

Cinétique Chimique – Evolution d'un système chimique

Exercice n°1 :

Un groupe d'élèves, sous la supervision de leur professeur, étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle. L'éthanoate d'éthyle est un ester qui peut être utilisé comme solvant.

A la date $t = 0$ s, il effectue un mélange équimolaire d'ester et d'hydroxyde de sodium, de volume $V = 1$ L, contenant $n_{\text{ester}} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{\text{soude}} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol. Le mélange est maintenu à une température constante.

Toutes les quatre minutes, le groupe d'élèves prélève 5 mL du mélange qu'il dilue avant de doser l'hydroxyde de sodium restant par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 10^{-2}$ mol/L. On désigne par V_a le volume d'acide versé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t(min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44
V_a (mL)	25,0	22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0	10,5
[ester] en mol.L ⁻¹												

1.1 Définir la saponification et rappeler ses caractéristiques. (0,5 point)

1.2 Quel est l'intérêt de la dilution avant le dosage ? (0,25 point)

1.3. L'équation bilan complète de la réaction de saponification s'écrit :



1.3.1 Montrer que la concentration de l'ester contenu dans chaque prélèvement est donnée par la relation :

$$[\text{ester}] = \frac{0,01 \cdot V_a}{5} \text{ en mol/L avec } V_a \text{ en mL.} \quad (0,5 \text{ point})$$

1.3.2 Recopier le tableau ci-dessus et le compléter en calculant la concentration de l'ester pour chaque prélèvement. (0,5 point)

1.3.3 Tracer la courbe représentative de la concentration de l'ester en fonction du temps : $[\text{ester}] = f(t)$. (0,75 point)

Echelles : 1 cm pour 4 min ; 1 cm pour $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

1.4 Le groupe d'élèves s'intéresse à la vitesse de la réaction.

1.4.1 Déterminer graphiquement la vitesse moyenne de disparition de l'ester entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 30$ min. (0,5 point)

1.4.2. Donner la relation définissant la vitesse instantanée de disparition de l'ester. Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à $t_0 = 0$ min et à $t_3 = 20$ min. Dans quel sens évolue la vitesse instantanée ? Justifier cette évolution. (01 point)

Exercice n°2 :

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 phénolphthaléine, par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration molaire $C_b = 3,0$ 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 $\rho = 1$ 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 $n_E = n_0 - C_b V_b$.

Compléter le tableau et tracer la courbe $n_E = f(t)$. **(1,25pt)**

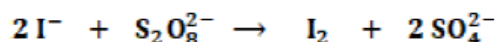
1.5-Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester à la date t et déterminer sa valeur pour $t_1 = 10$ min et pour $t_2 = 40$ min. Comment évolue cette vitesse, justifier. **(1pt)**

1.6-Lorsque l'équilibre est atteint, le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut $V_b = 26,7$ mL. Déterminer le rendement de la réaction d'hydrolyse. Commenter cette valeur. **(0,75pt)**

Exercice n°3 :

L'iodure 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.

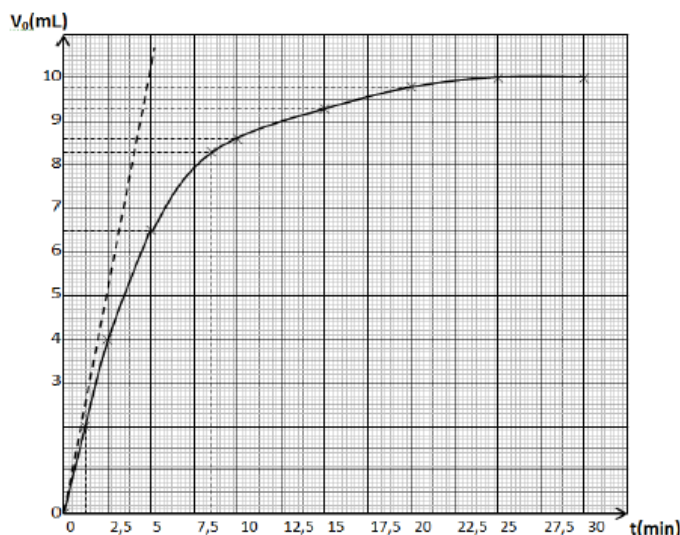
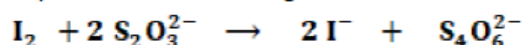


FIGURE 1

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)**

Exercice n°4 :

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol permettent de réaliser la synthèse d'un arôme souvent utilisé pour son odeur de poire.

Un groupe d'élèves se propose de synthétiser l'arôme tout en suivant l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour ce faire, il dispose, dans le laboratoire de leur lycée, de deux flacons de liquides dont les étiquettes portent les indications ci-après

Flacon 1 : Solution d'acide éthanoïque ; pourcentage en masse d'acide pur 57,10 % ; densité 1,05

Flacon 2 : Propan-1-ol pur ; masse volumique : 803 kg.m^{-3} .

Le groupe prélève des volumes V_1 et V_2 respectivement de propan-1-ol et d'acide éthanoïque de façon à réaliser un mélange de 0,6 mol de propan-1-ol et 0,6 mol d'acide éthanoïque et y ajoute quelques goutte d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à reflux.

1.1 Donner le nom de la réaction qui se produit dans le mélange et préciser ses caractéristiques.

(0,5 point)

1.2 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'arôme synthétisé.

(0,5 point)

1.3 Déterminer les volumes V_1 et V_2 initialement mélangés.

(0,5 point)

1.4 Par une méthode appropriée, les élèves déterminent à divers instants t , le nombre de moles n d'acide éthanoïque restant. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-après :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
n(mol)	0,60	0,45	0,33	0,26	0,23	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20

1.4.1 Tracer la courbe $n = f(t)$. Echelles : 1 cm pour 0,05 mol et 1 cm pour 10 min

(0,5 point)

1.4.2 Déterminer graphiquement la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque à chacune des dates

suivantes : $t_1 = 25 \text{ min}$; $t_2 = 40 \text{ min}$; $t_3 = 75 \text{ min}$. Comparer ces vitesses. (01 point)

1.4.3 Préciser la date à laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer à cet instant le pourcentage d'acide ayant réagi.

(0,5 point)

1.4.4 Quel est l'intérêt de procéder à un chauffage à reflux pour synthétiser l'arôme? Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

(0,5 point)

On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{H}) = 1$

Exercice n°5 :

Les esters tels que l'éthanoate d'éthyle et l'éthanoate de butyle sont utilisés, entre autres, dans l'industrie agro-alimentaire comme agents de saveur, et dans l'industrie cosmétique pour fabriquer des vernis à ongles et des parfums. L'estérification en elle-même est aussi importante que leur utilisation car son caractère réversible permet de protéger des fonctions notamment les acides carboxyliques et les alcools.

On se propose d'abord, d'étudier la cinétique de l'estérification puis, d'identifier l'ester obtenu.

Pour cela, on réalise l'estérification d'une mole d'acide $\text{R-CO}_2\text{H}$ par une mole d'alcool primaire $\text{R}'\text{-CH}_2\text{OH}$. La température est maintenue constante durant toute la durée de l'expérience. On dose d'heure en heure l'acide restant et on obtient le tableau suivant :

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7
Quantité d'acide restant n_a (mol)	1	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33
Quantité d'ester formé n_e (mol)	0							

1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

(0,25 pt)

1.2 Compléter le tableau puis tracer la courbe représentant la quantité d'ester formé en fonction du temps. Echelle : 2 cm pour 0,1 mol et 2 cm pour 1h.

(01 pt)

1.3 Justifier le fait que la réaction est limitée. En déduire le pourcentage d'alcool estérifié. (0,5 pt)

1.4 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction τ .

(0,25 pt)

1.5 On étudie l'évolution de la vitesse de réaction au cours du temps.

1.5.1 Définir la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants t_1 et t_3 .

Calculer cette vitesse moyenne pour $t_1 = 2$ h et $t_3 = 4$ h. (0,5 pt)

1.5.2 Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester à un instant t.
 La déterminer pour $t_0 = 0$ h, et $t_2 = 3,5$ h. (0,75 pt)

1.5.3 Comment évolue la vitesse instantanée au cours du temps ? Pourquoi ? (0,25 pt)

1.6 L'ester obtenu a pour formule $C_4H_8O_2$. Par action de l'ammoniac sur l'acide $R-CO_2H$, on obtient un carboxylate d'ammonium qui par déshydratation conduit à un composé A de formule brute C_3H_7ON .

Donner la formule semi-développée et le nom de A. En déduire les formules semi-développées et les noms de l'acide $R-CO_2H$, de l'alcool $R'-CH_2OH$ et de l'ester formé. (01 pt)

Exercice n°6 :

L'acétone ou propanone ($CH_3-CO-CH_3$), 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 expérimental permettant de synthétiser 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 ($Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide.

1.1.1 Ecrire le groupement fonctionnel de la propanone et dire à quelle famille elle appartient. (0,5 pt)

1.1.2 Montrer à partir des demi-équations des couples mis en jeu que l'équation-bilan de la réaction chimique s'écrit : $3 C_3H_8O + Cr_2O_7^{2-} + 8 H^+ \rightarrow 3 C_3H_6O + 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ (0,75 pt)

Couples oxydants /réducteurs mis en jeu:

- couple ion dichromate/ion chrome (III) ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)
- couple propanone/propan-2-ol (C_3H_6O/C_3H_8O)

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

1.2.1 Calculer les quantités de matière initiales n_{01} d'ions dichromate et n_{02} de propan-2-ol présents dans un tube à essais. En déduire le réactif limitant. (0,75 pt)

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

1.2.2 Une méthode appropriée de dosage a permis de déterminer la quantité de matière n_r d'ions dichromate restant dans un tube à l'instant t.

Montrer que la quantité de matière, n, de propanone formée à l'instant t s'exprime par : n (mmol) = $3(1 - n_r)$ avec n_r en mmol. (0,5 pt)

1.2.3 Reproduire le tableau ci-après sur la copie et le compléter. (0,25 pt)

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 cm \rightarrow 2 min ; 1 cm \rightarrow 0,1 mmol (0,50 pt)

1.2.5 Déterminer les vitesses instantanées de formation aux dates $t_1 = 3$ min et $t_2 = 15$ min. Justifier brièvement l'évolution de cette vitesse. (0,75 pt)