la réponse. **(0,5 point)**

doro-cisse-monsite.com

**EXERCICE 4**

- Potentiels normaux des couples rédox :  $E^\circ (Zn^{2+} / Zn) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ (H_3O^+ / H_2) = 0,00 \text{ V}$ .
- Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_0 = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .
- Masse molaire en g/mol :  $Cl = 35,5$  ;  $H = 1$  ;  $O = 16$  ;  $Zn = 65,4$ .

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre deux couples. A  $t = 0$  s, on introduit une masse  $m = 1 \text{ g}$  de zinc en poudre dans un ballon contenant  $v = 40 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume  $v(H_2)$ . A chaque instant on désigne par  $x$  le nombre de mole d'acide disparu et par  $C_R$  sa concentration molaire résiduelle.



- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2) Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation précédemment écrite, établir les relations :  $x = \frac{v(H_2)}{12}$  et  $C_R = 0,5 - 25x$ . ( $x$  est en mol,  $v(H_2)$  en L et  $C_R$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

3) Compléter le tableau de mesure ci-dessous et tracer la courbe  $C_R = f(t)$ . Choisir une échelle judicieuse à préciser.

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
V (H <sub>2</sub> ) (mL)	0	57,6	96	124,8	144	163,2	177,6	187,2	201,6
x (mol)									
C <sub>R</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )									

- 4) Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions  $H_3O^+$  entre les dates  $t_1 = 200 \text{ min}$  et  $t_2 = 500 \text{ min}$ .
- 5) Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium à la date  $t_1 = 200 \text{ min}$ .
- 6) Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution en ion  $Zn^{2+}$  à  $t = 300 \text{ min}$ .
- 7) Déterminer la concentration  $C_2$  de la solution en ion  $Zn^{2+}$  en fin de réaction et calculer la masse  $m_r$  de zinc restant.
- 8) Etablir une relation entre les vitesses instantanées de disparition de  $H_3O^+$  et de formation de  $Zn^{2+}$ . En déduire la vitesse instantanée de formation de  $Zn^{2+}$  à  $t_1 = 200 \text{ min}$ .

**EXERCICE 5( Bac S1S3 1999)**

Le pentoxyde de diazote  $N_2O_5$  se décompose selon la réaction :  $2 N_2O_5 (g) \rightarrow 4 NO_2 (g) + O_2 (g)$   
 Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à  $300 \text{ K}$ , on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression  $P = 0,732 \text{ bar}$  et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux  $P_t$  au cours du temps.

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
P <sub>t</sub> (bar)	0,746	0,756	0,766	0,783	0,797	0,807	0,814	0,820	0,822	0,825
[NO <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )										

- 1) On note  $n$  la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant  $t$ .
  - 1.1- Exprimer en fonction de  $n$  les quantités de matière de dioxygène  $O_2$  et de dioxyde d'azote  $NO_2$  apparues au même instant.
  - 1.2- En déduire, en fonction de  $n$  la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.
- 2) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.
  - 2.1- Exprimer alors  $n$  en fonction de  $P_t$  et  $P_0$  et  $n_0$  quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.
  - 2.2 - Compléter le tableau.
  - 2.3 - Vitesse de formation de  $[NO_2]$  en fonction du temps.
    - 2.3.a - Tracer la courbe donnant les variations de la concentration  $[NO_2]$  du dioxyde d'azote formé en fonction du temps.  
 Echelles :  $1 \text{ cm}$  pour  $20 \text{ s}$  et  $2 \text{ cm}$  pour  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ .
    - 2.3.a - Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant  $t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$ .
    - 2.3.b - Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date  $t = 240 \text{ s}$ .

## EXERCICE 6

On étudie, à température constante, la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée :  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

1) A la date  $t = 0$ , la solution contient 0,060 mole d'eau oxygénée. Son volume, constant, est  $V_S = 1 \text{L}$ . On mesure, à pression constante, le volume  $V(\text{O}_2)$  de gaz dégagé au cours du temps.

1.a- Calculer, en mole, la quantité de dioxygène  $N(\text{O}_2)$  formé à la date  $t$  en fonction de  $V(\text{O}_2)$  et de  $V_m = 24 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  (volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience).

1.b- En déduire, à la même date  $t$ , la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparu, puis la concentration  $C$  en eau oxygénée restante.

2) Les résultats de l'expérience sont dans le tableau suivant :

t en min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	80
$V(\text{O}_2)$ en L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,08									

2.a- Compléter la tableau et tracer le graphe  $C = f(t)$ .

2.b- Définir la vitesse volumique  $v(t)$  de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la date  $t$ .

2.c- Déterminer cette vitesse à la date  $t_1 = 10 \text{ min}$  puis à la date  $t_2 = 30 \text{ min}$ .

2.d- Quel facteur cinétique explique la variation de la vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?

3) Une étude complète montre que  $v(t)$  est liée à la concentration  $C$  par une relation  $v = k \cdot C$  avec  $k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.I.}$

3.a- Cette relation permet-elle de retrouver  $v(30 \text{ min})$  de la question 2.c ?

3.b- Prévoir d'après les résultats du cours comment évolue la constante  $k$  en fonction de la température.

3.c- Tracer l'allure du graphe si on opérerait en présence du catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  ? (Définir un catalyseur).

## EXERCICE 7 (Exercice 16 page 123 Collection KANDIA)

doro-nisse-monsite.com

## EXERCICE 8

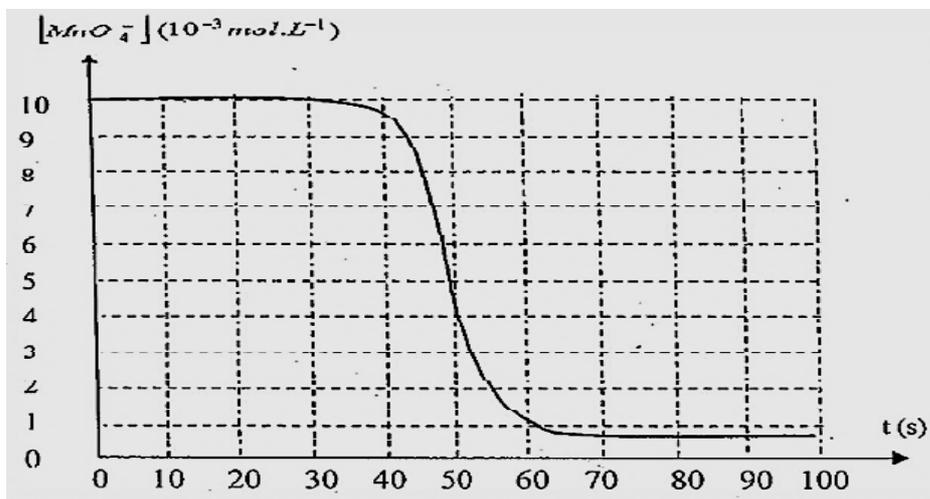
On considère l'oxydation lente d'une solution d'acide oxalique par les ions permanganate. L'équation-bilan

de la réaction s'écrit :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

Les couples redox en jeu sont :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

2.1. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples et retrouver l'équation de la réaction donnée ci-dessus. (0,5 pt)

2.2. A une date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  de solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique  $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 45 \text{ mL}$  d'acide oxalique de concentration molaire volumique  $C_2 = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  acidifié par un volume  $V = 5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré. On suit l'évolution de la concentration molaire volumique des ions  $\text{MnO}_4^-$  et l'on obtient la courbe ci-contre :



2.2.1 Calculer les quantités de matière des réactifs mis en présence et vérifier que l'acide oxalique est en excès par rapport au permanganate de potassium (0,5 pt)

2.2.2 En déduire la concentration  $[\text{Mn}^{2+}]$  des ions manganèse en fin de réaction (0,5 pt)

2.2.3A à quelle date la concentration  $[\text{Mn}^{2+}]$  des ions manganèse est-elle égale à celle des ions permanganate restant en solution ? Représenter, sur le graphe fourni [à rendre avec la copie], l'allure de l'évolution de la concentration molaire volumique en ions manganèse au cours du temps. (0,5 pt)

2.3 Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  à une date quelconque. Déterminer cette vitesse aux instants de date 10 s, 50 s et 80 s. (0,75 pt)

2.4 Sachant que les ions manganèse sont des catalyseurs de cette réaction expliquer comment cela permet d'interpréter les variations de la vitesse de la réaction. (0,5 pt)

**AU TRAVAIL !**