

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE (TS2)

EXERCICE : 1

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification directe de l'éthanoate de 1-méthylpropyle

I/ Préparation de l'éthanoate de 1-méthylpropyle.

- 1/ Ecrire la formule semi développée de l'éthanoate de 1-méthylpropyle.
- 2/ L'éthanoate de 1-méthylpropyle est obtenu en faisant réagir deux composés organiques A et B. Le réactif B peut subir une réaction d'oxydation ménagée pour donner un composé C qui réagit avec la DNPH mais n'a aucune action sur le réactif de Tollens. Préciser les familles des trois composés organiques A, B et C.
- 3/ Ecrire les formules semi-développées puis donner les noms des réactifs A et B.
- 4/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les composés A et B. Préciser ses caractéristiques.

II/ Etude cinétique de la réaction chimique d'estérification.

Dans un ballon on place 100mL d'une solution contenant un mélange équimolaire de A et B et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le contenu du ballon est maintenu à la température constante de 100°C. Par dosage acido-basique, on détermine les quantités d'ester formées n_e au cours du temps:

t(min)	0	2	4	6	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
$n_e(10^{-3} \text{ mol})$	0	10	15	20	28	35	41	46	50	53	55	57	59	59
[ester] (mol.L ⁻¹)														

- 1/ Montrer que $[\text{ester}] = 10 \times n_e$ puis compléter le tableau ci-dessus.
- 2/ Trouver dans le protocole expérimental les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.
- 3/ Tracer la courbe donnant la concentration molaire $[\text{ester}]$ d'ester formée, en fonction du temps.

Echelle $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{cm} \rightarrow 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \\ 1\text{cm} \rightarrow 5 \text{ min} \end{array} \right.$

- 4/ Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester.
- 5/ Déterminer cette vitesse à $t_1 = 4 \text{ min}$ puis à $t_2 = 40 \text{ min}$. Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?
- 6/ Déterminer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les dates $t_1 = 4 \text{ min}$ et $t_2 = 40 \text{ min}$.

EXERCICE : 2

On donne les potentiels standards des deux couples redox suivants: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1,77\text{V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0,68\text{V}$.

1/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction naturelle entre les deux couples.

2/ On réalise en présence d'ions Fe^{2+} de concentration C_1 une telle décomposition. L'expérience est réalisée à température constante. On considère que le volume V de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène reste constant et que le volume molaire d'un gaz est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$. On utilise $V = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire volumique C . On ajoute quelques gouttes du catalyseur et on note à divers instants le volume du gaz de dioxygène dégagé. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous:

t (min)	0	5	10	15	20	30
V(O ₂) (mL)	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,56
[H ₂ O ₂] _{restante} .10 ⁻² mol.L ⁻¹	6,6					

a/ Montrer que la concentration volumique du peroxyde d'hydrogène restant en solution est de la forme:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restante}} = C - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V \cdot V_m}$$

b/ Tracer la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restante}} = f(t)$.

c/ Définir la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène. A quelle date cette vitesse est maximale ?

d/ Déterminer graphiquement en ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène aux dates $t_0 = 0$ et $t_{15} = 15 \text{ min}$. En déduire le sens de l'évolution de la vitesse volumique instantanée disparition du peroxyde d'hydrogène au cours du temps.

e/ Déterminer le temps de demi-réaction.

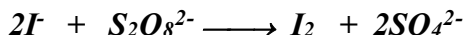
3/ Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation du diiode et de disparition de l'eau oxygénée (H_2O_2). En déduire la vitesse de formation du diiode à la date $t = 10 \text{ min}$.

4/ Tracer sur le même graphe les allures des courbes dans les cas où les concentrations d'ions Fe^{2+} sont respectivement C_1' et C_1'' tels que $C_1' > C_1$ et $C_1 > C_1''$. Les 3 solutions d'ions Fe^{2+} ont le même volume.

EXERCICE : 3

1/ On mélange à l'instant $t = 0$ et à une température T , un volume $V_1 = 100\text{mL}$, d'une solution S_1 d'iodure de potassium (K^+ ; I^-) et de concentration $C_1 = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 100\text{mL}$ d'une solution S_2 de peroxydisulfate de potassium (2K^+ ; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) et de concentration molaire $C_2 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a/ Montrer que l'équation de la réaction s'écrit sous la forme:



On donne les couples redox mis en jeu: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^-

b/ Déterminer les concentrations initiales des ions iodures (I^-) et peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) dans le mélange initial.

c/ Le mélange initial est-il dans les proportions stœchiométriques ? Si non préciser le réactif limitant, justifier.

2/ Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ restantes dans le mélange, dont la température est maintenue constante. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	20	17	14	12	10,5	8,1	7	6,1	5,6	5,2	5,1	5	5
$t(\text{ min})$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Tracer la courbe représentant la variation de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction du temps.

Echelle: abscisse: $1\text{cm} \rightarrow 10 \text{ min}$; ordonnée: $1\text{cm} \rightarrow 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3/

a/ Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

b/ A quelle date cette vitesse est maximale ?

c/ A l'aide de la courbe, déterminer graphiquement les vitesses volumiques instantanées de disparition des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ aux dates $t_0 = 0$ et $t_1 = 30 \text{ min}$. En déduire le sens de l'évolution de la vitesse volumique instantanée disparition des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps.

d/ Déduire la vitesse de formation des ions SO_4^{2-} à l'instant $t = 30 \text{ min}$.

4/ Déterminer la vitesse moyenne volumique de disparition des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ entre $t_0 = 0$ et $t_2 = 90 \text{ min}$.

5/ Déterminer graphiquement le temps de demi réaction.

6/ Tracer sur le même graphe les allures des courbes dans les cas où on maintient les températures de l'expérience à des températures respectives T_1 et T_2 tels que $T_1 > T$ et $T > T_2$.

EXERCICE : 4

Donnée : Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience $V_0 = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

En travaux pratiques, un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le fer. Pour cela, ils introduisent, dans un ballon, de la poudre de fer en excès avant d'ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ils mesurent ensuite le volume V de dihydrogène formé au cours du temps tout en maintenant constante la température du milieu réactionnel. Enfin ils déterminent la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ restant dans la solution dont le volume $V_s = 50 \text{ mL}$ est considéré comme constant. L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2.1 Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ; pour cela retrouver l'équation-bilan à partir de demi-équations électroniques et préciser les couples rédox mis en jeu. (0,5 pt)

2.2. En tenant compte de l'équation-bilan, montrer que la concentration des ions H_3O^+ restant en solution à une date t , s'écrit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1(1 - \frac{V}{60})$ avec V volume du dihydrogène formé, en mL, à la date considérée. (0,5 pt)

2.3.1. Recopier le tableau de mesures ci-dessous, le compléter et tracer la courbe

$[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$ en utilisant l'échelle : $1 \text{ cm} \rightarrow 5 \text{ min}$; $1 \text{ cm} \rightarrow 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (0,75 pt)

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40	50	60	75	90
$V \text{ (mL)}$	0,0	15,0	22,0	26,0	28,0	29,5	30,0	31,0	32,0
$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en } 10^{-2} \text{ mol/L}$									

2.3.2. Définir la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H_3O^+ à une date t . (0,25 pt)

2.3.3. Déterminer graphiquement la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H_3O^+ à la date $t_1 = 10 \text{ min}$ puis à $t_2 = 75 \text{ min}$. (0,75 pt)

2.3.4. Comment évolue la vitesse de disparition des ions H_3O^+ au cours du temps ? Justifier l'évolution de cette vitesse. (0,5 pt)

2.3.5. Déterminer les quantités de matière des ions Fe^{2+} et H_3O^+ aux dates $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 75 \text{ min}$. (0,5 pt)

Les résultats trouvés pour les ions hydronium H_3O^+ sont-ils en accord avec la réponse à la question 2.3.4 ? (0,25 pt)

EXERCICE : 5

« Les esters sont généralement à l'origine des arômes naturels et artificiels. Certains, comme les triglycérides, par la réaction de saponification, produisent du savon qui a des propriétés antiseptiques et antibactériennes. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification d'un ester par l'hydroxyde de sodium. Pour cela on dose l'hydroxyde de sodium qui n'a pas réagi par une solution d'acide chlorhydrique. »

On donne les masses molaires en g/mol $M(C) = 12$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$.

1.1 L'ester (E) de formule brute $C_5H_{10}O_2$ est obtenu par action d'un acide carboxylique (D) sur un alcool à chaîne carbonée saturée (A) de masse molaire 60 g.mol^{-1} . L'oxydation ménagée de l'alcool (A) donne un corps (B) qui produit un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) et reste sans action sur la liqueur de Fehling. (01,25 pt)

Déterminer les formules semi-développées de l'alcool (A), de l'ester (E) et de l'acide (D). Nommer ces composés.

1.2 On saponifie l'ester (E) par une solution d'hydroxyde de sodium.

1.2.1 Donner les caractéristiques de la réaction de saponification. (0,25 pt)

1.2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification. (0,25 pt)

1.3 A la date $t = 0$, on prépare un mélange équimolaire de l'ester et de l'hydroxyde de sodium qui ont la même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est réparti dans sept (7) tubes contenant chacun un volume $V = 10 \text{ cm}^3$. Ces tubes sont immédiatement scellés puis placés dans une étuve maintenue à 30°C . A différentes dates, on dose l'hydroxyde de sodium restant dans chaque tube par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La détermination du volume V_a d'acide chlorhydrique utilisé pour doser l'hydroxyde de sodium contenu dans chaque tube a donné les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14
Volume V_a (cm^3)	8,55	7,40	6,80	6,45	6,20	6,00	6,00
$[\text{Alcool}]$ (10^{-3} mol/L)							

1.3.1 Montrer que la concentration molaire volumique de l'alcool formé au cours du temps s'écrit :

$$[\text{Alcool}] = C - \frac{C_a V_a}{V} \quad (0,25\text{pt})$$

1.3.2 Recopier le tableau, compléter le et représenter graphiquement les variations de la concentration de l'alcool en fonction du temps.

Echelle : $1\text{cm} \rightarrow 1 \text{ min}$; $1 \text{ cm} \rightarrow 0,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (0,75 pt)

1.3.3 Définir la vitesse instantanée volumique de formation de l'alcool. (0,25 pt)

1.3.4 Déterminer graphiquement les vitesses de formation de l'alcool aux dates $t_1 = 3 \text{ min}$ et $t_2 = 7 \text{ min}$.
 Comment évolue cette vitesse de formation ? Préciser le facteur cinétique responsable de cette évolution ? (01 pt)