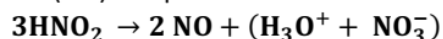


Cinétique chimique

Exercice n°1 :

En solution aqueuse, l'acide nitreux HNO_2 , est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$), avec dégagement de monoxyde d'azote (NO). L'équation de la réaction est :



On dispose d'une solution d'acide nitreux de volume V et de concentration initiale C_0 . Un dispositif approprié a permis de déterminer la concentration des ions nitrate (NO_3^-). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

t(h)	0	20	40	60	80	100	120
$[\text{NO}_3^-](t)(\text{mol.L}^{-1})$	0	0,13	0,16	0,18	0,19	0,20	0,20
$[\text{HNO}_2](t)(\text{mol.L}^{-1})$							

2.1 En utilisant l'équation-bilan montrer que la concentration en acide nitreux restant $[\text{HNO}_2](t)$ peut se mettre sous la forme : $[\text{HNO}_2](t) = C_0 - 3[\text{NO}_3^-](t)$. **(0,5 pt)**

2.2 En utilisant le tableau de valeurs, montrer que la concentration $C_0 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Compléter le tableau et tracer sur le même graphique la courbe donnant la concentration $[\text{HNO}_2]$ en fonction du temps et celle donnant la concentration $[\text{NO}_3^-]$ en fonction du temps. **(01,5 pt)**

2.3 Définir la vitesse instantanée de disparition de l'acide nitreux HNO_2 à une date quelconque t, puis la déterminer à la date $t_1 = 60 \text{ h}$ et à la date $t_2 = 100 \text{ h}$. Comment varie la vitesse ? Quel est le facteur cinétique qui explique cette variation ? **(01,25 pt)**

2.4 A quelle date les deux courbes se croisent ? Quelle est la composition du mélange en acide nitreux et en ion nitrate à cette date ? **(0,5 pt)**

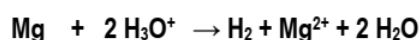
2.5 Déterminer le temps de demi-réaction. **(0,25 pt)**

Exercice n°2 :

Données: Masse linéique du ruban de magnésium : $\mu = 2,0 \text{ g.m}^{-1}$; $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$; volume molaire $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

Les carences en magnésium sont à l'origine de divers symptômes, tels qu'une fatigue passagère, des troubles du sommeil ou des crampes musculaires. L'acide chlorhydrique qui se trouve à l'intérieur de l'estomac aide à décomposer les aliments que nous mangeons, en particulier les protéines, et à assimiler les nutriments. Malheureusement, des déséquilibres peuvent augmenter les problèmes gastro-intestinaux. Dans certains cas, le magnésium peut aider à résoudre des problèmes d'estomac.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium qui réagissent totalement suivant l'équation-bilan :



On introduit dans un ballon une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 10,0 \text{ mL}$. A l'instant $t = 0$, on plonge dans le ballon un ruban de magnésium de longueur $L = 2,55 \text{ cm}$. Ensuite on ferme très rapidement le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier par un tuyau le contenu du ballon à un dispositif permettant de mesurer le volume de dihydrogène dégagé au cours du temps. Le ruban de magnésium est complètement immergé dans la solution d'acide chlorhydrique.

Les volumes de dihydrogène formé V_{H_2} mesurés à différentes dates dans les conditions expérimentales, sont consignés dans le tableau suivant :

t (s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$V_{\text{H}_2}(\text{mL})$	0	11,52	19,20	26,40	33,12	38,00	41,52	45,30	48,00
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}(\text{mmol})$									

2.1. Les couples redox qui interviennent dans la réaction sont $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ et $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$. Ecrire les demi équations redox électronique et retrouver l'équation bilan de la réaction. **(0,5 pt)**

2.2. Les réactifs ont-ils été mélangés dans les proportions stœchiométriques ? Sinon préciser le réactif limitant. **(0,25 pt)**

2.3. Montrer que la quantité de matière, d'ions hydronium H_3O^+ présents dans le milieu réactionnel à chaque instant, est donnée par la relation : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \left(5 - \frac{V_{\text{H}_2}}{12}\right) 10^{-3} \text{ mol}$; V_{H_2} est en mL **(0,25 pt)**

- 2.4.** Recopier puis compléter le tableau précédent. Tracer la courbe donnant les variations de la quantité de matière des ions hydronium restant $n_{H_3O^+}$ en fonction du temps. Echelles : 1cm pour 10 s ; 1cm pour 0,5 mmol. (0,75 pt)
- 2.5.** Définir la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium, puis déterminer sa valeur à la date $t_1 = 40$ s. En déduire la vitesse de disparition du magnésium à la même date en $mmol.min^{-1}$. (0,75 pt)
- 2.6.** Déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. (0,25 pt)
- 2.7.** Déterminer le volume de dihydrogène formé en fin réaction. (0,25 pt)
- 2.8.** On recommence l'expérience avec les mêmes quantités de matière que précédemment mais en abaissant cette fois-ci la température du milieu réactionnel. La nouvelle valeur $t'_{1/2}$ du temps de demi-réaction est-elle plus grande ou plus petite ? Justifier la réponse. (0,25 pt)

Exercice n°2 :

« 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 $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$. Le mélange est réparti dans sept (7) tubes contenant chacun un volume $V = 10 cm^3$. Ces tubes sont immédiatement scellés puis placés dans une étuve maintenue à $30^\circ C$.

A différentes dates, on dose l'hydroxyde de sodium restant dans chaque tube par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} mol.L^{-1}$. 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
[Alcool] ($10^{-3} mol/L$)							

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

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

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

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

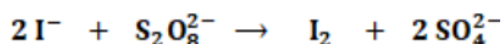
1.3.3 Définir la vitesse instantanée volumique de formation de l'alcool. (0,25 pt)

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

Exercice n°4 :

L'iode de potassium est un sel de l'iode stable non radioactif. L'iode stable est un élément nutritif essentiel dont la thyroïde a besoin en très petites quantités pour fonctionner correctement. Ainsi son absorption permet de se prémunir contre des maladies telles que le goitre et le cancer de la thyroïde.

Les ions iodure (I^-) peuvent être également transformés par les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) en diiode (I_2) selon l'équation-bilan suivante :



Dans cette transformation chimique, il est intéressant de constater que le diiode est la seule espèce chimique colorée, sa couleur en milieu aqueux jaune pâle. Le diiode prend une coloration bleue en présence d'empois d'amidon. Au cours de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, le mélange réactionnel devient de plus en plus jaune foncé puis marron.

Un groupe d'élèves, avec l'aide de leur professeur, étudie la cinétique de cette transformation chimique dans le laboratoire de leur lycée.

1-1 Quel est le passage du texte qui montre qu'il y a formation progressive du diiode. (0,25 pt)

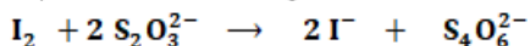
1-2 Montrer que la transformation chimique précédente est une réaction d'oxydo-réduction. On écrira les demi-équations électroniques redox puis on en déduira l'équation-bilan. (0,75 pt)

On donne les couples oxydant/réducteur mis en jeu : I_2 / I^- et $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

1-3 Le groupe a mélangé une solution d'iodure de potassium KI de volume V_1 et de concentration C_1 avec une solution de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de volume V_2 et de concentration C_2 , à un instant pris comme origine des dates. Ce mélange est partagé en dix (10) prélèvements de même volume chacun ; $V_p = 10$ mL. Après

dosages successifs du diiode contenu dans les prélèvements par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le groupe d'élèves trace la courbe $V_0 = f(t)$; (V_0 étant le volume de la solution de thiosulfate versé à l'équivalence). Il obtient la courbe ci-contre. (voir figure 1). La droite en pointillée représente la tangente à l'origine de la courbe.

L'équation-bilan du dosage du diiode s'écrit :



1-3-1 Dans chaque prélèvement, le groupe ajoute un peu d'empois d'amidon avant le dosage.

Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? (0,25 pt)

1-3-2 Montrer que la quantité de matière de diiode totale formée dans le mélange réactionnel initial s'exprime par : $n(I_2) = 5 C_0 V$ (0,5 pt)

1-3-3 Définir la vitesse instantanée de formation du diiode, puis exprimer cette vitesse en fonction de C_0 et V_0 .

Déterminer sa valeur maximale.

(0,75 pt)

1-3-4 Déterminer la quantité de matière de I_2 formée lorsque la réaction entre les ions iodure (I^-) et les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) est terminée. (0,5 pt)

1-3-5 Le groupe a introduit des quantités d'ions iodure et d'ions peroxydisulfate dans le mélange en proportions stœchiométriques. Déterminer les valeurs de C_1 et C_2 sachant que $V_2 = 4 V_1$. (1 pt)

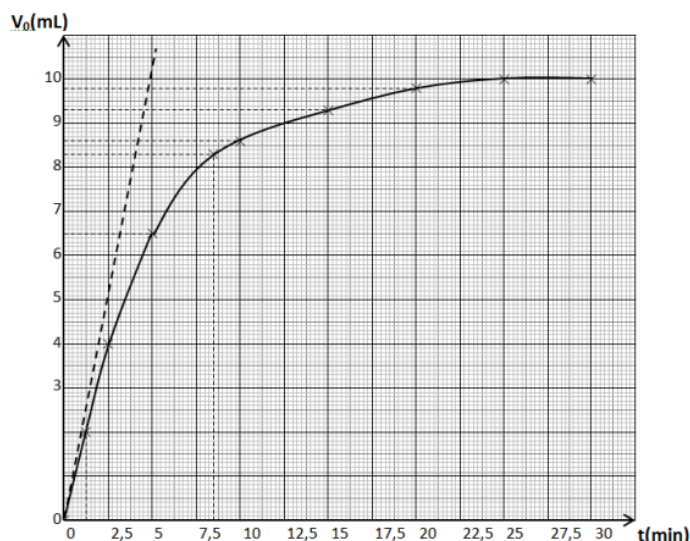


FIGURE 1

Exercice n°5 :

Un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester, le propanoate d'éthyle. Pour ce faire, Il prépare dix échantillons qu'il introduit dans des erlenmeyers. Chaque échantillon contient 9,0 mL d'eau et $n_0 = 0,1$ mol de propanoate d'éthyle à l'instant initial $t = 0$.

A cet instant $t = 0$, les erlenmeyers sont placés dans une étuve dont la température est maintenue à la température de 80°C .

A la date t , un erlenmeyer est retiré et placé dans de l'eau glacée. L'acide carboxylique formé dans l'erlenmeyer est alors dosé, en présence de phénolphtaléine, par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$) de concentration molaire $C_b = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant où V_b représente le volume d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et n_E la quantité de matière d'ester restant dans l'échantillon à l'instant t .

t(min)	0	10	20	30	40	60	90
V_b (mL)	0,0	3,7	7,5	10,2	12,5	16,0	19,2
n_E (mol)							

1.1-Pourquoi les erlenmeyers sont placés dans de l'eau glacée avant chaque dosage ? (0,25pt)

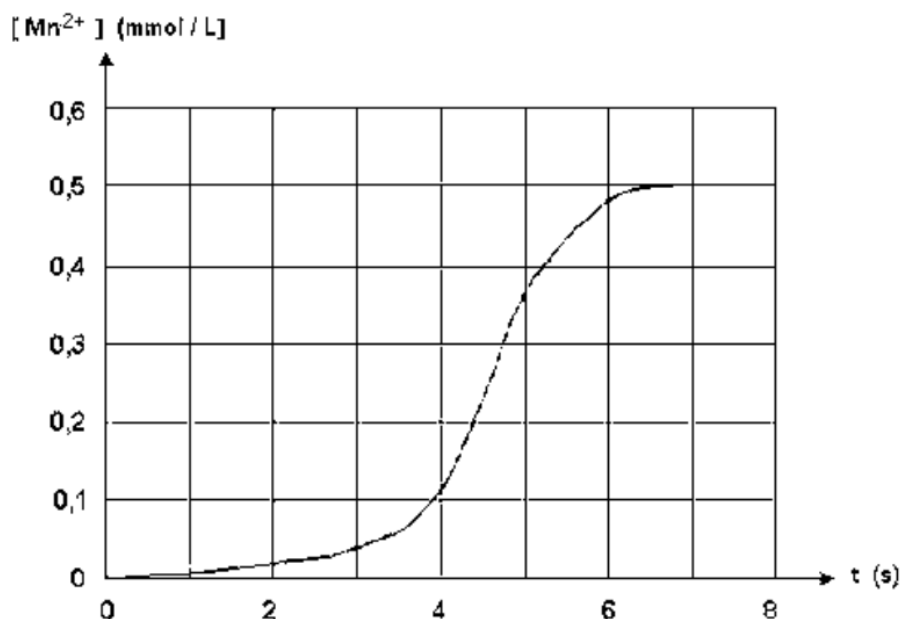
1.2-Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester (0,25pt)

- 1.3-**Le mélange initial est-il stœchiométrique ? Justifier. Masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ g/mL}$ (0,5pt)
- 1.4-**Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage. Montrer que la quantité de matière d'ester n_E restant dans chaque échantillon au moment du dosage est donnée par la relation $n_E = n_o - C_b V_b$. Compléter le tableau et tracer la courbe $n_E = f(t)$. (1,25pt)
- 1.5-**Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester à la date t et déterminer sa valeur pour $t_1 = 10 \text{ min}$ et pour $t_2 = 40 \text{ min}$. Comment évolue cette vitesse, justifier. (1pt)
- 1.6-**Lorsque l'équilibre est atteint, le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut $V_b = 26,7 \text{ mL}$. Déterminer le rendement de la réaction d'hydrolyse. Commenter cette valeur. (0,75pt)

Exercice n°6 :

A la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

- L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H_3O^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 14 H_2O$
 - Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à l'équation-bilan ci-dessus.
 - Comparer les forces des espèces oxydantes et représenter les deux couples MnO_4^- / Mn^{2+} et O_2 / H_2O_2 sur l'échelle des potentiels standard d'oxydoréduction.
 - Calculer la quantité de matière des ions MnO_4^- présents dans le mélange à la date $t = 0$, ainsi que la concentration correspondante $[MnO_4^-]$ en mol.L^{-1} . En déduire la quantité de matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate.
 - En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ? Y a-t-il un réactif limitant ?
- La courbe ci-dessous représente les variations de la concentration $[Mn^{2+}]$ en fonction du temps.
 - Définir la vitesse moyenne de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur entre les dates $t_0 = 0 \text{ s}$ et $t_2 = 4,5 \text{ s}$.
 - Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur aux dates $t_1 = 2 \text{ s}$, $t_2 = 4,5 \text{ s}$ et $t_3 = 5,5 \text{ s}$.
 - Comment varie la vitesse de formation de l'ion Mn^{2+} au cours du temps ?
 - Quel phénomène physique met-on en évidence ? Interpréter l'allure de la courbe.
- Définir la vitesse instantanée de disparition des molécules H_2O_2 . Calculer sa valeur à la date $t_2 = 4,5 \text{ s}$ en la comparant à la vitesse de formation de Mn^{2+}



- Temps de demi-réaction.
 - Calculer, après l'avoir défini, le temps de demi-réaction.
 - Citer deux facteurs cinétiques, autres que la catalyse, qui permettraient de diminuer ce temps de demi-réaction.